

# Učinkovitost zaštite bruniranog čelika inhibitorima korozijske

---

**Tomić, Anto**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:651458>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-17**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Anto Tomić**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Student:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Anto Tomić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na ukazanom povjerenju i mentoriranju tijekom izrade ovog rada. Također zahvaljujem svim profesorima i djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje na profesionalnom radu, dobrom primjeru i prenesenom znanju.

Djelatnicima Remontnog zavoda Hrvatske vojske, a posebno natporučniku Ivanu Ištuku, hvala na pomoći pri izradi ispitnih uzoraka.

Najveća zahvala mojoj obitelji, djevojci i prijateljima koji su bili uz mene i u teškim i u lijepim trenucima mog studiranja.

Anto Tomić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

|                                                              |         |
|--------------------------------------------------------------|---------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |         |
| Datum:                                                       | Prilog: |
| Klasa:                                                       |         |
| Ur. broj:                                                    |         |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANTO TOMIĆ**

Mat. br.: **0035197913**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Učinkovitost zaštite bruniranog čelika inhibitorima korozije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Efficiency of corrosion inhibitors for steel protected by bluing**

Opis zadatka:

Vojna oprema je izložena gotovo svim mogućim ekstremnim okolišima, ali se od nje istovremeno očekuje da funkcionira u bilo kojem trenutku čak i nakon dugih perioda nekorištenja i skladištenja. Stoga je od vrlo velikog značaja i odgovarajući odabir i provedba neke od metoda zaštite od korozije. Pješačko oružje primarno je izrađeno od čelika kojem se različitim postupcima modificira površina. Najrasprostranjeniji način zaštite je bruniranje kojim se postiže, osim zaštite od korozije i efekt smanjenja refleksije svjetlosti. No, ova metoda zaštite nije samodostatna za dulja vremena skladištenja te se najčešće kombinira s dodatnom zaštitom različitim sredstvima za konzervaciju kao i primjenom inhibitora korozije.

U radu je potrebno opisati čimbenike koji djeluju na koroziju čelika, pojavne oblike razaranja te metode zaštite. Poseban naglasak dati na problematiku korozije i zaštite pješačkog naoružanja. Opisati tehnologiju zaštite bruniranjem te izučiti svojstva i primjenu inhibitora korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti usporedna laboratorijska ispitivanja s ciljem utvrđivanja učinkovitosti zaštite bruniranog čelika inhibitorima korozije. Ispitivanja provesti u slanoj i vlažnoj komori.

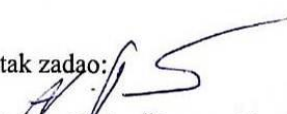
Analizirati rezultate i izvesti zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
02. svibnja 2019.

Rok predaje rada:  
04. srpnja 2019.

Predviđeni datum obrane:  
10. srpnja 2019.  
11. srpnja 2019.  
12. srpnja 2019.

Zadatak zadao:  
  
doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

|                                                                    |      |
|--------------------------------------------------------------------|------|
| SADRŽAJ .....                                                      | I    |
| POPIS SLIKA .....                                                  | III  |
| POPIS TABLICA.....                                                 | VI   |
| POPIS OZNAKA .....                                                 | VII  |
| SAŽETAK.....                                                       | VIII |
| SUMMARY .....                                                      | IX   |
| 1. UVOD.....                                                       | 1    |
| 1.1. Pješaštvo i doba hladnog oružja.....                          | 1    |
| 1.2. Doba baruta .....                                             | 2    |
| 1.3. Daljnji razvoj pješačkog naoružanja .....                     | 3    |
| 2. KOROZIJA.....                                                   | 11   |
| 2.1. Definicija.....                                               | 11   |
| 2.2. Korozija metala .....                                         | 13   |
| 2.3. Pojavni oblici korozije .....                                 | 15   |
| 2.3.1. Opća korozija .....                                         | 15   |
| 2.3.2. Galvanska korozija.....                                     | 17   |
| 2.3.3. Rupičasta korozija.....                                     | 20   |
| 2.3.4. Interkristalna korozija .....                               | 22   |
| 2.3.5. Selektivna korozija.....                                    | 24   |
| 2.3.6. Erozijska korozija .....                                    | 25   |
| 2.3.7. Napetosna korozija.....                                     | 27   |
| 3. ZAŠTITA OD KOROZIJE.....                                        | 29   |
| 3.1. Elektrokemijska zaštita metala.....                           | 30   |
| 3.1.1. Katodna zaštita.....                                        | 30   |
| 3.1.1.1. Protektorska zaštita – zaštita žrtvovanom anodom.....     | 30   |
| 3.1.1.2. Zaštita narinutom strujom .....                           | 31   |
| 3.1.2. Anodna zaštita.....                                         | 33   |
| 3.2. Zaštita oplemenjivanjem (legiranjem) metala.....              | 33   |
| 3.3. Zaštita konstrukcijskim rješenjima .....                      | 34   |
| 3.4. Zaštita nanošenjem prevlaka .....                             | 36   |
| 3.4.1. Priprema površine .....                                     | 36   |
| 3.4.1.1. Odmašćivanje.....                                         | 36   |
| 3.4.1.2. Mehanička predobradba.....                                | 37   |
| 3.4.1.3. Kemijska predobradba .....                                | 38   |
| 3.4.2. Nanošenje prevlaka .....                                    | 39   |
| 3.4.3. Metalne prevlake.....                                       | 39   |
| 3.4.4. Nemetalne organske prevlake .....                           | 40   |
| 3.4.5. Nemetalne anorganske prevlake .....                         | 41   |
| 3.4.5.1. Bruniranje .....                                          | 42   |
| 3.5. Zaštita obradom korozijske okoline – inhibitori korozije..... | 43   |
| 3.5.1. Anodni inhibitori.....                                      | 44   |

|          |                                                                           |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5.2.   | Katodni inhibitori.....                                                   | 45  |
| 3.5.3.   | Mješoviti inhibitori .....                                                | 45  |
| 3.5.4.   | Hlapivi inhibitori.....                                                   | 45  |
| 4.       | EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                 | 49  |
| 4.1.     | Ispitni uzorci .....                                                      | 49  |
| 4.1.1.   | Brunirani uzorci od nelegiranog čelika.....                               | 49  |
| 4.1.1.1. | Kemijski sastav čelika prije bruniranja.....                              | 50  |
| 4.1.1.2. | Priprema za bruniranje .....                                              | 51  |
| 4.1.1.3. | Bruniranje ispitnih uzoraka.....                                          | 51  |
| 4.1.1.4. | Kemijski sastav ispitnih uzoraka nakon bruniranja .....                   | 53  |
| 4.1.2.   | Spremnici automatske puške.....                                           | 54  |
| 4.1.3.   | Cijev strojnice 12,7 mm .....                                             | 55  |
| 4.1.3.1. | Izrezivanje uzoraka iz cijevi strojnice.....                              | 57  |
| 4.1.3.2. | Kemijski sastav uzoraka cijevi strojnice.....                             | 58  |
| 4.2.     | Mikrostrukturalna ispitivanja uzoraka .....                               | 62  |
| 4.3.     | Ispitivanje u slanoj komori.....                                          | 66  |
| 4.3.1.   | Priprema uzoraka za ispitivanje .....                                     | 66  |
| 4.3.2.   | Provedba ispitivanja.....                                                 | 69  |
| 4.3.3.   | Rezultati i analiza rezultata ispitivanja u slanoj komori .....           | 71  |
| 4.4.     | Ispitivanja u vlažnoj komori .....                                        | 80  |
| 4.4.1.   | Provedba ispitivanja.....                                                 | 80  |
| 4.4.2.   | Rezultati i analiza rezultata ispitivanja u vlažnoj komori .....          | 81  |
| 4.5.     | Stereomikroskopska ispitivanja .....                                      | 87  |
| 4.5.1.   | Stereomikroskopsko ispitivanje unutrašnje stijenke cijevi strojnice ..... | 94  |
| 5.       | ZAKLJUČAK.....                                                            | 96  |
|          | LITERATURA.....                                                           | 98  |
|          | PRILOZI.....                                                              | 101 |

## POPIS SLIKA

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1. Gladius – mač rimskih legionara [2].....                                                                                                                               | 1  |
| Slika 2. Katana – mač japanskih samuraja [3] .....                                                                                                                              | 1  |
| Slika 3. Prikaz puške Arkebuze iz 16. stoljeća [5] .....                                                                                                                        | 2  |
| Slika 4. Prikaz kratke puške iz 15. stoljeća [6] .....                                                                                                                          | 3  |
| Slika 5. Prikaz opaljenja pomoću sporogorućog štapina [6] .....                                                                                                                 | 3  |
| Slika 6. Mehanizam okidanja na načelu kremenca [7] .....                                                                                                                        | 4  |
| Slika 7. Usporedba ispaljenja zrna iz ožljebljene i glatke cijevi [9] .....                                                                                                     | 5  |
| Slika 8. Žlijebovi unutar cijevi tenka [6].....                                                                                                                                 | 6  |
| Slika 9. Ožljebljene cijevi pištolja i puške te glatka cijev sačmarice [11] .....                                                                                               | 7  |
| Slika 10. Žlijebovi unutar cijevi strojnice 12,7 mm .....                                                                                                                       | 7  |
| Slika 11. Minié zrno [12] .....                                                                                                                                                 | 8  |
| Slika 12. Kapisle sa živinim fluminatom [12].....                                                                                                                               | 8  |
| Slika 13. Prikaz nekoliko vrsta metaka 20. stoljeća [13] .....                                                                                                                  | 9  |
| Slika 14. Jurišna puška VHS D-2 [14] .....                                                                                                                                      | 10 |
| Slika 15. Pištolj HS XDM [15] .....                                                                                                                                             | 10 |
| Slika 16. Opća korozija čeličnog lanca [19] .....                                                                                                                               | 11 |
| Slika 17. Korozija zupčanika [23].....                                                                                                                                          | 13 |
| Slika 18. Površina zahvaćena općom korozijom [25] .....                                                                                                                         | 15 |
| Slika 19. Shematski prikaz presjeka površine materijala pod utjecajem opće korozije [16]...                                                                                     | 16 |
| Slika 20. Shematski prikaz galvanske korozije [16] .....                                                                                                                        | 17 |
| Slika 21. Primjer galvanske korozije na maticama i vijcima [20] .....                                                                                                           | 18 |
| Slika 22. Konstrukcija mosta zahvaćena rupičastom korozijom [29].....                                                                                                           | 20 |
| Slika 23. Različiti oblici rupičaste korozije: a) uska i duboka, b) eliptična, c) široka i plitka, d) podpovršinska, e) podlokavajuća, f) horizontalna, g) vertikalna [30]..... | 21 |
| Slika 24. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [16] .....                                                                                      | 23 |
| Slika 25. Oštećenja izazvana interkristalnom korozijom austenitnog čelika AISI 304 [32]....                                                                                     | 23 |
| Slika 26. Shematski prikaz selektivne korozije područja zavarenog spoja s neprimjereno visokim udjelom delta ferita [16] .....                                                  | 24 |
| Slika 27. Oštećenja na lopaticama pumpe uzrokovana erozijskom korozijom [33] .....                                                                                              | 25 |
| Slika 28. Oštećenje uzrokovano erozijskom korozijom [34] .....                                                                                                                  | 26 |
| Slika 29. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [16].....                                                                                                              | 27 |
| Slika 30. Utjecaj vlačne sile na nastajanje napetosne korozije [35].....                                                                                                        | 28 |
| Slika 31. Katodna zaštita žrtvovanom anodom [35] .....                                                                                                                          | 30 |
| Slika 32. Zaštita trupa broda žrtvovanom anodom [36].....                                                                                                                       | 31 |
| Slika 33. Shematski prikaz katodne zaštite narinutom strujom [37].....                                                                                                          | 32 |
| Slika 34. Primjeri dobrih konstrukcijskih rješenja koja doprinose zaštiti od korozije [37] .....                                                                                | 35 |
| Slika 35. Čišćenje površine mlazom abraziva [38] .....                                                                                                                          | 38 |
| Slika 36. Titan-nitrid prevlaka na čeličnim dijelovima [39] .....                                                                                                               | 40 |
| Slika 37. Prikaz konstrukcije prije bruniranja i poslije [42] .....                                                                                                             | 42 |
| Slika 38. Podjela inhibitora [18] .....                                                                                                                                         | 44 |
| Slika 39. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [37].....                                                                                                           | 46 |
| Slika 40. Folija za skladištenje impregnirana hlapivim inhibitorom [44].....                                                                                                    | 48 |
| Slika 41. Uzorak nelegiranog čelika dimenzija 100×50×1 mm prije bruniranja .....                                                                                                | 49 |
| Slika 42. Postolje s uređajem Olympus Delta X .....                                                                                                                             | 50 |
| Slika 43. Prikaz provedbe odmašćivanja.....                                                                                                                                     | 51 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 44. Otopina za bruniranje (lijevo) i provođenje postupka bruniranja (desno) .....                                         | 51 |
| Slika 45. Prikaz bruniranih uzoraka 100x50 mm .....                                                                             | 52 |
| Slika 46. Prikaz bruniranih uzoraka dimenzija 75x20 mm .....                                                                    | 53 |
| Slika 47. Automatska puška AK-47 [47] .....                                                                                     | 54 |
| Slika 48. Rastavljeni spremnik streljiva s vidljivim pojedinim dijelovima .....                                                 | 54 |
| Slika 49. Brunirana tijela spremnika streljiva prije provedbe ispitivanja .....                                                 | 54 |
| Slika 50. Strojica 12,7 mm [46] .....                                                                                           | 55 |
| Slika 51. Cijev strojice 12,7 mm .....                                                                                          | 55 |
| Slika 52. Mjerenje promjera cijevi etalonom od 12,74 mm .....                                                                   | 56 |
| Slika 53. Mjerni instrument postavljen na početak cijevi (gore) i pokazatelj neuporabljivosti cijevi (dolje) .....              | 56 |
| Slika 54. Shema lokacija uzoraka izrezanih iz cijevi strojice .....                                                             | 57 |
| Slika 55. Izrezivanje uzoraka cijevi strojice .....                                                                             | 57 |
| Slika 56. Uzorci nakon izrezivanja .....                                                                                        | 57 |
| Slika 57. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 .....                                                                               | 62 |
| Slika 58. Prikaz debljina bruniranog sloja uzoraka nelegiranog čelika .....                                                     | 63 |
| Slika 59. Segment uzorka 3 cijevi (lijevo) – lokacija 1 (ležište metka) i prikaz tragova trošenja na površini (desno) .....     | 64 |
| Slika 60. Segment uzorka 3 cijevi (lijevo) – lokacija 2 i prikaz tragova trošenja na površini (desno) .....                     | 64 |
| Slika 61. Uzorak cijevi br 7. (lijevo) i prikaz oštećenja površine na lokaciji 1 (unutrašnja stijenka cijevi) .....             | 65 |
| Slika 62. Uzorak cijevi br 7. (lijevo) i prikaz debljine bruniranog sloja na lokaciji 2 (vanjska stijenka cijevi) .....         | 65 |
| Slika 63. VpCI 325 .....                                                                                                        | 67 |
| Slika 64. EcoLine 3220 .....                                                                                                    | 67 |
| Slika 65. Uzorci PL60-1, PL60-2 i PL60-3 .....                                                                                  | 68 |
| Slika 66. Uzorci SPR-1 (lijevo), SPR-2 (sredina) i SPR-3 (desno) .....                                                          | 68 |
| Slika 67. Slana komora Ascot S450 u Laboratoriju za zaštitu materijala .....                                                    | 69 |
| Slika 68. Uzorci SPR-1,2,3 postavljeni u slanu komoru .....                                                                     | 70 |
| Slika 69. Uzorci PL0-0, PL15-1,2,3 i PL30-1,2,3 postavljeni u slanu komoru .....                                                | 70 |
| Slika 70. Uzorci PL60-1,2,3 postavljeni u slanu komoru .....                                                                    | 70 |
| Slika 71. Prikaz uzoraka PL0-1 i PL15-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata .....                    | 73 |
| Slika 72. Prikaz uzoraka PL30-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata .....                            | 75 |
| Slika 73. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata .....                            | 77 |
| Slika 74. Prikaz uzoraka SPR-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata .....                             | 79 |
| Slika 75. Vlažna komora u Laboratoriju za zaštitu materijala .....                                                              | 80 |
| Slika 76. Prikaz uzorka PL0 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno) .....  | 83 |
| Slika 77. Prikaz uzorka PL15 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno) ..... | 83 |
| Slika 78. Prikaz uzorka PL30 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno) ..... | 83 |
| Slika 79. Prikaz uzorka PL30 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno) ..... | 83 |

---

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 80. Prikaz uzorka C5 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja<br>korozijskih produkata (desno) ..... | 86 |
| Slika 81. Prikaz uzorka C6 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja<br>korozijskih produkata (desno) ..... | 86 |
| Slika 82. Prikaz uzorka C8 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja<br>korozijskih produkata (desno) ..... | 86 |
| Slika 83. Stereomikroskop Leica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala .....                                                   | 87 |

## POPIS TABLICA

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na brzinu korozije i postojanost materijala na koroziju [16] .....             | 16 |
| Tablica 2. Kompatibilnost materijala po pitanju galvanske korozije (zeleno-kompatibilni, crveno-nekompatibilni) [28] .....    | 19 |
| Tablica 3. Kemijski sastav uzoraka od nelegiranog čelika .....                                                                | 50 |
| Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka nakon bruniranja.....                                                                      | 53 |
| Tablica 5. Kemijski sastav vanjske površine uzorka cijevi br. 1 .....                                                         | 58 |
| Tablica 6. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 1 .....                                                      | 58 |
| Tablica 7. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 3 na lokaciji 1 .....                                        | 59 |
| Tablica 8. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 3 na lokaciji 2 .....                                        | 59 |
| Tablica 9. Kemijski sastav brunirane vanjske površine uzorka cijevi br. 5 .....                                               | 60 |
| Tablica 10. Kemijski sastav uzorka cijevi br. 7 .....                                                                         | 60 |
| Tablica 11. Kemijski sastav uzorka cijevi br. 10 .....                                                                        | 61 |
| Tablica 12. Popis oznaka uzoraka za ispitivanje u slanoj komori.....                                                          | 67 |
| Tablica 13. Prikaz uzoraka PL0-0 i PL15-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori .....                                       | 72 |
| Tablica 14. Prikaz uzoraka PL30-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori .....                                               | 74 |
| Tablica 15. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori .....                                               | 76 |
| Tablica 16. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 tijekom ispitivanja .....                                                               | 76 |
| Tablica 17. Prikaz uzoraka SPR-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori.....                                                 | 78 |
| Tablica 18. Popis oznaka uzoraka za ispitivanje u vlažnoj komori .....                                                        | 80 |
| Tablica 19. Prikaz uzoraka PL0, PL15, PL30 i PL60 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori ...                                    | 82 |
| Tablica 20. Prikaz uzoraka C5 i C6 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori .....                                                 | 84 |
| Tablica 21. Prikaz uzorka C8 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori .....                                                       | 85 |
| Tablica 22. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL0-1, PL15-1, PL15-2 i PL15-3 nakon ispitivanja u slanoj komori ..... | 88 |
| Tablica 23. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL30-1, PL30-2 i PL30-3 nakon ispitivanja u slanoj komori .....        | 89 |
| Tablica 24. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL60-1, PL60-2 i PL60-3 nakon ispitivanja u slanoj komori .....        | 90 |
| Tablica 25. Stereometrijski prikaz površine uzoraka SPR-1, SPR-2 i SPR-3 nakon ispitivanja u slanoj komori .....              | 91 |
| Tablica 26. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL0, PL15, PL30 i PL60 nakon ispitivanja u vlažnoj komori .....        | 92 |
| Tablica 27. Stereometrijski prikaz površina uzoraka 3, 9 i 11 cijevi strojnice ispitivanih u vlažnoj komori.....              | 93 |
| Tablica 28. Stereomikroskopski prikaz površine uzoraka cijevi strojnice 3, 9 i 11 .....                                       | 95 |

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b>   |   | <b>Opis</b>                                                                              |
|-----------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------|
| VCI             | - | <i>eng. volatile corrosion inhibitor</i> – hlapivi inhibitor korozije                    |
| <i>fu</i>       | - | faktor usporenja                                                                         |
| <i>ηi</i>       | - | stupanj inhibicije                                                                       |
| <i>v</i>        | - | brzina korozije                                                                          |
| <i>(vkor)ni</i> | - | brzina korozije u neinhibiranom stanju                                                   |
| <i>(vkor)i</i>  | - | brzina korozije u inhibiranom stanju                                                     |
| XRF             | - | <i>eng. X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i> – rendgenska<br>fluorescentna spektrometrija |

## SAŽETAK

Naoružanje u vojnoj primjeni oduvijek je izloženo ekstremnim atmosferskim i mehaničkim uvjetima, no u mirnodopsko vrijeme sve vojske veliku količinu naoružanja skladište na više godina. Zbog toga proizvođači traže načine zaštite oružja od korozije i u eksploatacijskim i u uvjetima skladištenja. Bruniranje je najčešće korištena metoda zaštite naoružanja jer osim što pruža zaštitu od korozije i trošenja, ne reflektira svjetlost, što je jako bitno u borbi.

U ovom radu u teorijskom dijelu prikazani su razvoj pješačkog naoružanja, korozijski fenomeni i metode zaštite od korozije. U eksperimentalnom dijelu rada provedena su korozijska ispitivanja s ciljem utvrđivanja učinkovitosti zaštite bruniranih čelika inhibitorima korozije.

Ključne riječi: bruniranje, čelik, zaštita, korozija, inhibitori, naoružanje

## **SUMMARY**

Weapons in military use have always been exposed to extreme atmospheric and mechanical conditions. However, in the period of peace, all the armies are storing a large amount of weapons over a number of years. This is why manufacturers are looking for ways to protect weapons from corrosion, both in exploitation and storage conditions. Bluing is the most commonly used weapon protection method because in addition to protecting against corrosion and wear, does not reflect the light, which is very important in the combat.

This thesis presents the development of infantry weapons, corrosion phenomena and corrosion protection methods in the theoretical part. In the experimental part, corrosion tests were carried out to determine the efficiency of the protection of blued steel by corrosion inhibitors.

Key words: bluing, steel, protection, corrosion, inhibitors, weapons

## 1. UVOD

### 1.1. Pješastvo i doba hladnog oružja

Pješastvo je oduvijek prisutno, još od davno oformljenih vojski. Jedne od posebno poznatih i vještih postrojbi pješastva bile su Rimske legije i Grčke falange. Pješastvo je kralježnica svake vojske, sposobno napadati i braniti jednako efikasno [1]. Kako je ono osnova svake vojske govori i poznata uzrečica: „*Ni jedan prostor nije osvojen dok ga vojnička čizma ne pregazi.*“ Odnosno dok pješastvo ne zauzme taj prostor.

Isprva je pješastvo za oružje koristilo lukove i strijele, koplja i mačeve (Slika 1). Ubojiti dijelovi tog naoružanja bili su izrađeni od metala i pojedine vojske posjedovale su sposobnost izrađivanja visoko kvalitetnog materijala za tu primjenu. Jedni od najpoznatijih su japanski mačevi samuraja (katane, Slika 2) čiji je čelik bio izrazito čvrst. To doba se zvalo razdoblje hladnog oružja. Naravno, razvojem načina ratovanja i konstantnim inovacijama ljudske populacije, oružje se mijenjalo. Na to je posebno utjecalo doba baruta uz pomoć kojeg je započelo razdoblje vatrenog oružja.



Slika 1. Gladius – mač rimskih legionara [2]



Slika 2. Katana – mač japanskih samuraja [3]

## 1.2. Doba baruta

Razdoblje hladnog oružja i razdoblje vatrenog oružja (doba baruta) unatoč svojoj različitosti čine jedan logičan slijed i čvrsto su isprepleteni. Počeci vatrenog oružja imali su svoje mane. Oružje je bilo jako kratkog dometa i često je bilo opasno i za samog korisnika, no ono što je donijelo je svakako prevaga između ubojitosti oružja i djelotvornosti oklopne zaštite. Naime, vatreno oružje je probijalo oklop [4].

U Europi se pojavilo prilično rano. Pretpostavlja se da je kao predložak koristio arapski drveni bacač iz 12. stoljeća pod nazivom *madfaa*, kraća ojačana cijev s drškom iz koje su se ispaljivali projektili veličine oraha. Tijekom križarskih ratova euroljani su se susreli s tim naoružanjem. Nije im nanosilo veliku štetu, no imalo je veliki psihološki učinak zbog zvuka i velikog dima koji su nastajali prilikom ispaljenja [4].

U to doba svaki primjerak vatrenog oružja se malo razlikovao. Razlog tomu je obrtnički način proizvodnje i manjak razvijene tehnologije te uglavnom ručna izrada. Osim toga oružje je bilo jako sporo, na primjer, dok strijelac napuni oružje i ispali jedan projektil, strijelac s lukom i strijelom ispali 12 do 15 strijela [4].

Osim toga domet naoružanja je bio 50-ak metara dok je domet strijele bio i do 150 metara. Bez ciljničkih naprava i preciznost je bila jako loša. Zbog svih navedenih nedostataka ovakvo oružje sve do 15. stoljeća nije uzrokovalo neke ozbiljne promjene u organizaciji i taktici ratovanja. Pojavom puške Arkebuze (Slika 3) počelo se vatreno oružje dijeliti na topničko i osobno (pješačko) te od tada pješaštvo kreće s ozbiljnijim korištenjem vatrenog naoružanja [4].



Slika 3. Prikaz puške Arkebuze iz 16. stoljeća [5]

### 1.3. Daljnji razvoj pješačkog naoružanja

Kako su puške nanosile veliku štetu konjaništvu, ono je trebalo uzvratiti. Kako je puška nepraktična za korištenje pri jahanju, nakon nekoliko verzija konjanici su se najviše zbližili s manjom verzijom puške, skraćenog kundaka i cijevi – pištoljem. Pištolj se pokazao kao idealno oružje za konjanike. U tim trenucima proizvodnja pješačkog naoružanja kreće u dva osnovna smijera, takozvane duge cijevi i kratke cijevi. Takvim razvojem polako se izbacivalo hladno oružje iz korištenja [4].



**Slika 4. Prikaz kratke puške iz 15. stoljeća [6]**

Isprva se koristio način opaljenja pomoću sporogorućeg štapina (Slika 5.). Sami štapin bi se zapalio te zakačio blizu komore s barutom. Mehanizam je bio napravljen tako da bi okidanjem vrh štapina gurnuo prema barutu te tako ga zapalio i uzrokovao njegovu eksploziju koja je potiskivala streljivo. Od oružja su većinom bile izrađivane muškete dugih glatkih cijevi te u manjem broju pištolji i sačmarice [6].



**Slika 5. Prikaz opaljenja pomoću sporogorućeg štapina [6]**

Sredinom 16. stoljeća na puške se počinju ugrađivati prve ciljničke naprave i počinje razvoj mehanizma za opaljenje na načelu kremena (Slika 6) (Da Vinci ga je izumio oko 1500. godine no njegov izum nije zaživio široku primjenu sve do kraja 16. stoljeća) [4]. Najozbiljniji pomak u takvom načinu opaljenja napravio je francuz Marin le Bourgeois, koji je svoj mehanizam osmislio za kralja Louisa VIII. Paljenje na načelu kremena je bolje iz više razloga. Prije svega, nije bio potreban otvoreni plamen kako bi zapalio barut, zamijenila ga je iskra. Iskra se stvarala jer se na takozvanoj serpantini nalazio komad kremena. Povlačenjem okidača taj komad kremena bi udario u komad čelika iznad komore za barut i stvorio iskre. Također je znatno smanjena količina baruta koju je iskra palila. Taj barut je kroz mali otvor palio barutno punjenje koje je potiskivalo streljivo [6].

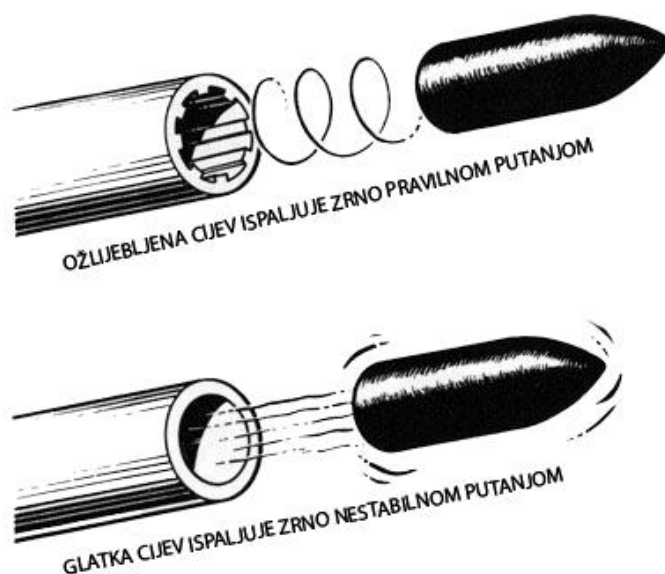
Zbog sporosti punjenja oružja, na njega su se stavljale bajunete, kako bi oružje čak i nakon ispaljenja bilo brzo uporabljivo. Bajunete su se jednostavno montirale na cijev puške čime se dobivalo oružje koje je kod dobro uvježbanog i discipliniranog pješastva moglo biti vrlo korisno u bliskom sukobu s protivnicima [4].



**Slika 6. Mehanizam okidanja na načelu kremena [7]**

Napoleonovi ratovi su potaknuli velike promjene u razvoju naoružanja. U to doba izrazito se radilo na povećanju brzine gađanja izradom naoružanja iz kojeg će se moći ispaliti što više streljiva u kratko vrijeme. Osim povećanja brzine razvijalo se naoružanje velikog dometa, no nije puno vrijedio velik domet ako je mala vjerojatnost da će strijelac pogoditi cilj [4].

Kako bi riješili problem nepreciznosti oružja cijevi su se počele ožljebljivati. Ožljebljivanje je proces urezivanja spiralnih utora u unutarnju površinu cijevi u svrhu stvaranja zakretnog momenta zrna prilikom ispaljenja. Zrno se okreće oko svoje uzdužne osi i na taj način održava svoju stabilnost očuvanjem zakretnog momenta, povećava aerodinamičku stabilnost i točnost, u odnosu na oružja s glatkim cijevima [8].



**Slika 7. Usporedba ispaljenja zrna iz ožljebljene i glatke cijevi [9]**

Ožljebljivanje je izmišljeno još oko 1498. u Augsburgu u Njemačkoj. Postoje priče o zabrani korištenja takvog naoružanja u to vrijeme. Više znanstvenika je pisalo radove o preciznosti naoružanja, tražili su matematička objašnjenja koja pojašnjavaju uzroke nepreciznosti naoružanja [8].



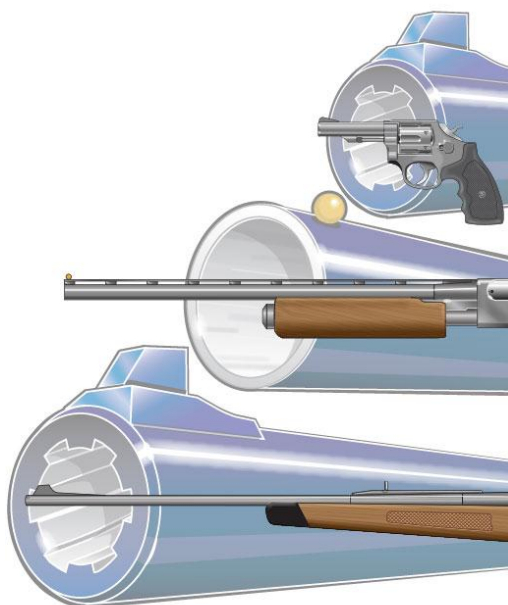
**Slika 8. Žlijebovi unutar cijevi tenka [6]**

U kasnom 17. stoljeću veliki Sir Isaac Newton vodio je put u teoriju moderne fizike, ali je Benjamin Robins, počevši od 1727., bio prvi pravi istraživač koji je kombinirao opažanja s teorijom i koji je postao poznat kao otac moderne balistike [10].

Njegov rad na problemu otpora zraka otvorio je potpuno novo područje istraživanja. Do sada se smatralo da su učinci otpora zraka bili tako neznatni na kretanjima čvrstog predmeta. Na primjer, John Gray je u svom djelu „*Treatise*“ iz 1731. godine izjavio: "Istina je da je otpor zraka više osjetljiv, ali kada se radi o čvrstim tijelima od teškog metala zanemariva je mogućnost da je pogreška koja je nastala, nastala zbog otpora zraka [10].“

Benjamin Robins bio je briljantan čovjek koji je u isto vrijeme shvatio sve osnove balistike. Tijekom svojih eksperimenata na temu otpora zraka pri različitim brzinama, primijetio je da su glatke muskete koje je koristio pokazivale velika odstupanja u točnosti. To je dovelo do njegovih pokušaja s ožljebljenim cijevima na puškama. Rezultati koje je postigao s njima su objavljeni u časopisu koji je pročitao pred Kraljevskim društvom 2. srpnja 1747. Između ostalog u svom tekstu Robins predviđa da će prva država koja usvoji puške s ožljebljenim cijevima u pravilu steći veliku superiornost nad drugima kakvu nitko nije stekao još od pronalaska baruta [10].

Aktivno se ožljebljivanje počelo koristiti tek krajem 18. stoljeća. U operativnu uporabu uvode se ožljebljene cijevi te unatoč tome što se puške nisu značajno izgledom razlikovale, bile su značajno učinkovitije i preciznije, pogotovo na većim udaljenostima [4].



**Slika 9. Ožljebljene cijevi pištolja i puške te glatka cijev sačmarice [11]**

Nakon ožljebljivanja cijevi ubrzo se nastavio razvoj oružja. Do tada se koristila kuglica za streljivo (zrno), no ta kuglica se razvila u *Minié* zrno (Slika 11) - prvo duguljasto zrno. Zaobljenog vrha, ravnog tijela i konkavnog dna, bilo je dosta učinkovitije od kuglice. Ovim oblikom zrno se bolje rotira u cijevi te mu se aerodinamika značajno poboljšava [12].



**Slika 10. Žlijebovi unutar cijevi strojnice 12,7 mm**



**Slika 11. Minié zrno [12]**

Sljedeći napredak bio je izum perkusijskog mehanizma paljenja. Nastao je nakon izuma živinog fluminata (praskava živa) i njegova korištenja za paljenje baruta u cijevi. Svojstva živina fluminata otkrio je Edward Charles Howard 1799. godine, a već 1807. Alexander Forsyth patentira perkusijski mehanizam paljenja koji vrlo brzo ulazi u operativnu upotrebu skoro cjelokupnog streljačkog naoružanja [4].

Živin fluminat prešan je u male bakrene cilindre (kapsle/kapsule, Slika 12) koje je svaki strijelac nosio u posebnim kutijama. U pripremi puške za gađanje bilo je potrebno zapeti udarač u stražnji položaj i staviti kapislu u njezino ležište na postolju. Nakon toga puška je bila spremna za opaljenje. Glavna prednost takve puške u odnosu na one s paljenjem na načelu kremenca je to što je ovakva puška bila manje ovisna o atmosferskim uvjetima. Osim toga barutno punjenje se moglo smanjiti na četvrtinu prijašnjeg. Širokim uvođenjem perkusijskog mehanizma paljenja i ožljebljenih cijevi pješništvo je dobilo preciznije, sigurnije i dalekometnije oružje. Samim time znatno se smanjila potreba za pojačanjem topništva [4].



**Slika 12. Kapsle sa živinim fluminatom [12]**

U 19. stoljeću također napokon dolazi do razvoja jedinstvenog metka koji radi revolucionarni preokret u industriji naoružanja. Prvi metak je imao papirom obloženo barutno punjenje i zrno, sve u jednu cjelinu. Korištenje ovakvog metka je ubrzalo proces punjenja i opaljenja iz oružja. Jedini problem je bio to što su još uvijek dosta loš utjecaj mogle imati vremenske neprilike (zbog papirne obloge). Papir kao obloga se koristio sve do 1860-ih. Iako je francuz M. Houllier predstavio prvi metak s metalnim kućištem 1847., trebalo je dosta vremena dok se ne napravi nekoliko vrsta i izmjena i dok se metak ne standardizira. Metak se standardizirao tek oko 1860-ih [12].

Metalni metak bio je veliko poboljšanje u odnosu na papirnate inačice iu dva razloga: najprije su metalni metci značili da im je kućište vodootporno. Kiša ili čak ispuštanje u stajaću vodu ne bi uzrokovalo neopaljenje. To je bila velika prednost u odnosu na papirnate patrone, jer vrijeme ne bi imalo utjecaja na učinkovitost vatrenog oružja. Također, ovi metalni metci otišli su korak dalje od svojih prethodnika: oni su sadržavali inicijalne kapisle za paljenje baruta u sebi. Dodatne kapisle sa živinim fluminatom više nisu bile potrebne jer su sada inicijalne kapisle bile metoda paljenja baruta u ulošku jednostavnim udarcem „čekića“ [12].



**Slika 13. Prikaz nekoliko vrsta metaka 20. stoljeća [13]**

Od tada do danas velikih promjena na metcima nije bilo, naoružanje i dalje koristi isti princip metka i ožljebljene cijevi. Na naoružanju se danas aktivno mijenju samo materijali izrade pojedinih dijelova.

Materijali se konstantno razvijaju jer se i dalje traži savršena kombinacija otpornosti ekstremnim uvjetima u kojima vojnik s puškom djeluje, i same težine / funkcionalnosti / cijene naoružanja.



**Slika 14. Jurišna puška VHS D-2 [14]**

Na slici 14 primjer je moderne puške hrvatske proizvodnje, VHS D-2, koja ima sva obilježja najmodernijeg puške pješastva. Vanjski dio kućišta joj je izrađen većinom od polimera, no unutrašnji dijelovi su i dalje od čelika. Naravno čelični dijelovi su brunirani ili prevučeni posebnim prevlakama kako bi bili postojani na koroziju. Na ovoj puški je također zanimljiva njezina konstrukcija u „bullpup“ obliku, odnosno da joj je spremnik iza rukohvata i mehanizma za okidanje koji daje dosta prostora za ugradnju duže cijevi. Na slici 15 je prikaz modernog pištolja 21. stoljeća.



**Slika 15. Pištolj HS XDM [15]**

## 2. KOROZIJA

### 2.1. Definicija

Korozija u tehničkom smislu je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline [16]. Ili kako bi jedan drugi izvor rekao: „*Korozija je nešto što je vrag stvorio na posebno zao dan.*“ Riječ korozija potječe od latinskog izraza „*corrodere*“ koji u prijevodu znači „*nagrizati*“, a to korozija doslovno radi materijalu [17]. Metali su jedni od češće korištenih materijala, a i velik broj njih je po prirodi nestabilan, korozija metala jedna je od najčešćih pojava oštećivanja [18].



**Slika 16. Opća korozija čeličnog lanca [19]**

Korozijske reakcije su najčešće elektrokemijske prirode. Atomi metala oslobađaju svoje elektrone i prelaze u ionsko stanje. Pritom se metalni predmeti prevlače oksidima ili drugim kemijskim tveorevinama. Zato je i važno poznavanje osnova elektrokemije kako bi shvatili koroziju i zaštitu od korozije [18].

Kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi –najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, (npr. dimni plinovi ) i u nevodnim tekućinama (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju [16].

U praksi je češći slučaj elektrokemijske ili korozije u elektrolitima kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. To je tzv. redoks –proces u kojem nastaje oksidacija –ionizacija metala. Primarni produkt je slobodni metalni kation. Istovremeno se odvija proces redukcije –prihvatanja slobodnih elektrona (depolarizacija). Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u atmosferi itd [16].

Kako je već prije navedeno, korozija uzrokuje promjenu osobina materijala. Te promjene zahvaćaju konstrukcijske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje, to jest u sirovu obliku, odnosno u obliku poluproizvoda, proizvoda ili dijela tehničkog sustava tijekom prerade, obrade, skladištenja, prijevoza i popravka [21].

Korozija skraćuje vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, pogoršava kvalitetu proizvoda itd. Zbog nje postaju neupotrebljive i mnogo veće količine materijala od korodiranih, jer element koji je korodirao može biti vitalni dio nekoga sklopa ili konstrukcije, koji više nije upotrebljiv za rad. [24] Oštećenja uzrokovana korozijom su jako česta i uzrokuju veliki problem u svijetu. Zanimljivo je da se zbog korozije godišnje izgubi 3,5 % svjetskog BDP-a [22].

Važna činjenica je da su korozijski procesi iznimno složeni. Velik broj parametara utječe na njihovo odvijanje. Istovremeno odvijanje više reakcija, kontinuirana promjena uvjeta odvijanja i mogućnost pojave sinergizma su čimbenici većine korozijskih procesa u praksi [18].

Usprkos brojnosti vrsta, sve korozijske reakcije imaju i zajedničkih karakteristika. Neke od zajedničkih karakteristika su [18]:

- podložnost zakonima termodinamike – određuju koji je proces moguć u datim uvjetima i kolika je tendencija da se on stvarno i odvije
- podložnost zakonima kemijske kinetike – određuju brzinu reakcije.

## 2.2. Korozija metala

Činjenica da se od metala izrađuju objekti, konstrukcije i predmeti od velike važnosti je razlog zašto korozija i zaštita metala od korozije bude velik interes među stručnjacima iz različitih područja [18].

Metalno stanje je čvrsto agregatno stanje u kojem su atomi metala povezani takozvanom metalnom vezom. O jačini metalne veze ovise osobine metala poput tvrdoće, temperature taljenja, provodljivost topline, elektricitet i tako dalje [18].



**Slika 17. Korozija zupčanika [23]**

Za metal možemo reći da je nestabilan. Nestabilnost metala je termodinamičke prirode. Od dva krajnja stanja, rude i metala, stabilnije je stanje metal u rudi. U čistom metalu postoji maksimalni red, dok u rudi prevladava kaos. Pošto se u prirodu spontano odvijaju one

promjene u kojima raste nered, zaključuje se da su metali po svojoj prirodi osuđeni da korodiraju i da se vrte u početno stanje – na primjer, hrđa, koja je slična oksidnoj rudi željeza. Pri tome nastaje porast entropije, što je znak prepoznavanja spontanijih procesa [18].

Osim termodinamičke, postoji i kinetička (ne)stabilnost. Termodinamička nestabilnost određuje koje je od dva stanja metala vjerojatnije. Preduvjet da dođe do njenog izražaja je da postoji određena nehomogenost sastava, strukture ili drugih parametara. Ukoliko je brzina korodiranja mala, metal će opstajati dugo unatoč tomu što je termodinamički nestabilan. U takvom slučaju govori se o kinetičkoj stabilnosti. Ona je obično uvjetovana postojanjem neke prepreke, poput pasiviranja metala i slično [18].

Na brzinu i vrstu mehanizama korozijskih procesa utječu [24]:

a) unutrašnji faktori:

- Sastav čelika i ujednačenost sastava po presjeku
- Čistoća i udjel uključaka u čeliku
- Mikrostruktura – stanje i strukturna anizotropija
- Raspodjela naprezanja.

b) vanjski faktori:

- Vrsta medija i njegov sastav
- Promjena sastava u radnim uvjetima
- Temperatura okolnog medija
- Tlak okolnog medija
- Brzina strujanja medija
- Mehanička i tribološka naprezanja
- Djelovanja elektromagnetskog polja i radioaktivnog zračenja.

## 2.3. Pojavni oblici korozije

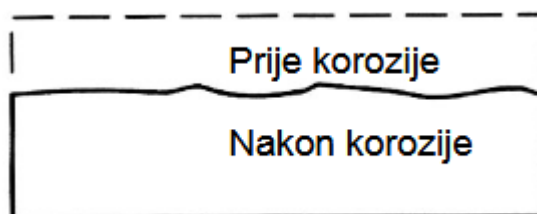
### 2.3.1. Opća korozija

Opća korozija (Slika 18) najčešći je i najrašireniji, ali najmanje opasan, oblik korozije jer zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini [16].



**Slika 18. Površina zahvaćena općom korozijom [25]**

Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti novim. Neravnomjerna opća korozija je opasnija jer prosječna dubina prodiranja u materijal ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije, a posebno u primjeru spremnika ili cjevovoda gdje neravnomjerno korozijsko razaranje može dovesti do propuštanja [26].



**Slika 19. Shematski prikaz presjeka površine materijala pod utjecajem opće korozije [16]**

Prema brzini prodiranja korozije može se odrediti upotrebljivost materijala ovisno o tome koliko je postojan na koroziju. U tablici 1 slijedi prikaz upotrebljivosti materijala:

**Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na brzinu korozije i postojanost materijala na koroziju [16]**

| POSTOJANOST<br>MATERIJALA | UPOTREBLJIVOST<br>MATERIJALA | PROSJEČNA BRZINA<br>PRODIRANJA KOROZIJE<br>[mm/god] |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>Potpuno postojan</b>   | Uvijek upotrebljiv           | < 0,001                                             |
| <b>Vrlo postojan</b>      | Uglavnom upotrebljiv         | 0,001 – 0,01                                        |
| <b>Postojan</b>           | Obično upotrebljiv           | 0,01 – 0,1                                          |
| <b>Smanjeno postojan</b>  | Katkad upotrebljiv           | 0,1 – 1                                             |
| <b>Slabo postojan</b>     | Iznimno upotrebljiv          | 1 – 10                                              |
| <b>Nepostojan</b>         | Neupotrebljiv                | > 10                                                |

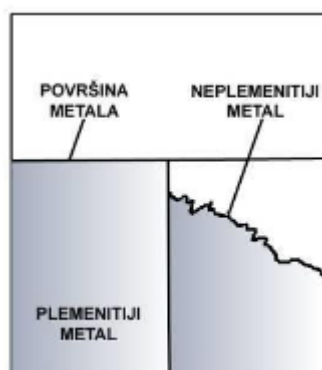
Neki od načina zaštite od opće korozije su [26]:

- legiranje, tj. dodavanje više od 0,2 % Cu niskougličnim čelicima
- izbor korozijski postojanih čelika
- prevlačenje organskim prevlakama
- galvansko prevlačenje
- dodavanje inhibitora korozije u lokalni medij
- elektrokemijske metode zaštite.

### 2.3.2. Galvanska korozija

Pri izradi konstrukcija često nije moguće koristiti sve dijelove izrađene od istog materijala, a kao što je poznato, postoje više i manje plemeniti materijali, odnosno svaki metal u određenom elektrolitu ima različiti električni ili korozijski potencijal [16].

Galvanska ili bimetalna korozija (Slika 20) nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal. Spajanjem dvaju metala različitog potencijala u elektrolitu dolazi do formiranja galvanskog članka. U galvanskom članku elektronegativniji metal je anoda, a elektropozitivniji metal katoda. Zbog razlike u potencijalu dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode [26].



Slika 20. Shematski prikaz galvanske korozije [16]

Galvanska korozija ne nastaje samo pri neposrednom kontaktu metala s različitim potencijalom. Može se pojaviti i u slučaju kada elektrolit sadrži ione plemenitijih metala. Pri sekundarnom taloženju plemenitijeg metala na manje plemenitom također nastaje galvanska korozija. Osnovni uvjet za pojavu ovakve korozije je da najmanje dva metala s različitim potencijalima budu u neposrednom kontaktu u elektrolitu (Slika 21) [27].



**Slika 21. Primjer galvanske korozije na maticama i vijcima [20]**

Korozijski mehanizmi i kemijske reakcije koje se pri tome odvijaju su vrlo složene. Pojednostavljeno gledano istovremeno se odvijaju dvije osnovne reakcije, oksidacija i redukcija, tj. anodna i katodna reakcija. Uranjanjem metala u otopinu, intenzivnije se odvija anodna reakcija, tj. dolazi do oksidacije manje plemenitog metala. Procesi oksidacije i redukcije traju sve dok se ne izjednače brzine anodnih i katodnih reakcija, tj. dok se ne postigne stanje tzv. dinamičke ravnoteže [16].

Kao osnovna mogućnost izbjegavanja ovakvih pojava uvijek je prvo nužno voditi računa o položaju pojedinih konstrukcijskih elemenata u galvanskom nizu i odabirati materijale koji su bliski. U njemu su metali poredani prema svom korozijskom potencijalu u određenom elektrolitu, najčešće morskoj vodi. Osim pravilnog odabira materijala prilagođenog uvjetima eksploatacije, kako bi se spriječio nastanak kontaktne bimetalne korozije vrlo bitan čimbenik je pravilno konstrukcijsko oblikovanje, kao i sprječavanje direktnog kontakta raznorodnih materijala u električni vodljivim i agresivnim medijima (npr. izolirajućim podloškama, premazima i sl.) [16].

U tablici 2 može se vidjeti kompatibilnost materijala (zeleno ako su kompatibilni) i mogućnost pojave galvanske korozije (crvena boja).

**Tablica 2. Kompatibilnost materijala po pitanju galvanske korozije (zeleno-kompatibilni, crveno-nekompatibilni) [28]**

| KATODE<br>(desno),<br>ANODE<br>(dolje) | Legure magnezija | Legure cinka | Legure aluminija | Kadmij | Ugljični čelik | Čelični lijev | Nehrđajući čelik | Legure olova | Nikal | Mjedi | Bakar | Bronca | Legura nikla i bakra | Legure nikla i kroma | Titan | Srebro | Grafit | Zlato | Platina |
|----------------------------------------|------------------|--------------|------------------|--------|----------------|---------------|------------------|--------------|-------|-------|-------|--------|----------------------|----------------------|-------|--------|--------|-------|---------|
| Legure magnezija                       |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Legure cinka                           |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Legure aluminija                       |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Kadmij                                 |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Ugljični čelik                         |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Čelični lijev                          |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Nehrđajući čelik                       |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Legure olova                           |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Nikal                                  |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Mjedi                                  |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Bakar                                  |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Bronca                                 |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Legura nikla i bakra                   |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Legure nikla i kroma                   |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Titan                                  |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Srebro                                 |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Grafit                                 |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Zlato                                  |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |
| Platina                                |                  |              |                  |        |                |               |                  |              |       |       |       |        |                      |                      |       |        |        |       |         |

### 2.3.3. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (*eng. pitting*) je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno dugo vremena nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala [26]. To je najraširenija pojava lokalne korozije koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala koji je u obliku točkica (rupica) usko lokalizirana na žarištu približno kružnog presjeka. Dubina rupica je nakon nekog vremena i nekoliko puta veća od njenih širina na površini materijala [27].

Ovakav oblik korozije je opasniji od na primjer opće korozije jer ga je puno teže kontrolirati, tako često dolazi do iznenadnih havarija, mada je gubitak materijala neznatan [27]. Ova pojava karakteristična je za nehrđajuće čelike, no može se pojaviti i na drugim metalima poput nelegiranih čelika, što se vidi na slici 22.



**Slika 22. Konstrukcija mosta zahvaćena rupičastom korozijom [29]**

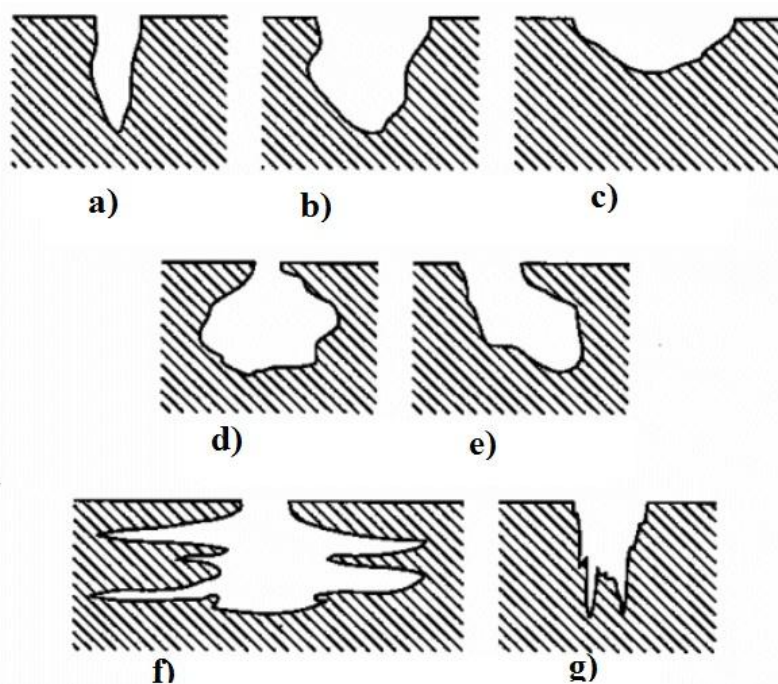
Rupičastu koroziju mogu inicirati [26]:

- lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitnog pasivnog filma na površini metala
- nehomogenost u strukturi metala
- lokalno djelovanje mikroorganizama

Rupičasta korozija nehrđajućih čelika odvija se u 3 faze [18]:

- Inkubacija: početno razdoblje u kojem još nema pojave jamičastih oštećenja na površini
- Inicijacija (nukleacija) : razdoblje u kojem dolazi do pojave klica na mjestima defekata pasivnog filma iz kojih se razvijaju jamičasta oštećenja
- Propagacija (rast) jamica: može biti privremena (metastabilne jamice) ili trajna (stabilne jamice), metastabilne jamice se repasiviraju, a neke od njih se kasnije mogu i reaktivirati

Rupičasta korozija može poprimiti neke od formi prikazanih slikom 23.



**Slika 23. Različiti oblici rupičaste korozije: a) uska i duboka, b) eliptična, c) široka i plitka, d) podpovršinska, e) podlokavajuća, f) horizontalna, g) vertikalna [30]**

Za spriječavanje jamičaste korozije nehrđajućih čelika dolaze u obzir ove metode [18]:

- Izbor otpornijih čelika (npr. niskouglični molibdenskih čelika legiranih i dušikom)
- Popuštanje napetosti toplinskom obradom

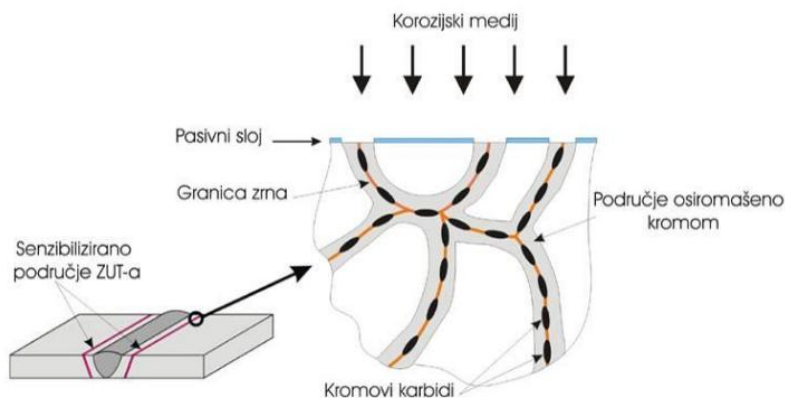
- Smanjenjem koncentracije aktivatora i vrlo jakih oksidansa u elektrolitu te povišenjem pH – vrijednosti
- Katodnom zaštitom, tj. „negativiranjem“ potencijala odnosno spajanjem metala s negativnim polom izvora struje ili s neplemenitijim metalom kao što je ugljični čelik, cink, aluminij, Al – legura ili Mg – legura
- Dodatkom inhibitora (npr.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) elektrolitu
- Snižanjem temperature elektrolita
- Povećanjem brzine gibanja elektrolita
- Povoljnim oblikovanjem konstrukcije ili polažaja plohe; sklonost jamičastoj koroziji opada u nizu: horizontalni podni – kosi – vertikalni – horizontalni stropni položaj.

#### **2.3.4. Interkristalna korozija**

Interkristalna korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije koji razara materijal po granicama zrna šireći se, najčešće neprimjetljivo, u dubinu. Dovodi do iznenadnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala, što ima za konačnu posljedicu lom materijala. Ovaj korozijski fenomen uglavnom se pojavljuje kod legura i povezan je s pojavom senzibilizacije uslijed unosa topline (npr. tijekom toplinske obrade ili zavarivanja). Senzibilizacija dovodi do nastanka različitih precipitata i segregata poput raznih intermetalnih spojeva ili spojeva metala s nemetalima (na primjer s ugljikom) [16].

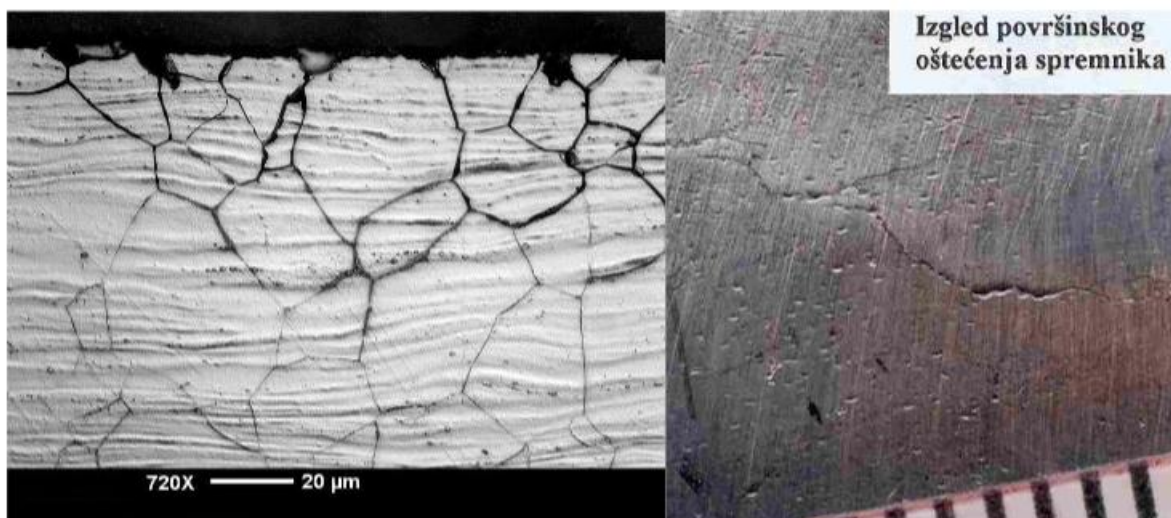
Ta pojava može biti korisna jer dovodi do povećanja tvrdoće materijala, ali češće ima štetne posljedice ako se interkristalno odnosno po granicama zrna izlučuju sitne čestice  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  karbida, koji sadrže 94,3 % Cr. Na dijelu metala uz česticu precipitata dolazi do smanjenja udjela kroma u zrnu metala. Ako udio kroma padne ispod 11,5 %, metal na tom dijelu gubi značajke nehrđajućeg čelika i postaje sklon interkristalnoj koroziji u korozivnom elektrolitu. Čelik se tada nalazi u senzibiliziranom stanju jer nastaju korozijski mikročlanci u kojima je mala anoda od čelika osiromašenog kromom u kontaktu s velikom katodom, koju čine površine pasivne jezgre zrna i čestice  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [18].

Kao rezultat djelovanja takvih aktivno-pasivnih galvanskih mikročlanaka, javlja se širenje korozije u dubinu čelika (Slika 24) bez vidljivih efekata na površini. Interkristalnu je koroziju zbog toga vrlo teško primijetiti [18].



**Slika 24. Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika [16]**

Ovaj tip korozije je u prošlosti predstavljao opasnost za nehrđajuće čelike zbog visokog udjela ugljika (0,05-0,15 %). Suvremene metode proizvodnje čelika omogućile su dobivanje čelika s manjim udjelom ugljika, tako da interkristalna korozija danas rijetko predstavlja problem [31].

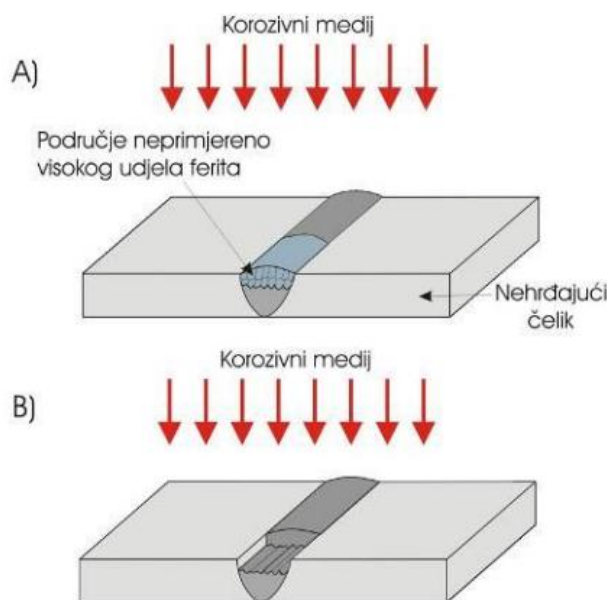


**Slika 25. Oštećenja izazvana interkristalnom korozijom austenitnog čelika AISI 304 [32]**

### 2.3.5. Selektivna korozija

Komercijalni metali i legure nisu nikada savršeno homogeni nego sadrže razne nečistoće, veziva, sastojke na granicama zrna i vrlo često više od jedne faze. Kristali sadrže dislokacije i druge nesavršenosti. Stoga nije iznenađujuće da je korozija ponekad uvjetovana unutarnjom strukturom materijala [18].

Selektivna korozija je proces koji razara samo jednu fazu ili samo jednu komponentu višefaznog ili višekomponentnog materijala. Jasno je da se ovaj fenomen javlja uslijed nastanka korozijskih članaka s grafitnim katodama, dok je neplemenitije željezo anoda tih članaka [16].



**Slika 26. Shematski prikaz selektivne korozije područja zavarenog spoja s neprimjereno visokim udjelom delta ferita [16]**

Primjer fazne selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, pri čemu dolazi do selektivnog otapanja ferita i perlita (željezne matrice), a zaostaje spužvasti grafit prožet hrdom. Komponentna selektivna korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava decinkacije mjedi s više od 15% Zn, u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje Cu matrica [26].

Selektivna korozija je opasan oblik korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak te podložan lomu. Kako nema velikih promjena u dimenzijama, selektivna korozija može proći neopaženo te izazvati iznenadnu havariju. Selektivna korozija može biti opća i lokalna [26].

### **2.3.6. Erozijska korozija**

Erozijska korozija je primjer istodobnog djelovanja kemijskog (korozije) i fizikalnog (erozije) oštećivanja materijala [16].

Erozija je mehanički potpomognut proces trošenja materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i medija [16].

Većina metala i legura je podložno erozijskoj koroziji. Za neke metale erozijska korozija se pojavljuje pri razaranju zaštitnog filma ili njegovom ljuštenju velikom brzinom rastvaranja otkrivenog materijala [27].



**Slika 27. Oštećenja na lopaticama pumpe uzrokovana erozijskom korozijom [33]**

U slučaju djelovanja u agresivnom (korozivnom) mediju dolazi do pojave erozijske korozije što je čest slučaj u sustavima za prijenos tekućina (Slika 27). Oštećenja tada vrlo brzo nastaju čak i kad je korozivnost medija vrlo mala. Razlog tome je međusobno sinergijsko djelovanje korozije i velike brzine strujanja medija (često lokalno) što posebno može biti opasno u pogonima za transport i preradu zapaljivih medija gdje oštećenje može dovesti do havarije pogona [16]. Brzina kretanja medija (tekućine) često jako utječe na mehanizam

korozijskih reakcija. Pri velikim brzinama kretanja medija, dolazi do intenzivnije erozijske korozije metala (Slika 28) [27]. Prisutnost krutih čestica (poput pijeska) ili mjehurića plina u mediju dodatno povećava rizik od oštećenja. Svi oblici oštećivanja površine uvijek su orijentirani u smjeru protoka [16]. Meki metali su skloniji erozijskoj koroziji jer se lakše mehanički oštećuju nego tvrdi metali [27].



**Slika 28. Oštećenje uzrokovano erozijskom korozijom [34]**

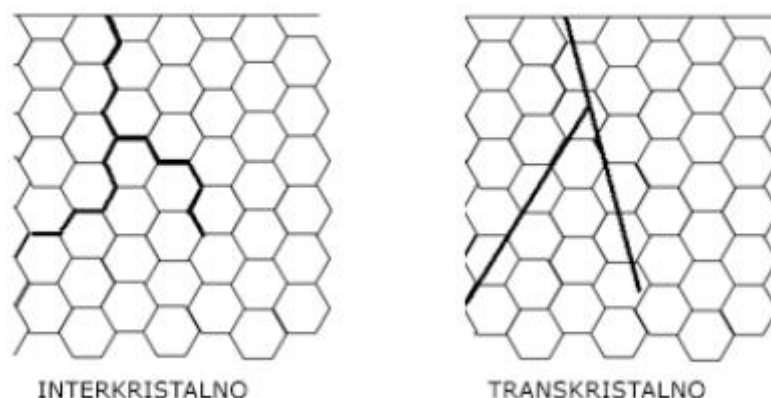
U praksi se koristi pet metoda prevencije i zaštite od djelovanja ovog tipa korozije [27]:

- korištenje materijala s boljom otpornošću erozijskoj koroziji
- prilagodba dizajna proizvoda ili sustava
- izmjena sredine
- zaštita prevlakama
- katodna zaštita.

### 2.3.7. Napetosna korozija

Napetosna korozija nehrđajućih čelika javlja se u specifičnim elektrolitima pri čemu obavezno moraju biti prisutna vlačna naprezanja, koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta). Zaostala naprezanja nastaju kao posljedica plastične deformacije čelika, nakon zavarivanja, lijevanja ili sl., a opasni elektroliti sadrže: Cl, OH<sup>-</sup> (imaju visoku pH vrijednost) ili H<sub>2</sub>S [18].

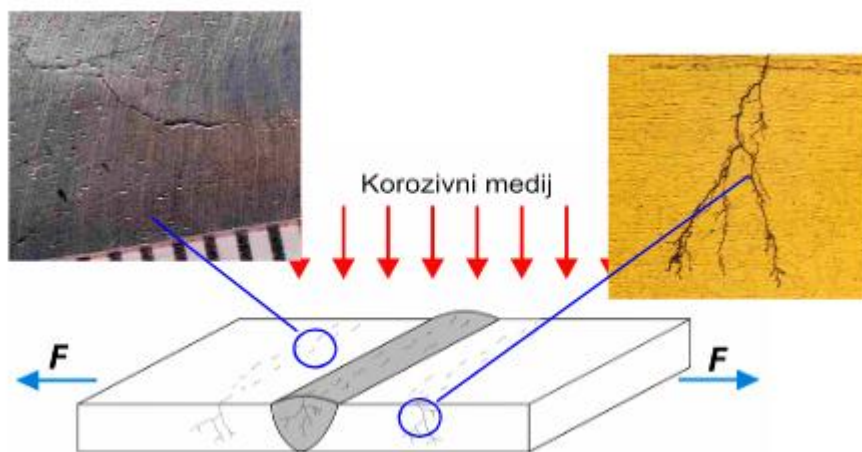
Napetosna korozija izaziva raspucavanje čelika u obliku transkristalnih ili interkristalnih pukotina, koje su redovito razgranate (Slika 29). Raspucavanja u konačnici rezultiraju krhkim lomom, koji se u praksi nastoji izbjeći [18].



**Slika 29. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [16]**

Za napetosnu koroziju istodobno moraju biti ispunjena tri uvjeta [26]:

- materijal sklon napetosnoj koroziji (čisti metali su manje skloni u odnosu na legure)
- agresivni medij (posebno uz povišene temperature) koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
- naprezanje (Slika 30).



**Slika 30. Utjecaj vlačne sile na nastajanje napetosne korozije [35]**

Ovaj tip korozije obično se veže uz nehrđajuće čelike, i to austenitne i martenzitne, dok su feritni otporniji. Unatoč tomu pojavljuje se i u drugim materijalima i njihovim legurama kao i u tehničkim materijalima kao što su polimeri, staklo i keramika. Napetosna korozija je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Oštećenja koja nastaju zbog te korozije su neočekivana i nerijetko uzrokuju visoke troškove [26].

Smanjenje sklonosti napetosnoj koroziji postiže se [26]:

- sniženjem vlačnog naprezanja toplinskom obradom
- konstrukcijskim izmjenama
- obradom mlazom sačme
- korištenjem inhibitora
- katodnom zaštitom
- zamjenom metala
- deaktivacijom medija.

### 3. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Oštećivanje materijala nastoji se usporiti ili spriječiti mjerama i postupcima posebne tehnološke discipline, zaštite materijala, koja se obično naziva površinskom zaštitom iz razloga što štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala ili tvorevina. Mnoge od tih pojava nastaju pri kontaktu konstrukcijskog materijala s nekim medijem, odnosno s plinom ili kapljevinom [21].

Metode zaštite od korozije temelje se na primjeni dvaju načela, i to [26]:

- smanjenju ili poništenju pokretačke sile, tj. uzorka oštećivanja
- povećanju otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile

Ta dva načela mogu se tehnički iskoristiti na sljedeća tri načina [26]:

- promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja (tj. obilježja konstrukcijskog materijala)
- promjenom vanjskih čimbenika oštećivanja (tj. obilježja medija i fizikalnih aktivnosti poput temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala i sl.)
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (nanošenjem prevlaka)

Zaštita materijala od korozije provodi se sljedećim postupcima [18]:

- elektrokemijska zaštita
- zaštita oplemenjivanjem materijala (legiranjem)
- zaštita konstrukcijskim rješenjima
- zaštita nanošenjem prevlaka
- zaštita obradom korozijske okoline

### 3.1. Elektrokemijska zaštita metala

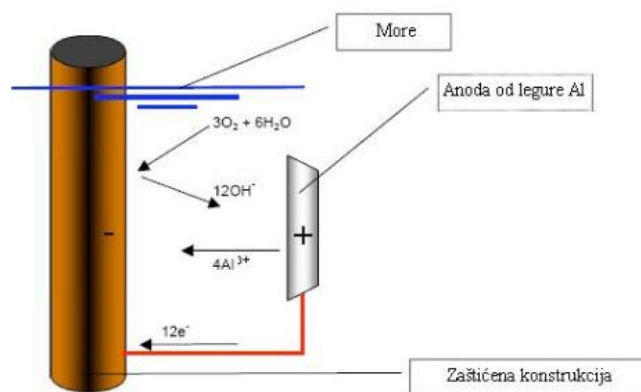
Ova metoda zaštite materijala od korozije može se koristiti samo kod metala. Osnova elektrokemijske zaštite je u ograničavanju brzine odvijanja anodne reakcije u korozijskom procesu, koja se ostvaruje polarizacijom metala koji se štiti. Metodu je prvi primjenio Sir Humphry Davy 1824. godine kada je uspio pomoću cinka zaštititi bakrene obloge u morskoj vodi pomoću kojih su u to vrijeme trupovi ratnih brodova bili oblagani. Danas se elektrokemijska zaštita koristi za zaštitu uronjenih i ukopanih konstrukcija koje nisu lako dostupne za održavanje premazima [26,27].

Prethodno spomenuta polarizacija metala u postupku elektrokemijske zaštite predstavlja proces promjene potencijala metala u korozijskom mediju te tako usporava ili zaustavlja proces korozije. Ako se metal koji se štiti katodno polarizira, struja korozije metala značajno se smanjuje jer se potencijal metala približava svojoj ravnotežnoj vrijednosti. U ovom slučaju govori se o katodnoj zaštiti [27].

#### 3.1.1. Katodna zaštita

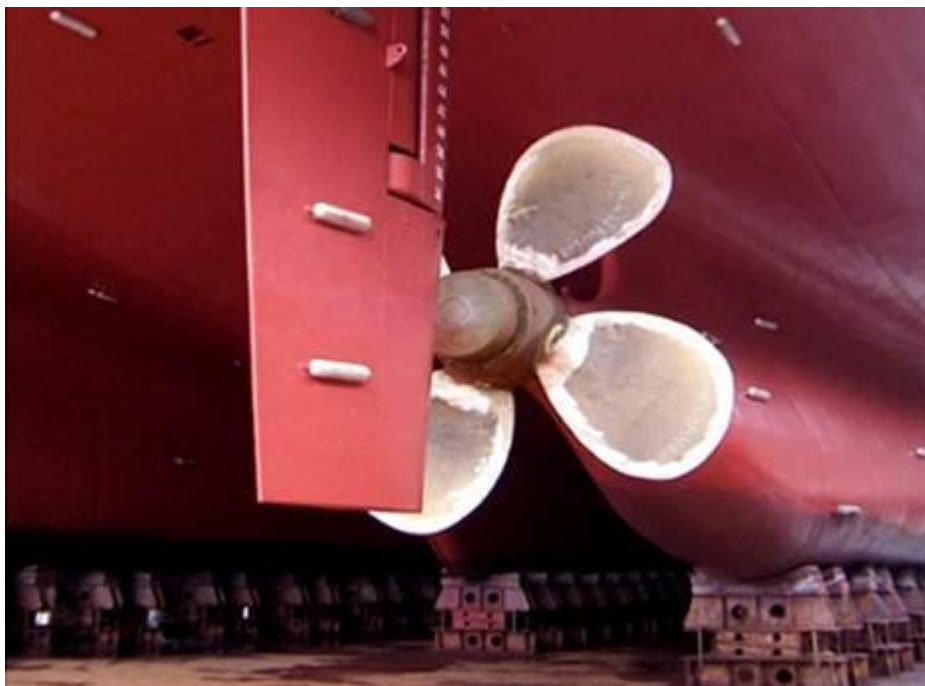
##### 3.1.1.1. Protektorska zaštita – zaštita žrtvovanom anodom

Protektorska zaštita provodi se spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojemu je protektor anoda (Slika 31). Ona se ionizacijom otapa odnosno korodira, dajući katione i elektrone koji odlaze na štićenu konstrukciju. Protektori se troše pa se nazivaju i žrtvovanim anodama [26].



Slika 31. Katodna zaštita žrtvovanom anodom [35]

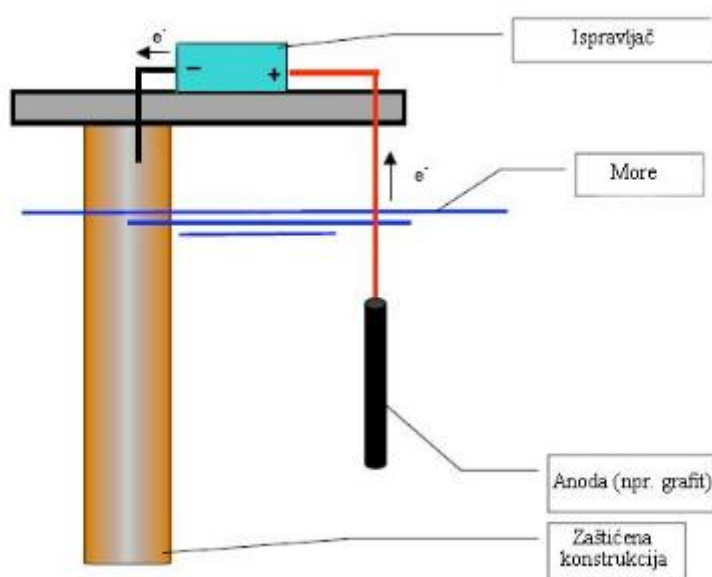
Za zaštitu čeličnih konstrukcija primjenjuju se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i njegovih legura koriste se protektori od gotovo čistog Fe [26]. Primjer zaštite žrtvovanim anodama je dan na slici 32.



**Slika 32. Zaštita trupa broda žrtvovanom anodom [36]**

#### *3.1.1.2. Zaštita narinutom strujom*

Pri katodnoj zaštiti narinutom strujom (Slika 33) konstrukcija se preko regulatora/ispravljača (10-20 V) spaja na negativni pol izvora struje, dok su na pozitivni pol spojene pomoćne anode. Pomoćne anode mogu biti trajne i potrošne. Potrošne anode su najčešće od konstrukcijskog nelegiranog čelika, a trajne se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena, magnetita, nika olova i Pb-legura, platiniranog titana, vodljivih poliplasta [26].



**Slika 33. Shematski prikaz katodne zaštite narinutom strujom [37]**

Za primjer se može uzeti katodna zaštita čeličnih cijevi u tlu s anodom od na primjer grafita ili olova. Napajanje potrebnom strujom u primjeru katodne zaštite ostvaruje se ispravljačem koji se napaja mrežnim naimjениčnim naponom. Izborom transformatora pogodnih karakteristika, na drugoj strani dobije se potreban napon koji se propušta kroz neki od sustava za ispravljanje naizmjenične struje, i napokon, dobija se odgovarajuća jednosmjerna struja pogodna za primjenu. Kao produkt reakcija na inertnoj anodi javlja se kisik i klor, a na metalu koji se zašćićuje voda i moguće vodik [27].

Da bi se uspješno projektirala i realizirala katodna zaštita metala u agresivnoj okolini, potrebno je poznavati sljedeće parametre [27]:

- katodne i anodne polarizacijske karakteristike metala u korozijском mediju
- elektroprovodljivost korozijского medija
- oblik konstrukcije koja se štiti
- način eksploatacije (mirovanje, kretanje, izloženost naprezanjima, vrijeme eksploatacije i slično)
- moguće promjene uvjeta u toku eksploatacije
- mogućnost zaštite konstrukcije premazima, osim elektrokemijske zaštite.

### 3.1.2. Anodna zaštita

Anodna elektrokemijska zaštita metala od korozije bazirana je na prevođenju metala iz aktivnog u pasivno stanje, promjenom potencijala metala prema anodnom smjeru. Promjena potencijala metala može se postići uz pomoć vanjskog izvora struje, odnosno vezanjem metala za pozitivni pol vanjskog izvora struje. Također, može se vezati i za neki drugi, elektropozitivniji metal prisutan u korozijskom mediju [27].

Anodna polimerizacija metala u elektrolitu načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal – elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine. Tada se metal pasivira što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, titan i njegove legure, krom prevlake, nikal, aluminij i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata [26].

### 3.2. Zaštita oplemenjivanjem (legiranjem) metala

Ugljični čelik i lijevano željezo legiraju se s bakrom, aluminijem, silicijem, niklom, kromom, molibdenom, manganom itd. U postizanju boljih svojstava korozijske otpornosti najveće značenje u antikorozivnom pogledu imaju legure željeza s kromom uz prisutnost nikla, molibdena, mangana, silicija, aluminijske i drugih [16].

Legure čelika s kromom (12% -16% Cr) povisuju njegovu otpornost prema kemijskoj koroziji pri povišenim temperaturama, jer se na površini stvara uz prisutnost kisika zaštitni film kromnog oksida. I druge legure čelika s kromom i ostalim komponentama imaju slična antikorozivna svojstva i nehrđaju na vlažnoj atmosferi, pa se nazivaju nehrđajućim čelicima. Nehrđajući čelici su pasivni zbog utjecaja kisika i raznih oksidansa, kao nitrata, kromata, persulfata. Međutim, ako dođu u kontakt s reducensima (sulfidni ioni  $S_2^{2-}$ , sulfidni  $SO_3^{2-}$ , koji prelaze u sulfate  $SO_4^{2-}$ ) i aktivnim anionima (kloridi, fluoridi), razara se zaštitni film i pokreću se lokalni korozijski procesi [16].

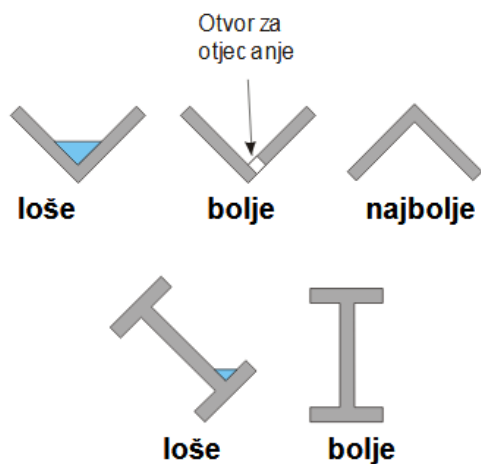
### 3.3. Zaštita konstrukcijskim rješenjima

Odabir i oblikovanje konstrukcijskih materijala, počevši od konstruiranja pa do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za djelovanje unutrašnjih čimbenika korozijskog oštećivanja. Pravilnim oblikovanjem konstrukcije i odabirom materijala, napravljen je prvi, ali vrlo važan korak u njenoj zaštiti od korozije [37].

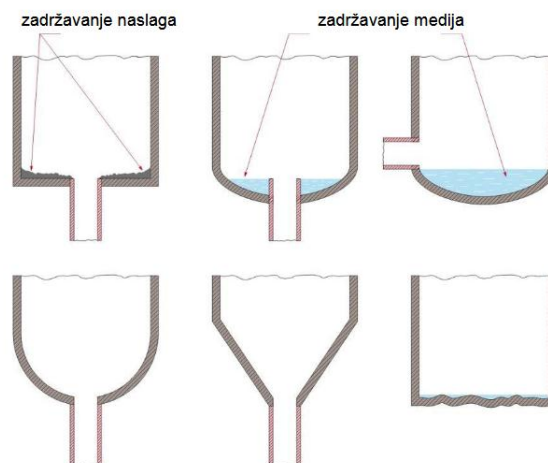
Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Najopćenitije pravilo je da se svaka heterogenost mora izbjegavati (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, i sl.), pa je stoga preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [37]:

- što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina, osigurati da one mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju
- izbjegavati konstrukcijska rješenja koja dovode do nastanka različitih procijepa
- zavareni spojevi, ukoliko su ispravno izvedeni, imaju prednost ispred vijčanih spojeva ili spojeva sa zakovicama koji često mogu dovesti do pojave korozije u procjepu, a istovremeno smanjuju i masu konstrukcije
- izbjegavati spajanje metala različitih stupnjeva plemenitosti s ciljem izbjegavanja pojave bimetalne korozije
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno te izbjegavati lokalno intenzivno zagrijavanje
- izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sistemima radi smanjenja opasnosti od erozijske korozije
- izbjegavati mehanička naprezanja – s ciljem smanjenja opasnosti od napetosne korozije.

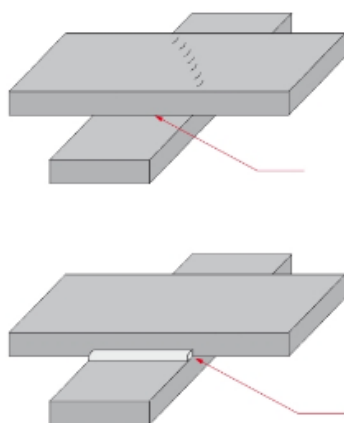
Na slici 34 prikazana su neka od dobrih konstrukcijskih rješenja koja doprinose zaštiti od korozije.



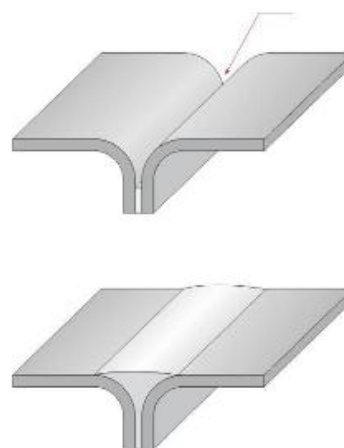
**Izbjegavanje nakupljanja vode na konstrukciji**



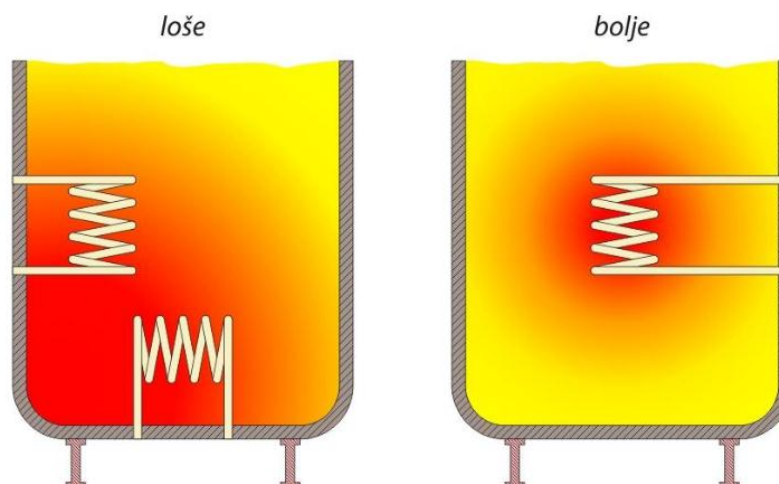
**Konstruiranje spremnika i sustava za odvodnju**



**Zatvaranje procjepa između elemenata u dodiru pomoću zavora [35]**



**Zatvaranje procjepa između elemenata u dodiru**



**Slika 34. Primjeri dobrih konstrukcijskih rješenja koja doprinose zaštiti od korozije [37]**

### 3.4. Zaštita nanošenjem prevlaka

Korozija metala može se spriječiti nanošenjem prevlaka koje primarno služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake osim za zaštitu od korozije često služe i za zaštitu od mehaničkog trošenja, za regeneraciju istrošenih predmeta ali i iz estetskih razloga [26].

U najvećem udjelu (prema nekim podacima i preko 80%) nastali tehnički problem očuvanja različitih konstrukcija od korozije rješava se odvajanjem osnovnog materijala koji ima dobra mehanička svojstva od korozivnog okoliša koji ga okružuje nanošenjem površinskog sloja, tj. zaštitnih prevlaka koje mogu biti [37]:

- metalne (prevlake nikla, zlata, cinka, itd.)
- anorganske nemetalne (konverzijske prevlake, anodizacijske prevlake, keramičke prevlake i prevlake emajla, itd.)
- organske nemetalne (premazi, tj. boje i lakovi, polimerne prevlake, itd.)

#### 3.4.1. Priprema površine

Prije nanošenja prevlake površina treba proći određenu pripremu. Tek nakon nje može ići nanošenje prevlake te na kraju naknadna obrada. Priprema površine sastoji se od odmašćivanja, mehaničke ili kemijske predobradbe [37].

Priprema površine provodi se u svrhu čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala da bi se postiglo što čvršće prijanjanje prevlake. Čišćenjem se s podloge moraju ukloniti sva onečišćenja kao što su masne tvari, korozijski produkti, prašina, čađa i slično. Kondicioniranjem se osigurava poželjna kakvoća podloge odnosno tražena hrapavost. Priprema površine je bitna zbog trajnosti premaza. Ukoliko se prevlaka nanese na nepripremljenu površinu to rezultira nekvalitetnom zaštitom [37].

##### 3.4.1.1. Odmašćivanje

Odmašćivanje služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala i neophodno je u pripremi površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu. Odmašćivanje metala i anorganskih nemetala može se

provesti fizikalnim otapanjem u hlapivim organskim otapalima koja naknadno otpare s odmašćenih ploha. Najčešće se koriste alifatski ugljikovodici (benzin, petrolej). Također se koriste i razrjeđivači organskih premaznih sredstava. To su smjese hlapivih organskih kapljevina, i to najčešće različitih ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Osim razrjeđivača, koriste se i lužnate otopine, koje se pripremaju iz hidroksida, karbonata, silikata, borata i fosfata natrija i kalija. Parno odmašćivanje sastoji se od izlaganja hladnih predmeta pari otapala, dok se pri ultrazvučnom odmašćivanju proces ubrzava korištenjem ultrazvuka koji proizvode vibratori uronjeni u otapalo. Masne tvari s površina obradaka mogu se otkloniti i spaljivanjem pri temperaturama iznad 180 °C. Pri spaljivanju je bitan dovoljan pristup zraka kako bi se spriječila pojava čađe koja bi djelomično ostala na predmetima [35].

#### 3.4.1.2. Mehanička predobradba

Postoji više vrsti mehaničke predobradbe, odnosno čišćenja. Neke od njih su [37]:

- Ručno mehaničko čišćenje
  - koristi se za uklanjanje boje, hrđe ili kamenca koji labavo prijanjaju na podlogu. Obično se primjenjuje za manje površine zbog male brzine provedbe.
- Strojno mehaničko čišćenje
  - provodi se korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati. Postiže se znatno veća brzina i produktivnost od ručnog mehaničkog čišćenja.
- Mehaničko čišćenje brušenjem
  - kao i čekićarenjem, metoda koja se obično koristi za popravke oštećenih površina ili u zaštiti manjih površina.
- Mlazom abraziva
  - obično se koristi kremenji pijesak, zrnca elektrokorunda, čelične sačme, sječene hladno vučene čelične žice, loma tvrdog lijeva, staklenih perli i sl. Mlaz se

dobiva obično komprimiranim zrakom, a pjeskarenje se izvodi i mlazom vodene emulzije (Slika 35).

– Čišćenje plamenom

- metoda se koristi uglavnom za popravke oštećenja. Radi se u kombinaciji s mehaničkim čišćenjem. Daje toplu i suhu površinu spremnu za nanošenje prevlaka.



**Slika 35. Čišćenje površine mlazom abraziva [38]**

#### 3.4.1.3. Kemijska predočrdba

Najvažniji postupak kemijskog odstranjivanja korozivskih produkata je nagrivanje, odnosno kiselinško dekapiranje. To je otapanje hrđe i okujine s ugljičnih i niskougljičnih čelika te s lijevanog željeza. Najčešće se izvodi u 3-20%-tnoj otopini sumporne ili klorovodične kiseline, koja otapa površinski porozni sloj korozivskih produkata, no čim dođe u dodir sa željeznom osnovom, dolazi do nepoželjnih reakcija. Oštećuje obratke smanjujući im dimenzije, hrapavi površinu i uzrokuje vodikovu krhkost materijala. Da bi se smanjila

štetna djelovanja već se u otopinu dodaju inhibitori korozije koji već u startu usporavaju koroziju 5-20 puta [26].

Umjesto kiselinskog dekapiranja (nagrizanja) ponekad se primjenjuje i lužnato dekapiranje. Ono se koristi najčešće na Al i Al-legurama, u 10%-totnoj otopini NaOH pri 20-60 °C. Ta obrada se mora pravodobno prekinuti jer otapa aluminij [26].

### **3.4.2. Nanošenje prevlaka**

Zaštita metala prevlakama jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite u tehnici, čak  $\frac{3}{4}$  metalnih površina zaštićeno je premazima. Jedan od osnovnih razloga tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije [37].

Prevlake se, osim u zaštitne svrhe, nanašaju i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine (dekorativni premazi) pa tako postoje bezbojni i različito obojeni premazi, zatim mutni, sjajni i mat premazi, a moguće je postići i dojam sjajnog ili kovanog metala. Postoje i razne specijalne prevlake raznolikih funkcija, kao na primjer: prevlake / premazi za električnu izolaciju, kitovi, premazi za označavanje, antivegetativni premazi za zaštitu podvodnih konstrukcija, protupožarni premazi i drugi. Osnovni cilj nanošenja premaza je razdvajanje metalne podloge i okoliša pa stoga oni moraju biti dovoljno postojani i trajni u uvjetima eksploatacije. Tako je i najvažnije tehničko svojstvo premaza njihova trajnost [37].

Prevlake se dijele na metalne, nemetalne organske i nemetalne anorganske prevlake.

### **3.4.3. Metalne prevlake**

Dije se na anodne i katodne. Anodne imaju negativniji dok katodne imaju pozitivniji električni potencijal od metala na koji se nanose. Kod anodnih nanose se na primjer Zn i Cd, a kod katodnih Au, Ni, Ag, Cr, Pb i Sn na ugljični čelik. Anodne metal štite mehanički i učinkovite su samo kada su kompaktne, dok katodne štite mehanički i elektrokemijski i učinkovite su i ako nisu potpuno kompaktne. Metalne prevlake nanose se na tri načina: fizikalnim, kemijskim i elektrokemijskim putem [35]. Primjer metalne prevlake dan je na slici 36.



**Slika 36. Titan-nitrid prevlaka na čeličnim dijelovima [39]**

Fizikalne metode nanošenja su: vruće uranjanje, metalizacija prskanjem, platiranje, nataljivanje, navarivanje, oblaganje, lemljenje i ljepljenje. Kemijske metode su ionska zamjena i katalitična redukcija, a elektrokemijske galvanotehnika. [35]

#### **3.4.4. Nemetalne organske prevlake**

Nemetalne prevlake dijele se na organske i anorganske. Najviše se koriste organske prevlake na bazi polimera, takozvani premazi. Difuzija vode i kisika kroz premaze na površini metala se ne može spriječiti, prema tome, zaštita metala pomoću premaza se u takvim slučajevima ne može ostvariti usporavanjem katodne reakcije. Međutim, anodna reakcija u korozijskom procesu, koja se sastoji od prijelaza iona metala iz njegove rešetke u otopinu i oslobađanja elektrona, može se usporiti ili spriječiti na dva načina [40]:

- nanošenjem premaza koji čini elektrodni potencijal metala dovoljno negativnim (katodna zaštita)
- pomoću filmova koji su za ione metala nepropusni, pri čemu se sprječava ili usporava prijelaz iona u otopinu (anodna pasivacija).

Načini zaštite metala od korozije pomoću ostalih kemijski postojanih nemetalnih prevlaka temelje se na njihovoj sposobnosti prianjanja uz metal i nepropusnosti za plinove i elektrolite [40].

### 3.4.5. Nemetalne anorganske prevlake

Nanose se fizikalnim i kemijskim postupcima. Fizikalno se takve prevlake nanose izvana bez sudjelovanja podloge. Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske prevlake). Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj čini dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka [26].

Nemetalne anorganske prevlake dijele se na [18]:

- oksidne
- krom-oksidne
- fosfatne
- sulfatne
- sulfidne
- fluoridne
- kloridne

Konverzijske prevlake nastaju na površini metala uslijed kemijskih ili elektrokemijskih reakcija. Najčešće su to fosfatne i oksidne prevlake. U otopini koja sadrži metalne fosfate i fosforu kiselinu, metal korodira stvarajući netopljive fosfate, kao i korozijske produkte koji čvrsto prijanjaju uz metal i tako ga štite od korozije (na primjer bruniranje). Oksidne prevlake na metalima mogu nastati kontroliranom oksidacijom, uranjanjem u odgovarajuće otopine (npr. lužine), te elektrokemijski – anodnom oksidacijom na primjer kod aluminijske (npr. eloksiriranje). Prilikom nastajanja oksidnih prevlaka metal se prevodi iz aktivnog u pasivno stanje. Metali posjeduju povećanu kemijsku otpornost sve dok konverzijske prevlake održavaju metal u pasivnom stanju, to jest dok je manja površina metala u kontaktu s elektrolitom [40].

### 3.4.5.1. Bruniranje

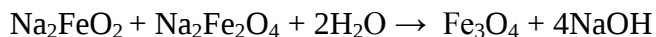
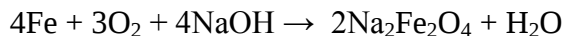
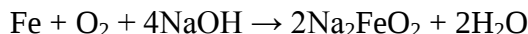
Bruniranje (eng. bluing) je proces stvaranja oksida željeza (feroferioksida  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na površini koja se štiti od korozije. Taj sloj je plemenitiji od čelika, no zbog svoje poroznosti daje samo djelomičnu zaštitu od korozije. Najčešće se koristi za obradu površina na oružju, prvenstveno zbog boje površine koja apsorbira svjetlost, ali i kako bi ujedno dobili jednu razinu zaštite od korozije (Slika 37) [27,41].



**Slika 37. Prikaz konstrukcije prije bruniranja i poslije [42]**

Obrada se vrši u vrelim lužnatim otopinama koje sadrže oksidanse kao što su nitrati i nitriti. Bruniranje se koristi za predmete manjih dimenzija kada se radi o većim serijama. Obradom se povisuje otpornost prema koroziji, kao što je već spomenuto, postiže se i dekorativni efekt. Prevlaka postaje ljepša i trajnija, a najčešće se naknadno tretira industrijskim uljem kako bi se povećala otpornost na koroziju, odnosno sprječila doticaj molekula vode kroz poroznu prevlaku. Boja prevlake ovisi o sastavu materijala koji se obrađuje i o radnoj temperaturi. Kod previsokih temperatura dobija se smeđa boja umjesto crne. Kao i kod ostalih prevlaka, prije postupka površina materijala treba biti temeljito očišćena, pogotovo od korozijskih produkata, dok masnih tragova čak i smije biti pošto je sama otopina lužnata te odmašćuje. Svakako je poželjno površinu odmastiti prije obrade bruniranjem [41,43].

Kemijske reakcije koje se odvijaju u procesu bruniranja su sljedeće [27]:



Otopina se zagrijava pomoću električnih grijača do temperature vrenja otopine natrijevog hidroksida, a to je između 136 i 142 °C. Pomoću žice ili nekih držača predmeti se spuštaju u otopinu, a mogu se spuštati i u žičanim korpama. Vrijeme bruniranja ovisi o željenoj debljini i estetskom izgledu prevlake. Obično iznosi od 15 do 30 minuta. Što duže traje postupak bruniranja raste i debljina prevlake, a time i postojanost prema koroziji. Nakon postupka, predmeti se ispiru u hladnoj vodi te u vodi na temperaturi vrenja kako bi se isprali ostaci otopine za bruniranje. Nakon toga predmeti se suše u struji toplog zraka. Obično se debljine prevlake kreću do 2 µm.

### 3.5. Zaštita obradom korozijske okoline – inhibitori korozije

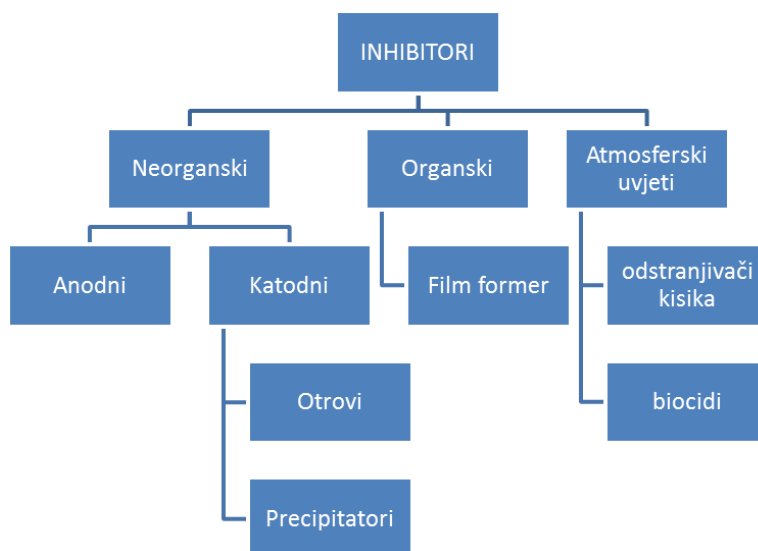
Pri eksploataciji metalnih konstrukcija, brzina korozije metala može se smanjiti obradom korozijske okoline / medija. Smanjenje korozijske aktivnosti medija koji djeluje na metale i legure može se postići na dva načina. Prvi je uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine, a drugi je dodavanjem inhibitora korozije metala u agresivnu sredinu [18].

**Inhibitori korozije** su čestice koje dodane u maloj mjeri u agresivni medij mogu uvelike smanjiti brzinu elektrokemijske korozije metala i legura. To su kemijske čestice koje se apsorbiraju na površini metala pomoću Coulumbovih, Van der Waalsovih ili valentnih sila. U industriji imaju jako široku primjenu, a ugrubo se mogu podijeliti na četiri područja primjene [28,27]:

- zaštita od atmosferske korozije
- zaštita od prirodne vode, vodovoda, industrijske rashladne vode (pri pH 5-9)
- zaštita od vodenih otopina kiselina u procesima čišćenja metala u industriji
- zaštita pri primarnoj i sekundarnoj proizvodnji nafte, procesu rafiniranja i transporta

Inhibitori se dijele na neorganske i organske inhibitore. Prema mehanizmu djelovanja na elektrokemijski proces dijele se na anodne, katodne i miješane. Svojom adsorpcijom usporavaju anodni ili katodni proces elektrokemijske korozije metala posebno, ili istovremeno oba procesa [18].

Podjela inhibitora prikazana je slikom 38.



**Slika 38. Podjela inhibitora [18]**

Efikasnost inhibitora ovisi o koncentraciji inhibitora, temperaturi, brzini kretanja medija i o drugim faktorima. Što je veća koncentracija inhibitora, brzina korozije je manja. Zbog ovakve ovisnosti pretpostavlja se da se djelovanje inhibitora zasniva na njihovoj apsorpciji na površini metala [27].

### **3.5.1. Anodni inhibitori**

Anodni inhibitori usporavaju samo anodni proces korozije te se brzina korozije smanjuje zbog smanjenja brzine prijelaza iona u otopinu ili zbog smanjenja površine anodnih dijelova metala (koje se događa zbog stvaranja zaštitnih filmova na njima). Zbog anodnih inhibitora povećava se anodna polarizacija metala. Anodni inhibitori su prvenstveno oksidacijska sredstva (nitrati i nitriti), neorganski ioni (kromati, permanganati, molibdati, fosfati i sl.), viševalentni kationi metala i ponekad vodikov peroksid, kisik i drugi spojevi [18].

### 3.5.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije  $H^+$  i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [37].

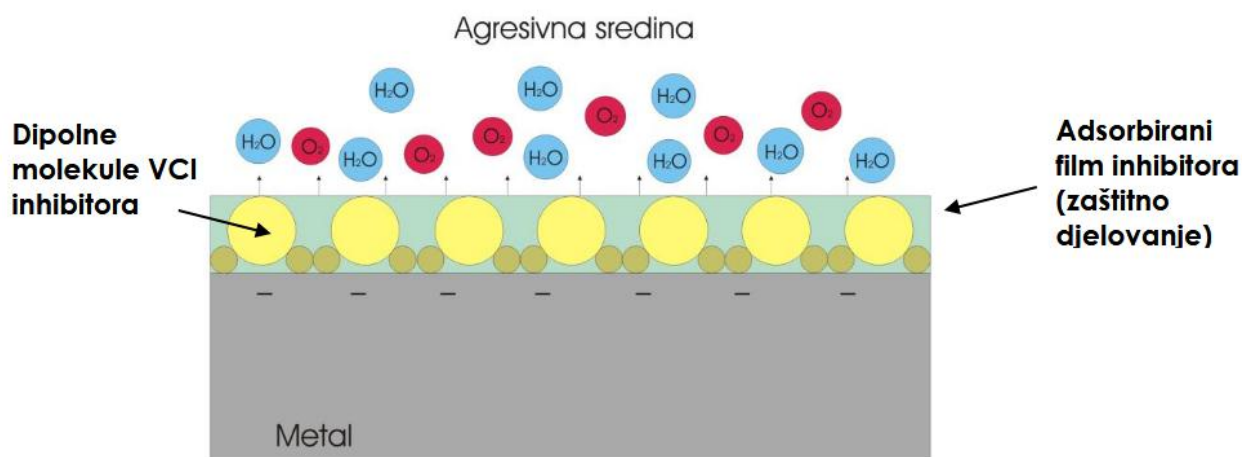
### 3.5.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pase često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani) i sulfidi [37].

### 3.5.4. Hlapivi inhibitori

Hlapivi inhibitori ili eng. Volatile Corrosion Inhibitors (VCI) su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti) [37].

Isparavanjem, hlapivi inhibitori putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para hlapivih inhibitora se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (Slika 39). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu, a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare [37].



**Slika 39. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [37]**

Hlapivi inhibitori imaju visoku otpornost adsorbiranog zaštitnog sloja na koroziju. Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije. Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala. Usto zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti. Osim visoke otpornosti na koroziju hlapivi inhibitori imaju visoku otpornost i na temperaturu. Zapravo svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno [37].

Djelotvornost inhibitora odnosno uspješnost inhibicije se izražava faktorom usporenja (retardacije)  $f_u$  koji je definiran izrazom:

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (1)$$

ili stupnjem inhibicije  $\eta_i$  izraženim:

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \quad (2)$$

U prethodnim izrazima  $(v_{kor})_{ni}$  je brzina korozije u neinhibiranom mediju, a  $(v_{kor})_i$  brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da  $\eta_i$  bude 80-98%, što odgovara  $f_u$  između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu metala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednost i temperaturu kao i vrstu inhibitora. Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju [37].

Konzerviranje metalnih predmeta pomoću hlapivih inhibitora izvodi se sljedećim metodama [27]:

- unošenjem praha ili otopine inhibitora u unutrašnjost predmeta
- propuhivanjem unutrašnjih površina konstrukcija vrućim zrakom koji je zasićen parama hlapivih inhibitora
- umotavanje predmeta u papir koji je pokriven slojem inhibitora
- potapanjem predmeta u vodenu ili alkoholnu otopinu hlapivih inhibitora
- stavljanjem predmeta u unutrašnjost ambalaže u kojoj se nalazi papir impregniran hlapivim inhibitorima
- pokrivanjem unutrašnjih površina sanduka ili kutija papirom impregniranim hlapivim inhibitorima

U vojnoj primjeni, pogotovo u mirnodopskom razdoblju, velik broj naoružanja se skladišti, i ono mora biti spremno za uporabu u slučaju ugroze. U ovom slučaju hlapivi inhibitori su se pokazali kao odlično rješenje. Naoružanje se sprema u vrećice ili folije (Slika 40) koje su već prethodno impregnirane hlapivim inhibitorima, te u slučaju ugroze ono je spremno za uporabu odmah nakon vađenja iz vrećice – nema potrebe za dekonzervacijom. U praksi se konzervira najčešće prvo na četiri godine. Nakon četiri godine izvršava se kontrola, odnosno provjerava se je li došlo do pojave korozije. Poslije toga produžuje se rok još godinu dana, i u slučaju da je sve uredu nakon te godine, produljuje se rok još jednu godinu. Nakon

najviše šest godina, u slučaju da naoružanje ne ide u uporabu, ponovo se vrši konzervacija, ali ovaj put s novim folijama i inhibitorima.



**Slika 40. Folija za skladištenje impregnirana hlapivim inhibitorom [44]**

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu provedena su ispitivanja različitih uzoraka bruniranog čelika u slanoj i vlažnoj komori kako bi se ispitala njihova korozijska otpornost kao i učinkovitost zaštite bruniranih čelika inhibitorima korozije. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala i Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

### 4.1. Ispitni uzorci

Za ispitivanja su korišteni brunirani uzorci od nelegiranog čelika, brunirani spremnici automatske puške te dijelovi brunirane cijevi strojnice.

#### 4.1.1. Brunirani uzorci od nelegiranog čelika

Korišteno je ukupno devet uzoraka dimenzija  $100 \times 50 \times 1$  mm i tri  $75 \times 20 \times 1$  mm od nelegiranog čelika (slika 41) koji su brunirani prije provedbe korozijskih ispitivanja.



**Slika 41. Uzorak nelegiranog čelika dimenzija  $100 \times 50 \times 1$  mm prije bruniranja**

#### 4.1.1.1. Kemijski sastav čelika prije bruniranja

Kemijski sastav uzoraka nelegiranog čelika utvrđen je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (eng. *X-Ray Fluorescence Spectroscopy* - XRF). Korišten je uređaj Olympus Delta X – model DS 2000-C (Slika 42), proizvođača Innov-X Systems Inc., Sjedinjene Američke Države.

XRF metoda se koristi za identificiranje prisutnosti količine metala ili nekih kemijskih elemenata. Prijenosni XRF uređaj daje brzu, trenutnu, nerazornu analizu. Radi na principu niskog rendgenskog zračenja te određuje elemente mjereći spektar karakterističnih zraka koje različiti elementi emitiraju u trenutku kada su osvijetljeni rendgenskim zrakama. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su u tablici 3.



Slika 42. Postolje s uređajem Olympus Delta X

Tablica 3. Kemijski sastav uzoraka od nelegiranog čelika

| Kemijski element | Udio [%] |
|------------------|----------|
| <b>Fe</b>        | 99,78    |
| <b>Mn</b>        | 0,22     |

#### 4.1.1.2. Priprema za bruniranje

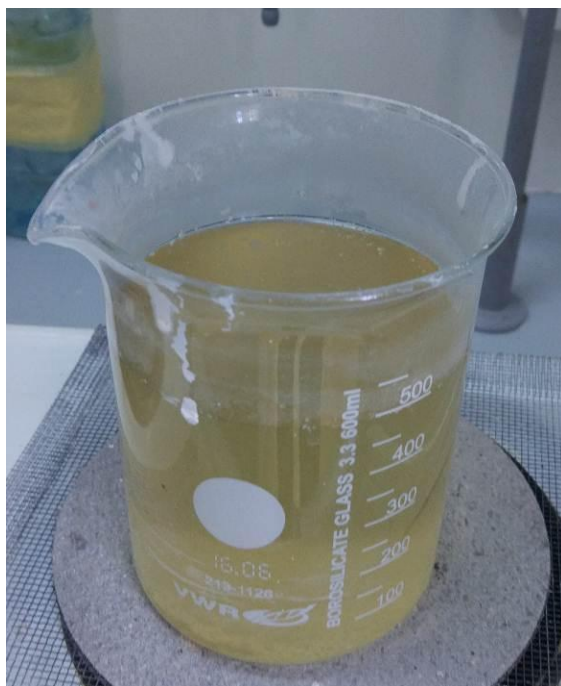
Prije bruniranja ispitni uzorci od nelegiranog čelika ručno su obrušeni brusnim papirom granulacije 600 kako bi se uklonili svi korozijski produkti. Nakon brušenja ispitni uzorci su odmašćeni u smjesi bečkog vapna (Slika 43).



**Slika 43. Prikaz provedbe odmašćivanja**

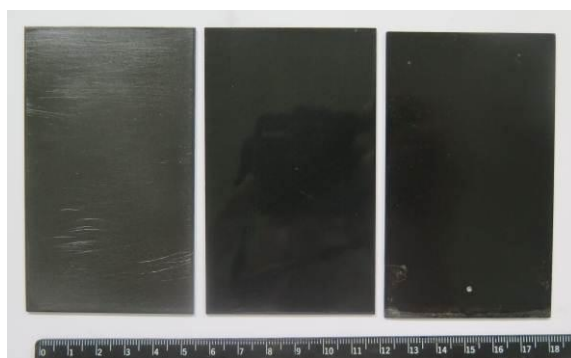
#### 4.1.1.3. Bruniranje ispitnih uzoraka

Nakon odmašćivanja uzoraka pripremljena je otopina za bruniranje (Slika 44), koja se sastojala od natrijevog hidroksida, natrijevog nitrita i destilirane vode u omjeru 0,65:0,25:1. Otopina je prvo uparena i zagrijana na temperaturu između 135 i 145 °C jer se u tom temperaturnom području dobivaju najbolji rezultati bruniranja.



**Slika 44. Otopina za bruniranje (lijevo) i provođenje postupka bruniranja (desno)**

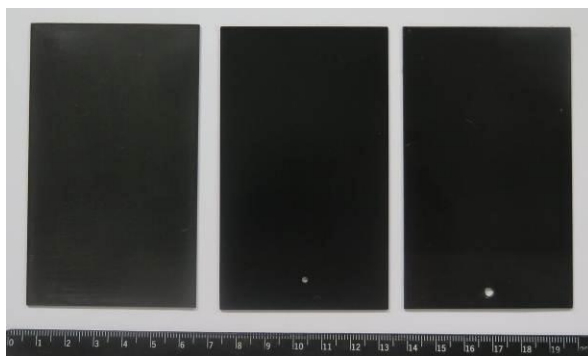
Postupak bruniranja proveden je na način da je prva grupa od tri uzorka dimenzija 100×50 mm i jedan 75×20 mm brunirana 15 minuta, druga grupa ispitnih uzoraka istih dimenzija brunirana 30 minuta te treća grupa, također istih dimenzija, brunirana u trajanju od 60 minuta. Po jedan uzorak dimenzija 100×50 i jedan 75×20 mm nisu brunirani kako bi se mogla provesti usporedba utjecaja bruniranja na korozijsku otpornost. Uzorci su prikazani na slikama 45 i 46.



brunirano 15 minuta



brunirano 30 minuta



brunirano 60 minuta

**Slika 45. Prikaz bruniranih uzoraka 100x50 mm**



brunirano 15 minuta

brunirano 30 minuta

brunirano 60 minuta

**Slika 46. Prikaz bruniranih uzoraka dimenzija 75×20 mm****4.1.1.4. Kemijski sastav ispitnih uzoraka nakon bruniranja**

Kemijski sastav ispitnih uzoraka nakon bruniranja utvrđen je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije uređajem Olympus Delta X – model DS 2000-C. Rezultati su prikazani u tablici 4. Uspoređujući dobivene rezultate ispitivanja kemijskog sastava nakon bruniranja s onima prije bruniranja (tablica 3) vidi se smanjenje udjela željeza i pojava silicija. Što je duže trajao postupak bruniranja, udio željeza se smanjivao i povećavao se udio silicija, dok je udio mangana konstantan.

**Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka nakon bruniranja**

| Uzorci brunirani<br>15 minuta |          | Uzorci brunirani<br>30 minuta |          | Uzorci brunirani<br>60 minuta |          |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| Kemijski<br>element           | Udio [%] | Kemijski<br>element           | Udio [%] | Kemijski<br>element           | Udio [%] |
| Fe                            | 99,43    | Fe                            | 99,25    | Fe                            | 99,14    |
| Mn                            | 0,21     | Mn                            | 0,21     | Mn                            | 0,21     |
| Si                            | 0,35     | Si                            | 0,53     | Si                            | 0,64     |

#### 4.1.2. Spremnici automatske puške

Ispitivanja su provedena na tri spremnika za streljivo automatske puške (Slika 47). Spremnici su bili brunirani, a proizvedeni su 70-ih godina prošlog stoljeća. Jedan spremnik je kapaciteta 30 metaka i sastoji se od tijela spremnika, opruge s donosačem streljiva i osigurača dna spremnika (Slika 48). Za ispitivanja korištena su samo tijela spremnika, slika 49.



**Slika 47. Automatska puška AK-47 [47]**



**Slika 48. Rastavljeni spremnik streljiva s vidljivim pojedinim dijelovima**



**Slika 49. Brunirana tijela spremnika streljiva prije provedbe ispitivanja**

#### 4.1.3. Cijev strojnice 12,7 mm

Također, kako je svo naoružanje izloženo ekstremnim vremenskim uvjetima prilikom uporabe, a osim toga samo zbog svoga rada trpi velike temperature i naprezanja ispitivanja su provedena i na cijevi strojnice 12,70 mm (Slike 50 i 51). Sama cijev je također brunirana s vanjske strane.



Slika 50. Strojnice 12,7 mm [46]



Slika 51. Cijev strojnice 12,7 mm

Ispitni uzorak cijevi se svojom uporabom previše istrošio te je pređena granica uporabljivosti što se utvrđuje provođenjem ispitivanja dimnezija vrha (usta) cijevi pomoću etalona. Pritom je izmjerjen promjer od 12,74 mm (Slika 52.) što premašuje granice tolerancije trošenja.



**Slika 52. Mjerenje promjera cijevi etalonom od 12,74 mm**

U standardnoj opremi ovlaštene osobe imaju originalni instrument za provjeru cijevi izrađen od proizvođača (Slika 53.). Taj instrument se stavlja u početak cijevi te na sebi ima oznake koje pokazuju koliko je potrošena cijev. Šipkica (dio instrumenta) se gura unutar cijevi, i ukoliko uđe toliko da mjerna oznaka dođe do područja s riječi „REJECT“ (odbaciti) cijev se proglašava neuporabljivom. Cijevi s prevelikim promjerom raspršuju pogotke te nisu više u mogućnosti precizno izvršavati svoju zadaću.



**Slika 53. Mjerni instrument postavljen na početak cijevi (gore) i pokazatelj neuporabljivosti cijevi (dolje)**

#### 4.1.3.1. Izrezivanje uzoraka iz cijevi strojnice

Ispitni uzorci izrezani su iz cijevi strojnice na način da je cijev prvo izrezana poprečno na 7 lokaliteta, a zatim je njih 4 prerezano i uzdužno te je tako dobiveno 11 uzoraka. Shema lokacija uzoraka iz cijevi prikazana je na slici 54. Za izrezivanje je korištena tračna pila (Slika 55), a ispitni uzorci prikazani su na slici 56. Izrezivanje i priprema ispitnih uzoraka provedena je u Remontnom zavodu Hrvatske vojske.



**Slika 54. Shema lokacija uzoraka izrezanih iz cijevi strojnice**



**Slika 55. Izrezivanje uzoraka cijevi strojnice**



**Slika 56. Uzorci nakon izrezivanja**

#### 4.1.3.2. Kemijski sastav uzoraka cijevi strojnice

Ispitivanje kemijskog sastava materijala cijevi strojnice provedeno je XRF metodom pri čemu su ispitivanja provedena na vanjskim i unutrašnjim površinama cijevi. Rezultati ispitivanja prikazani su tablicama 5 do 11.

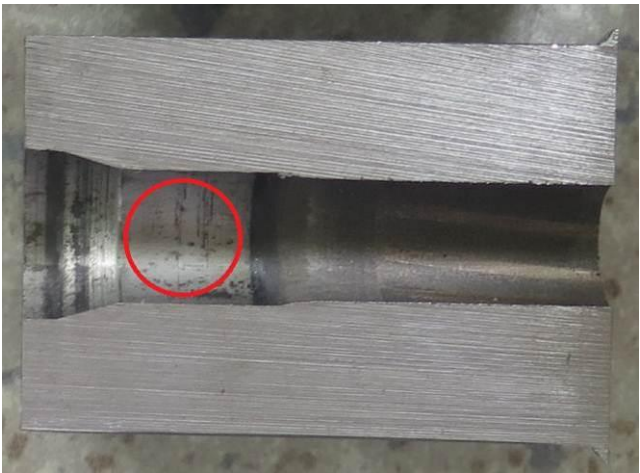
**Tablica 5. Kemijski sastav vanjske površine uzorka cijevi br. 1**

| Uzorak                                                                             | Kemijski element | Udio [%] |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 97,63    |
|                                                                                    | Mn               | 0,62     |
|                                                                                    | Mo               | 0,259    |
|                                                                                    | Cr               | 0,91     |
|                                                                                    | Si               | 0,47     |
|                                                                                    | Cu               | 0,10     |

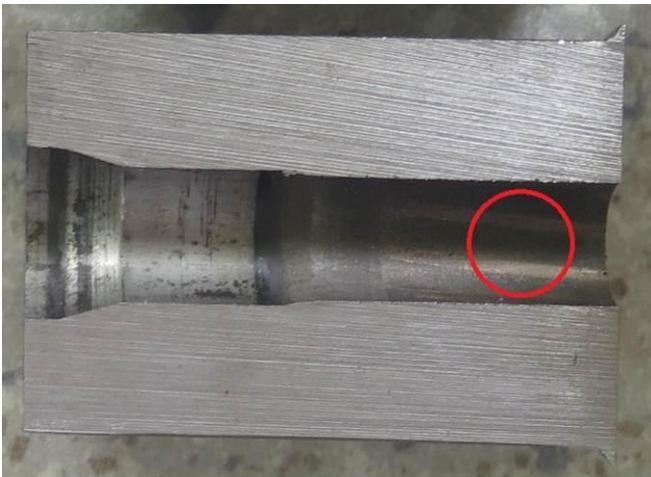
**Tablica 6. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 1**

| Uzorak                                                                              | Kemijski element | Udio [%] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 94,53    |
|                                                                                     | Mn               | 0,65     |
|                                                                                     | Mo               | 0,27     |
|                                                                                     | Cr               | 0,91     |
|                                                                                     | Si               | 1,12     |
|                                                                                     | Cu               | 0,93     |
|                                                                                     | Zn               | 0,26     |
|                                                                                     | Pb               | 0,63     |
|                                                                                     | P                | 0,01     |
|                                                                                     | S                | 0,68     |

**Tablica 7. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 3 na lokaciji 1**

| Uzorak                                                                            | Kemijski element | Udio [%] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 96,82    |
|                                                                                   | Mn               | 0,57     |
|                                                                                   | Mo               | 0,28     |
|                                                                                   | Cr               | 0,97     |
|                                                                                   | Si               | 0,85     |
|                                                                                   | Cu               | 0,40     |
|                                                                                   | S                | 0,11     |

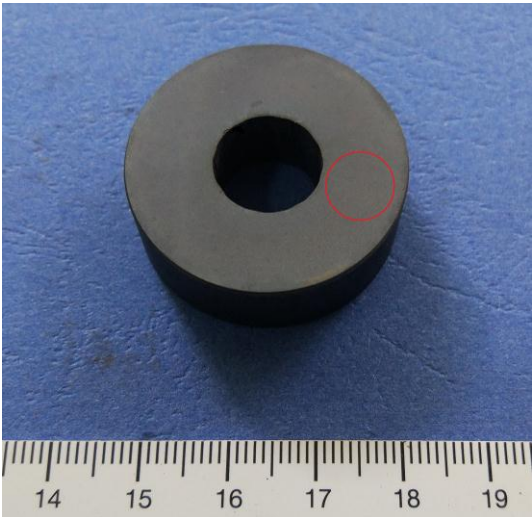
**Tablica 8. Kemijski sastav unutrašnje površine uzorka cijevi br. 3 na lokaciji 2**

| Uzorak                                                                              | Kemijski element | Udio [%] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 80,45    |
|                                                                                     | Mn               | 0,50     |
|                                                                                     | Mo               | 0,25     |
|                                                                                     | Cr               | 0,93     |
|                                                                                     | Si               | 1,24     |
|                                                                                     | Cu               | 7,82     |
|                                                                                     | Zn               | 1,02     |
|                                                                                     | Pb               | 6,87     |
|                                                                                     | Ti               | 0,72     |
|                                                                                     | V                | 0,2      |

**Tablica 9. Kemijski sastav brunirane vanjske površine uzorka cijevi br. 5**

| Uzorak                                                                            | Kemijski element | Udio [%] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 96,90    |
|                                                                                   | Mn               | 0,63     |
|                                                                                   | Mo               | 0,259    |
|                                                                                   | Cr               | 0,92     |
|                                                                                   | Si               | 0,72     |
|                                                                                   | Cu               | 0,09     |
|                                                                                   | P                | 0,011    |
|                                                                                   | S                | 0,34     |
|                                                                                   | Ni               | 0,14     |

**Tablica 10. Kemijski sastav uzorka cijevi br. 7**

| Uzorak                                                                              | Kemijski element | Udio [%] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 97,87    |
|                                                                                     | Mn               | 0,67     |
|                                                                                     | Mo               | 0,257    |
|                                                                                     | Cr               | 0,86     |
|                                                                                     | Si               | 0,24     |
|                                                                                     | Cu               | 0,09     |

Tablica 11. Kemijski sastav uzorka cijevi br. 10

| Uzorak                                                                            | Kemijski element | Udio [%] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|
|  | Fe               | 76,23    |
|                                                                                   | Mn               | 0,49     |
|                                                                                   | Mo               | 0,235    |
|                                                                                   | Cr               | 0,91     |
|                                                                                   | Si               | 0,42     |
|                                                                                   | Cu               | 17,64    |
|                                                                                   | Zn               | 2,20     |
|                                                                                   | S                | 0,34     |
|                                                                                   | Ti               | 0,14     |
|                                                                                   | Pb               | 0,63     |

Analizirajući rezultate provedenog ispitivanja kemijskog sastava vidljivo je da se na pojedinim lokalitetima pojavljuju različiti udjeli pojedinih elemenata poput 6,87% olova i 7,82% bakra na početku ožljebljenog dijela cijevi te 16,64% bakra na unutarnjem dijelu vrha cijevi.

Razlike u kemijskom sastavu pojedinih lokaliteta unutrašnjih stijenki cijevi koje se pojavljuju zapravo su tragovi koje zrno ostavlja u cijevi. Jezgra zrna metka izrađena je od olova kojemu je dodano 10% antimona koji daje tvrdoću i mehaničku izdržljivost jezgri. S druge strane, košuljca zrna izrađena je od tombaka. Tombak je vrsta mjedi, legura bakra i cinka kojoj se mogu dodavati i manje količine drugih metala. Sadrži 94% bakra, 5% cinka i u manjim količinama ostalih metala. Postoje vrste tombaka koje sadrže i do 34% cinka [45].

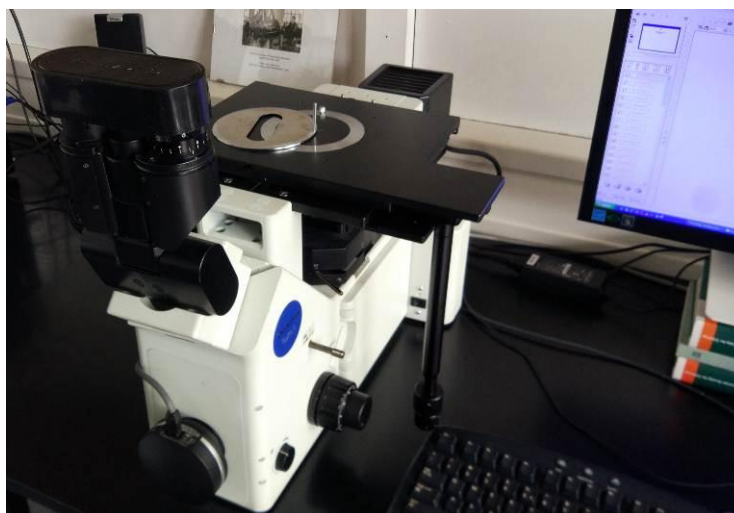
Tombak se stavlja na jezgru zrna jer je jezgra prečvrsta i troši ožljebljenja. Ispaljenjem zrna i njegovom rotacijom zrno ostavlja tragove svog plašta i jezgre te se zbog toga u unutrašnjosti cijevi nalaze povišeni postoci olova, bakra i cinka.

#### 4.2. Mikrostrukturna ispitivanja uzoraka

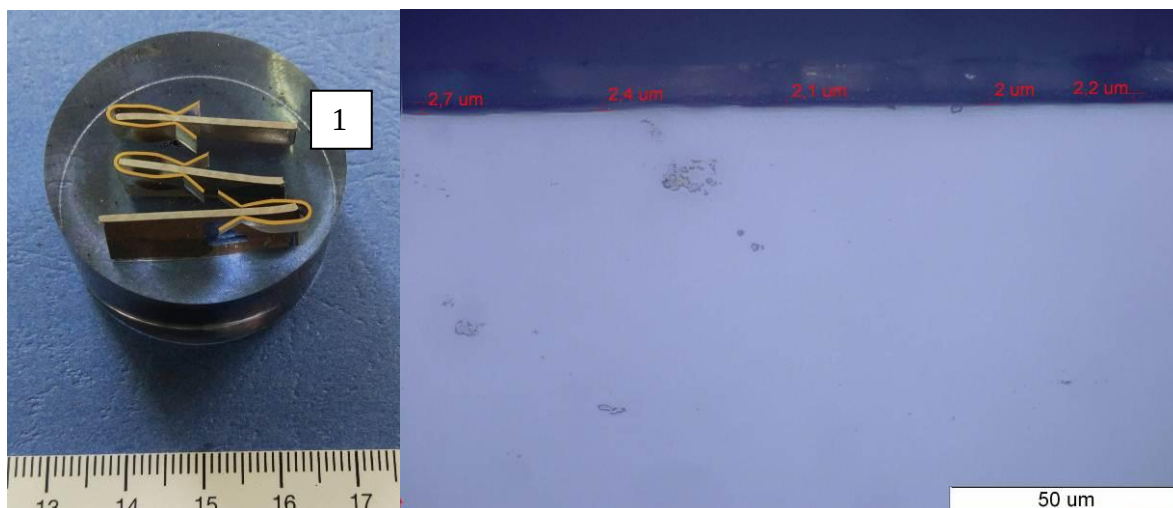
Mikrostrukturna ispitivanja bruniranih ispitnih uzoraka (15min, 30min, 60min) i dijelova cijevi strojnice te debljina njihovog bruniranog sloja provedena su u Laboratoriju za materijalografiju. Ispitivanja su provedena na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51, slika 57. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su na slikama 58 do 62.

Analizirajući rezultate provedenog ispitivanja može se zaključiti:

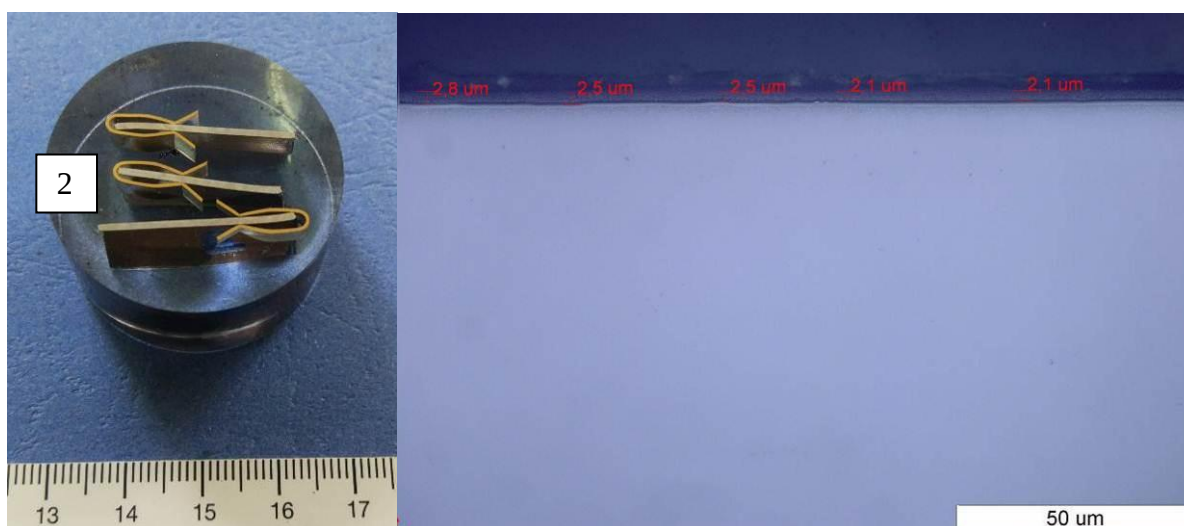
- debljina bruniranog sloja kod uzoraka bruniranih u trajanju od 15, 30 i 60 minuta približno je podjednaka i kreće se od 2,0 do 2,7  $\mu\text{m}$ , slika 58
- na unutrašnjim stijenkama cijevi u području ležišta metka gdje se nalazi tijelo metka prilikom napunjenog naoružanja kao i prilikom opaljenja prisutna su oštećenja nastala stalnim uvlačenjem novog metka te eksplozijom barutnog punjenja koje izaziva velike sile na tom području cijevi, slika 59, a u istom području s vanjske strane cijevi vidljivo je oštećenja nastalo udarcima prilikom uklanjanja i postavljanja cijevi, slika 60
- na unutrašnjim stijenkama uzorka 7 vidljiva su također, iako u manjoj mjeri, oštećenja površine nastala prolaskom i rotacijom zrna, slika 61
- na vanjskim stijenkama cijevi utvrđena je debljina bruniranog sloja u rasponu od 5,5 do 7,4  $\mu\text{m}$ , slika 62.



Slika 57. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51



brunirano 15 minuta

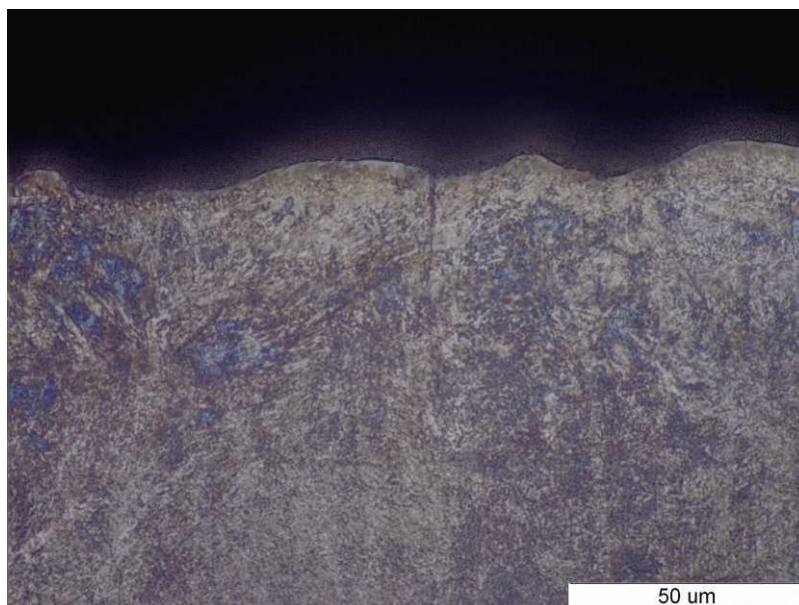
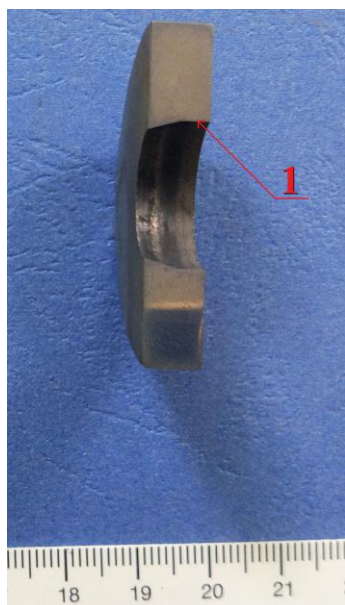


brunirano 30 minuta

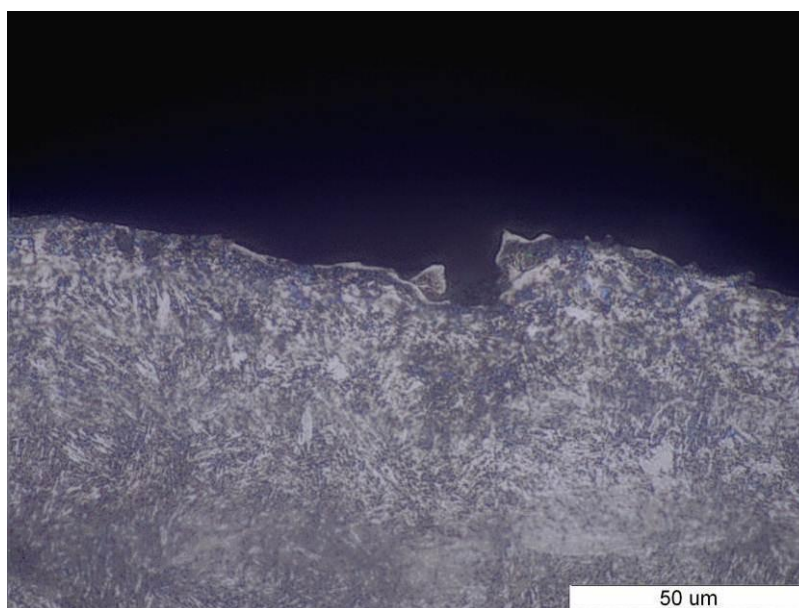
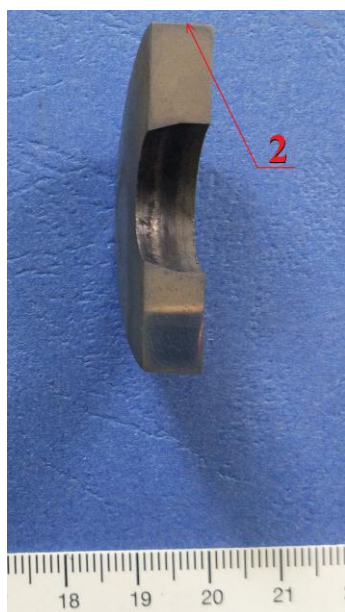


brunirano 60 minuta

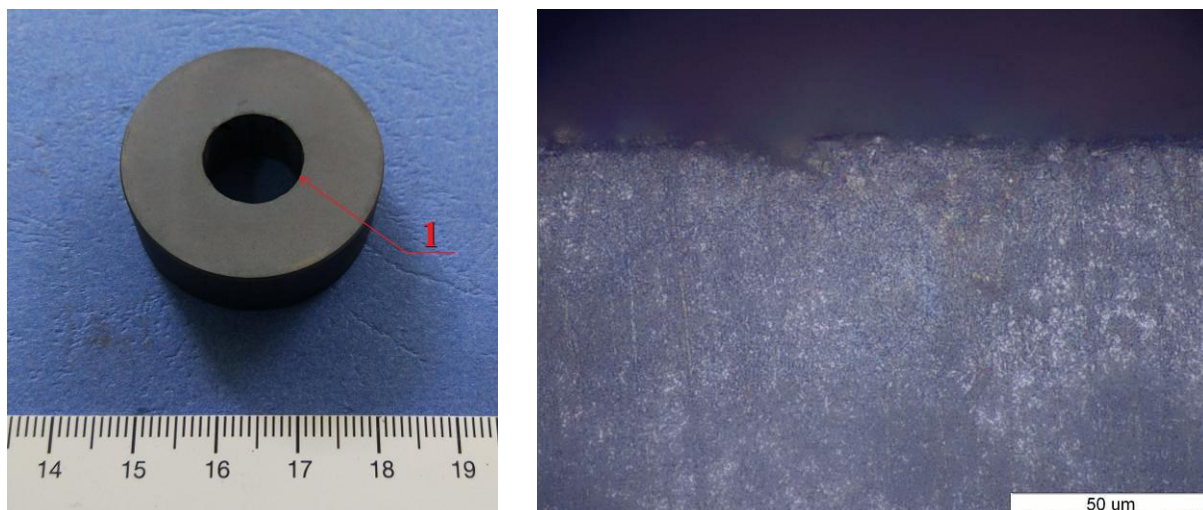
**Slika 58. Prikaz debljina bruniranog sloja uzoraka nelegiranog čelika**



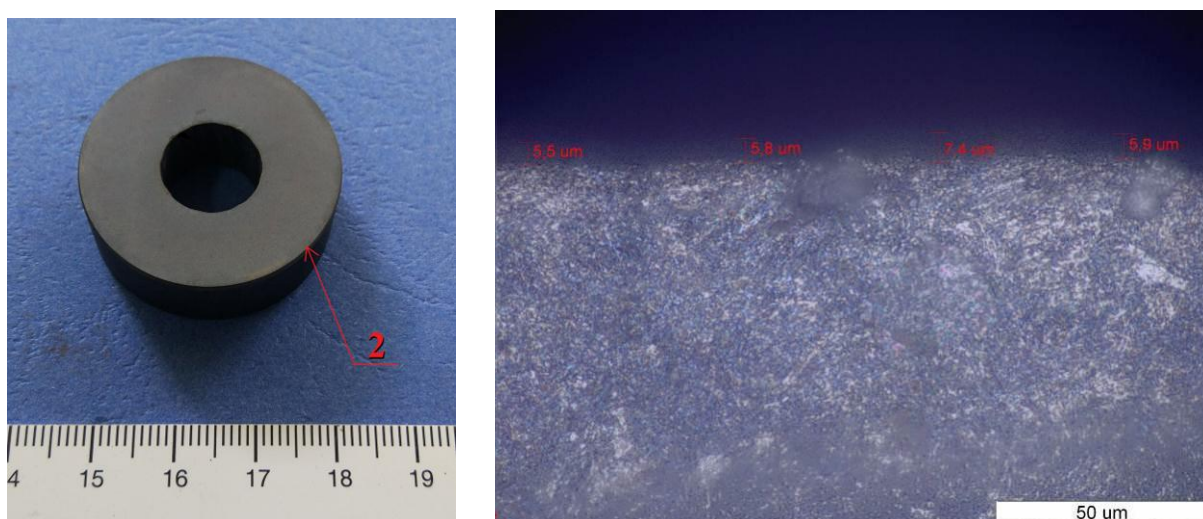
**Slika 59. Segment uzorka 3 cijevi (lijevo) – lokacija 1 (ležište metka) i prikaz tragova trošenja na površini (desno)**



**Slika 60. Segment uzorka 3 cijevi (lijevo) – lokacija 2 i prikaz tragova trošenja na površini (desno)**



**Slika 61. Uzorak cijevi br 7. (lijevo) i prikaz oštećenja površine na lokaciji 1 (unutrašnja stijenka cijevi)**



**Slika 62. Uzorak cijevi br 7. (lijevo) i prikaz debljine bruniranog sloja na lokaciji 2 (vanjska stijenka cijevi)**

### 4.3. Ispitivanje u slanoj komori

#### 4.3.1. Priprema uzoraka za ispitivanje

Nakon bruniranja uzoraka od nelegiranog čelika za ispitivanje je od svake skupine (ovisno o trajanju postupka bruniranja) po jedan uzorak ostavljen samo s bruniranim slojem dok su druga dva premazana različitim inhibitorima. Također jedan uzorak tijela spremnika automatske puške nije bio zaštićen inhibitorom dok su druga dva premazana inhibitorima.

Za zaštitne inhibitore korišteni su:

1. **VpCI – 325** (Slika 63) (eng. *Vapor phase Corrosion Inhibitor 325*), proizvođača Cortec Corporation (SAD). Ovaj inhibitor je na bazi biljnog ulja namjenjen za raznovrsnu primjenu, od podmazivanja do zaštite od korozije te skladištenje. Djeluje na dva načina, prvo, ulje stvara tanki zaštitni sloj koji čvrsto prijanja uz metalne površine, sprječava pristup vlazi i onemogućava koroziju. Drugo, pored ove uljne barijere hlapivi inhibitori korozije ulaze u prostore iznad ulja, te se formira monomolekularni film na površini metala stvarajući zaštitnu prepreku za ostale agresivne komponente prisutne u zraku. Na taj je način čitava površina bez obzira je li izravno podmazana ili ne, zaštićena od korozije. Ovo kombinirano djelovanje pruža potpunu zaštitu za interne otvore i dijelove raznih sklopova. Ovaj proizvod u potpunosti istiskuje vodu s površine metala sprječavajući koroziju i eliminirajući utjecaj vlage na metal [48].
2. **Eco Line 3220** (Slika 64), također proizvođača Cortec Corporation (SAD). Ovaj inhibitor također je na prirodnoj bazi i sadrži ulje kanole. Ima gotovo istu primjenu kao VpCI 325 te pruža otporan film koji se prilijepi na metalne površine, osiguravajući izvrsnu antikorozivnu zaštitu pri skladištenju i isporuci. Ima izvrsnu toplinsku stabilnost i nema utjecaja na gumu, plastiku ili boje. Proizvođač naglašava izvrsnu antikorozivnu zaštitu u atmosferi visoke vlažnosti i prisutnosti klorida u okolišu [49].



Slika 63. VpCI 325

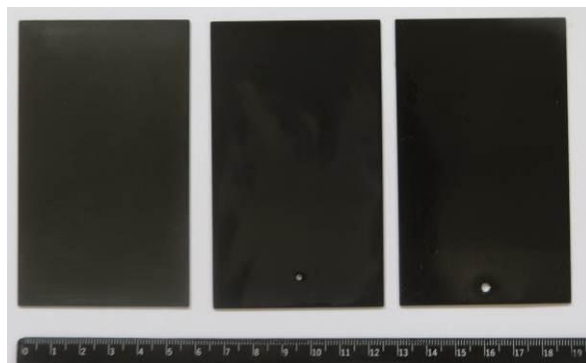


Slika 64. EcoLine 3220

U tablici 12 označeni su i raspodijeljeni uzorci prema načinu zaštite i prethodnoj pripremi. Slikama 65 i 66 dan je primjer pripremljenih uzoraka.

Tablica 12. Popis oznaka uzoraka za ispitivanje u slanoj komori

| OZNAKA | UZORAK                    | ZAŠTITA                   |
|--------|---------------------------|---------------------------|
| PL0-1  | Nezaštićen                | Nezaštićena               |
| PL15-1 | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje                |
| PL15-2 | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje + VpCI 325     |
| PL15-3 | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje + EcoLine 3220 |
| PL30-1 | Uzorak bruniran 30 minuta | Bruniranje                |
| PL30-2 | Uzorak bruniran 30 minuta | Bruniranje + VpCI 325     |
| PL30-3 | Uzorak bruniran 30 minuta | Bruniranje + EcoLine 3220 |
| PL60-1 | Uzorak bruniran 60 minuta | Bruniranje                |
| PL60-2 | Uzorak bruniran 60 minuta | Bruniranje + VpCI 325     |
| PL60-3 | Uzorak bruniran 60 minuta | Bruniranje + EcoLine 3220 |
| SPR-1  | Brunirani spremnik        | Bruniranje                |
| SPR-2  | Brunirani spremnik        | Bruniranje + VpCI 325     |
| SPR-3  | Brunirani spremnik        | Bruniranje + EcoLine 3220 |



**Slika 65. Uzorci PL60-1, PL60-2 i PL60-3**



**Slika 66. Uzorci SPR-1 (lijevo), SPR-2 (sredina) i SPR-3 (desno)**

#### 4.3.2. Provedba ispitivanja

Ispitivanjem u slanoj komori simuliralo se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012. Za ispitivanje je korištena slana komora Ascot S450 u Laboratoriju za zaštitu materijala (Slika 67).

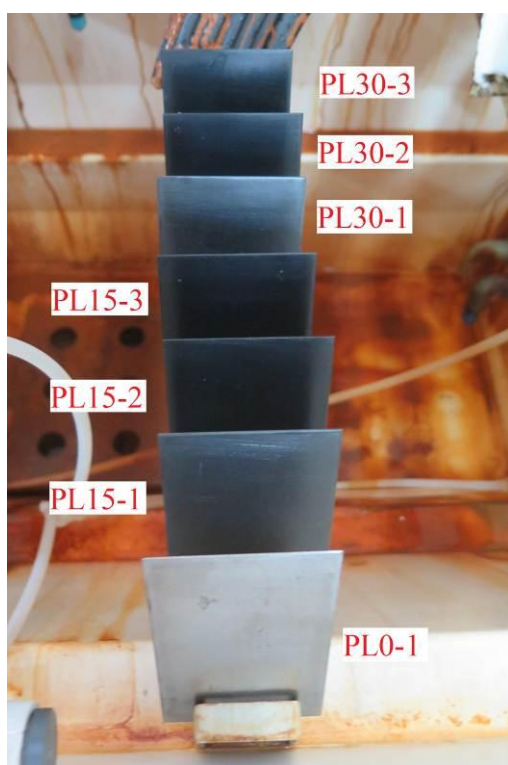


**Slika 67. Slana komora Ascot S450 u Laboratoriju za zaštitu materijala**

Ispitivanje je trajalo 48 sati, pri temperaturi od 35 °C ( $\pm 2$ ). Korištena je 5%-tna otopina NaCl. Tlak zraka u komori iznosio je 1,4 bara. Položaj ispitnih uzoraka u slanoj komori dan je slikama 68 do 70.



**Slika 68. Uzorci SPR-1,2,3 postavljeni u slanu komoru**



**Slika 69. Uzorci PL0-0, PL15-1,2,3 i PL30-1,2,3 postavljeni u slanu komoru**



**Slika 70. Uzorci PL60-1,2,3 postavljeni u slanu komoru**

#### 4.3.3. Rezultati i analiza rezultata ispitivanja u slanoj komori

Rezultati ispitivanja ispitivnih uzoraka u slanoj komori prikazani su tablicama 13 do 16 i slikama 71 do 74.

Analizirajući dobivene rezultate ispitivanja u slanoj komori može se zaključiti:

- Na uzorku nezaštićenog nelegiranog čelika (PL0-1) nastala su najintenzivnija opća korozijska oštećenja.
- Na uzorcima koji su bili brunirani u trajanju od 15 minuta (PL15-1, PL15-2 i PL15-3) prva inicijalna oštećenja nastala su nakon 1 sat ispitivanja na bruniranom uzorku koji nije bio dodatno zaštićen inhibitorom (PL15-1) dok su se na ostalim uzorcima zaštićenim inhibitorima inicijalna oštećenja javila nakon 2 sata ispitivanja. Vizualnim pregledom po završetku ispitivanja i uklanjanja nastalih korozijskih produkata utvrđeno je da je na uzorku koji nije bio zaštićen inhibitorom došlo do najvećeg razaranja bruniranog sloja. Intenzitet oštećivanja je manji kod uzorka PL15-2 dok je kod uzorka PL15-3 ta pojava najmanja.
- Na uzorcima koji su bili brunirani u trajanju od 30 minuta (PL30-1, PL30-2 i PL30-3) utvrđen je sličan tijek inicijacije oštećivanja. Utvrđeno je manje oštećivanje uzoraka zaštićenih inhibitorima u odnosu na takve uzorke koji su bili brunirani u trajanju od 15 minuta. Također, utvrđeno je da je intenzitet oštećenja bruniranog sloja kod uzoraka zaštićenih inhibitorima najmanji kod uzorka PL30-3.
- Na uzorcima koji su bili brunirani u trajanju od 60 minuta (PL60-1, PL60-2 i PL60-3) vidljiv je također sličan tijek inicijacije oštećenja, no u nešto manjoj mjeri nego kod uzoraka koji su bili kraće vremena brunirani. Uzorak PL60-1 je u ovoj grupi najviše oštećen, no ipak vidljivo manje nego PL15-1 ili PL30-1. Uzorak PL60-3 je pokazao puno bolju korozijsku postojanost od uzorka PL60-2.
- Na uzorcima tijela spremnika (SPR-1, SPR-2 i SPR-3) vidljiv je dosta sporiji nastanak korozijskih oštećenja. Ozbiljnija korozijska oštećenja površine nastala su tek nakon 24 sata. Nakon ispitivanja uočen je velik postotak oštećene površine na uzorcima SPR-1 i SPR-3, dok su na uzorku SPR-2 utvrđena najmanja oštećenja.

**Tablica 13. Prikaz uzoraka PL0-0 i PL15-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori**



PL0-1



PL0-1 očišćen



PL15-1



PL15-1 očišćen



PL15-2



PL15-2 očišćen



PL15-3



PL15-3 očišćen

**Slika 71. Prikaz uzoraka PL0-1 i PL15-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata**

Tablica 14. Prikaz uzoraka PL30-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori





PL30-1



PL30-1 očišćen



PL30-2



PL30-2 očišćen

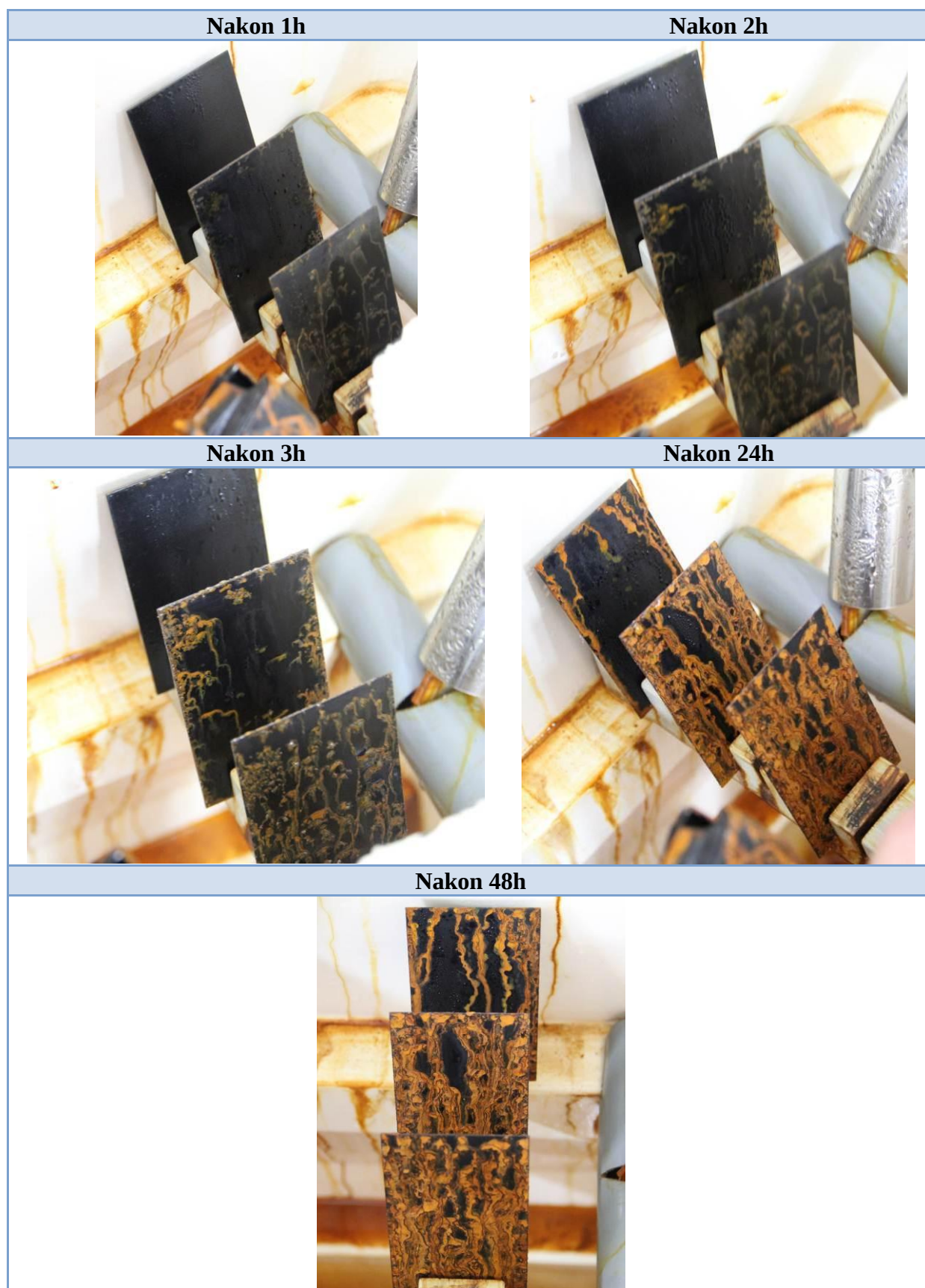


PL30-3



PL30-3 očišćen

**Slika 72. Prikaz uzoraka PL30-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata**

**Tablica 15. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori****Tablica 16. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 tijekom ispitivanja**



PL60-1



PL60-1 očišćen



PL60-2



PL60-2 očišćen



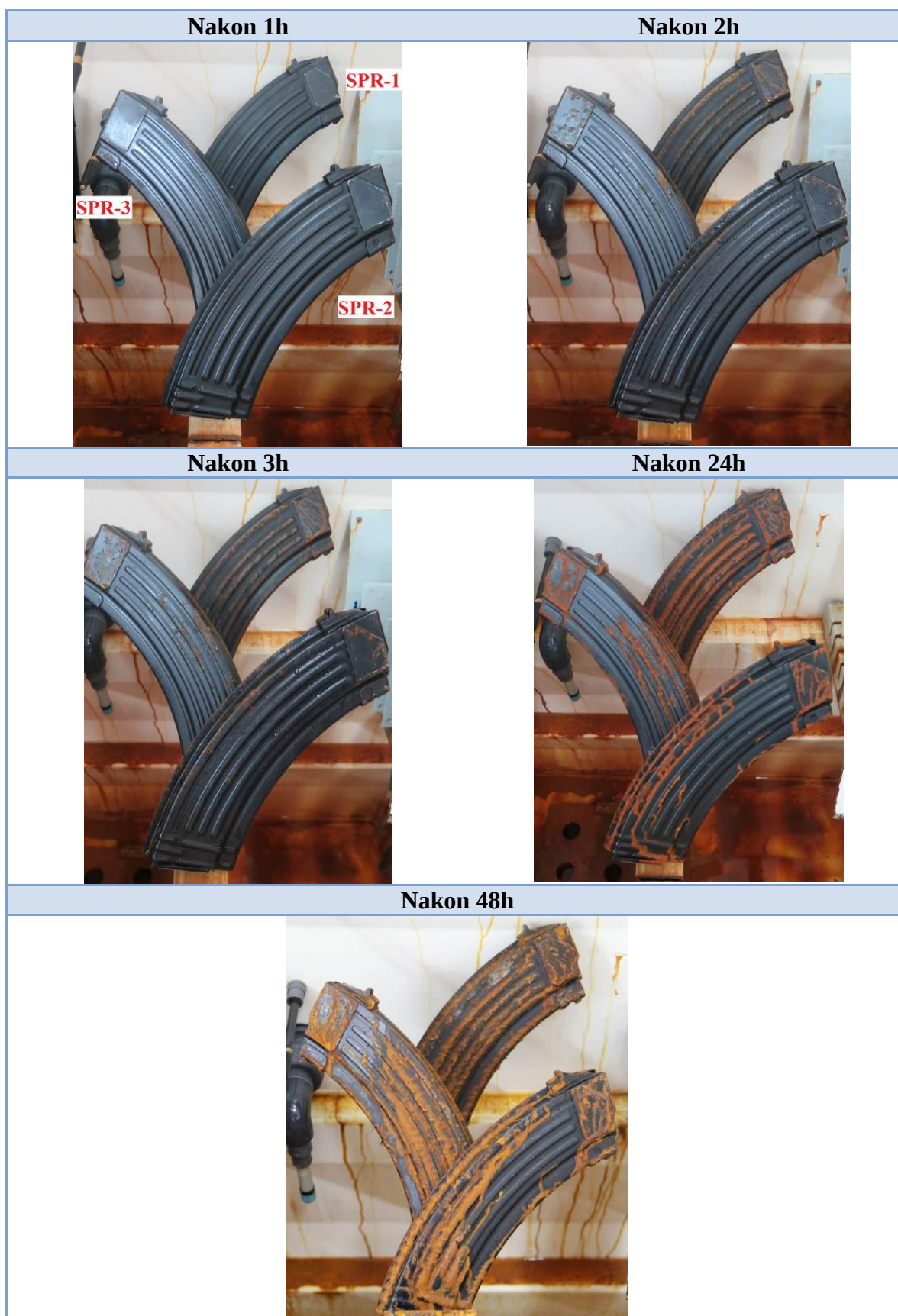
PL60-3



PL30-3 očišćen

**Slika 73. Prikaz uzoraka PL60-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozivskih produkata**

Tablica 17. Prikaz uzoraka SPR-1,2,3 tijekom ispitivanja u slanoj komori





SPR-1



SPR-1 očišćen



SPR-2



SPR-2 očišćen



SPR-3



SPR-3 očišćen

**Slika 74. Prikaz uzoraka SPR-1,2,3 nakon ispitivanja i nakon uklanjanja korozijskih produkata**

#### 4.4. Ispitivanja u vlažnoj komori

##### 4.4.1. Provedba ispitivanja

Ispitivanje u vlažnoj komori provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala, prema normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Za ispitivanje je korištena vlažna komora C&W, Humidity Cabinet Model AB6 (Slika 75). Relativna vlažnost komore iznosila je 100%, a temperatura  $40 \pm 3$  °C. Ispitivanje je trajalo 48 sati.



**Slika 75. Vlažna komora u Laboratoriju za zaštitu materijala**

U tablici 18 označeni su i raspodijeljeni uzorci za ispitivanje u vlažnoj komori prema načinu zaštite i prethodnoj pripremi.

**Tablica 18. Popis oznaka uzoraka za ispitivanje u vlažnoj komori**

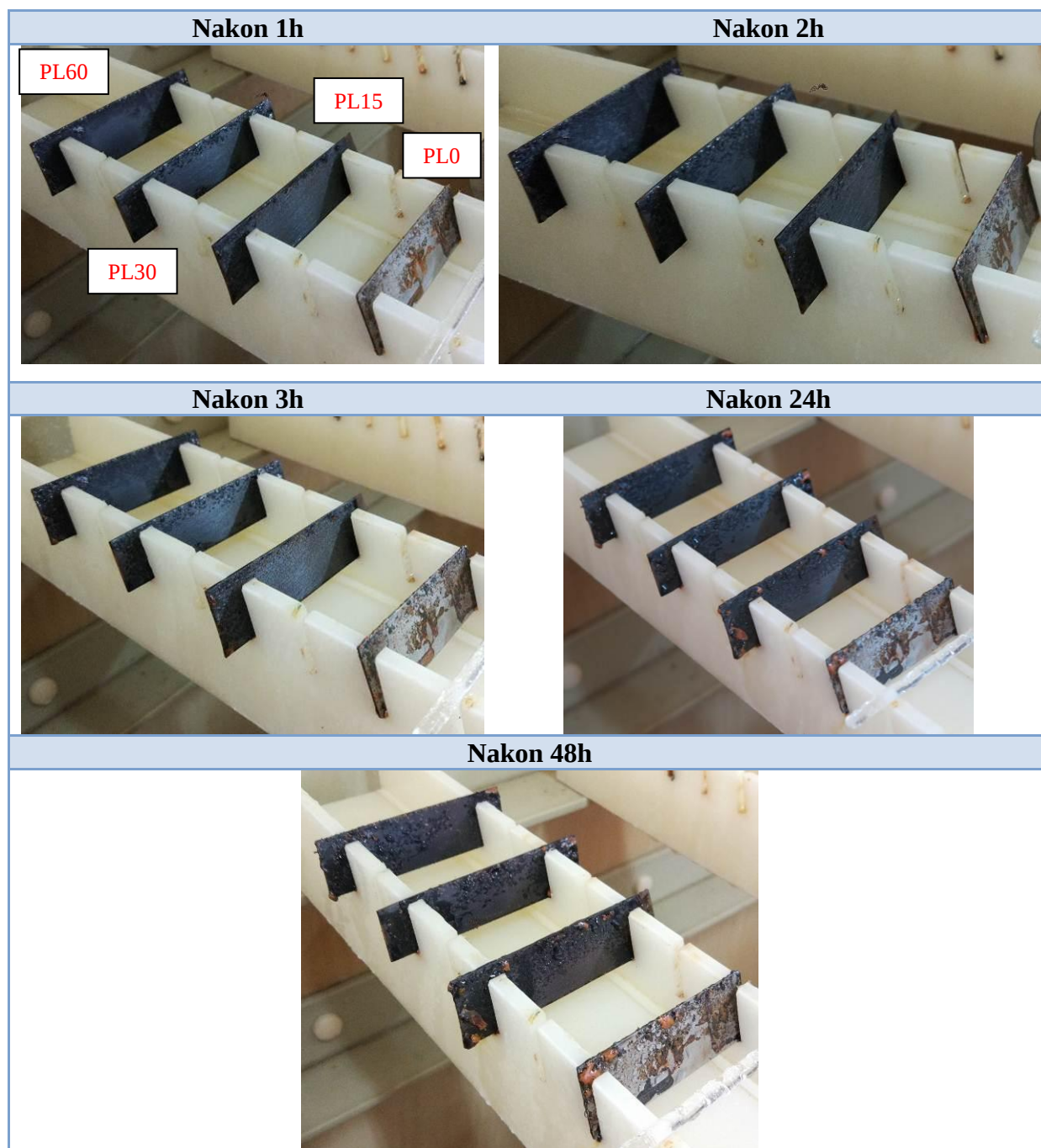
| OZNAKA      | UZORAK                    | ZAŠTITA                   |
|-------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>PL0</b>  | Nezaštićen                | Nezaštićena               |
| <b>PL15</b> | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje                |
| <b>PL30</b> | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje                |
| <b>PL60</b> | Uzorak bruniran 15 minuta | Bruniranje                |
| <b>C5</b>   | Uzorak cijevi br. 5       | Bruniranje + EcoLine 3220 |
| <b>C6</b>   | Uzorak cijevi br. 6       | Bruniranje + VpCI 325     |
| <b>C8</b>   | Uzorak cijevi br. 8       | Bruniranje                |

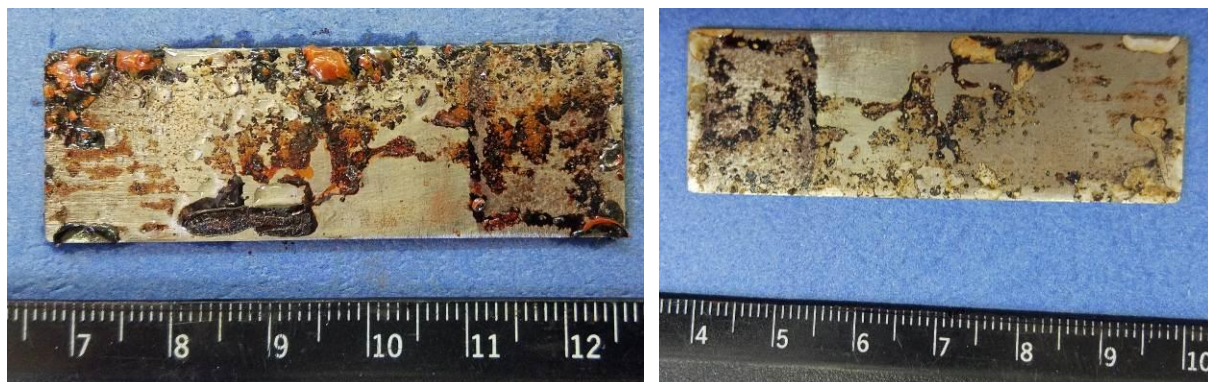
#### **4.4.2. Rezultati i analiza rezultata ispitivanja u vlažnoj komori**

U tablicama 19 do 21 i slikama 76 do 82 dan je prikaz razvoja korozije na ispitivanim uzorcima. Analizirajući dobivene rezultate ispitivanja u vlažnoj komori može se zaključiti:

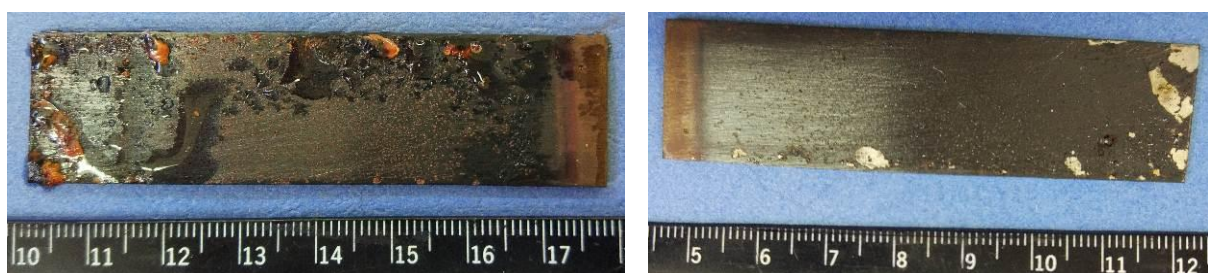
- Inicijalna oštećenja nastala su na nezaštićenom uzorku (PL0) već nakon 1 sat provedbe ispitivanja, dok se kod bruniranih uzoraka (PL15, PL30, PL60) inicijacija korozije mnogo manjeg intenziteta počinje javljati nakon 3 sata ispitivanja i to isključivo na rubnim dijelovima uzoraka.
- Nakon 48 sati ispitivanja vidljivo je da je i dalje intenzitet korozije manji na uzorcima koji su bili brunirani pri čemu je utvrđeno da dulje vrijeme trajanja postupka bruniranja povećava otpornost tako da najveću otpornost ima uzorak PL60, nešto manju uzorak PL30 i najmanju uzorak PL15.
- Na uzorcima cijevi strojnice utvrđena je manja otpornost nezaštićenog uzorka (C8) te inicijacija korozije dok je na uzorcima C5 i C6 koji su bili zaštićeni inhibitorima korozije utvrđena visoka efikasnost zaštite i potpuno sprečavanje pojave korozije tijekom 48 sati provedbe ispitivanja.

**Tablica 19. Prikaz uzoraka PL0, PL15, PL30 i PL60 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori**

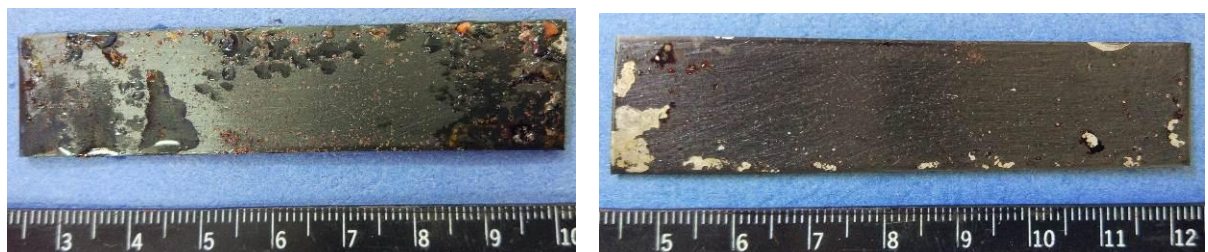




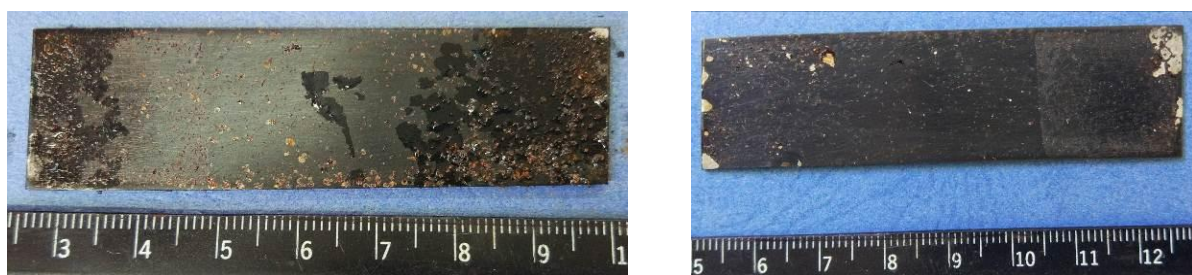
**Slika 76. Prikaz uzorka PL0 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**



**Slika 77. Prikaz uzorka PL15 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**

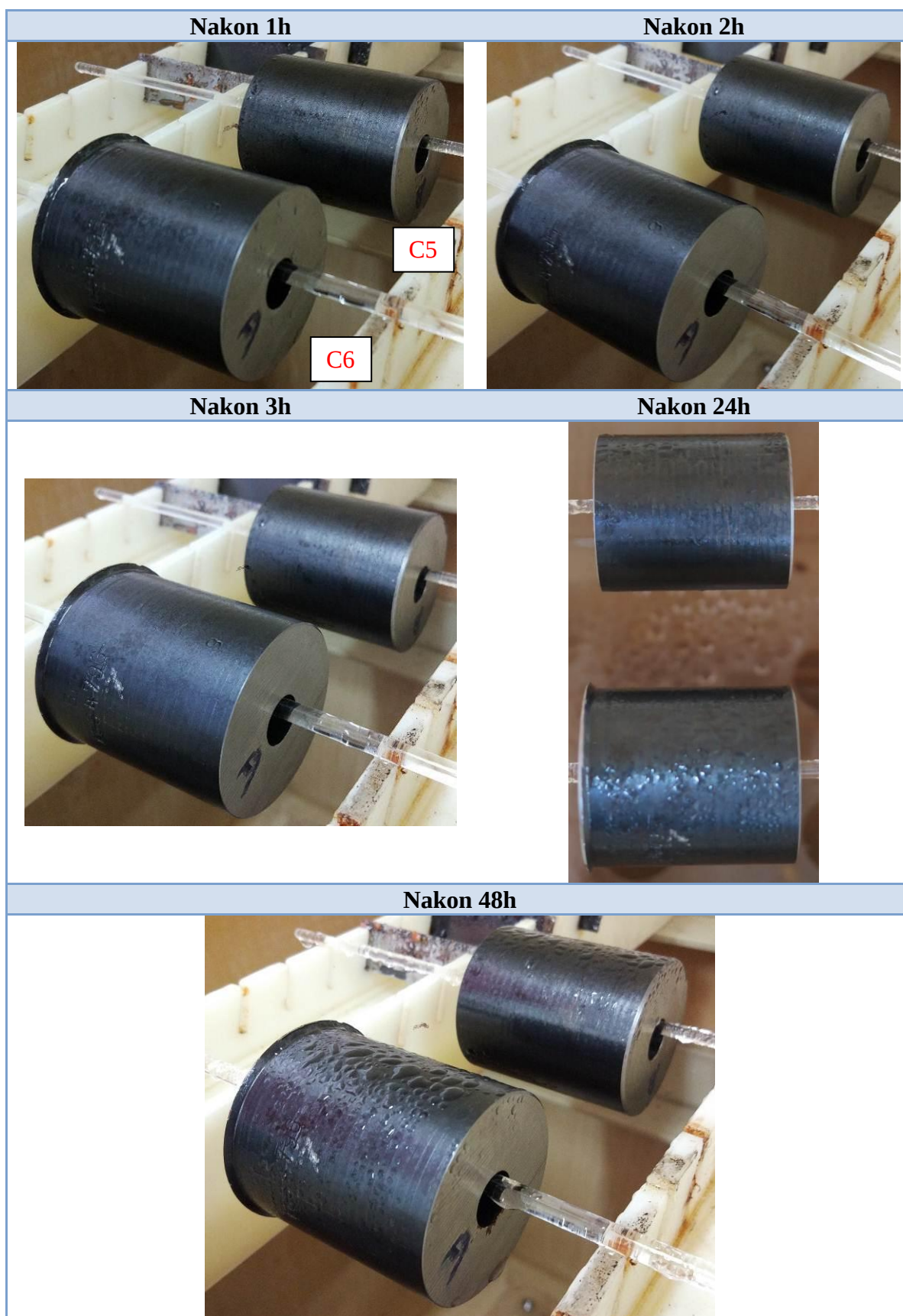


**Slika 78. Prikaz uzorka PL30 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**

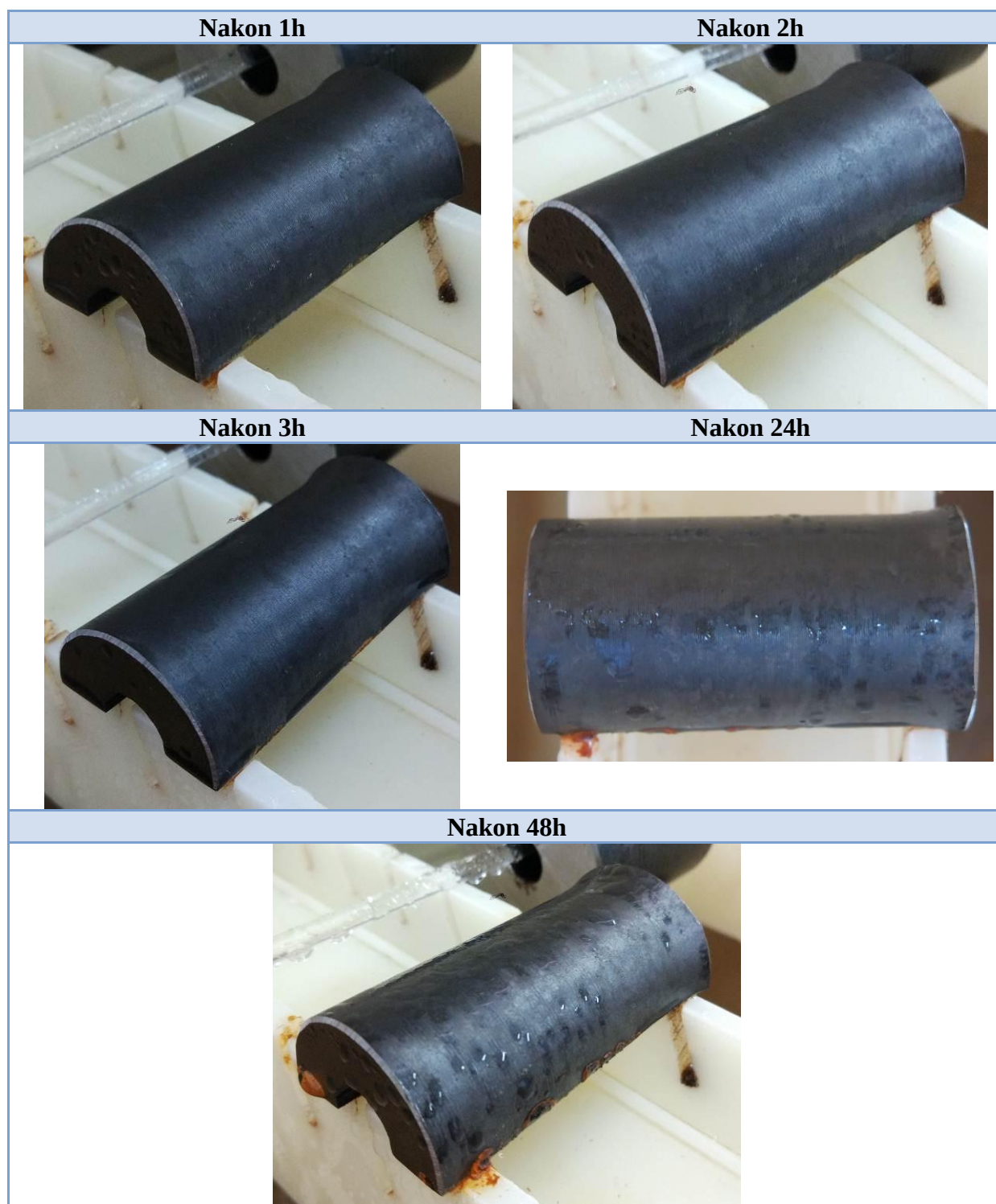


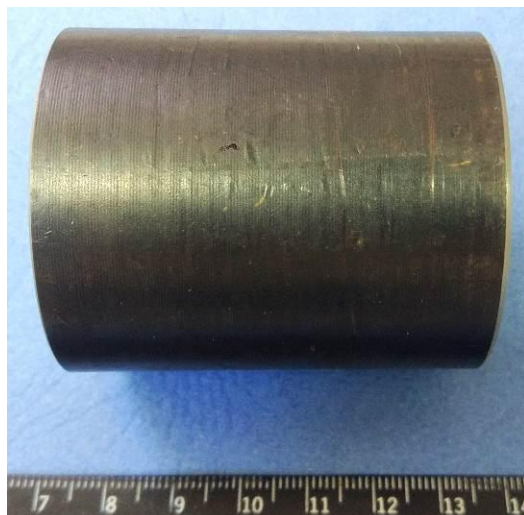
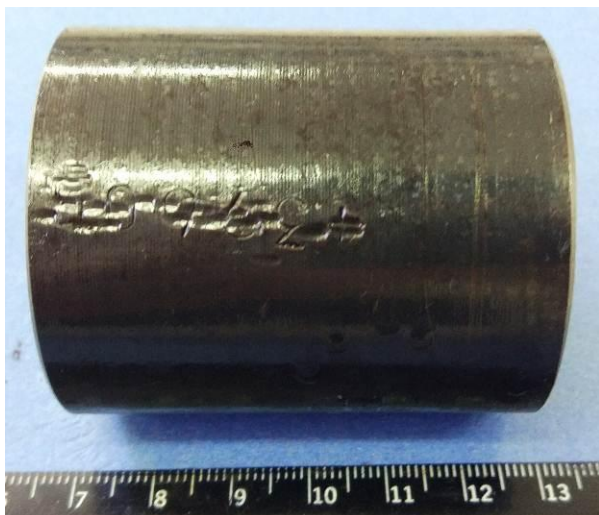
**Slika 79. Prikaz uzorka PL30 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**

Tablica 20. Prikaz uzoraka C5 i C6 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

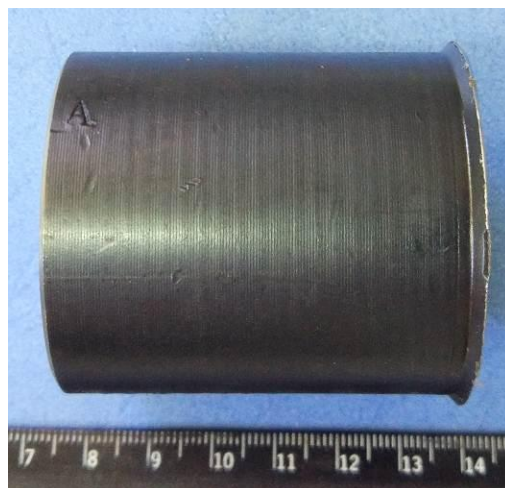


Tablica 21. Prikaz uzorka C8 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

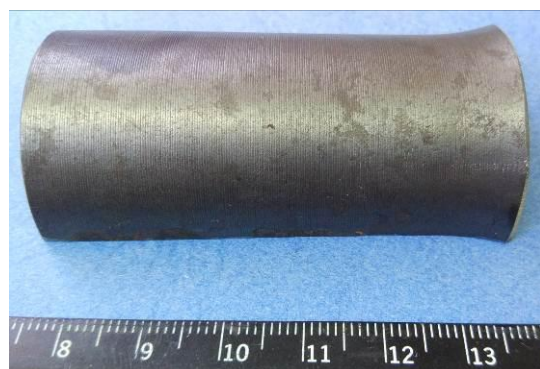
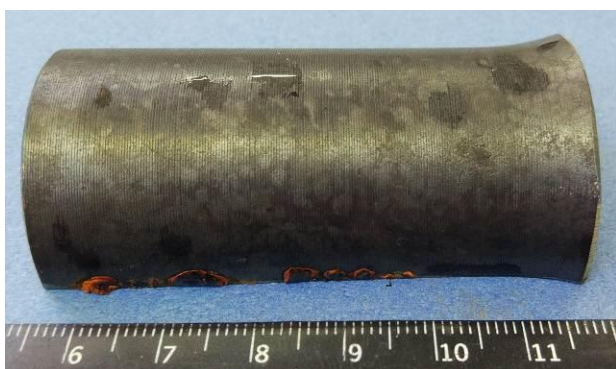




**Slika 80. Prikaz uzorka C5 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**



**Slika 81. Prikaz uzorka C6 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**



**Slika 82. Prikaz uzorka C8 nakon ispitivanja u vlažnoj komori (lijevo) i nakon uklanjanja korozivskih produkata (desno)**

#### 4.5. Stereomikroskopska ispitivanja

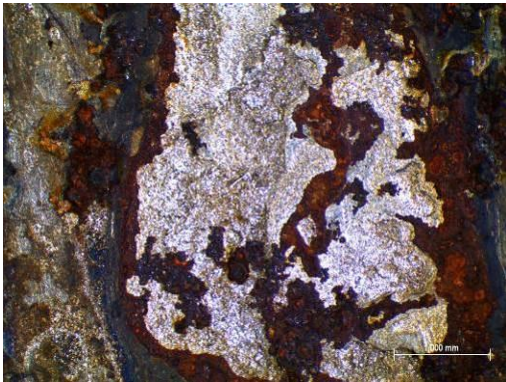
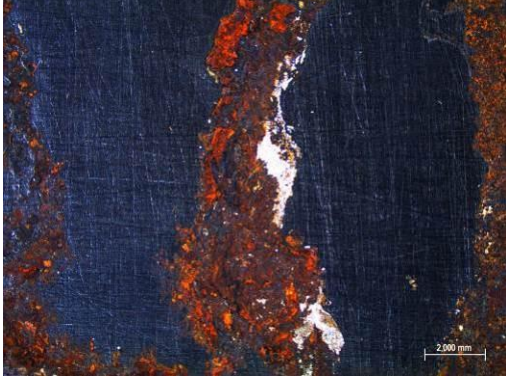
Stereomikroskopska ispitivanja provedena su nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te na pojedinim karakterističnim dijelovima (lokalitetima) cijevi strojnice 12,7 mm. Ispitivanja su provedena korištenjem stereomikroskopa Leica MZ6 (slika 83). Rezultati ispitivanja prikazani su tablicama 22 do 28.



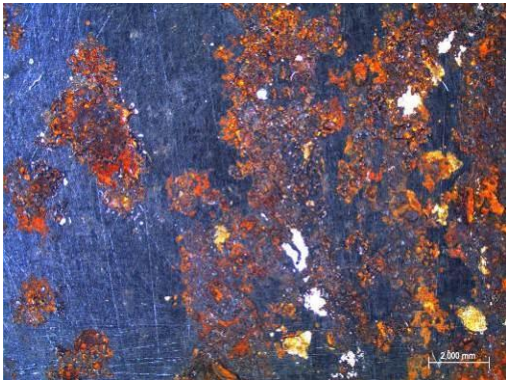
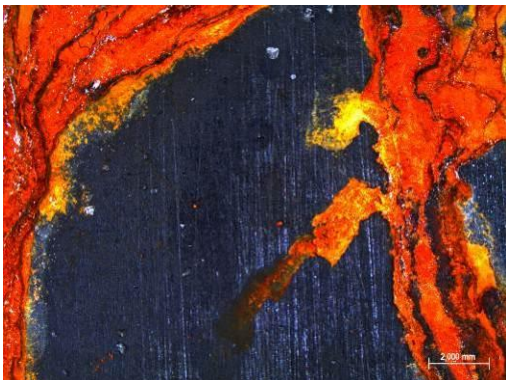
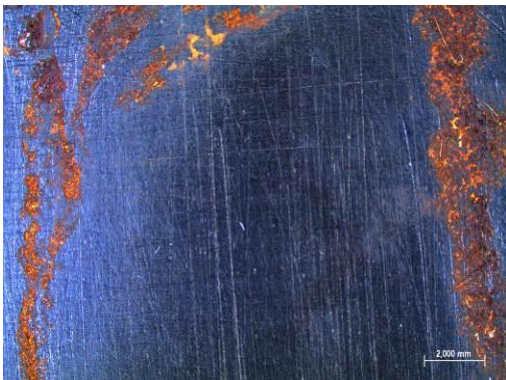
**Slika 83. Stereomikroskop Leica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala**

Stereometrijski prikaz površina ispintih uzoraka nakon ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori te nakon uklanjanja korozivskih produkata daje jasan prikaz nastalih oštećenja korozivskim djelovanjem. Nezaštićeni uzorci najviše su oštećeni. Kod uzoraka bruniranih 15, 30 i 60 minuta utvrđeno je da su uzorci zaštićeni inhibitorima znatno bolje očuvani od inhibitorima nezaštićenih uzoraka. Također, vidljivo je da s porastom vremena bruniranja raste i korozivska otpornost. Najbolju korozivsku otpornost pokazali su uzorci zaštićeni EcoLine 3220 inhibitorom, dok je između uzoraka SPR-1, SPR-2 i SPR-3 najbolju korozivsku otpornost pokazao uzorak SPR-3 premazan inhibitorom VpCI 325. Ispitivanjima u vlažnoj komori utvrđena je približno podjednaka učinkovitost inhibicije navedenim inhibitorima na uzorcima cijevi strojnice (uzorci C5 i C6) dok je na uzorku nezaštićenom inhibitorom utvrđena inicijacija oštećivanja (uzorak C8).

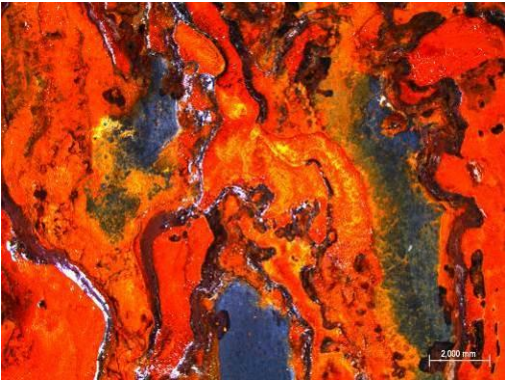
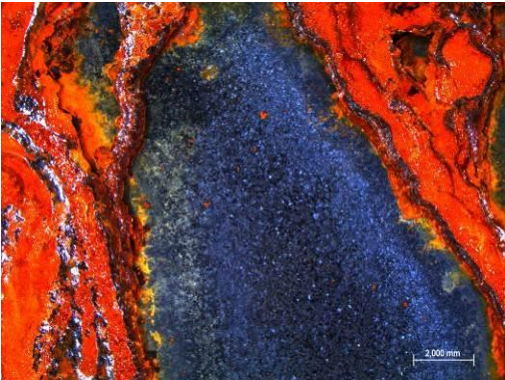
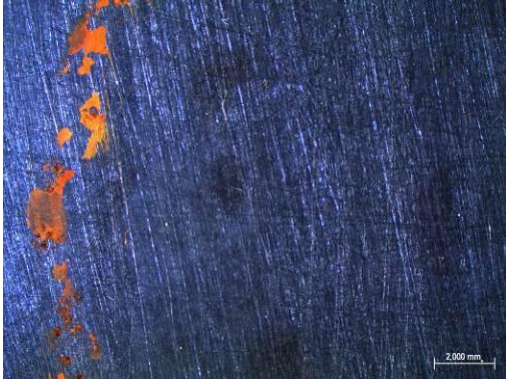
**Tablica 22. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL0-1, PL15-1, PL15-2 i PL15-3 nakon ispitivanja u slanoj komori**

| Uzorak | Prikaz nakon ispitivanja u slanoj komori                                            | Prikaz nakon uklanjanja korozijskih produkata                                        |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| PL 0-0 |    |    |
| PL15-1 |   |   |
| PL15-2 |  |  |
| PL15-3 |  |  |

**Tablica 23. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL30-1, PL30-2 i PL30-3 nakon ispitivanja u slanoj komori**

| Uzorak | Prikaz nakon ispitivanja u slanoj komori                                            | Prikaz nakon uklanjanja korozijskih produkata                                        |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| PL30-1 |    |    |
| PL30-2 |   |   |
| PL30-3 |  |  |

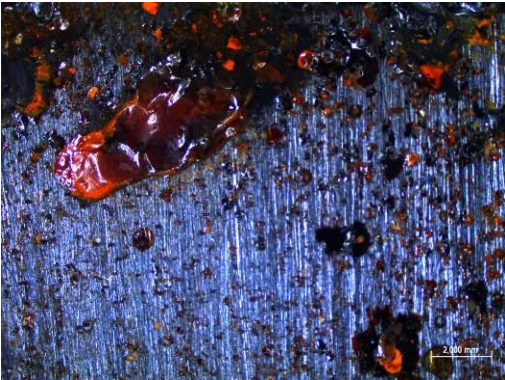
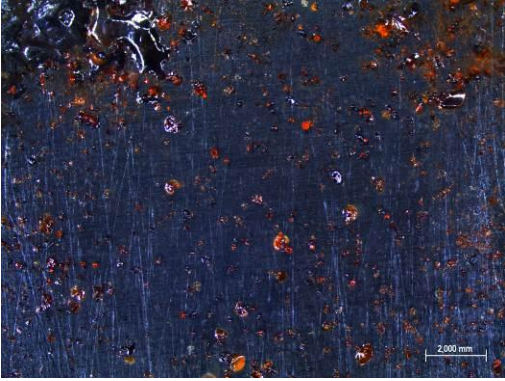
**Tablica 24. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL60-1, PL60-2 i PL60-3 nakon ispitivanja u slanoj komori**

| Uzorak        | Prikaz nakon ispitivanja u slanoj komori                                            | Prikaz nakon uklanjanja korozijskih produkata                                        |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PL60-1</b> |    |    |
| <b>PL60-2</b> |   |   |
| <b>PL60-3</b> |  |  |

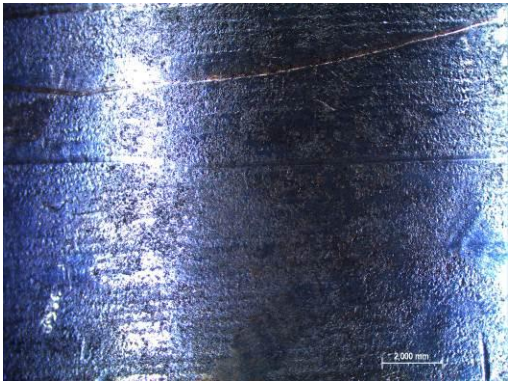
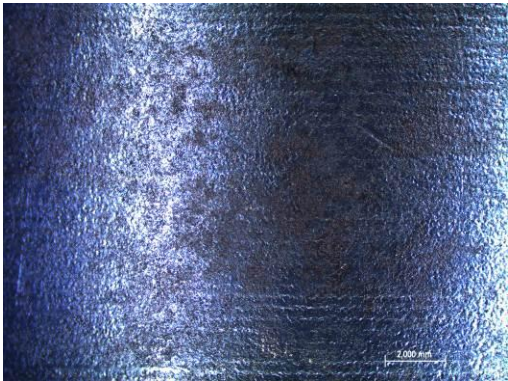
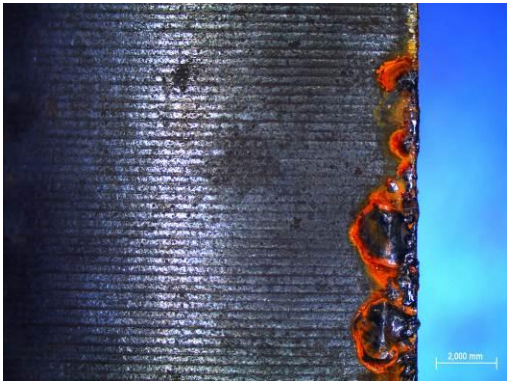
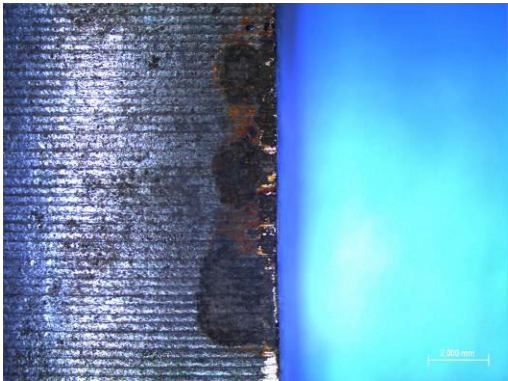
**Tablica 25. Stereometrijski prikaz površine uzoraka SPR-1, SPR-2 i SPR-3 nakon ispitivanja u slanoj komori**

| Uzorak | Prikaz nakon uklanjanja korozivskih produkata                                        |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| SPR-1  |    |
| SPR-2  |   |
| SPR-3  |  |

**Tablica 26. Stereomikroskopski prikaz površina uzoraka PL0, PL15, PL30 i PL60 nakon ispitivanja u vlažnoj komori**

| Uzorak | Prikaz nakon ispitivanja u vlažnoj komori                                           | Prikaz nakon uklanjanja korozijskih produkata                                        |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| PL0    |    |    |
| PL15   |   |   |
| PL30   |  |  |
| PL60   |  |  |

**Tablica 27. Stereometrijski prikaz površina uzoraka 3, 9 i 11 cijevi strojnice ispitivanih u vlažnoj komori**

| Uzorak | Prikaz nakon ispitivanja u vlažnoj komori                                           | Prikaz nakon uklanjanja korozijskih produkata                                        |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| C5     |    |    |
| C6     |   |   |
| C8     |  |  |

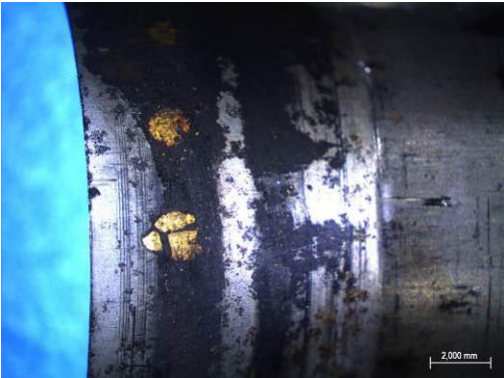
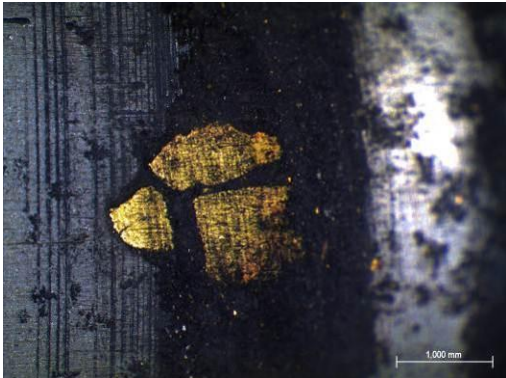
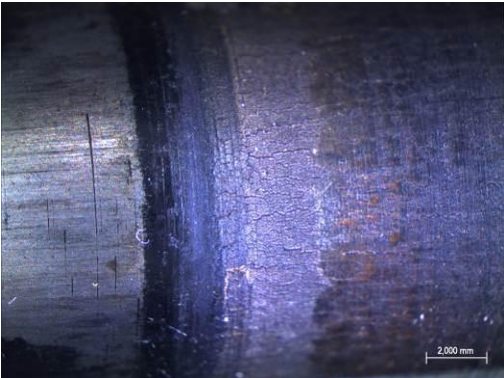
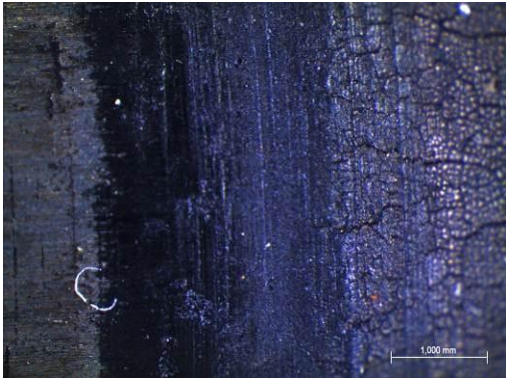
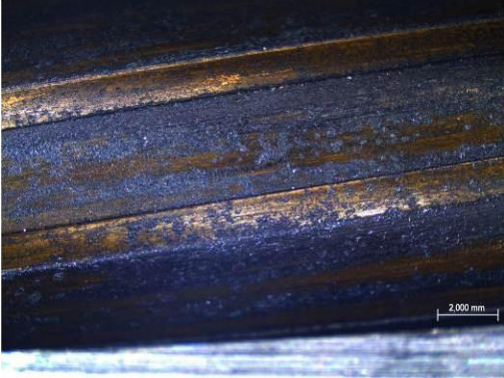
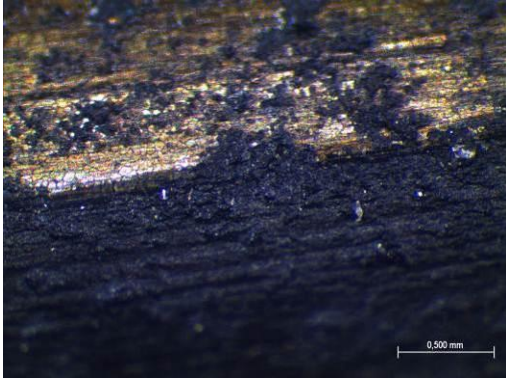
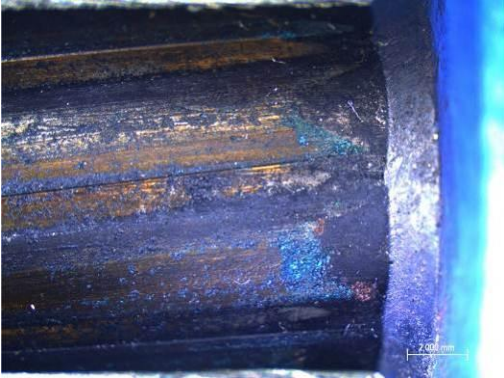
#### **4.5.1. Stereomikroskopsko ispitivanje unutrašnje stijenke cijevi strojnice**

Strojnica kalibra 12,7 mm izrazito je učinkovito oružje te joj je streljivo vrlo jako. Streljivo strojnice ima veliku količinu barutnog punjenja te nastaju velike sile prilikom opaljenja. Pucanjem iz strojnice cijev se intenzivno zagrijava, posebno pri rafalnoj paljbi kod koje se zbog pregrijavanja u praksi cijev mijenja otprilike svakih 400 metaka. Zbog velikih sila prilikom eksplozije barutnog punjenja, ispaljenja zrna te visoke temperature unutar cijevi dolazi do oštećenja.

U tablici 28 dan je prikaz utvrđenih oštećenja i nepravilnosti unutarnjih stijenki cijevi strojnice u pojedinim karakterističnim lokalitetima (položaj uzoraka ranije je naveden na slici 54).

Na unutrašnjim stjenkama uzorka 3 (ležište cijevi) jasno su vidljivi tragovi mjedi koje je ostavila čahura prilikom opaljenja. Na kraju uzorka gdje se prije opaljenja nalazi zrno vidljiv je veliki broj sitnih pukotina i oštećenja. Na uzorku cijevi br. 9 vide se tragovi mjedi nataloženi na vodilicama između žlijebova te nedostatak materijala na više lokaliteta na jednoj od njih. Na uzorku br. 11 kemijskim nalaze se korodirani tragovi bakra. Pošto je uzorak 11 vrh cijevi to govori da može i najlakše biti izložen agresivnim medijima. Zrno je ostavilo veće tragove mjedi, a zbog veće izloženosti atmosferi nastupila je i njihova korozija.

Tablica 28. Stereomikroskopski prikaz površine uzoraka cijevi strojnice 3, 9 i 11

| Uzorak                 |                                                                                                                                                                          |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 (ležište metka)      |       |
| 3 (kraj ležišta metka) |     |
| 9 (cijev)              |   |
| 11 (vrh / usta cijevi) |   |

## 5. ZAKLJUČAK

Naoružanje je oduvijek tijekom uporabe izloženo ekstremnim atmosferskim i mehaničkim uvjetima. Proces razvoja naoružanja do takvog kakvo je danas je bio dug put. Nakon izuma ožljebljivanja, mehanizma za okidanje te oblika metka kakav je danas razvili su se razni mehanizmi na oružju, no jedan izazov je uvijek ostao prisutan. Taj izazov je kako očuvati naoružanje funkcionalnim u svim uvjetima, odnosno obraniti ga od korozije.

Zbog spoja djelomične otpornosti prema djelovanju korozije i činjenice da ne reflektira svjetlost površina oružja najčešće se brunira. Bruniranjem se odvija u lužnatim otopinama i stvara se oksidni sloj koji je plemenitiji od čelika. Zbog svoje poroznosti sloj se najčešće dodatno impregnira uljem kako bi spriječilo doticaj molekula vode kroz poroznu površinu.

Naoružanje ima jako dug vijek trajanja te se u uvjetima skladištenja treba očuvati od djelovanja korozije. Za skladištenje brunirani sloj nije dovoljan te su potrebna dodatna sredstva za obranu od korozije. Za tu primjenu najčešće se koriste metode obrade korozijskog medija, odnosno koriste se inhibitori. Od inhibitora za ovu primjenu koriste se hlapivi inhibitori jer oni putuju prema svim dijelovima metalne površine te se pri dodiru s metalom, para inhibitora kondenzira u tanki mononuklearni film. Stvoreni film putem ionskog djelovanja štiti metal. U praksi se prilikom skladištenja naoružanje osim direktnog nanošenja hlapivih inhibitora, štiti tako da se stavlja u folije prethodno impregnirane inhibitorima. Folije sprečavaju doticaj skladištenog naoružanja s okolnim medijom te samim time daju izvrsnu zaštitu od djelovanja korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja nezaštićenih uzoraka, uzoraka bruniranog nelegiranog čelika, spremnika automatske puške i cijevi strojnice, zaštićenih i nezaštićenih različitim inhibitorima korozije. Ispitivanja su provedena u slanoj i vlažnoj komori prema normama HRN EN ISO 9227:2012 i HRN EN ISO 6270-2:2007 u trajanju od 48 sati, u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Tijekom praćenja ispitivanja i konačnih rezultata utvrđeno je da bruniranje zaista doprinosi zaštiti od korozije. Brunirani uzorci postigli su znatno bolje rezultate u zaštiti od korozije nego nebrunirani čelik. Također je primjećeno je da postoji razlika u zaštiti nelegiranog čelika s obzirom na trajanje postupka bruniranja, što se postupak duže odvija to se dobija bolja zaštita od korozije. Uzorci spremnika automatske puške i cijevi strojnice bez

zaštite inhibitora pokazali su bolju zaštitu, no oni su osim bruniranja impregnirani uljem kao dodatnom zaštitom.

Na uzorcima zaštićenim inhibitorima utvrđeno je da rade veliku razliku u zaštiti materijala. To je potvrđeno i na bruniranim uzorcima nelegiranog čelika, spremnicima streljiva te uzorcima iz cijevi strojnice. Na navedenim uzorcima utvrđena su najmanja korozijska oštećenja. U ispitivanjima u slanoj komori vidjela se razlika između uzoraka kraće i duže bruniranih, bolje rezultate dali su uzorci brunirani 60 minuta. Uzorci su bili zaštićeni inhibitorima VpCI 325 i EcoLine 3220. Inhibitor EcoLine 3220 pokazao je veću razinu zaštite bruniranih uzoraka nelegiranog čelika, dok je inhibitor VpCI 325 dao veću razinu zaštite na bruniranim tijelima spremnika streljiva. U vlažnoj komori u duljini ispitivanja od 48 sati, oba inhibitora su u potpunosti spriječila nastajanje korozije.

Iz provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata zaključuje se da inhibitori korozije značajno doprinose zaštiti bruniranih čelika od korozijskog djelovanja.

## LITERATURA

- [1] Anglim S, Jestice P.G., Rice R.S., Rusch S.M., Serrati J.: Fighting Technique of the ancient world, Amber books, London , 2013.
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Gladius> (preuzeto 2.5.2019.)
- [3] <https://www.ancient-origins.net/artifacts-ancient-technology/samurai-weapons-0010730> (preuzeto 2.5.2019.)
- [4] Ogorec, M.: Razvoj streljačkog naoružanja, Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Zagreb, 2013.
- [5] <https://www.battlemerchant.com/Firearms-Replicas/Matchlock-weapons/Arquebus-16th-Century::25189.html?MODsid1=270efd5c832f31bbeaa096e3cd0291e8> (preuzeto 2.5.2019.)
- [6] <http://www.thefirearms.guide/guns/early-firearm-history#prettyPhoto> (preuzeto 2.5.2019. )
- [7] <http://top-kristo.hr/pistols.html> (preuzeto 3.5.2019.)
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rifling> (preuzeto 5.5.2019.)
- [9] [http://ffden-2.phys.uaf.edu/webproj/211\\_fall\\_2018/Jonathan\\_Parsons/jonathan\\_parsons/rifling\\_page.html](http://ffden-2.phys.uaf.edu/webproj/211_fall_2018/Jonathan_Parsons/jonathan_parsons/rifling_page.html) (preuzeto 5.5.2019.)
- [10] <https://web.archive.org/web/20070622145927/http://www.lrml.org/historical/longrange/history02.htm> (preuzeto 5.5.2019.)
- [11] [https://www.hunter-ed.com/idaho/studyGuide/Differences-Between-Rifles-Shotguns-and-Handguns/201014\\_700016276/](https://www.hunter-ed.com/idaho/studyGuide/Differences-Between-Rifles-Shotguns-and-Handguns/201014_700016276/) (preuzeto 5.5.2019.)
- [12] <http://www.thefirearms.guide/guns/the-19th-century-great-advancements-in-firearms> (preuzeto 12.5.2019.)
- [13] <https://therecordist.com/product/bullets-2-hd-pro/> (preuzeto 12.5.2019.)
- [14] <https://hs-produkt.hr/vhs-d2-cal-556x45-mm/> (preuzeto 15.5.2019.)
- [15] <http://hs-produkt.hr/proizvodi/xdm/> (preuzeto 15.5.2019.)
- [16] Alar, V.: Korozijska postojanost materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [17] Qvist Jessen, C.: Stainless Steel and Corrosion, Damstahl, Danska, 2011.

- [18] Gulišija Z., Lačnjevac Č.: Korozija i zaštita materijala – monografija, ITNMS IDK, Beograd, 2012.
- [19] <https://www.european-coatings.com/Raw-materials-technologies/Applications/Protective-Marine-coatings/Corrosion-protection-of-mild-steel-surfaces> (preuzeto 16.5.2019.)
- [20] <https://facilityexecutive.com/2017/06/galvanic-corrosion-what-to-do-about-it/> (preuzeto 17.5.2019.)
- [21] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [22] <http://www.laser-ing.hr/blog/antikorozivna-zastita-metala/> (preuzeto 18.5.2019.)
- [23] <https://phys.org/news/2018-09-decoupling-stress-corrosion-metal-failure.html> (preuzeto 20.5.2019.)
- [24] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2013.
- [25] <https://www.pnnl.gov/news-media/rust-never-sleeps> (preuzeto 21.5.2019.)
- [26] Juraga I., Alar V., Stojanović I.: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [27] Pavlović M.G., Stanojević D., Mladenović S.: Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, 2012.
- [28] <https://www.monarchmetal.com/blog/galvanic-corrosion-common-questions-answered/> (preuzeto 23.5.2019.)
- [29] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Book%3A\\_Beginning\\_Chemistry\\_\(Ball\)/14%3A\\_Oxidation\\_and\\_Reduction/14.1%3A\\_Introduction\\_to\\_Oxidation\\_and\\_Reduction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Beginning_Chemistry_(Ball)/14%3A_Oxidation_and_Reduction/14.1%3A_Introduction_to_Oxidation_and_Reduction) (preuzeto 23.5.2019.)
- [30] [https://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/pitting\\_corrosion.htm](https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm) (preuzeto 25.5.2019.)
- [31] Outokumpu: Corrosion Handbook, Outokumpu, 11th Edition, 2015.
- [32] Bruno Židov: Elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika u morskoj vodi, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2012.
- [33] <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/erosion-corrosion> (preuzeto 26.5.2019.)
- [34] <https://www.fusioneng.com/corrosion-analysis/> (preuzeto 26.5.2019.)
- [35] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Stojanović, I.: Korozija i metode zaštite od korozije – podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- [36] <https://indiacr.in/zinc-sacrificial-anodes-protecting-ships/> (preuzeto 27.5.2019.)

- [37] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije – autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [38] <https://www.eistra.info/pjeskarenje-sodom/> (preuzeto 2.6.2019.)
- [39] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/?action=category&site\\_id=141&category\\_id=1790](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/?action=category&site_id=141&category_id=1790) (preuzeto 3.6.2019.)
- [40] Kliškić, M., i Vrsalović, L.: Vježbe iz tehnologije površinske zaštite, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2005.
- [41] Bealer, Alex W.: The Art of Blacksmithing, Castle Books, Edison, New Jersey, 2009.
- [42] <http://freeweb.siol.net/novan/bruniranje.html> (preuzeto 4.6.2019.)
- [43] Bruniranje čelika – vježba, Katedra za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- [44] <https://www.korozija.hr/proizvod/sustavi-zastite-od-korozije-pakiranje-i-konzervacija/vpci-126-shrink-film-termo-skupljajuca-folija-31> (preuzeto 4.6.2019.)
- [45] <http://proleksis.lzmk.hr/48915/> (preuzeto 5.6.2019.)
- [46] <https://modernfirearms.net/en/machineguns/u-s-a-machineguns/browning-m2hb-eng/> (preuzeto 5.6.2019.)
- [47] <https://www.britannica.com/technology/AK-47> (preuzeto 6.6.2019.)
- [48] <https://www.korozija.hr/proizvod/sustavi-zastite-od-korozije-obrađa-metala/vpci-325-ulje-za-zastitu-u-zatvorenim-prostorima-63> (preuzeto 11.6.2019.)
- [49] <https://cortecros.com/wp-content/uploads/2017/07/EcoLine-3220.pdf> (preuzeto 11.6.2019.)

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**