Utjecaj temperature na efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora

Stefanovski, Tanja

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:137233

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Tanja Stefanovski

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Tanja Stefanovski

UTJECAJ TEMPERATURE NA EFIKASNOST ANTIKOROZIVNE ZAŠTITE KONSTRUKCIJSKOG ČELIKA PRIMJENOM EKOLOŠKOG INHIBITORA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Doc.dr.sc. Natalija Dolić - predsjednik
Doc.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić
Doc.dr.sc. Stjepan Kožuh - član
Doc.dr.sc. Ljerka Slokar - zamjenski član

Sisak, rujan 2015.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić na strpljenju, nesebičnoj pomoći i vodstvu oko izrade ovog diplomskog rada.

Također, zahvalu upućujem i gospođi Ljiljani Srečec na stručnoj pomoći u Laboratoriju za fizikalnu kemiju.

Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima i svim bližnjima koji su me tijekom čitavog mog školovanja podržavali i poticali moju težnju k ostvarivanju sve viših ciljeva.

Želim se zahvaliti i svim djelatnicima Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu koji su svojim radom pomogli u stjecanju moga znanja o metalurgiji.

Naposljetku, želim se zahvaliti svim kolegama i prijateljima koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pridonijeli da to vrijeme smatram ljepšim dijelom svoga života.

SAŽETAK

Primjena inhibitora u kontroli korozije metala i slitina, koje su u kontaktu s agresivnim medijem, danas je opće prihvaćena praksa. Velik broj organskih spojeva je proučavan u svrhu ispitivanja njihove učinkovitosti inhibicije korozije. Istraživanja su pokazala da organski spojevi, naročito oni s kisikom, dušikom i sumporom, imaju veliku učinkovitost u procesu zaštite metala od korozije. Međutim, mnogi ovi spojevi su skupi, ali i vrlo toksični za ljude i okoliš. Stoga, današnja istraživanja su najviše usmjerena prema proučavanjima ekološki prihvatljivih inhibitora poput tanina, prirodnih polimera i ekstrakata biljaka. U ovom radu je proučavan utjecaj temperature na efikasnost antikorozijske zaštite konstrukcijskog čelika u kiselom mediju primjenom Aloe vere kao ekološkog inhibitora. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da se povećanjem koncentracije Aloe vere u kiselom mediju do 10% smanjuje brzina korozije i povećava djelotvornost inhibitora. Međutim, djelotvornost Aloe vere kao inhibitora opada s porastom temperature. Analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da s porastom koncentracije Aloe vere do 10% raste otpor prijenosu naboja, što znači da raste i zaštitni sloj, koji omogućava povećanje korozijske otpornosti. Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture površine konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju s različitim koncentracijama Aloe vere uočene su bijele nakupine željeznih oksikarbida adsorbiranih na površini metala, koje potječu od organskih spojeva Aloe vere, a djeluju kao centri antikorozijske zaštite.

Ključne riječi: korozijska otpornost, konstrukcijski čelik, Aloe vera, zeleni inhibitor, mikrostruktura.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON EFFICIENCY OF ANTICORROSION PROTECTION OF STRUCTURAL STEEL USING ECOLOGICAL INHIBITOR

ABSTRACT

The use of inhibitors to control corrosion of metals and alloys, which are in contact with aggressive media, it is now generally accepted practice. A large number of organic compounds have been studied in order to test the effectiveness of their corrosion inhibition. Studies have shown that organic compounds, especially those with oxygen, nitrogen and sulfur, have a high efficiency in the process of protecting metals against corrosion. However, many of these compounds are expensive, but also very toxic to humans and the environment. Therefore, the current investigations are mostly directed towards studies of environmentally friendly inhibitors such as tannins, natural polymers and plant extracts. In this work the effect of temperature on the efficiency of corrosion protection of structural steel in acid medium by adding Aloe vera as ecological inhibitor. By the method of potentiodynamic polarization it was found that increasing the concentration of Aloe vera to 10% in the acidic medium reduces the corrosion rate and increases the inhibitor effectiveness. However, the effectiveness of Aloe vera as an inhibitor decreases with increasing the temperature. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy revealed that with increasing concentration of Aloe vera to 10% increases charge transfer resistance, which means that the protective layer increases, which enables an increase of corrosion resistance. Metallographic investigations of structural steel microstructure after corrosion in acidic medium with different concentrations of Aloe vera have revealed white clusters of iron oxicarbides adsorbed on the metal surface, which originate from organic compounds of Aloe vera, and act as centers of corrosion protection.

Key words: corrosion resistance, structural steel, Aloe vera, green inhibitor, microstruc

POPIS OZNAKA I KRATICA

A – istezljivost
AV – *Aloe vera*
b_a – anodni nagib
b_c – katodni nagib
C – kapacitet
C_{dl} – kapacitet dvosloja
C_1 – koncentracija kisika u difuznom sloju odnosno neposredno na površini metala
C_0 – koncentracija kisika u elektrolitu
E – potencijal
E_{corr} – korozijski potencijal
E_{ocp} – potencijal kod otvorenog strujnog kruga
EDS – energetsko - disperzijski spektrometar
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija
ΔE – razlika elektrodnog potencijala
I – gustoća struje
I_{corr} – gustoća struje korozije bez inhibitora
I_{corr}^{inh} – gustoća struje korozije s inhibitorom
I_{max} – maksimalna jačina struja korozije
ΔI – razlika jakosti struje
K_d – koeficijent difuzije kisika
Me – metal
Me_xO_y – metalni oksid
Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa
n – mjera heterogenosti površine elektrode
Q – konstanta za energiju aktivacije
Q_{dl} – površinski konstantno fazni element dvosloja
R_{ct} – otpor prijenosa naboja preko granice faza
R_e – granica razvlačenja
R_{el} – otpor elektrolita
R_m – vlačna čvrstoća
R_{oks} – otpor oksidnog sloja
R_p – polarizacijski otpor
S – površina uzorka
SEM – pretražna elektronska mikroskopija
SCE – zasićena kalomel elektroda
T – *termodinamička temperatura*
Δt – vrijeme trajanja pokusa
V – maseni pokazatelj promjene mase
v_{corr} – brzina korozije
Z – kontrakcija
Z' – realna impedancija
$-Z''$ – imaginarna impedancija
z – koeficijent djelotvornosti inhibitora
W_r – korisni rad reakcije
δ – debljina difuznog sloja

POPIS SLIKA

Slika 1. Grafički prikaz troškova zbog utjecaja korozije u SAD-u [2] 2
Slika 2. Klasifikacija korozije [2,4] 5
Slika 3. Shema elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [10,11] 7
Slika 4. Praktični primjer elektrokemijske korozije čelika [12] 8
Slika 5. Shematski prikaz: a) jednolike i b) pjegaste korozije [4] 9
Slika 6. Oblici korozijskih oštećenja jamičaste korozije [15] 10
Slika 7. Primjer točkaste korozije u području pobojenosti zavarenog spoja [16] 10
Slika 8. Interkristalna korozija: a) shematski prikaz i b) na čeličnoj cijevi [17] 11
Slika 9. Primjer transkristalne korozije čelika [18] 11
Slika 10. Primjer čelične ograde zahvaćene atmosferskom korozijom [19] 12
Slika 11. Primjer kontaktne korozije trupa broda [20] 13
Slika 12. Shematski prikaz korozije uslijed djelovanja struje [4,20] 14
Slika 13. Praktična primjena hlapljivog inhibitora za zaštitu pješačkog naoružanja i borbenih letjelica [8] 22
Slika 14. a) Katodna zaštita vanjskim izvorom istosmjerne struje i
b) katodna zaštita protektorom [29]. 24
Slika 15. Princip Tafelove ekstrapolacije [4] 29
Slika 16. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak anodnog inhibitora (2) [4] 29
Slike 17. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak katodnog inhibitora (2) [4] 30
Slika 18. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak mješovitog inhibitora (2) [4] 30
Slika 19. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak anodnog inhibitora (A') [4] 31
Slika 20. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak katodnog inhibitora (K') [4] 31
Slika 21. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak mješovitog inhibitora (A' i K') [4] 32
Slika 22. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [4] 32
Slika 23. Određivanje polarizacijskog otpora u otopinama s i bez inhibitora [4] 33
Slika 24. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [4] 34
Slika 25. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancije u otopini bez i s dodatkom inhibitora [4] 34
Slika 26. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [4] 35
Slika 27. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja 36
Slika 28. Shema aparature za elektrokemijska ispitivanja 37
Slika 29. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C 38
Slika 30. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C 39
Slika 31. Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C 39
Slika 32. Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C 40
Slika 33. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri temperaturi od 20 °C 40

Slika 34. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri temperaturi od 35 °C 41
Slika 35. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 5% AV pri temperaturi od 20 °C 41
Slika 36. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 5% AV pri temperaturi od 35 °C 42
Slika 37. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV pri temperaturi od 20°C 42
Slika 38. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV pri temperaturi od 35 °C 43
Slika 39. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV pri temperaturi od 20°C 43
Slika 40. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV pri temperaturi od 35 °C 44
Slika 41. Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C 46
Slika 42. Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C 47
Slika 43. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 dobivena nagrizanjem u nitalu (povećanje 500x) 48
Slika 44. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H2SO4+ 0% AV:
a) i b) pri 20°C 49
c) i d) pri 35°C 49
Slika 45. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H2SO4+ 5% AV:
a) i b) pri 20°C 50
c) i d) pri 35°C 50
Slika 46. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H2SO4+ 10% AV:
a) i b) pri 20°C 51
c) i d) pri 35°C 51
Slika 47. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H2SO4+ 20% AV:
a) i b) pri 20°C 52
c) i d) pri 35°C 52

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prosječna bruina prodiranja korozije u raznim otopinama [6-8] 4
Tablica 2. Kemijski sastav ispitanog konstrukcijskog čelika [32] 35
Tablica 3. Mehanička svojstva ispitanog konstrukcijskog čelika 36
Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog konstrukcijskog čelika u različitim medijima i pri različitim temperaturama 44
Tablica 5. Korozijski parametri ispitanog konstrukcijskog čelika u različitim medijima i pri različitim temperaturama 47

Sadržaj

Zahvala
Sažetak
Abstract
Popis oznaka i kratica
Popis slika
Popis tablica

1. UVOD **1**

2. TEORIJSKI DIO **3**
2.1. KOROZIJA I KOROZIJSKO PONAŠANJE MATERIJALA 3
2.2. VRSTE I OBLICI KOROZIJE 4
2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja **4**
2.2.1.1. Kemijska korozija metala 5
2.2.1.2. Elektrokemijska korozija metala 6
2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja **9**
2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama **12**
2.3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE 15
2.3.1. Zaštita odabirom korozijski postojanih materijala **15**
2.3.2. Zaštita prevlakama **16**
2.3.3. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine **18**
2.3.4. Elektrokemijske metode zaštite **23**
2.4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKE OTPORNOSTI 25
2.4.1. Kontrola površine metala **25**
2.4.2. Gravimetrijske metode **26**
2.4.3. Volumetrijske metode **26**
2.4.4. Analitičke metode **27**
2.4.5. Konduktometrijska metoda **27**
2.4.6. Mjerenje dubine pittinga **27**
2.4.7. Ubrzane metode **27**
2.4.8. Elektrokemijske metode **27**

3. EKSPERIMENTALNI DIO **35**
3.1. UZORCI 35
3.2. METODE ISPITIVANJA 36

4. REZULTATI I RASPRAVA **38**

5. ZAKLJUČAK **53**

6. LITERATURA **54**

Životopis **56**

1. UVOD

Konstrukcijski materijali podložni su nenamjernim štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Najrašireniji nepoželjni proces ove vrste je korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal čineći ga neuporebljivim za namjenu radi koje je i nastao, pri čemu se najčešće mijenja i sastav medija [1]. Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim djelovanjem. To je spontani proces koji nanosi ogromne štete gospodarstvu.

Korozija štetno utječe na sirovine, proizvode ili poluproizvode. Štete nastale korozijom mogu se svrstati u dvije glavne skupine izravne i neizravne štete. Izravni troškovi se vide u pogledu ranije zamjene korodiranih dijelova ili zastoja zbog provedbe antikorozivne zaštite. Neizravni troškovi su troškovi koji se mogu vidjeti u pogledu smanjenih kapaciteta ili smanjenom kvalitetom proizvoda pa tako i manjom profitabilnošću opreme koja je oštećena korozijom.

U zadnjih nekoliko godina može se primijetiti da cijene konstrukcijskih materijala, pogotovo onih postojanih (Cu, Zn, Sn, Pb) rastu, zbog sve veće cijene energenata koji su potrebni za preradu sirovina, ali i zbog sve manjih zaliha sirovina za proizvodnju. Istodobno se povećava potražnja za konstrukcijskim materijalima.

Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije u visokoindustrijaliziranim zemljama iznose oko 3% njihova bruto nacionalnog dohotka. Procjene gubitaka uzrokovanih utjecajem korozije pokazuju da se u industrijskim zemljama troškovi kreću u rasponu od 3 do 5% bruto domaćeg proizvoda godišnje [2]. Rezultati studije koju je napravila Federalna uprava za autoceste u Sjedinjenim Američkim Državama 1998. godine pokazala je da su godišnji troškovi nastali zbog utjecaja korozije na federalnoj razini otprilike 276 milijardi dolara ili 3,1% BDP-a (slika 1). Kada govorimo o troškovima zbog korozije tu podrazumijevamo zamjenu oštećene opreme, nanošenje prevlaka i provedbu drugih zaštitnih mjera, te primjenu antikorozivnih legura umjesto ugljičnog čelika.

Procjene koje se najčešće provode ne koriste podatke vezane uz neizravne štete zbog korozije niti podatke u kojima se ne može izravno odrediti cijena nastalih šteta (nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr). No svrha procjena nije da bi se dobilo znanje o potrebnim sredstvima koja se moraju rezervirati za obnovu opreme i primjenu antikorozivnih metoda, već da bi se pokazalo koliki je utjecaj korozije na BDP te tako pokazalo da se s pravilnim korištenjem antikorozivnih metoda mogu uštedjeti značajna sredstva. Zanimljiv je i podatak da se troškovi zbog utjecaja korozije ne mogu potpuno smanjiti, ali se pravilnom upotrebom antikorozivnih mjera može postići ušteda od 30%. Ako taj podatak iznesemo u egzaktnim podacima dobivamo da su Sjedinjene Američke Države mogle uštedjeti 82,5 milijardi dolara u jednoj godini [2].



Slika 1. Grafički prikaz troškova zbog utjecaja korozije u SAD-u [2]

Zbog svega navedenog, zaštita od korozije postaje vrlo važna zbog produljenja eksploatacije opreme i zaštite materijala od propadanja. Zaštita od korozije se počela ozbiljnije primjenjivati s povećanom eksploatacijom čelika i metalnih materijala. Veliki skok u razvoju antikorozivne zaštite dogodio se primjenom prvih parobroda i željeznice. Drugi svjetski rat pridonosi daljnjem razvoju antikorozivne zaštite. Jedna od grana industrije koja je u zadnjih nekoliko desetljeća pridonijela razvoju je automobilska industrija. Kako vidimo veliki skokovi u razvoju antikorozivne zaštite događaju se pojavama industrija koje brzo napreduju, tako da danas na razvoj najviše utječe nuklearna tehnika, elektronika, automatizacija i svemirska tehnika. Primjena u privredi i danas zaostaje za teorijskim znanjima, što je najviše zbog razloga brzog napretka tehnologije zaštite od korozije. Brojnim studijama je dokazano da se s jednim dolarom uloženim u antikorozivnu zaštitu dobije od tri do šest dolara u pogledu dulje trajnosti i veće pouzdanosti opreme [3].

Drugim riječima, konstrukcijski materijali nastoje se zaštititi od korozije postupcima primjene zaštitnih prevlaka, inhibitora, katodnom ili anodnom zaštitom itd. Sve veća briga za očuvanje okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inibitora [4]. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je upotreba i polifosfata jer je utvrđeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove može dovesti do pretjeranog razvoja algi. Zbog toksičnosti ograničena je upotreba amina, a oksidi arsena morali su se potpuno zamijeniti s manje toksičnim inhibitorima. Zbog svega navedenog današnja istraživanja usmjerila su se na ispitivanje organskih spojeva koji se mogu dobiti iz biljnog materijala i njihove primjene kao ekološki prihvatljivih inhibitora.

Cilj ovog rada je proučavanje utjecaja temperature na elektrokemijsko ponašanje i efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora (Aloe vere).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. KOROZIJA I KOROZIJSKO PONAŠANJE MATERIJALA

Korozija kemijski troši metalne i nemetalne konstrukcijske materijale, pri čemu njezina brzina ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima odnosno o unutarnjim i vanjskim čimbenicima. Oni utječu na pokretačku silu korozije i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili. Korozija je skoro uvijek spontan proces, čija je pokretačka sila kemijski afinitet između tvari u materijalu i mediju [1]. Afinitet za bilo koju kemijsku reakciju, pa i za koroziju postoji ako reakcijski sustav ima sposobnost vršenja rada. Mjera afiniteta je maksimalni korisni rad reakcije (reverzibilni rad reakcije ili kratko, reakcijski rad) koji sustav može dati pri odvijanju procesa. Pri izobarno-izotermnim uvjetima taj je rad jednak smanjenju Gibbsove energije (slobodne entalpije) sustava prilikom reakcije, tj. negativnoj promjeni Gibbsove energije [1]:

$$W_r = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S \qquad (1)$$

gdje je:
ΔH − reakcijska entalpija,
ΔS − reakcijska entropija,
T − termodinamička temperatura.

Reakcijski rad spontane korozijske reakcije mora biti pozitivan, pa afinitetu pridonose negativna reakcijska entalpija (oslobađanje topline reakcijom, tj. egzotermnost) i pozitivna reakcijska entropija (povećanje nereda prilikom reakcije). Samo u iznimnim slučajevima, korozija nije spontana nego teče, premda u promatranom sustavu nema afiniteta. Tada koroziju pokreće izvana nametnuta sila u obliku električnog napona (elektromotorne sile) koji daje struju, pri čemu se troši električni rad iz vanjskog izvora energije. Takvi su procesi nepoželjno otapanje anoda pri elektrolizi i korozija pod utjecajem lutajućih struja [1,5].

Otpori koji se suprotstavljaju pokretačkoj sili korozije dijele se u dvije glavne skupine i to na:

- aktivacijske (kinetičke) otpore kojima je uzrok inercija, tj. niska energetska razina reaktanata tako da koroziju mogu izazvati samo reaktanti kojima je sadržaj energije mnogo veći od prosječnog, odnosno,
- prijenosne (transportne) otpore zbog sporog prijenosa sudionika procesa, tj. reaktanata u zonu u kojoj se zbiva korozija, odnosno produkata iz te zone.

Brzina korozije na nekom mjestu površine materijala u određenom trenutku proporcionalna je pokretačkoj sili (najčešće afinitetu) i obrnuto proporcionalna otporima koji joj se suprotstavljaju, a te veličine ovise o lokalnim i trenutnim unutarnjim i vanjskim čimbenicima. U pravilu, prema literaturnim podatcima porastom temperature raste i brzina korozije [5].

U tablici 1 navedene su prosječne brzine prodiranja korozije u raznim otopinama za različite metalne materijale.

Tablica 1. Prosječna brzina prodiranja korozije u raznim otopinama [6-8].

Metal ili legura	**Prosječna brzina prodiranja korozije (mm/god)**				
	Gradska atmosfera	Morska voda	H_2SO_4 (5 mas.%)	HNO_3 (5 mas.%)	NaOH (5 mas.%)
Ugljični čelik	1,182-7,88	0,1182-11,82	15,76-394	VRLO VELIKA	< 0,197
Sivi lijev	0,394-3,94	1,576-78,8	> 51,22	>118,2	1,97-19,7
Cr-čelik s 13% Cr	< 0,394	< 3,94	VRLO VELIKA	3,152-35,46	< 3,94
CrNi-čelik s 19% Cr i 10% Ni	< 0,197	< 1,97	3,94-118,2	< 1,97	< 1,97

2.2. VRSTE I OBLICI KOROZIJE

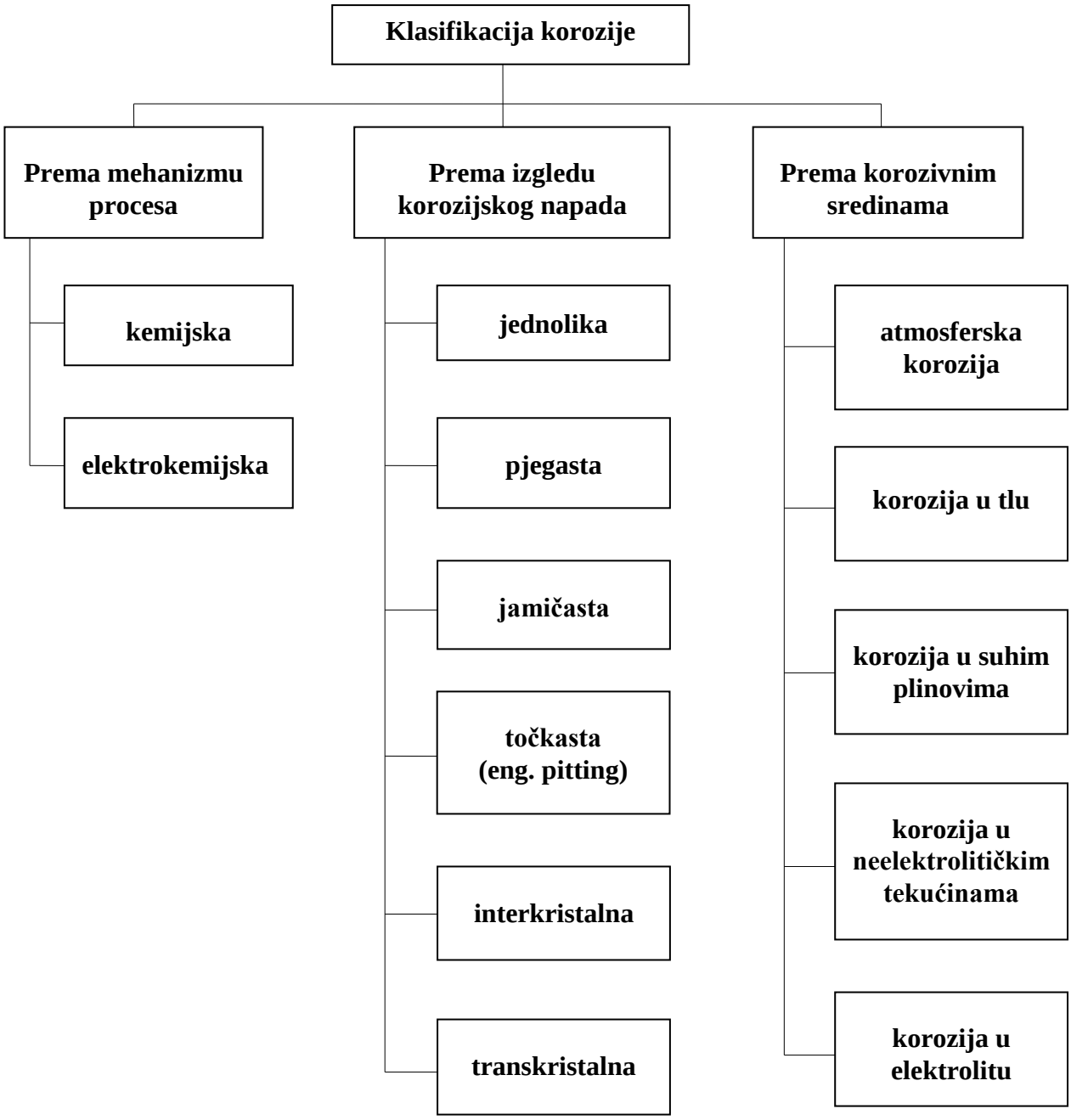
Područje korozije je vrlo široko i raznovrsno, pa postoji više različitih klasifikacija. Korozija se može klasificirati prema mehanizmu procesa, prema izgledu korozijskog napada, prema korozivnoj sredini, prema vremenskom tijeku i prema materijalu koji korodira [4]. Najčešće korištene podjele su prema (slika 2):

- mehanizmu djelovanja,
- izgledu korozijskog napada,
- korozivnim sredinama.

2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti:

- kemijska i
- elektrokemijska.



Slika 2. Klasifikacija korozije [2,4]

2.2.1.1. Kemijska korozija metala

Kemijska korozija javlja se kao posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu energiju. Kemijsku koroziju najlakše je objasniti kao oksidaciju metala spajanjem s kisikom pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve i to prije svega u vrućem zraku ili u plinovima izgaranja. Produkt takve korozije je oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja. Prvi slučaj je puno češći te s povećanjem debljine sloja oksidacija teče sve sporije, a u drugom se neometano nastavlja. Primjer reakcije kemijske korozije može se prikazati slijedećom jednadžbom [4]:

$$xMe + \frac{y}{2} O_2 \leftrightarrow Me_x O_y \quad (2)$$

gdje je:
Me – metal,
$Me_x O_y$ – metalni oksid.
Brzina djelovanja kemijske korozije ovisi o [1-4]:

- metalu koji korodira (sastav, struktura),
- agresivnoj okolini koja ga okružuje (sastav i koncentracija okoline),
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti, brzini gibanja okoline),
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije).

Smanjenje brzine djelovanja korozije vrlo je važno za praksu, a može se postići [1-4]:

- pri niskoj temperaturi ako je prenizak energetski nivo molekula i atoma koji međusobno reagiraju. Značajne se brzine kemijske korozije metala dostižu tek pri visokim temperaturama (kaljenje, visoko-temperaturna korozija u ložištima kotlova),
- stvaranjem korozivnih produkata na površini metala, koji ga u obliku zaštitnog sloja zaštićuju (npr. srebro, aluminij, bakar, nikal, mjed).

Zaštitni sloj smanjuje koroziju uz uvjet da [1-4]:

- su korozivni produkti kruti i fizikalno-kemijski stabilni (ne smiju se otapati, razgrađivati i kemijski reagirati),
- zaštitni sloj potpuno prekriva metalnu površinu.

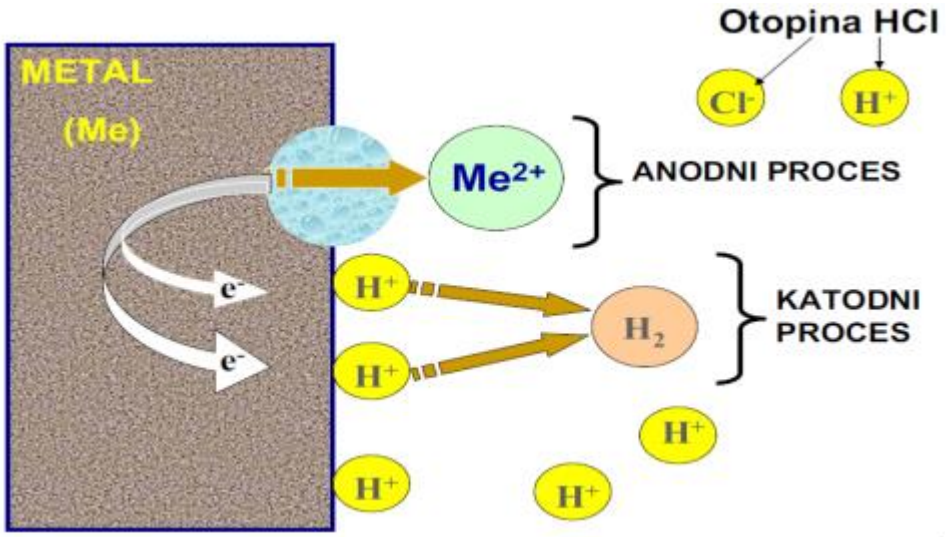
Brzina kemijske korozije predstavlja brzinu porasta mase oksidnog (ili rjeđe sulfidnog) sloja. Korozija smanjuje masu čistoga metala, a povećava masu korodiranog spoja (Δm je porast mase korodiranog spoja). Ovisnost brzine kemijske korozije o temperaturi može se približno izraziti eksponencijalnim izrazom [1-4]:

$$V = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

gdje je:
V – maseni pokazatelj promjene mase („brzina“ korozije),
A i *Q* – konstante (konstanta *Q* predstavlja energiju aktivacije),
R – opća plinska konstanta,
T – apsolutna temperatura.

2.2.1.2. Elektrokemijska korozija metala

Elektrokemijska korozija je najčešći oblik korozije metala. Više od 95% korozije metala uzrokovanao je elektrokemijskim reakcijama između metala i okoline. Elektrokemijska korozija javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije (slika 3).



Slika 3. Shema elektrokemijske korozije nastale stvaranjem mikroelemenata [10,11]

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati reakcijom:

$Me\,(s) + 2\,H^+\,(aq) \rightarrow Me^{2+}\,(aq) + H_2\,(g)$ (4)

Anodni proces: $Me\,(s) \rightarrow Me^{2+}\,(aq) + 2e^-$ (5)

Katodni proces:

u kiselom mediju

a) bez kisika: $2\,H^+\,(aq) + O_2\,(g) + 4e^- \rightarrow H_2\,(g)$ (6)
b) s kisikom: $4\,H^+\,(aq) + O_2\,(g) + 4e^- \rightarrow 2H_2O\,(l)$ (7)

u neutralnom mediju

Katodna reakcija odvija se uz redukciju kisika:

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$ (8)

Do elektrokemijske korozije metala dolazi u elektrolitima, tj. u medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojemu dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona). Elektrokemijska korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidroksida te u atmosferi (slika 4). Atmosferska se korozija odvija uz oborine, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita [10]. Velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen je vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi, pa je ova vrsta korozije vrlo raširena. Posebno dobri uvjeti za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji.



Slika 4. Praktični primjer elektrokemijske korozije čelika [12]

Brzina korozije metala uz izdvajanje vodika ovisi o:

- pH otopini,
- prednaponu izdvajanja vodika,
- otporu elektrolita i
- površini elektroda (metala) u spoju.

Nastali vodik se ugrađuje u kristalnu rešetku metala pri čemu dolazi do interkristalne korozije (posebno opasno kod prednapetih konstrukcija) [13].

Brzina korozije metala s trošenjem kisika ovisi o:

- brzini difuzije kisika k površini metala i
- prednaponu iona kisika.

Brzina difuzije kisika v_k do jedinice površine metala u jedinici vremena izračunava se prema izrazu [6,7,13-15]:

$$v_k = \frac{K_d (C_0 - C_1)}{\delta} \tag{9}$$

gdje je:
K_d – koeficijent difuzije kisika,
C_0 – koncentracija kisika u elektrolitu,
C_1 – koncentracija kisika u difuznom sloju odnosno neposredno na površini metala,
δ – debljina difuznog sloja.

Maksimalna jačina struje korozije $l_{\max}$ je proporcionalna količini kisika koji difundira prema metalu (katodi) [14,15]:

$$l_{\max} = \frac{K_d \cdot C_0 \cdot n \cdot F}{\delta} \tag{10}$$

2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema izgledu korozijskog oštećenja korozija može biti:

- jednolika,
- pjegasta,
- jamičasta,
- točkasta ili rupičasta (pitting),
- interkristalna,
- transkristalna i dr.

Jednolika korozija najčešći je i najmanje štetan oblik korozijskog oštećenja kod kojeg se korozija po cijeloj površini metala odvija gotovo istom brzinom i ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala [4]. Nastali korozijski produkti štite metal od daljnje korozije (slika 5a).
Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira neestetskim izgledom metala (slika 5b).



a) b)

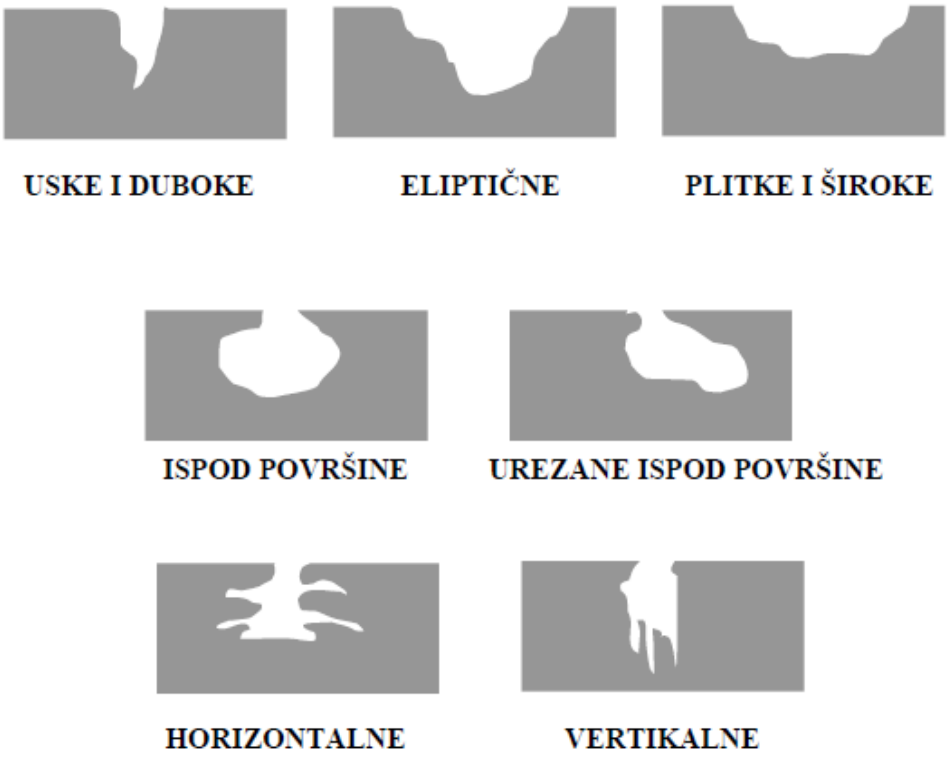
Slika 5. Shematski prikaz: a) jednolike i b) pjegaste korozije [4]

Jamičasta korozija po vanjskom izgledu vrlo je slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal pa je stoga štetnija [4].

Uvjeti uspostavljanja jamičaste korozije:

1. oksidni film mora postojati na površini metala - materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju,
2. agresivni ioni moraju biti prisutni u otopini - najuobičajenije vrste su Cl^- i SO_4^{2-}, a puno manjoj mjeri ioni Br^-, I^- i perkloratni ioni (ClO_4^-),
3. potencijal mora prijeći (premda samo na trenutak i lokalno) kritičnu vrijednost E_{pit} - kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije jamičaste korozije,
4. vanjske ili unutrašnje pokretačke sile moraju biti prisutne.

Na slici 6 prikazani su mogući oblici korozijskih oštećenja jamičaste korozije.



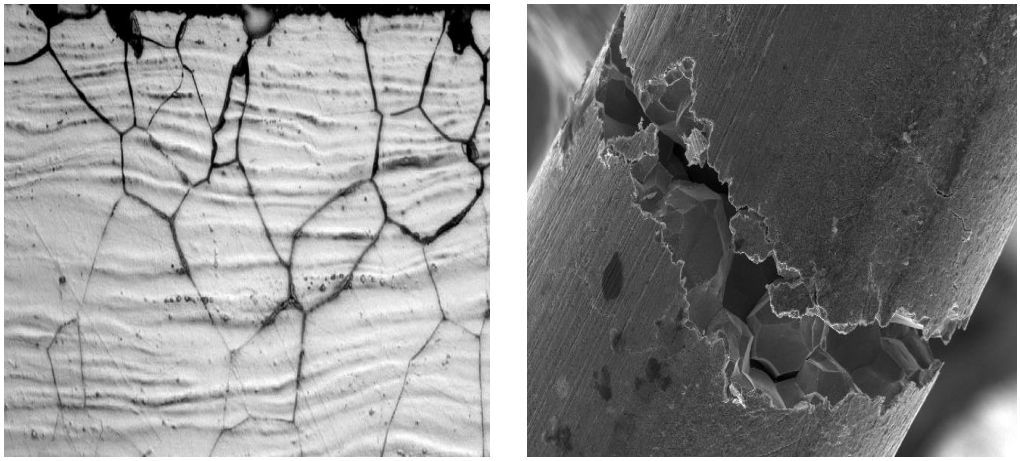
Slika 6. Oblici korozijskih oštećenja jamičaste korozije [15]

Točkasta ili igličasta korozija (engl. *pitting)* je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje neobično destruktivno jer prodire duboko u masu metala i može dovesti do pucanja konstrukcije. Točkasta korozija zahvaća ekstremno male dijelove metalne površine, dok je ostali dio površine nenapadnut (slika 7). Ovoj vrsti korozije skloni su brojni metali kao željezo, nikal, aluminij, magnezij, bakar, cink te njihove legure i to najčešće u kloridnim elektrolitima [4].



Slika 7. Primjer točkaste korozije u području pobojenosti zavarenog spoja [16]

Interkristalna korozija nastaje na granicama kristala i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a pri tome negativno utjecati na mehanička svojstva materijala, naglo smanjujući čvrstoću i žilavost materijala i u konačnici dovesti do loma (slika 8) [17].

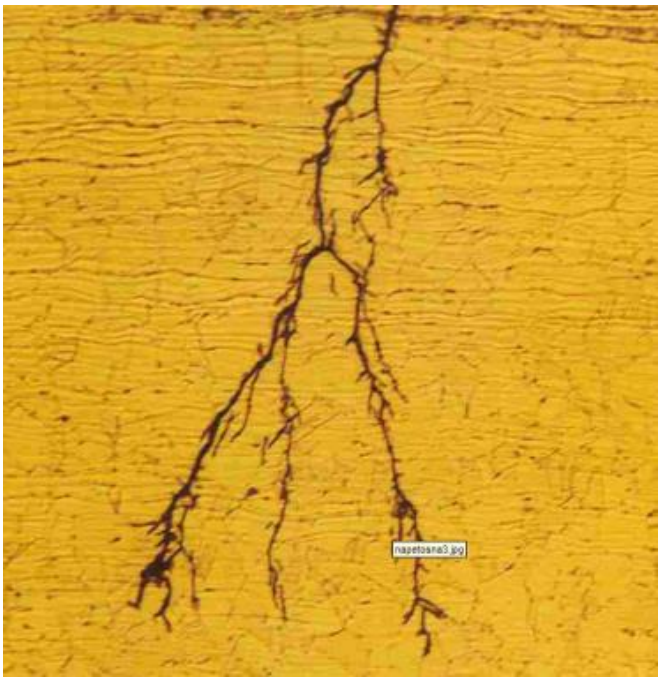


a) b)

Slika 8. Interkristalna korozija: a) shematski prikaz i b) na čeličnoj cijevi [17]

Srodna ovoj vrsti korozije je **vodikova krhkost.** Adsorbirani i kemisorbirani vodikovi atomi s površine difundiraju u metal i vežu se u molekulu. Interkristalne granice se šire jer nastale molekule H_2 ne mogu izaći iz metala u kojem se nalaze pod velikim tlakom. Metal postaje krhak i uz dodatno opterećenje puca.

Transkristalna korozija je opasna jer zahvaća poput presjeka veći broj kristalita materijala (slika 9). Nastaje najčešće u visokolegiranim čelicima u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika [4].



Slika 9. Primjer transkristalne korozije čelika [18]

2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

Obzirom na sredinu u kojoj se nalazi korozija može biti [4]:

- atmosferska korozija,
- korozija u tlu,
- korozija u suhim plinovima,
- korozija u neelektrolitima,
- korozija u elektrolitima,
- kontaktna korozija,
- korozija zbog lutajućih struja,
- korozija uz naprezanje,
- biokorozija i dr.

Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije [4,19]. Rezultat je djelovanja dvaju čimbenika, kisika i vlage. U nedostatku jednoga od njih ne dolazi do korozije. U suhom zraku, kao što je onaj ispod ledišta vode ili kod relativne vlažnosti manje od 60%, čelik ne korodira. Stoga je korozija zanemariva u polarnim predjelima i u vrućim pustinjskim krajevima. Atmosferska korozija je posebno jaka u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. U posebnim stanicama za ispitivanje atmosferske korozije prati se intenzitet korozije na uzorcima izloženim industrijskoj, gradskoj, morskoj i ruralnoj sredini. Na slici 10. prikazana je čelična ograda zahvaćena atmosferskom korozijom.



Slika 10. Primjer čelične ograde zahvaćene atmosferskom korozijom [19]

Korozija u suhim plinovima

Korozija u suhim plinovima je kemijska korozija kod koje pri visokim temperaturama i djelovanju plinova na metalima nastaju oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze [4]. Do ove vrste korozije može doći kod vruće obrade metala, u pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, u industrijskim pećima, u motorima s unutarnjim izgaranjem i sl.

Korozija u neelektrolitima

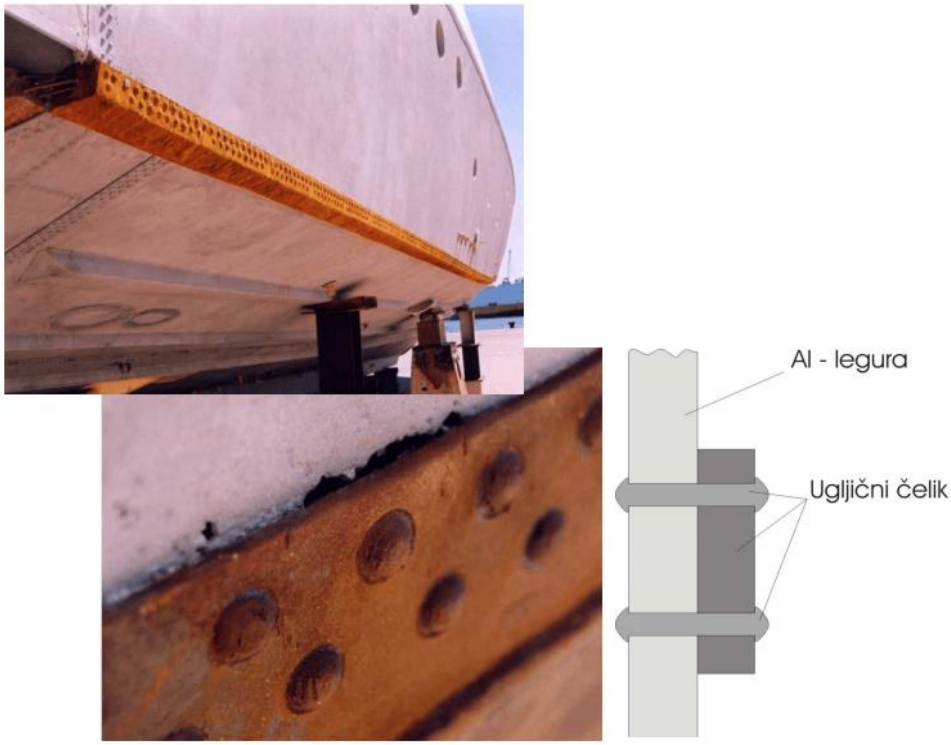
Korozija u neelektrolitima je također kemijska korozija, a česta je u nafti i u raznima organskima otapaliama. U prisutnosti vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju [4].

Korozija u elektrolitima

Korozija u elektrolitima je izrazito elektrokemijska korozija, a ovisno o vrsti medija u kojem se nalazi dijelimo ju na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli [4].

Kontaktna korozija

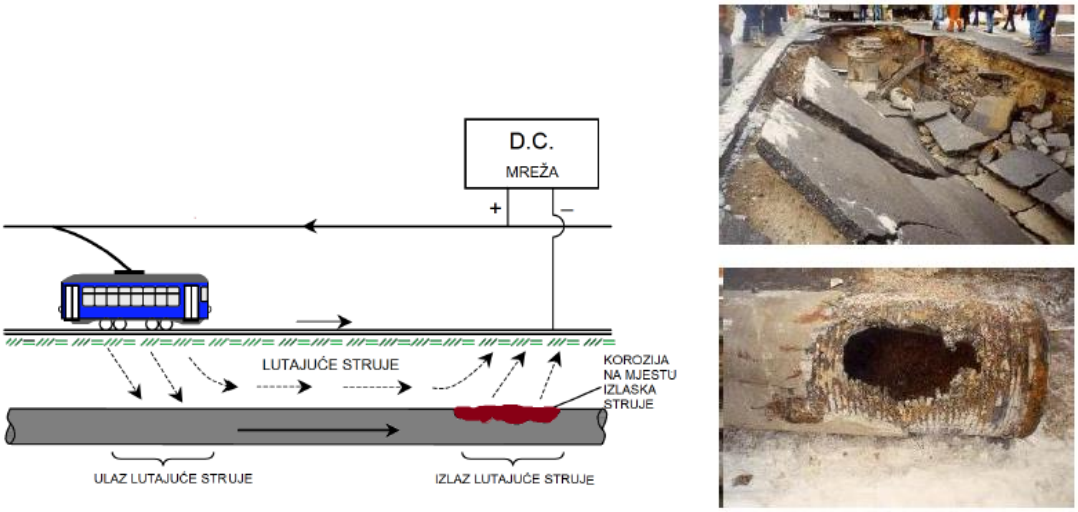
Kontaktna korozija je tipična elektrokemijska korozija koja nastaje uslijed kontakta dvaju različitih metala (slika 11) [4,20]. Metal negativnog elektrodnog potencijala se otapa dok pozitivniji metal ostaje zaštićen.



Slika 11. Primjer kontaktne korozije trupa broda [20]

Korozija uslijed lutajućih struja

Korozija uslijed lutajućih struja može nastati u tlu i u vodi. Inducirane struje, nastale oko vodiča kroz koji prolazi struja, koncentriraju se oko nekog metalnog predmeta u blizini i uzrokuju koroziju (slika 12) [4,20]. Primjer ove vrste korozije je tramvaj i ukopne cijevi, cjevovodi i dr.



Slika 12. Shematski prikaz korozije uslijed djelovanja struje [4,20]

Korozija uz naprezanje

Korozija uz naprezanja ili napetosna korozija najčešće se javlja u industrijskim postrojenjima, gdje su metalne konstrukcije izložene istovremenom djelovanju korozijskog medija i vanjskih/unutarnjih naprezanja u materijalu [21]. Za napetosnu koroziju je karakteristična nagla i neočekivana pojava loma, bez prethodno vidljivih vanjskih oštećenja. Iako je izgled prijelomne površine sličan onome kod mehaničkog loma, napetosna korozija je rezultat lokalnog procesa otapanja metala. Nastale pukotine mogu biti rezultat intergranularne (međukristalne) i/ili transgranularne (transkristalne) dekohezije materijala. Proces koji dovodi do loma može se podijeliti u dvije faze: početnu fazu i fazu napredovanja pukotine. Početna faza uvjetovana je nastajanjem mikročlanaka na površini metala. Rezultat je lokalna pojava jamičaste korozije ili selektivne korozije lokalizirane na granicama zrna. Uzroci nastajanja mikročlanaka, zbog kojih dolazi do lokalne korozije i nastanka pukotine mogu biti različiti.
Predloženi su mnogi mehanizmi koji se odnose na napredovanje pukotine kod korozije uz naprezanje. Tri opće prihvaćena mehanizma su: mehanizam postojećih aktivnih puteva, mehanizam aktivnih puteva nastalih zbog naprezanja i mehanizam vezan uz pojavu adsorpcije.

Biokorozija

Pored elektrokemijske korozije materijala postoji i mikrobiološki izazvana korozija, odnosno biokorozija. Biokorozija nastaje uslijed djelovanja flore i faune, a najčešće je prisutna na brodovima i u lukama. Mikroorganizmi se pričvršćuju za različite podloge i svojim prisustvom izazivaju koroziju pod uvjetima u kojima inače ne bi došlo u abiotičkoj sredini. Biofilmovi koji nastaju su kompleksni i čine smjesu mikroorganizama, abiotičkih i biotičkih proizvoda [22]. Industrijsko postrojenje obično sadrži različite dijelove gdje nastajanje, odnosno nepoželjna kolonizacija mikroorganizmima i biokorozija mogu izazvati probleme i dovesti do oštećenja metalnih površina.

2.3. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

Metal se od procesa korozije može zaštititi različitim metodama. Postupci koji se primjenjuju za zaštitu materijala od korozije dijele se prema načinu izvođenja na [23]:

1. postupke oplemenjivanja materijala povećanjem njegove otpornosti prema koroziji (legiranje),
2. postupke zaštite prevlakama organskog porijekla (polimeri), anorganskog porijekla (oksidi, fosfati, kromati) i prevlakama raznih metala (galvanske, metalizacijske, vruće, difuzne i druge),
3. postupke zaštite obradom korozivne sredine koji se zasnivaju na smanjenju agresivnosti vanjske sredine primjenom raznih inhibitora,
4. postupke elektrokemijske zaštite koji se baziraju na katodnoj i anodnoj polarizaciji, a primjenjuju se kod metala.

2.3.1. Zaštita odabirom korozijski postojanih materijala

Pri projektiranju nekog objekta, bez obzira da li proizvodnog (tvornica), transportnoga (brod ili avion), građevine (zgrada ili most) ili drugog tipa ili namjene, potrebno je uzeti u obzir sve čimbenike od kojih će ovisiti njegova trajnost i upotrebna vrijednost. Objekt treba tijekom predviđenog vremena upotrebe zadržati svoja fizička i kemijska svojstva. Primjenom korozijski postojanih materijala nastoji se smanjiti afinitet za nastajanje korozije. Izbor odgovarajućeg materijala ovisi o nizu faktora, kao što su: mehanička svojstva, očekivani vijek trajanja, estetski izgled, korozijska postojanost i cijena [23].

Nehrđajući čelici zbog svoje postojanosti imaju raširenu primjenu kod industrije obrade vode, petrokemijske industrije, brodogradnje, građevinskih komponenata, dekorativnih predmeta itd. Nehrđajući čelici pripadaju u kategoriju visokolegiranih čelika, čiji je sadržaj ugljika uglavnom manji od 0,2%. Otpornost prema koroziji i mehaničkom naprezanju postiže se legiranjem željeza s niklom, manganom, kromom, molibdenom, titanom i drugim manje zastupljenim elementima. Glavni mehanizam za ostvarivanje antikorozivne zaštite je legiranje s kromom kojeg mora biti najmanje 12% ili iznad granice pasivnosti. Krom na površini metala tvori kromov oksid koji je otporan na koroziju i kompaktan tako da ne dopušta prolaz mediju i daljnju koroziju. Na površini se dakle stvara pasivni sloj. Neke kiseline kao što su klorovodična i sulfatna kiselina dovode do depasivacije površine čak i pri malim koncentracijama, što dovodi do opće korozije. Puno opasnija pojava korozije kod nehrđajućih čelika je lokalna korozija kao što su pitting, igličasta i interkristalna korozija. Morska voda vrlo često dovodi do pojave lokalnih korozijskih procesa na nehrđajućim čelicima tako da je njihova upotreba u morskoj vodi diskutabilna.

Prema zastupljenosti u proizvodnji aluminij drži drugo mjesto iza čelika. Aluminij na svojoj površini tvori tanki nevodljivi sloj oksida Al_2O_3 debljine 0,01 – 0,05 μm, te tako koči elektrokemijske reakcije. Njegova mehanička svojstva nisu dobra kao kod željeza i čelika te se zbog toga legira s bakrom, magnezijem i manganom. Kod aluminija vrijedi pravilo: što je čišći to su mu bolja antikorozivna svojstva. Aluminij i njegove legure se masovno upotrebljavaju u građevinarstvu, avionskoj, automobilskoj i elektrotehničkoj industriji [23]. Bakar pokazuje antikorozivna svojstva slična aluminiju. U tijeku korozijskog procesa na bakru se javlja dobro prijanjajući zaštitni sloj. U vlažnoj atmosferi bakar se presvlači zelenkastom ili plavkastom oksidnim slojem koja vrlo dobro koči koroziju. Uloga bakra je u

metalurgiji za dobivanje legura s drugim materijalima. Najpoznatije su mjedi i bronce. Mjed je stabilna na zraku i posjeduje lijep izgled zbog čega se koristi pri izradi puhačkih instrumenata, namještaja i ostalih dekorativnih predmeta. Bronce su po korozijskom ponašanju vrlo slične bakru, uz iznimku mjedi koja ima bolja antikorozivna svojstva [23].

Titan je metal koji se zbog svojih dobrih svojstava sve više koristi u proizvodnji. Njegova svojstva su: velika otpornost na koroziju, otpornost na povišene temperature, mala elastičnost, visoka čvrstoća. Mala gustoća od samo 4,54 g/cm^3 i visoka čvrstoća razlozi su velike upotrebe titana u zrakoplovnoj i raketnoj industriji. Titan se počinje upotrebljavati tek 50-ih godina prošlog stoljeća. Razlog tomu je vrlo teška proizvodnja i veliki utrošak energije koji je potreban za preradu. Za jednu tonu titana potrebno je utrošiti 16 puta više energije nego za istu masu čelika [23]. Zbog velike potrebe za energijom pri preradi titan je vrlo skup i koristi se samo na mjestima koja opravdavaju veliku potrošnju. Titan je otporan na koroziju u raznim uvjetima. Ova korozijska otpornost je ponajviše uzrokovana nastajanjem površinskog oksidnog sloja, koji je kompaktan i tvori barijeru za daljnji napredak korozije.

2.3.2. Zaštita prevlakama

Nanošenje prevlaka na površinu čeličnih konstrukcija najraširenija je metoda zaštite od korozije [1,21,24]. Pritom je bitno osigurati tehnologiju koja omogućuje dovoljnu postojanost same prevlake, njenu trajnost i pouzdanost. Primarna zadaća nanošenja prevlaka na čelične konstrukcije je zaštita od korozije, a sekundarna popravljanje estetskog izgleda, postizanje određenih fizikalnih svojstava, popravak loših proizvoda i dr. Faktori koji utječu na kvalitetu zaštite prevlakama su: pripremljenost površine, kvaliteta i debljina prevlake, mehanička i kemijska postojanost.

Prevlake mogu biti grubo podijeljene u tri glavne skupine [1,21,24]:
• metalne prevlake,
• anorganske prevlake,
• organske prevlake.

Metalne prevlake

Metalne prevlake najčešće se nanose jednom od sljedećih tehnika [1,21,24]:
- vruće uranjanje,
- metalizacija,
- galvanizacija (elektrodepozicija)
- difuzija,
- navarivanje,
- vakuumska depozicija.

Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje (u nekim literaturama se navode kao anodne prevlake, npr. cinkove, manganske, kadmijeve i aluminijske prevlake) ili metal s kojim se prevlači može imati bolja antikorozivna svojstva tako da služi za odvajanje osnovnog materijala od okoline (u nekim literaturama se nazivaju katodne prevlake, npr. prevlake nikla, kroma i olova). Prevlake metalom koji ima galvansko djelovanje su u širokoj upotrebi. Kadmijeve prevlake se izbjegavaju zbog svoje toksičnosti. Prevlake s anodnim djelovanjem imaju zadatak ne samo zaštititi osnovni materijal izoliranjem okolnog medija, već i elektrokemijski zaštititi osnovni materijal. Elektrokemijska zaštita je moguća zbog toga

što metal kojim se prevlači osnovni materijal ima negativniji elektrodni potencijal od osnovnog materijala (najčešće čelik).

Galvanske metalne prevlake štite materijal na tri načina [1,21,24]:
Primarno barijerno djelovanje. Proces stvaranja površinskih oksidnih slojeva koji imaju dobru otpornost na koroziju odvija se gotovo trenutno. Primjeri: stvaranje Al_2O_3 na aluminijskim prevlakama ili stvaranje ZnO na cinkovim prevlakama.
Sekundarno barijerno djelovanje. Pod utjecajem atmosfera stvaraju se korozijski produkti na površini metalne prevlake koji predstavljaju zaštitni sloj. Ta barijera ima svojstvo samoobnovljivosti, tako da vrijeme zaštite osnovnog materijala uvelike ovisi o sekundarnom barijernom djelovanju korozijskih produkata.
Galvansko djelovanje. Galvansko djelovanje nastaje na mjestima na kojima je zbog različitih razloga nastalo oštećenje metalne prevlake te je osnovni metal izložen atmosferskim utjecajima. Na mjestu oštećenja javlja se galvanski članak, a kako je prevlaka elektronegativnija od osnovnog materijala ona se otapa i djeluje kao anoda. Taloženje korozijskih produkata na mjestu oštećenja predstavlja sekundarno barijerno djelovanje opisano u prethodnom odjeljku.

Prevlake s boljim antikorozivnim svojstvima ili katodne prevlake, zaštićuju osnovni materijal mehanički. Neki od metala koji se nanose na čelik su zlato, srebro, krom, nikal i olovo. Zaštita materijala je dobra samo ako je pokrivenost osnovnog materijala potpuna i kompaktna. Porozne prevlake ne predstavljaju dobru zaštitu. Ove prevlake imaju sposobnost da svojim korozijskim produktima popunjavaju rupe u kojima dolazi do korozije i time usporavaju daljnje širenje korozije.

Anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake nanose se kemijskim ili mehničkim postupkom s ili bez prisustva električne struje [1,21,24]. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida. Taj novonastali sloj oksida ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za podlogu. Mehaničke anorganske prevlake se dobivaju emajliranjem ili nanošenjem sloja betona. Emajliranje je nanošenje sloja na bazi alkalijsko-borosilikatnog stakla na površinu metala, najčešće to su čelični limovi i proizvodi od čeličnih ljevova. Nedostatak emajla je što ima malu žilavost te je jako podložan pucanju čak i pri manjim udarcima. Kemijskim putem najčešće se nanose oksidni, kromatni i fosfatni slojevi. Oksidne prevlake najčešće se nanose na čelik, aluminij i bakar, te neke njihove legure. Kod čelika to je najčešće proces bruniranja i fosfatiranja. Karakteristike fosfatnih presvlaka je da su prilično krte, dobar su izolator i dobro prijanjaju za površinu osnovnog materijala. Deblje fosfatne prevlake služe za antikorozivnu zaštitu. Nedostaci prevlake su poroznost, te se često mora naknadno impregnirati strojnim uljem ili se kromatiraju. Kod aluminija oksidiranje se provodi uranjanjem aluminijskih predmeta u vrelu vodu ili struju vodene pare. Tim postupkom dobiva se bemit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), a postupak se naziva bemitiranje.

Organske prevlake

Danas najraširenija metoda zaštite od korozije je nanošenje organskih prevlaka na površinu metala [1,21,24]. Organske prevlake najčešće se nanose na metalne površine u dva ili više slojeva. Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organsku tvar

tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom.

Glavni načini razvrstavanja organskih premaza su:

- Prema sastavu – najčešće prema vrsti veziva.
- Prema osnovnoj namjeni – premazi za zaštitu od korozije, premazi protiv biokorozije, za zaštitu od požara, za bolja mehanička svojstva površina, dekorativni premazi.
- Prema izgledu – sjajne i mat boje, bezbojni premazi, boje, neprozirne boje i lakovi itd.
- Prema podlogama na koje se nanose – premazi za drvo, metal, plastiku, građevinske boje itd.
- Prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja – jednokomponentno, dvokomponentno, višekomponentno.
- Prema načinu skrućivanja sloja – fizikalno isparavanje razrjeđivača ili otapala, kemijsko otvrdnjavanje reakcijama s vezivom.

2.3.3. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Ove metode primjenjuju se najviše za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje te raznih cisterni namijenjenih za transport raznih agresivnih otopina [4,25].
Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori

Tvari koje ubrzavaju koroziju metala zovu se aktivatori. Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti: neutralizacijom kiselina, uklanjanjem kisika iz vode, uklanjanjem soli iz vode, sniženjem relativne vlažnosti zraka i uklanjanjem čvrstih čestica [4]. Neutralizacija kiselina u vodenim otopinama se obavlja pomoću vapna ili natrijeva hidroksida. S obzirom na ovisnost brzine korozije željeza o pH korozivne sredine, za zaštitu željeza dovoljna je neutralizacija kisele otopine do vrijednosti pH = 5, pri čemu se naglo smanjuje agresivnost korozijske sredine. Uklanjanje kisika odnosno deaeracija vode ili vodenih otopina postiže se toplinskom deaeracijom (zagrijavanjem), desorpcijskim uklanjanjem kisika (propuhivanjem inertnim plinom), kemijskim postupkom (dodavanjem redukcijskih sredstava u vodu ili propuštanjem vode kroz filtre napunjene čeličnim strugotinama). Uklanjanje vlage iz zraka u malim zatvorenim prostorima provodi se silikagelom (npr. sušenje zraka u instrumentima), a u velikim skladištima povišenjem temperature 6-7°C u odnosu na temperaturu okoline. Filtriranjem ukljanjamo čvrste čestice iz vode ili zraka.

Inhibitori

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti [4,7,10,25]. Iz vodenih ili drugih otopina inhibitori se adsorbiraju na površini metala ili s njima reagiraju gradeći tanke prevlake koje štite metal od korozije. Djelovanje inhibitora ovisi o njihovoj koncentraciji u otopinama; pri malim ili vrlo velikim koncentracijama inhibitori

mogu djelovati štetno i ubrzati proces korozije. U otopinama u kojima se nalaze u manjim količinama, kisik povećava brzinu korozije lijevanog željeza i čelika. U otopinama koje sadrže male ili veće količine ugljikovog dioksida olovo se brzo otapa; pri umjerenom sadržaju ugljikovog dioksida u otopini olovo se sporije otapa. Kisik i ugljikov dioksid ovisno o količini u otopini mogu djelovati i kao aktivatori i kao inhibitori prema jednom metalu. Inhibitori se koriste u velikoj mjeri za zaštitu metala od korozije u otopinama ograničene zapremnine (parni kotlovi, kondenzatori, kemijski aparati).

Današnji inhibitori korozije rijetko se upotrebljavaju zasebno. Najčešće se koriste smjese dvije, tri ili više inhibirajućih tvari u jednom sustavu zaštite. Razlog tome je što jedno inhibirajuće sredstvo štiti samo određeni metal, pa zaštita više metala zahtjeva više vrsta inhibitora. Nadalje, primjena više inhibitora pospješuje antikorozijsko djelovanje tako da se za isti stupanj zaštite mogu koristiti manje koncentracije inhibitorskih sredstava. Najveća primjena inhibitora je kod nagrizanja metala s ciljem uklanjanja korozije s njihove površine. Inhibitori povoljno utječu na smanjivanje krtosti kod metala koja se javlja prilikom nagrizanja metala u kiselinama.

Djelovanje inhibitora se izražava pomoću koeficijenta djelotvornosti z [1]:

$$z = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \cdot 100 \qquad (11)$$

gdje je:
I_{corr} – gustoća struje korozije bez inhibitora,
I_{corr}^{inh} – gustoća struje korozije s inhibitorom.

Postoji više podjela inhibitora [4,25]:

- Prema mehanizmu djelovanja na proces elektrokemijske korozije metala inhibitori se dijele na:

  - *anodne inhibitore,*
  - *katodne inhibitore i*
  - *mješovite inhibitore.*

- Prema kemijskom sastavu inhibitori mogu biti *anorganskog* i *organskog porijekla*.
- Prema karakteru djelovanja inhibitori se dijele na *hlapljive i nehlapljive.*
- Prema vrijednosti pH sredine u kojoj pokazuju svoje pozitivno djelovanje razlikujemo slijedeće vrste inhibitora: *kiseli, alkalni* i *inhibitori za neutralnu sredinu*.

Danas se najčešće koristi podjela inhibitora korozije prema funkcijskom djelovanju, pa tako razlikujemo:

- anodne,
- katodne,
- organske,
- taložne i
- hlapljive.

Anodni inhibitori

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira osnovni metal [4,25]. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, CrO_4^{2-}, nitriti, NO^{2-}, molibdati, MoO_4^{2-}, volframati, WO_4^{2-} i vanadati, VO_3^- koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Prilikom korištenja anodnih inhibitora treba voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao „opasni“ inhibitori.

Katodni inhibitori

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina [4,25]:

- usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili
- smanjenju površine katodnih dijelova metala.

Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora [4,25]. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje djelotvorni u ekvivalentnim koncentracijama. Na primjer, katodni inhibitor 0,1 M $ZnSO_4$ smanjuje koroziju željeza približno 80 %, a anodni inhibitor Na_2CrO_4 (nažalost toksičan) potpuno inhibira već u koncentraciji od 0,001 M. Katodni inhibitori se općenito smatraju „sigurnim“ jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju. Budući da je djelovanje katodnih inhibitora vezano za područje izvora elektrona, oni su uglavnom pozitivno nabijeni ioni koji se transportiraju do katodnih mjesta. U neutralnim i lužnatim sredinama djelotvorni su anorganski katodni inhibitori (soli cinka i nikla s odgovarajućim topljivim hidroksidima). U kiselim otopinama prednost imaju organski katodni inhibitori agar-agar, dekstrin i adelhidi koji se adsorbiraju na katodnim dijelovima metala i povećavaju prenapon izlučivanja vodika.

Organski inhibitori

Povoljno utječu na brzinu korozije zaustavljajući i katodnu i anodnu reakciju, a poznati su još i kao mješoviti inhibitori. Organski inhibitori zahvaćaju cijelu površinu metala, ako su dodani u odgovarajućoj koncentraciji. Organski inhibitori najčešće djeluju tako da stvaraju film na površini metala [4,25]. Njihova uspješnost u sprječavanju korozije ovisi o mnogo faktora, kao što su afinitet prema površini metala, kemijski sastav, molekularna struktura itd. [1,4]. Pošto je stvaranje filma na površini metala adsorpcijski proces, važni faktori su temperatura medija, brzina kretanja i tlak medija. Kationski inhibitori će se različito adsorbirati na površinu ovisno o tome da li je metalna površina nabijena pozitivno ili negativno. Snaga adpsorpcijskog prijanjanja je ključni faktor kod primjene topljivih organskih inhibitora. Ovi inhibitori tvore zaštitni film na površini materijala i time nastaju barijere za razaranje metala u elektrolitu [1,4]. Prekrivenost metala zaštitnim filmom bitno ovisi o koncentraciji inhibitora. Ispravan odabir koncentracije od ključne je važnosti kod zaštite metala od korozije primjenom ove metode.

Najčešći organski inhibitori su heterociklički organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika, tj. atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu. Mogu djelovati i kao nabijene čestice, naročito u kiselim otopinama gdje se protoniraju. Najpoznatiji takvi spojevi su azoli, od kojih je benzotriazol najvažniji inhibitor korozije bakra i njegovih legura [26]. Zbog toksičnosti benzotriazola danas se sve više istražuju drugi djelotvorni spojevi koji bi ga zamijenili i ujedno bili ekološki prihvatljiviji. Ekološki inhibitori su inhibitori modernog doba, skupina spojeva biljnog ili životinjskog porijekla. Glavna prednost ove vrste inhibitora u odnosu na sve već navedene je u njihovoj biorazgradivosti i jednostavnom načinu dobivanja. Ekološki inhibitori ne sadrže teške metale što ih čini ekološki prihvatljivim. Istraživanje ekstrakata bilja u zadnje je vrijeme područje velikog interesa kada je riječ o inhibitorima korozije [27,28]. Ekstrakt najčešće čini mješavina spojeva koji sadrže kisik, sumpor i dušik, a prirodni su oksidansi. Ekološki prihvatljive tvari kao na primjer karboksilne kiseline, karboksilati, saharidi, sintetizirani derivat imidazola dobivaju se iz biljnih materijala različitim ekstrakcijskim postupcima. Odvajanje spojeva iz dobivenog ekstrakta provodi se kromatografskim tehnikama.

Inhibicijski učinak ekstrakta nekog bilja postiže se zahvaljujući prisutnosti tanina u njihovom sastavu. Važnu skupinu čine u prirodi vrlo rasprostranjeni fenolni spojevi od kojih neki imaju poželjno svojstvo stvaranja kelatnih kompleksa s metalima. Derivati imidazola učinkoviti su inhibitori korozije bronce u različitim uvjetima. Istraživanja su pokazala da njihovo inhibicijsko djelovanje ovisi o pH vrijednosti otopine koja uzrokuje koroziju. Stoga je za ovu vrstu inhibitora važno naći optimum između tehnike primjene i učinkovitosti samog inhibitora. Inhibicijsko djelovanje gentisinske kiseline, izolirane iz vodenog ekstrakta listova ružmarina, na koroziju se pokazalo vrlo učinkovitim kod aluminijskih materijala. Vanilin je aromatski aldehid koji posjeduje karboksilnu, metoksi i hidroksilnu grupu smještene na aromatskom prstenu. Adsorpcija vanilina na površinu aluminija događa se preko tih funkcionalnih grupa.

Ekstrakt biljke opuntia ficus Mill sadržava pretežno polisaharid koji je mješavina biljnog lijepka i pektina. Uz to sadrži najmanje sedam nehlapljivih kiselina, uključujući limunsku kiselinu. Adsorpcija tih spojeva na površinu elektrode stvara barijeru za prijenos mase i naboja. Gum arabic jedan je od inhibitora korozije aluminija u alkalnom mediju. Za inhibitorski učinak ovog ekstrakta zaslužni su spojevi koji sadrže kisik i dušik kao centre adsorpcije: arabinogalaktan, oligosaharidi, polisaharidi i glikoproteini. Prirodni ekstrakt lista Azadiracta Indice (Neem tree), mimoza tanin i kesten tanin pokazali su se kao ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije bakra. Nim je indijsko stablo čiji je ekstrakt odnedavno u upotrebi. Kinin je prirodni kristalni aldehid čije se antikorozivno djelovanje ispituje na željezu. Istraživanja navode palm-olein kao zaštitu od korozije željeza. Ta supstanca sadrži jednake količine zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Karboksilne grupe koje te kiseline sadrže pospješuju adsorpciju na površinu metala. Ekstrakt kore biljke Musa acuminate, također se primjenjuje za zaštitu željeznih materijala. Područje aktualnih istraživanja su Garcinia kola i Aloe vera kao novi ekološki inhibitori.

Taložni inhibitori

Taložni inhibitori su tvari koje formiraju zaštitne filmove na površini metala. Razlikuju se od organskih inhibitora u tome što se zaštitni film stvara izlučivanjem tvari iz medija ili metala na površini metala te se tako zaustavlja korozija. Stvoreni film koči i anodnu i katodnu reakciju [11-14]. Tako npr. tvrda voda je mnogo manje opasna u pogledu korozije nego meka

voda. To je tako zbog izlučivanja kalcija i magnezija na površini metala. Nataložene molekule kalcija i magnezija predstavljaju zaštitni film koji koči napredovanje korozije. Najčešće korišteni inhibitori ove vrste su silikati i fosfati. Tako npr. natrij silikat se vrlo često koristi u kućnim omekšivačima vode da bi se spriječila pojava takozvane „hrđave“ vode. U sistemima u kojima je prisutna vruća aerirana voda natrij silikat zaštitno djeluje na čelik, bakar i broncu. No zaštita nije uvijek pouzdana i uvelike ovisi o pH vrijednosti i stupnju zasićenosti vode koji ovisi o svojstvima vode i temperaturi [11-14]. Fosfati zahtijevaju prisutnost kisika kako bi djelovali inhibirajuće. Iako fosfati i silikati ne daju stupanj zaštite kao kromati i nitriti, oni nalaze svoju primjenu u sustavima, gdje se zahtjeva da medij kojem se dodaje inhibitor ne bude otrovan, npr. prehrambena industrija.

Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori korozije često se nazivaju i inhibitori u parnoj fazi ili VCI (eng. *Volatile Corrosion Inhibitors*) ili VPI (eng. *Vapour Phase Inhibitors*). To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom učinile okolni zrak ili neki drugi plin nekorozivnim. Ti tlakovi se kreću u rasponu od 0,1 do 100 Pa, što omogućuje apsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Hlapljivi inhibitori služe za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima zato što isparavaju zajedno s tekućinama [11-15]. Na taj se način štite kondenzatori parnih kotlova te destilacijskih i rashladnih uređaja. Hlapljivi inhibitori najčešće se koriste u zatvorenim prostorima, kao i kod skladištenja i transporta robe (slika 13). Hlapljivi inhibitori pomoću difuzije prolaze kroz plinsku fazu i adsorbiraju se na metalnu površinu u gustoći od nekoliko monoslojeva i na taj način stvaraju zaštitu od korozije. Najčešće hlapljivi inhibitori formiraju hidrofoban zaštitni sloj na metalu.



Slika 13. Praktična primjena hlapljivog inhibitora za zaštitu pješačkog naoružanja i borbenih letjelica [8]

Pri korištenju ove metode mora se obratiti pozornost na tlak pare kojeg daje sam inhibitor. Inhibitori s višim tlakovima para se koriste za materijale koji nisu otporni na koroziju, dok se inhibitori s nižim tlakovima para koriste za materijale koji pokazuju otpornost prema koroziji [8]. Viši tlakovi para ujedno znače da će inhibitor brže ispariti, tj. potrošiti te je potrebna češća izmjena.

2.3.4. Elektrokemijske metode zaštite

Metode se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala pasivacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Elektrokemijske metode zaštite upotrebljavaju se kao antikorozivna zaštita metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštite premazima, prvenstveno kod konstrukcija koje su ukopane i uronjene (cjevovodi, brodovi, lučka postrojenja, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline i dr.) [4,10].
Ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti ***katodna*** i ***anodna.***

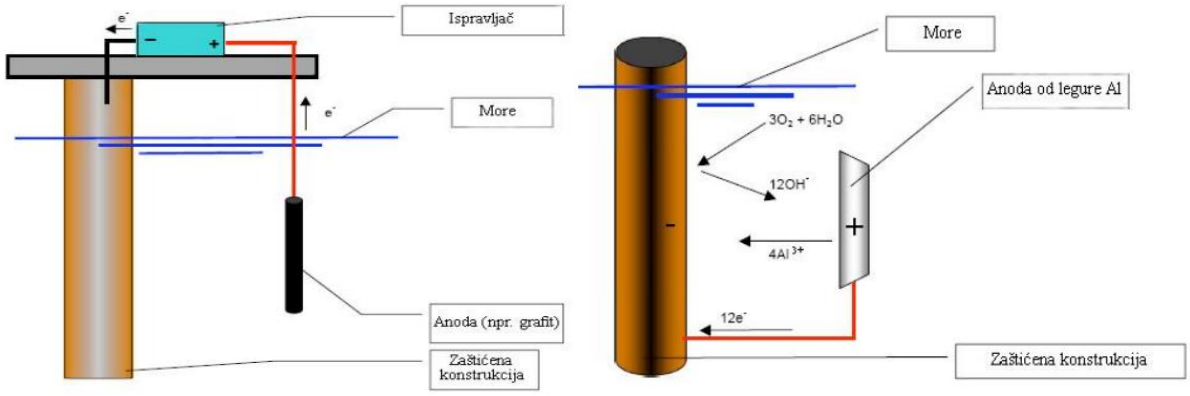
Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru [10].

U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite:

- katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje i
- katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom - žrtvovanom anodom (protektorom).

Uspostavljanjem sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom istosmjerne struje, metal se spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal), pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi - anodi [10]. Anode za ovaj sustav zaštite mogu biti topljive i netopljive. Topljive su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a netopljive se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena, magnetita, nikla, olova, platiniranog titana itd. Potpuno su netopljive samo platinirane, dok se ostale, ipak, polako troše. Rok trajanja anoda trebao bi biti najmanje 10-20 godina.
Za razliku od katodne zaštite pomoću izvora istosmjerne struje gdje je zaštitni potencijal osiguran iz vanjskog izvora struje, kod zaštite protektorom sam sustav (predmet koji se štiti - protektor) predstavlja izvor struje. Katoda tog sustava je predmet koji se zaštićuje, a anoda je „žrtvovani“ metal - anodni protektor (metal negativnijeg potencijala). Elektrode su kratko spojene, a elektrolit je medij u kojemu se nalaze. Spajanjem dvaju metala koji se nalaze u elektrolitu, a koji su različitih elektrodnih potencijala, između njih protječe, zbog razlike potencijala, električna struja. Metal s elektropozitivnijim potencijalom se polarizira katodno, a elektronegativniji metal anodno [4]. Najčešće se za zaštitu željeza i čelika upotrebljavaju protektori od magnezija, aluminija i cinka.
Na slici 14 shematski su prikazani načini katodne zaštite [29].



a) b)

Slika 14. Načini katodne zaštite: a) katodna zaštita vanjskim izvorom istosmjerne struje i b) katodna zaštita protektorom [29].

Između dva navedena postupka katodne zaštite nema bitne teorijske razlike jer se oba temelje na istim elektrokemijskim temeljima. Izbor sustava katodne zaštite ovisi o vrsti objekta koji se zaštićuje. Kod stacionarnih objekata koristi se zaštita s vanjskim izvorom struje, dok se protektori upotrebljavaju na pokretnim objektima i mjestima gdje postoji opasnost da eventualna iskra izazove požar ili eksploziju. Mehanizam katodne zaštite temelji se na elektrokemijskim reakcijama korozije: anodnom otapanju metala i katodnim reakcijama redukcije (H^+ ili O_2) [4].

Anodna zaštita

Anodna zaštita temelji se na usporavanju korozije anodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. U praksi se upotrebljavaju dva načina anodne zaštite:

- izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje),
- protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom).

Kod *anodne zaštite izvorom istosmjerne struje* korozija čelika se smanjuje održavanjem u području pasiviranja [1,4]. Anodna zaštita djeluje upravo u tom ograničenom području potencijala, pa je pri izvedbi najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju [4,10,13,21]. *Zaštita metala protektorom* postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita metala primjenom katodnog protektora može se ostvariti ukoliko je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se mogu kao katodni protektori koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit.

2.4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKE OTPORNOSTI

Pouzdano proučavanje brzine i tijeka procesa korozije nije moguće niti u najjednostavnijim slučajevima samo na temelju teorije. Stoga su potrebna eksperimentalna ispitivanja koja ovisno o mjestu izvođenja mogu biti laboratorijska, terenska, eksploatacijska tj. pogonska [4].

Svrha ispitivanja korozije je izbor optimalnih konstrukcijskih materijala te razvoj novih, utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala tj, područja njegove upotrebljivosti, kontrola kvalitete konstrukcijskog materijala ili provođenja zaštite, izbor zaštitnih postupaka ili sustava zaštite, određivanje djelotvornosti novih zaštitnih postupaka, određivanje agresivnosti nekog medija, dijagnostika oštećenja, istraživanje mehanizama korozije i zaštite [4].

Metode ispitivanja korozije [4]:

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode mjerenja dubine pittinga,
- ubrzane metode i
- elektrokemijske metode.

2.4.1. Kontrola površine metala

Vizualnim pregledom površine korodiranog metala određuju se žarišta korozije, njihova veličina i broj, postotak korodirane površine, oblik korozije (jamice, udubine, pukotine) te oblik i boja korozijskih produkata [4].

Optičke metode

Površina i poprečni presjek korodiranog materijala pregledavaju se pomoću mikroskopa (optički i elektronski mikroskop) što zbog povećanja daje bolji uvid u korozijske procese (makro i mikrokoroziju) [4].

Indikatori anodnih i katodnih mjesta na željezu

Raspored i veličina anodnih i katodnih mjesta na korodiranoj površini željeza može se odrediti tzv. feroksilnom probom koja sadrži kao temeljni sastojak kalijev heksacijanoferat (III) i fenolftalein. U neutralnom mediju kalijev heksacijanoferat ($K_3Fe(CN)_6$) daje s Fe^{2+}-ionu plavu boju, tzv. Berlinsko modrilo $KFe[Fe(CN)_6]$ koji je indikator za anodna mjesta. Fenolftalein je u lužnatom mediju crven pa su katodna mjesta obojena crveno [4].

Defektoskopske metode

Mnoge su suvremene spektroskopske tehnike korisne u detekciji korozijskog napada na nekoj konstrukciji, posebno u slučaju visoko lokalizirane korozije teško uočljive uobičajenim metodama korozijskih ispitivanja [4]. Rendgenske, ultraljubičaste i elektromagnetske zrake, kao i fluorescentni i radioaktivni indikatori za pukotine značajna su pomoć pri kontroli

sigurnosti konstrukcije i pravovremenom otkrivanju opasnih oštećenja konstrukcijskih materijala. Koriste se i ultrazvučne i magnetske metode.

Identifikacija korozijskih produkata

Za identifikaciju produkata korozije pored kemijske analize uspješno se primjenjuju rendgenska difrakcija, infracrvena spektroskopija, elektrokemijski mikroanalizator (mikrosonda), Auger-ova spektrometrija, NMR (nuklearna magnetska rezonancija) i druge suvremene tehnike [4].

2.4.2. Gravimetrijske metode

Gravimetrijske metode se temelje na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljava se metoda gubitka i prirasta mase.

Metoda mjerenja gubitka mase

Promjena mase tijekom pokusa mjeri se vaganjem uzorka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini [4].
Brzina korozije se dobije prema izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \tag{12}$$

gdje je:
Δm − razlika u masi prije i nakon pokusa,
S − površina uzorka,
Δt − vrijeme trajanja pokusa.

Ova metoda vrijedi za jednoliku opću koroziju uz primjenu otopina za dekapiranje kojima se prije vaganja uklanjaju korozijski produkti s površine uzorka metala.

Metoda mjerenja prirasta mase

Kod ove metode uzorak se važe zajedno s korozijskim produktima. Količina korozijskog metala računa se iz prirasta mase, a brzina korozije određuje se na isti način kao i kod mjerenja gubitka mase. U ovom slučaju Δm predstavlja prirast mase uslijed nastalih produkata korozije. Za primjenu ove metode značajno je poznavanje točnog sastava korozijskih produkata, koji trebaju dobro prijanjati uz metal. Metoda se primjenjuje najčešće kod korozije u vrućim plinovima i kod atmosferske korozije.

2.4.3. Volumetrijske metode

Mjerenje volumena razvijenog vodika

Ova metoda se temelji na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog katodnom reakcijom korozije metala u kiselini [4]:

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^{-} \tag{13}$$

$$2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_2\uparrow \quad (14)$$

Masa korodiranog metala izračunava se primjenom opće plinske jednadžbe [21].

Mjerenje volumena potrošenog kisika

Metoda je slična mjerenju volumena razvijenog vodika, a mjeri se volumen kisika potrošenog u reakciji oksidacije metala:

$$Me\ (s) + \frac{1}{2} O_2\ (g) + 2e^{-} \rightarrow MeO\ (s) \quad (15)$$

Masa oksidiranog metala računa se kao i kod mjerenja volumena razvijenog vodika, a brzina korozije određuje se pomoću jednadžbe (12).

2.4.4. Analitičke metode

Analitičke metode se osnivaju na određivanju koncentracije korozijskih produkata u otopini volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i dr. analitičkim metodama. Ovoj grupi pripada i mjerenje promjene pH vrijednosti otopine.

2.4.5. Konduktometrijska metoda

Električni otpor metala se povećava uslijed stvaranja korozijskih produkata na njegovoj površini. Metoda se osniva na mjerenju električnog otpora metalnih predmeta prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

2.4.6. Mjerenje dubine pittinga

Dubina nastalog „pita“ određuje se upotrebom mikrometarskog komparatora s kazaljkom i šiljastim pipalom koje se nekom silom (oprugom) utiskuje u igličastu pukotinu. U novije vrijeme dubina pita mjeri se pomoću posebnog optičkog mikroskopa.

2.4.7. Ubrzane metode

Ubrzane metode su laboratorijske metode u kojima odabrani uvjeti pokusa ubrzavaju koroziju. Pri tome se ne smije promijeniti karakter korozijskog procesa.
Najčešće se, u specijalno konstruiranim komorama simuliraju uvjeti atmosferske korozije. Klima komora je termostatsko - higrostatski uređaj koji omogućuje programiranje promjene vlage i temperature u ciklusima. Industrijska komora omogućuje simuliranje uvjeta industrijske atmosfere uvođenjem agresivnih plinova (SO_2 , SO_3, CO_2 itd.). Slana komora simulira atmosferske uvjete uz more pomoću raširenih kapljica otopine NaCl.

2.4.8. Elektrokemijske metode

U kemijskoj kinetici određuju se konstante brzine reakcije i red reakcije. U elektrokemijskoj kinetici dopunska mogućnost proizlazi iz činjenice da su reaktanti nabijene čestice, pa na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Promjenom potencijala može se, dakle, utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije. Povezanost između brzine reakcije, struje i potencijala karakteristična je za određene reakcije i predstavlja

dragocjen podatak u analizi procesa na elektrodama. Stoga jc u analizi elektrodnih procesa značajno eksperimentalno određivanje međusobne ovisnosti između jakosti (gustoće) struje i elektrodnog potencijala (prenapona).

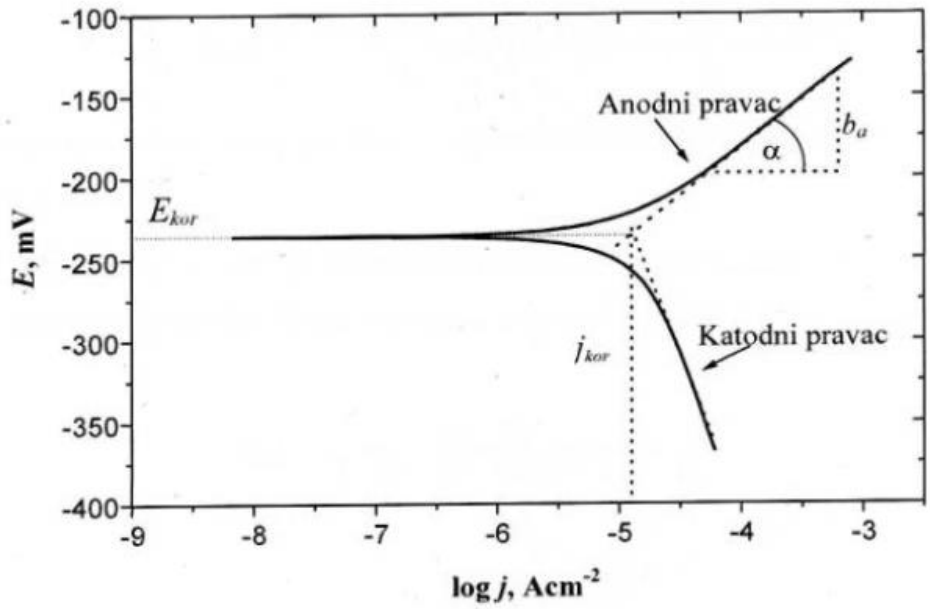
Mjerenje potencijala

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću uređaja s velikim električnim otporom kroz koji prolazi minimalna električna struja (voltmetar). Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjerenje elektromotorne sile između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal druge (radne) elektrode. Mjerenjem potencijala ili razlike potencijala utvrđuje se da li je korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se vremenom njezin mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije.

Određivanje brzine elektrokemijske korozije

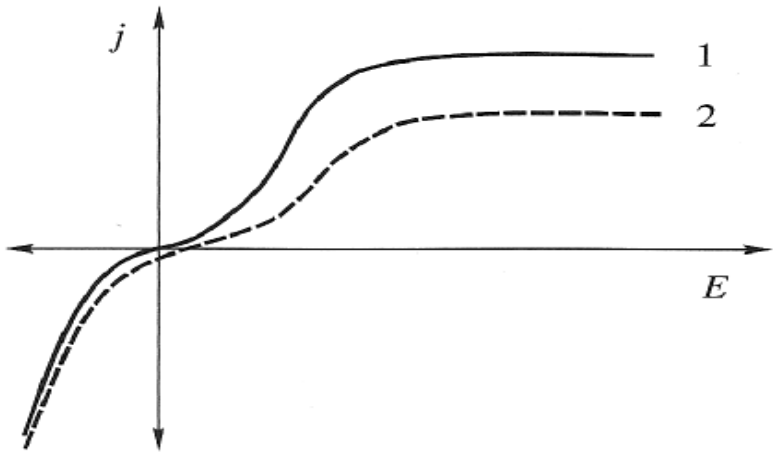
Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC - tehnike, eng. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC - tehnike, eng. *alternating current technics*). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja - napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/$CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom tada je to potenciodinamička polarizacija.

Na potenciostatičkoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije od kojih su najpoznatije Tafelova metoda i određivanje polarizacijskog otpora. Kod Tafelove metode rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku (E - log j). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala. Slika 15. prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.

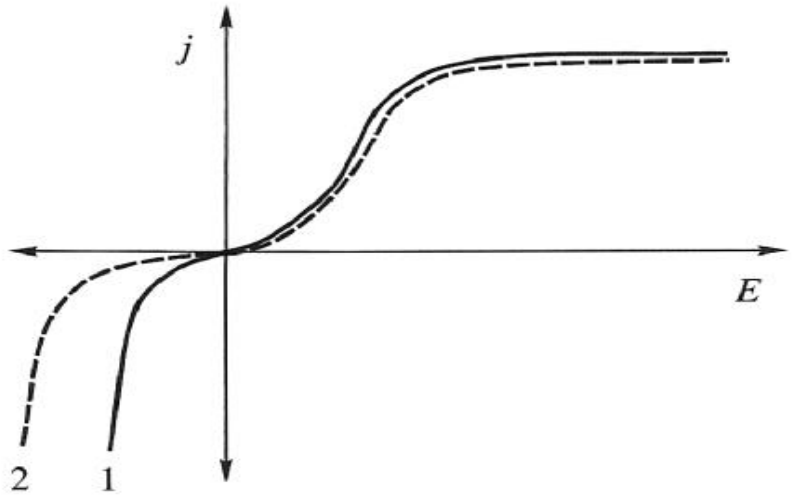


Slika 15. Princip Tafelove ekstrapolacije [4]

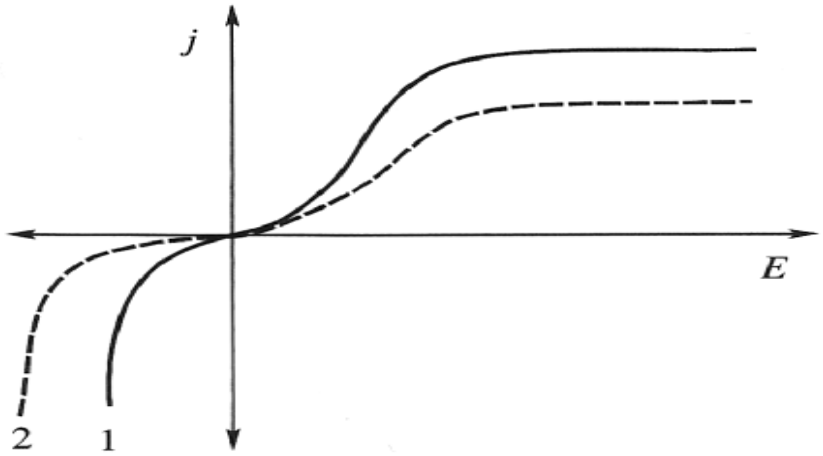
Na slikama 16-18 prikazane su krivulje potenciostatičke polarizacije metala u otopini bez inhibitora, kao i uz dodatak anodnog, katodnog i mješovitog inhibitora.



Slika 16. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak anodnog inhibitora (2) [4]

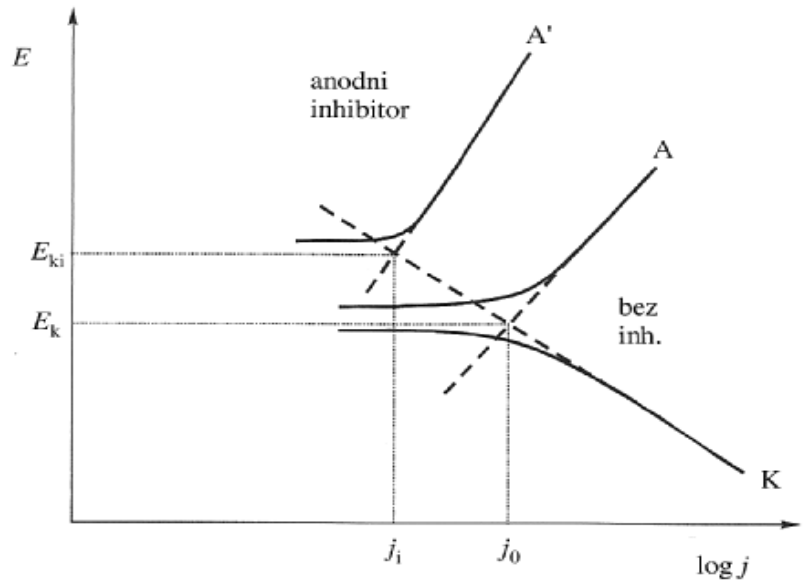


Slike 17. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak katodnog inhibitora (2) [4]

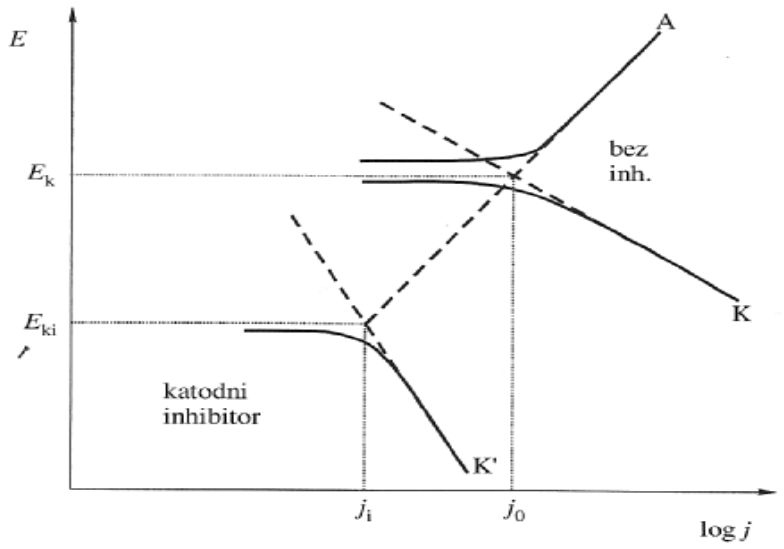


Slika 18. Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak mješovitog inhibitora (2) [4]

Na temelju podataka dobivenih potenciostatičkom polarizacijom i grafički prikazanih u *E* – *log j* dijagramu (Tafelova ekstrapolacija) može se kvantitativno odrediti utjecaj pojedine vrste inhibitora. Na slikama 19-21 prikazan je utjecaj anodnog inhibitora (a), katodnog inhibitora (b) i mješovitog inhibitora (c) na položaj Tafelovih pravaca.

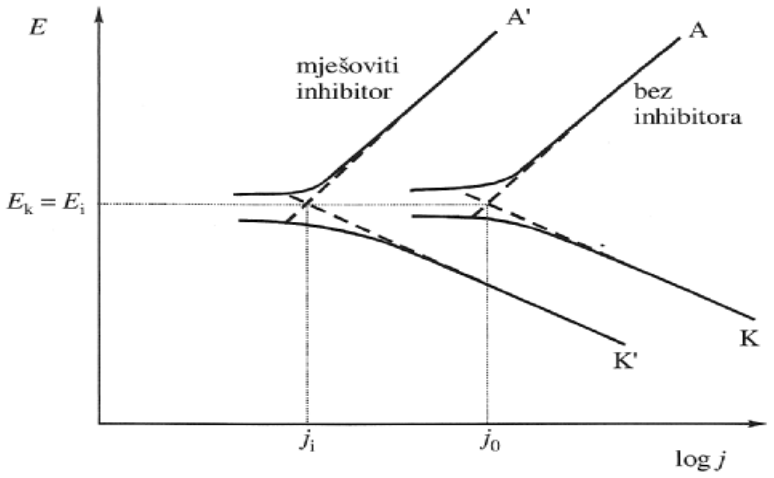


Slika 19. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak anodnog inhibitora (A') [4]



Slika 20. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak katodnog inhibitora (K') [4]

Anodni inhibitor povećava anodnu polarizaciju i stoga pomiče korozijski potencijal prema pozitivnijim vrijednostima. Katodni inhibitor pomiče korozijski potencijal prema negativnijim vrijednostima. Dodatkom mješovitog inhibitora promjene korozijskog potencijala su neznatne i njegov je smjer određen relativnom veličinom anodnog i katodnog djelovanja. Međutim, u svim slučajevima, dodatkom inhibitora znatno se smanjuje gustoća korozijske struje.



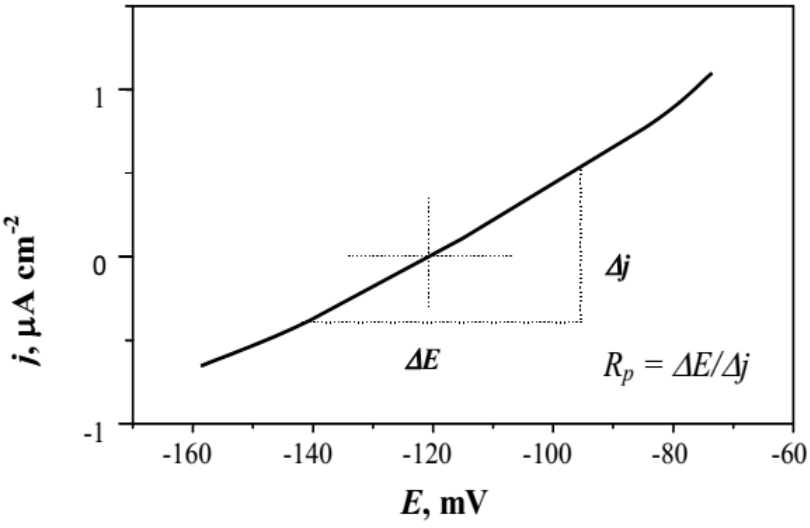
Slika 21. Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak mješovitog inhibitora (A' i K') [4]

Iz podataka o gustoći korozijske struje ili brzine korozije u otopini bez inhibitora i s inhibitorom računa se koeficijent djelotvornosti *z* (jednadžba 11).

Kod metode linearne polarizacije polarizacijski otpor se određuje kao mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal - struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala *(E =E* ± 15 mV). Prema F. Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom je području linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora R_p određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi [4]:

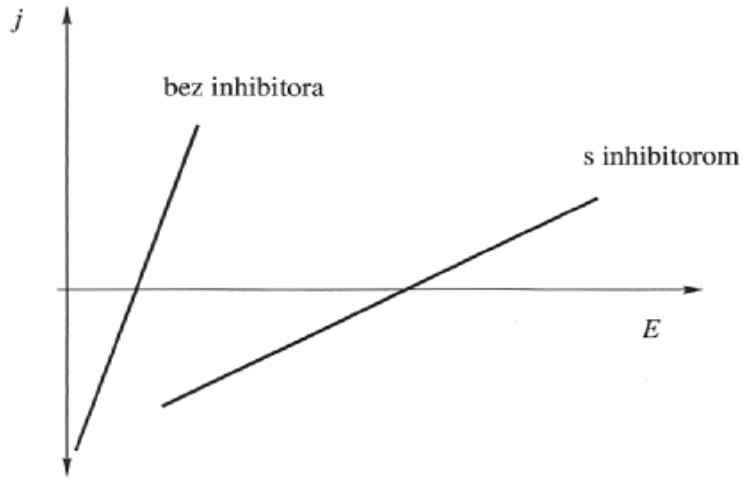
$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \tag{16}$$

gdje je S površina radne elektrode, *ΔE* razlika elektrodnog potencijala, a *ΔI* razlika jakosti struje. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 22.



Slika 22. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [4]

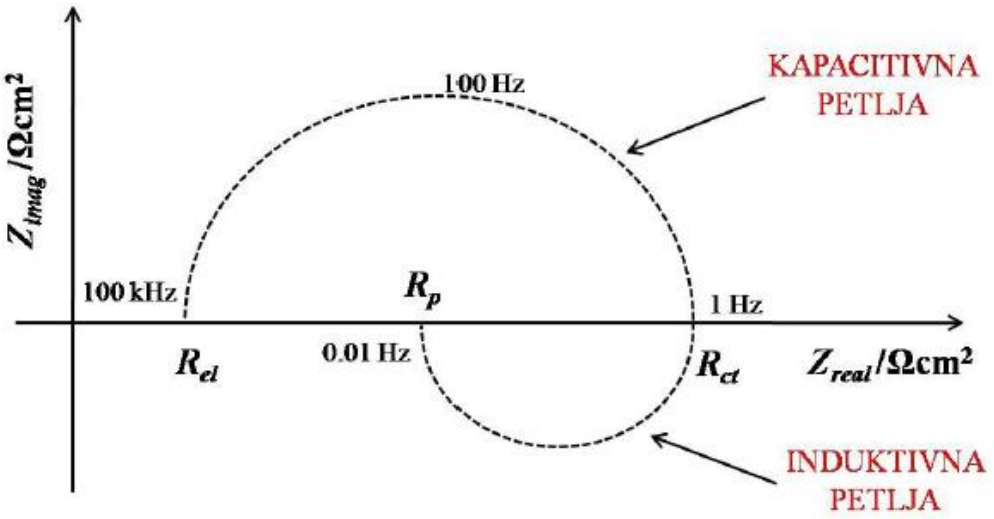
Na slici 23. prikazano je određivanje polarizacijskog otpora u otopini s i bez dodatka inhibitora.



Slika 23. Određivanje polarizacijskog otpora u otopinama s i bez inhibitora [4]

Iz slike 23 vidljivo je da se dodatkom inhibitora smanjuje nagib polarizacijske krivulje, a raste polarizacijski otpor.
Metode utemeljene na izmjeničnoj struji (AC - tehnike) počele su se koristiti kasnije od metoda utemeljenih na istosmjernoj struji. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici zainteresirali su istraživače za određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC-tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) [4,30].
Pri uporabi elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika) koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline.
Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala.
Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancije u širokom spektru sinusoidalnog signala od 0,01 Hz do 100 kHz. Nakon završenog eksperimenta dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima:

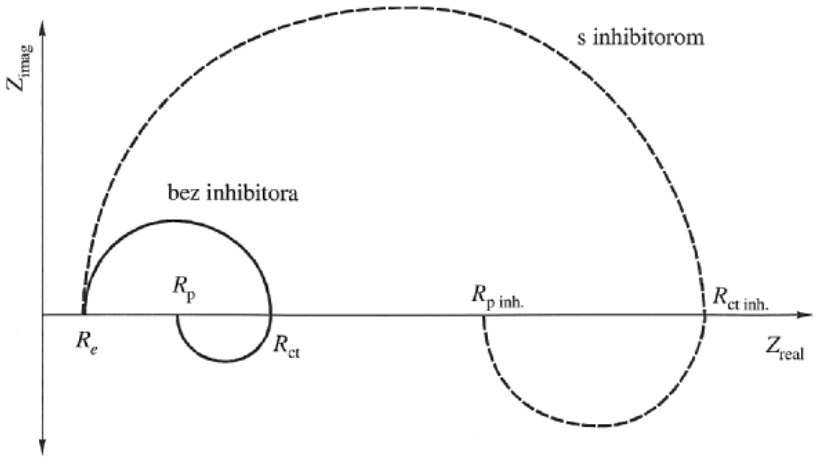
a) **Nyquistov prikaz** impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije $-Z''$ u odnosu na realnu komponentu Z' i za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 24. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje.



Slika 24. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [4]

Iz prikaza se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom tj. otporom elektrolita R_{el}. Na nižim frekvencijama (na desnoj strani polukruga) gdje kapacitivna petlja siječe os x nalazi se otpor prijenosu naboja (eng. *charge transfer resistance*) R_{ct}, a kod najnižih frekvencija gdje induktivna petlja siječe os x nalazi se polarizacijski otpor R_p.

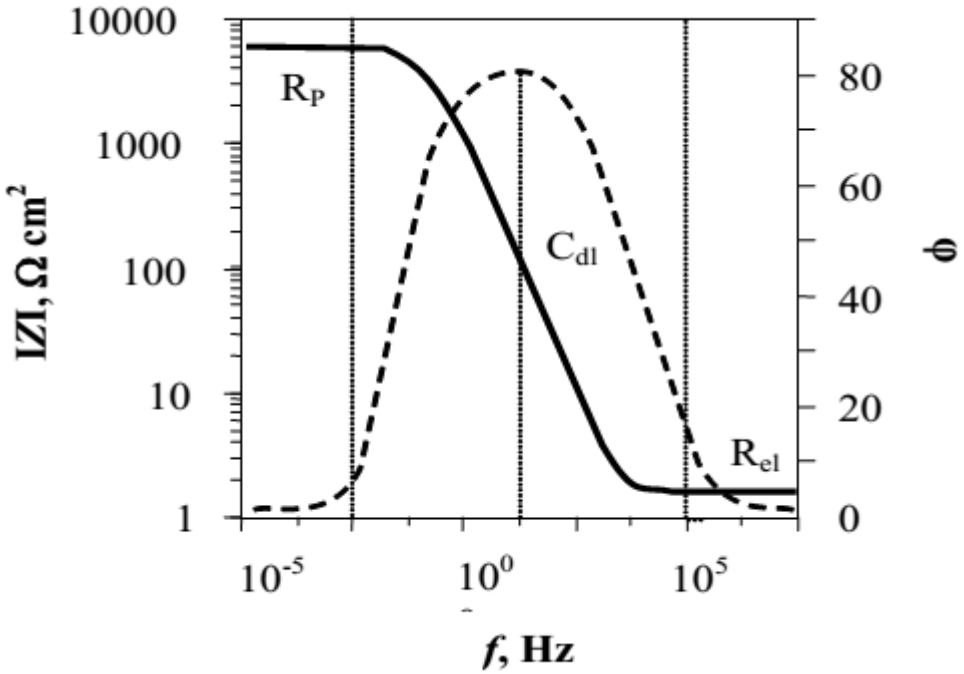
Na slici 25. prikazan je utjecaj dodatka inhibitora na Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancije.



Slika 25. Nyquistov prikaz elektrokemijske impedancije u otopini bez i s dodatkom inhibitora [4]

Iz literature je poznato da se povećanjem površine polukruga na Nyquistovom prikazu povećava i djelotvornost inhibitora [31].

b) **Bodeov dijagram** je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije /*Z*/ i faznog kuta φ, o logaritmu frekvencije *f*. Na slici 26. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri najvišim frekvencijama Ohmski otpor je dominantna komponenta impedancije i log R_e i može se očitati iz višeg frekvencijskog nivoa.



Slika 26. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [4]

Iz dobivenih rezultata mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda / otopina, kapacitetu električnog dvosloja koji daje informaciju o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i dr.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. UZORCI

Uzorak za ispitivanje korozijske otpornosti dobiven je rezanjem iz valjane trake za šavne cijevi konstrukcijskog čelika St.52.3 U prema DIN-u 17100, odnosno S 355 JO prema normi EN 10027-2. Kemijski sastav i mehanička svojstva konstrukcijskog čelika navedeni su u tablicama 2 i 3 [32].

Tablica 2. Kemijski sastav ispitanog konstrukcijskog čelika [32]

C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Cr	Fe	N
mas. %									ppm
0,16	1,11	0,015	0,010	0,40	0,20	0,01	0,10	ostatak	125

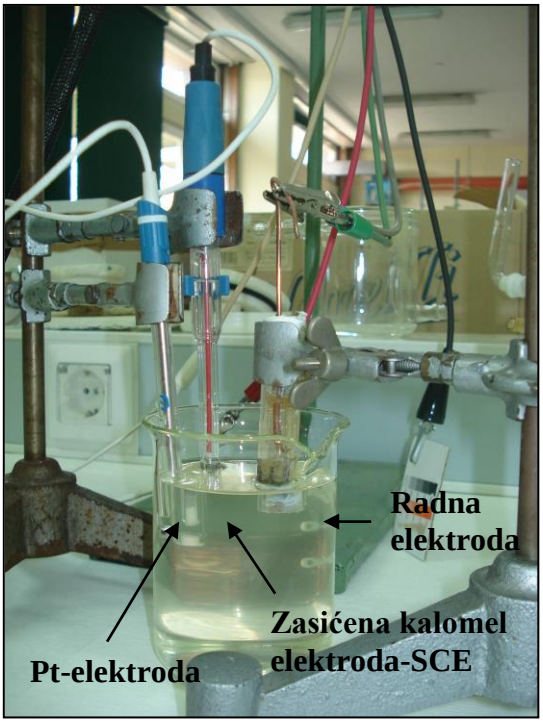
Tablica 3. Mehanička svojstva ispitanog konstrukcijskog čelika [32]

R_e	R_m	A	Z
MPa	**MPa**	**%**	**%**
411	574	34,9	69,3

Iz tablice 2 je vidljivo da se radi o niskougljičnom konstrukcijskom čeliku s niskim sadržajem sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala. Nadalje, prema podacima iz tablice 3 ovaj čelik se svrstava u visokočvrste konstrukcijske čelike, budući mu vlačna čvrstoća R_m iznosi između 270 i 700 MPa [33]. To je klasični konstrukcijski čelik proizveden klasičnim načinom, gdje je visoka čvrstoća postignuta toplinskom obradom (kaljenje + popuštanje).

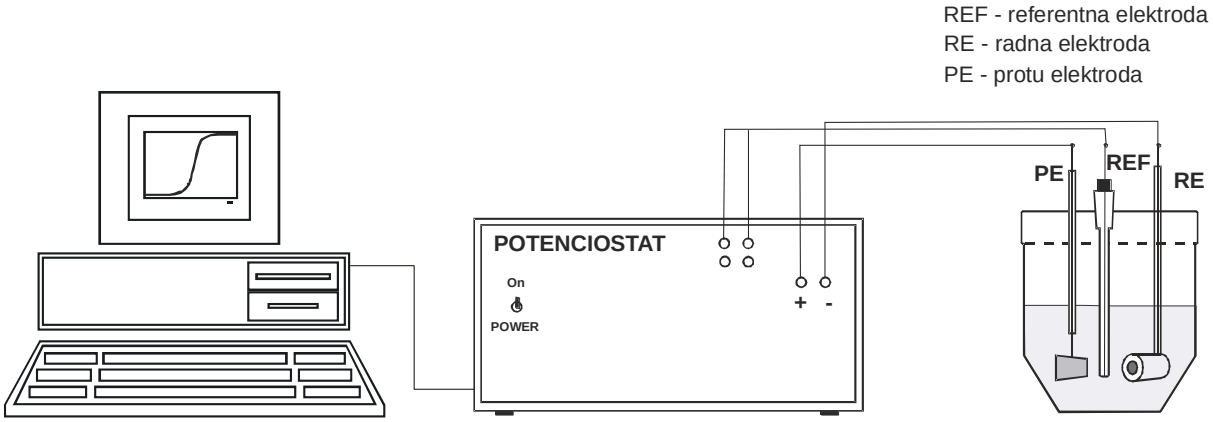
3.2. METODE ISPITIVANJA

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja konstrukcijskog čelika, napravljena je elektroda od uzorka oblika pločice površine 0,4 cm^2 koji je učvršćen u staklenoj cjevčici pomoću dvokomponentne epoksidne smole (EPOCON VEZA SN KGK, Karlovac). Prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorak je strojno izbrušen (gradacije No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i ispoliran (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje („Buehler“) te ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu [25]. Zatim je kao radna elektroda uronjen u ispitni medij (0,5 M H_2SO_4 s dodatkom Aloe vere) u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-SCE (referentna elektroda) i Pt-elektroda (protuelektroda), slika 27.



Slika 27. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja

Kontakt uzorka s mjernim instrumentom ostvaren je preko bakrenog vodiča zalemljenog s gornje strane elektrode. Na početku elektrokemijskih mjerenja pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp}, pomoću računalom upravljanog potenciostata/galvanostata („Parstat 2273“) u trajanju od 30 minuta (slika 28). Nakon stabilizacije E_{ocp}, a u svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, izvedeno je mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga. Nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr}, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s. Korozijski parametri određeni su primjenom Tafelove metode ekstrapolacije, dok je brzina korozije v_{corr} određena pomoću gustoće korozijske struje I_{corr} primjenom Faradayevih zakona [34].



Slika 28. Shema aparature za elektrokemijska ispitivanja

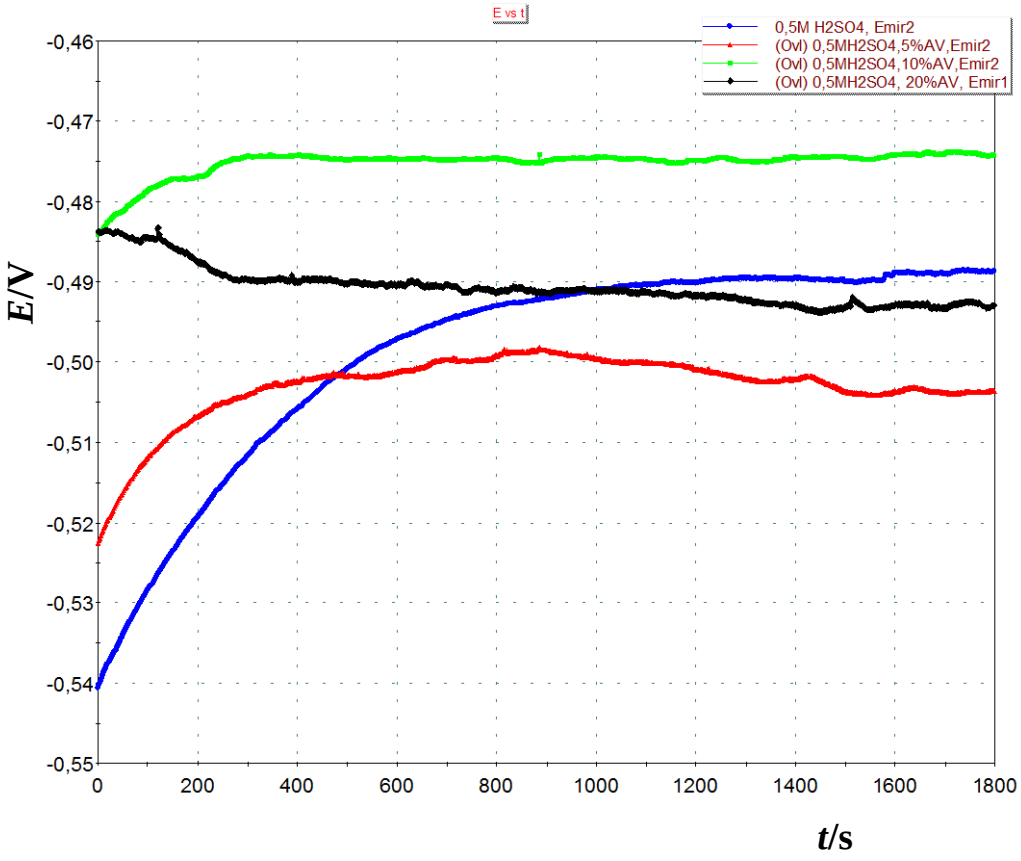
Provedene su po dvije serije elektrokemijskih mjerenja pri temperaturama od 20 °C i 35 °C za svaki od četiri ispitana medija: 0,5 M H_2SO_4 + 0 % Aloe vere (u daljnjem tekstu AV), 0,5 M H_2SO_4 + 5 % AV, 0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV i 0,5 M H_2SO_4 + 20 %. Otopine *Aloe vere* navedenih koncentracija pripremljene su iz komercijalnog 100 %-tnog soka *Aloe vere*, dobivenog hladnim prešanjem listova biljke.

Nakon svake provedene serije elektrokemijskih mjerenja, promatrana je mikrostruktura uzorka konstrukcijskog čelika nakon korozije na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom („Olympus GX 51“) i sustavom za automatsku obradu slike („AnalySIS® Materials Research Lab“).

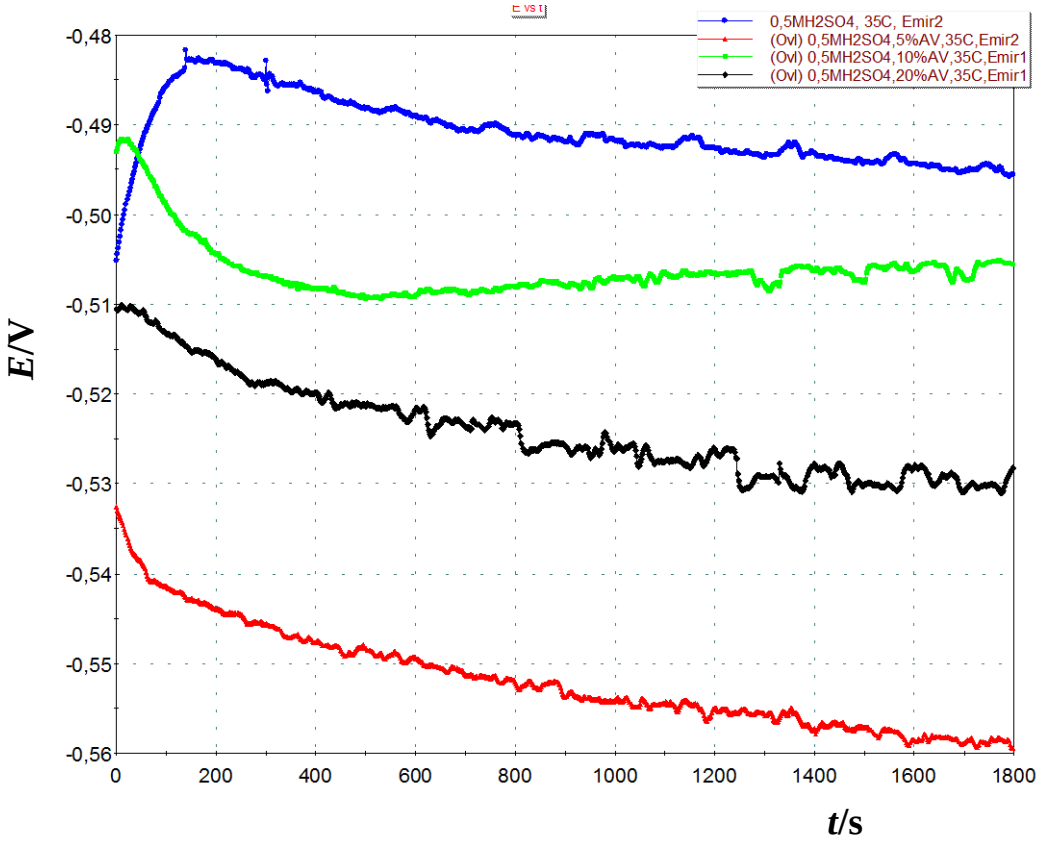
U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki konstrukcijskog čelika, izrezan je uzorak uzdužno na smjer valjanja te umetnut u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće zalijevanje uzoraka („SimpliMet® 1000“). Nakon toga, uzorak je strojno brušen (gradacije No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i poliran (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje. Tako pripremljen uzorak promatran je na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon provedene metalografske analize uključaka, uzorak je nagrižen u nitalu (5 %-tna HNO_3 u etanolu) te je snimljena njegova mikrostruktura.

4. REZULTATI I RASPRAVA

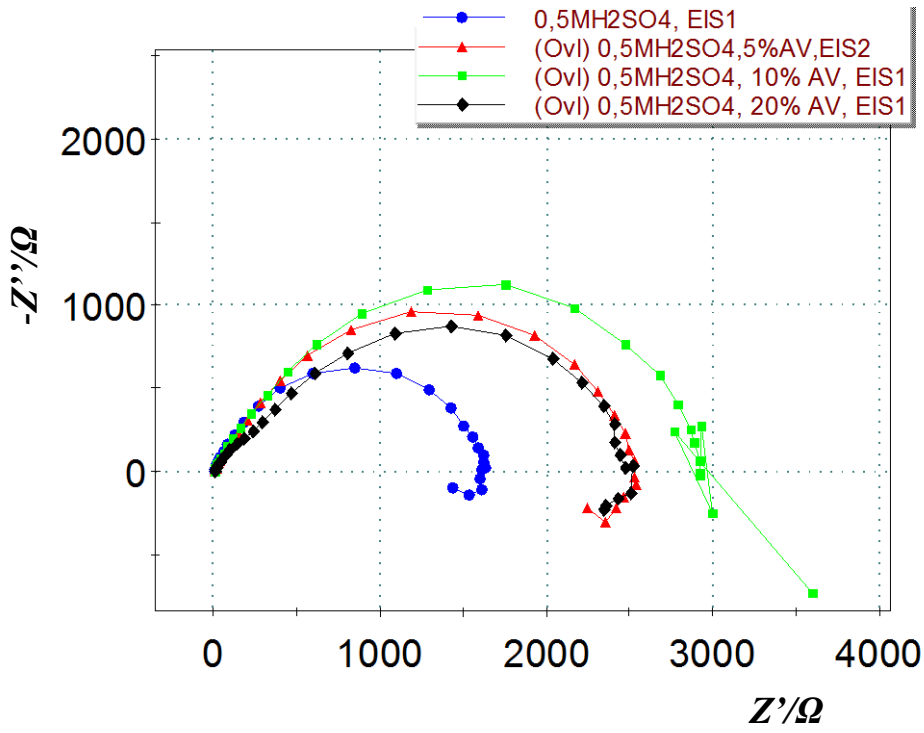
Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga. Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitani konstrukcijski čelik u različitim medijima i pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 29 i 30.
Dobiveni Nyquistovi EIS-dijagrami (slike 31 i 32) za ispitani konstrukcijski čelik u različitim medijima i pri različitim temperaturama te njihove analize provedene su primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga, što je prikazano na slikama 34-41. Modeliranjem EIS dijagrama dobiveni su parametri impedancije otpor elektrolita R_{el}, otpor oksidnog sloja R_{oks}, konstantno fazni element dvosloja Q_{dl}, mjera heterogenosti površine n i otpor prijenosu naboja R_{ct} te su navedeni u tablici 4.



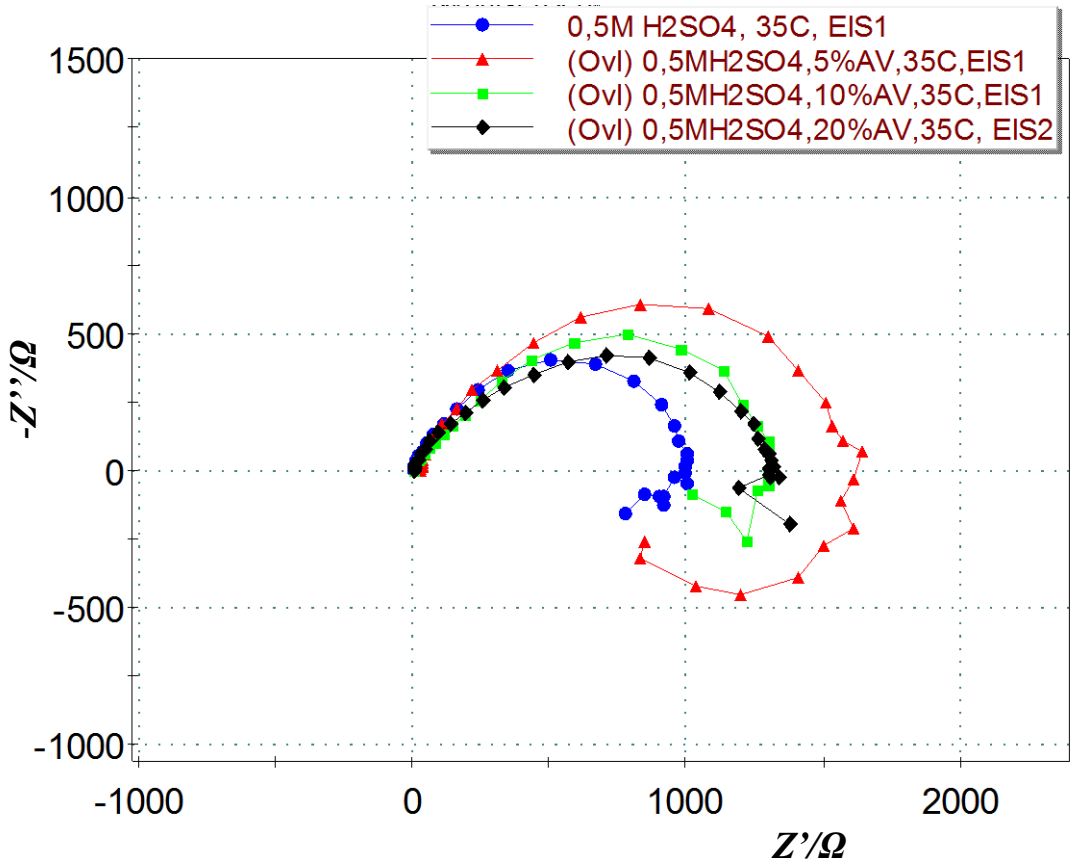
Slika 29. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C



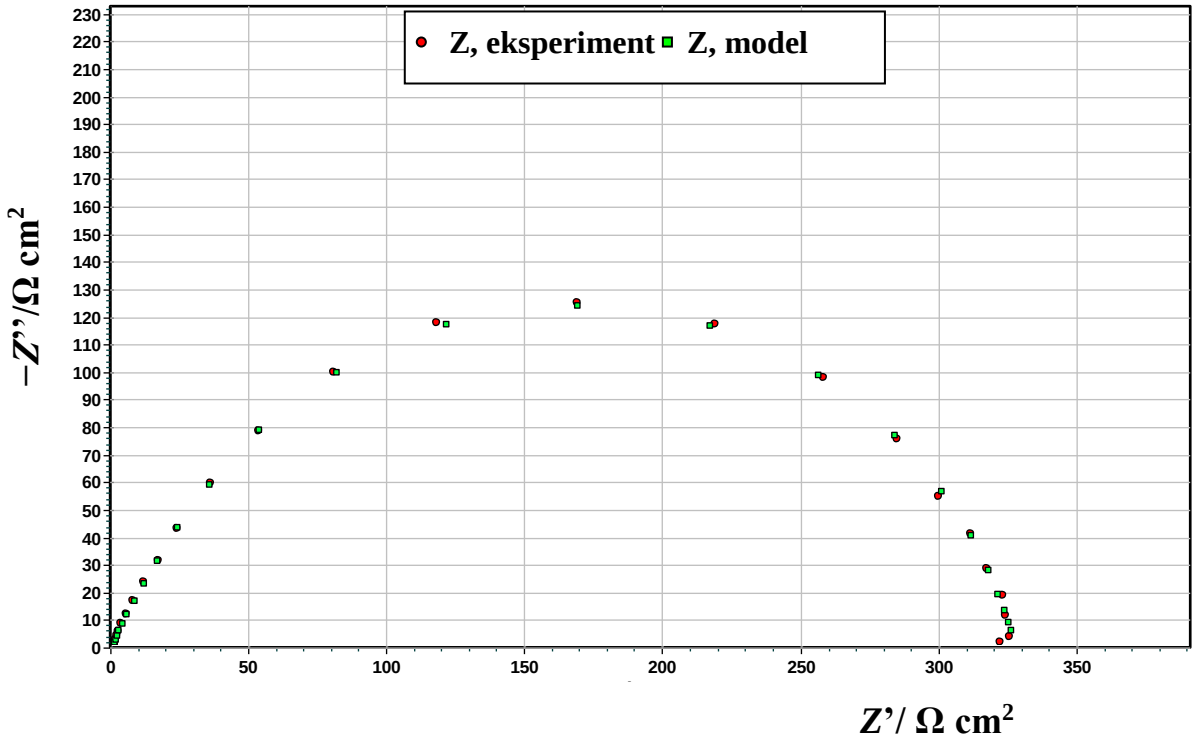
Slika 30. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C



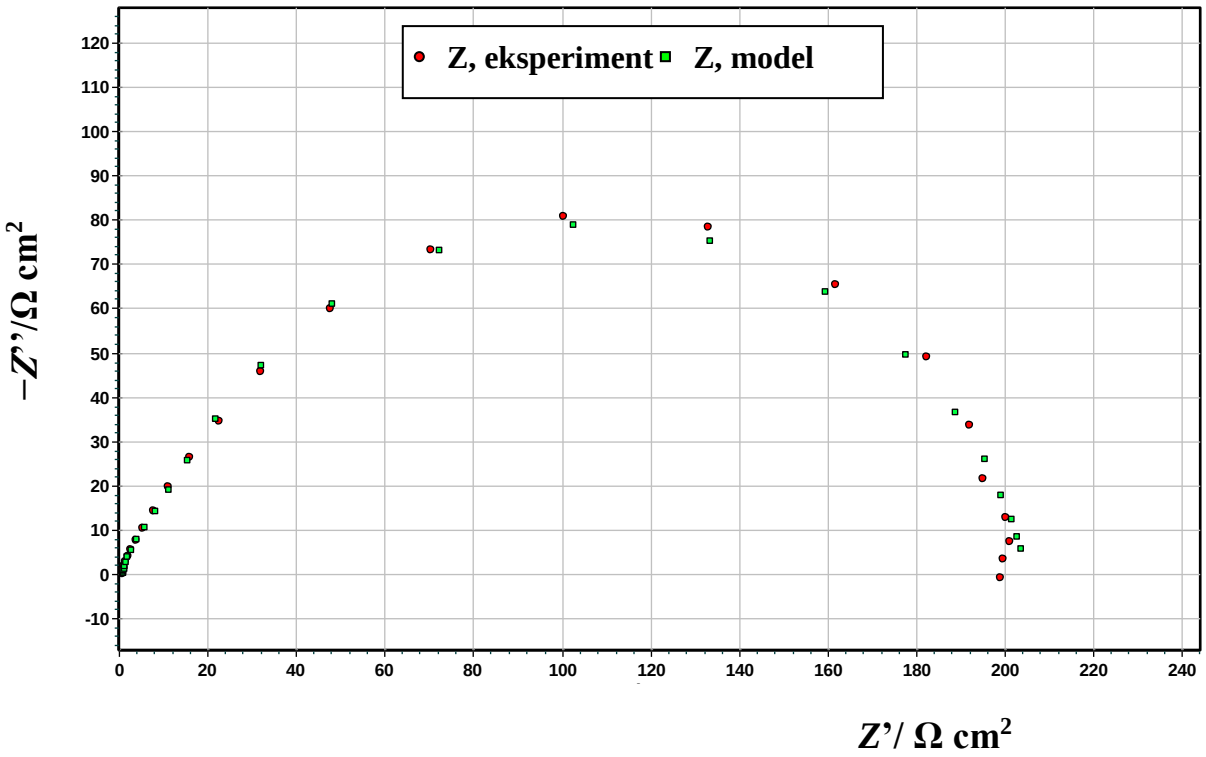
Slika 31. Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C



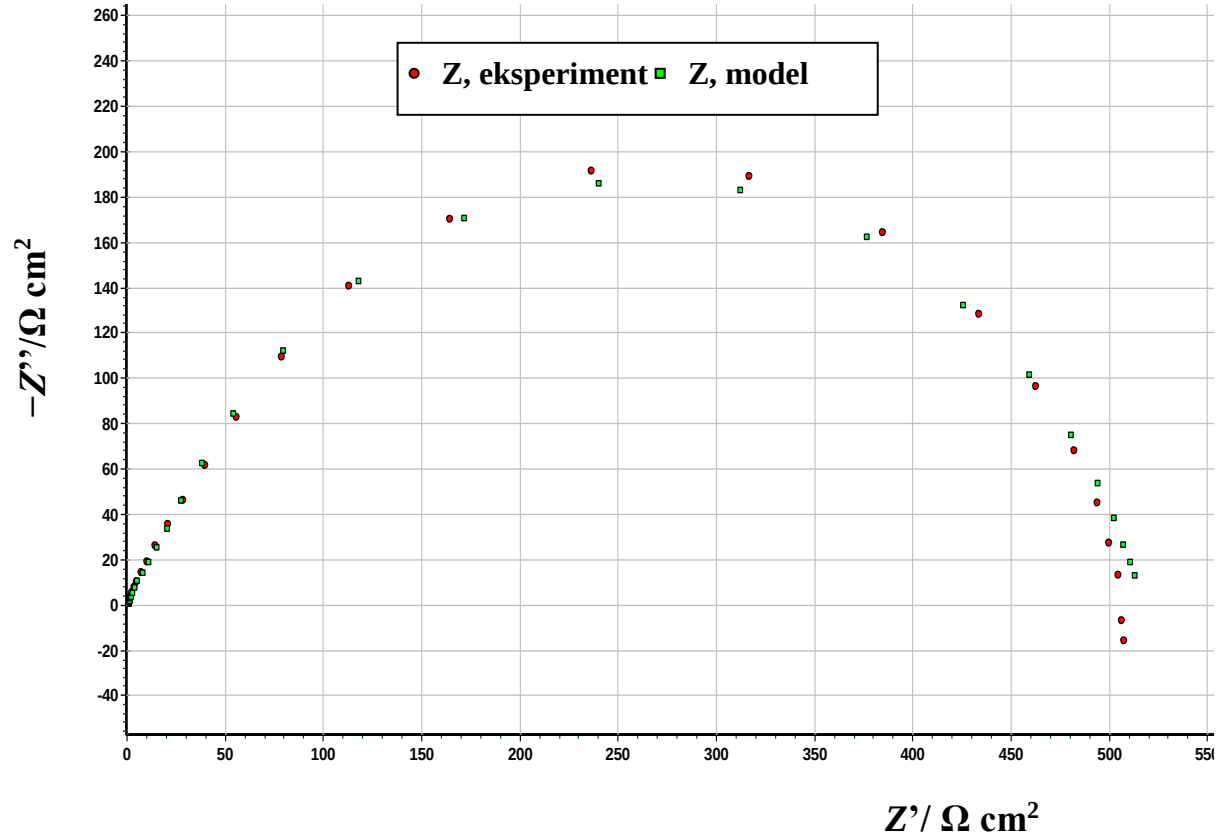
Slika 32. Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C



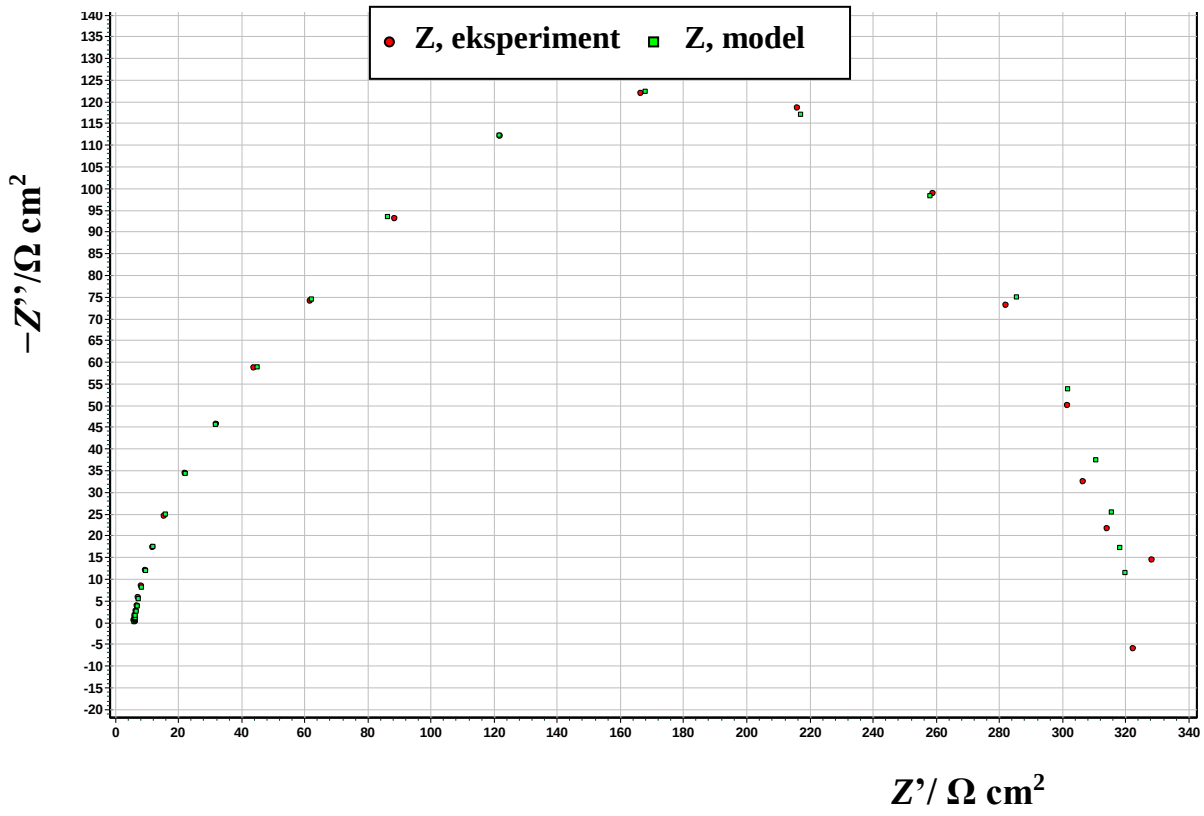
Slika 33. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri temperaturi od 20 °C



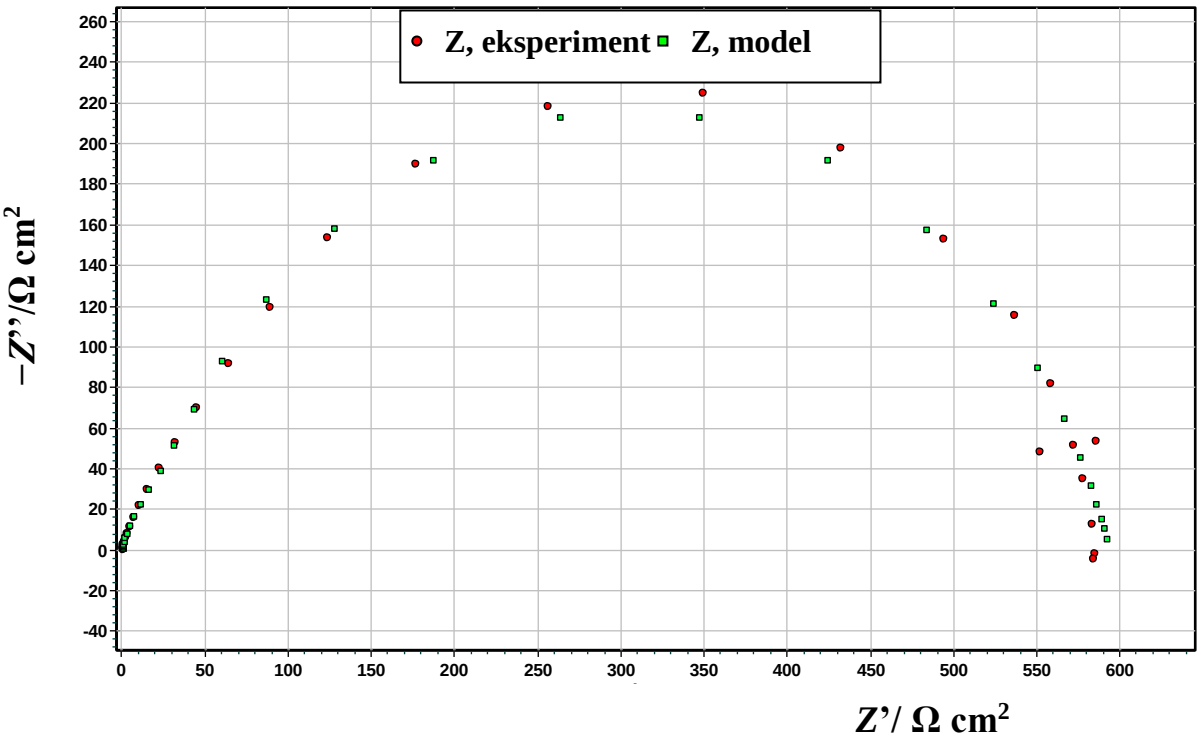
Slika 34. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri temperaturi od 35 °C



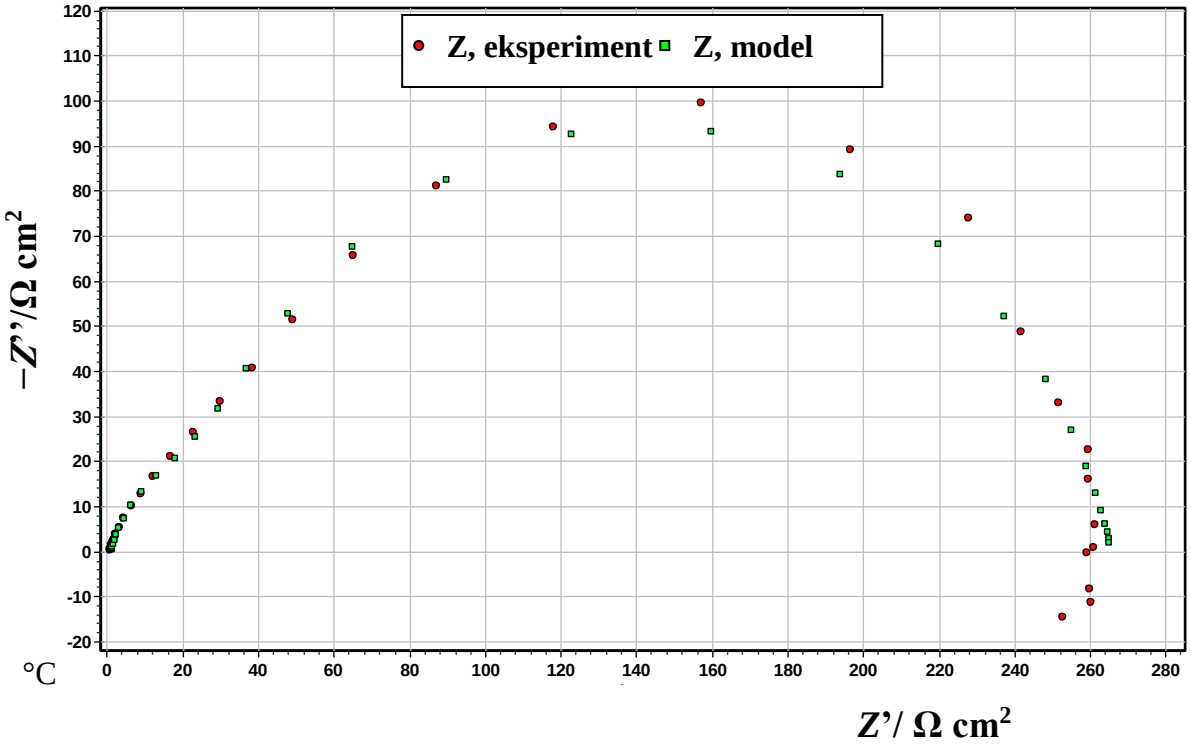
Slika 35. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 5% AV pri temperaturi od 20 °C



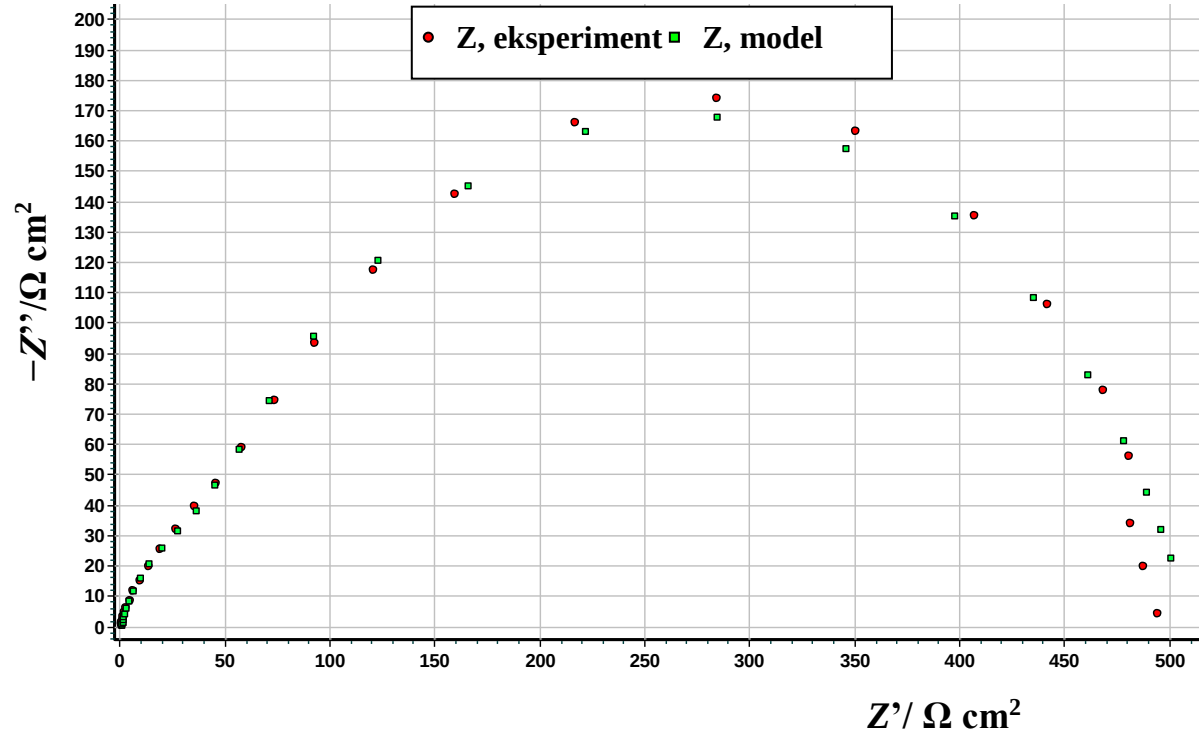
Slika 36. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 5% AV pri temperaturi od 35 °C



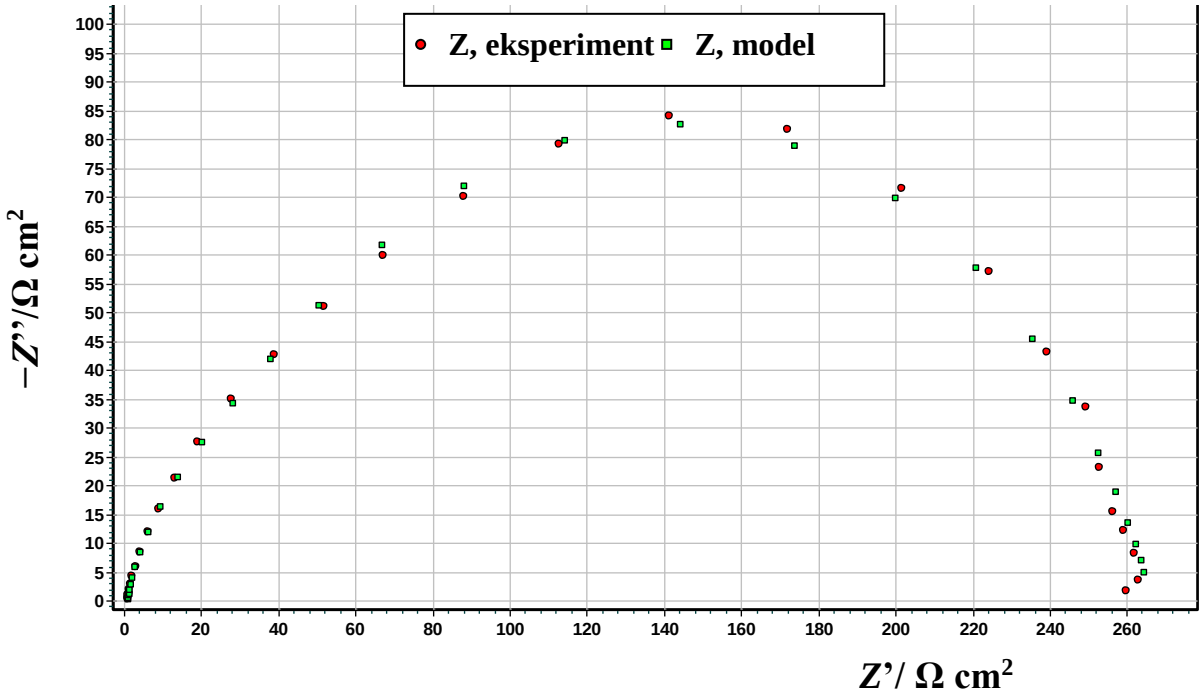
Slika 37. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV pri temperaturi od 20°C



Slika 38. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV pri temperaturi od 35 °C



Slika 39. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV pri temperaturi od 20°C



Slika 40. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS dijagrama za ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV pri temperaturi od 35 °C

Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima i pri različitim temperaturama

Medij	***T***	***E_{corr} vs. SCE***	***R_{el}***	***$Q_{dl}\times10^6$***	***n***	***R_{oks}***	***$Q_{dl}\times10^6$***	***n***	***R_{ct}***
	°C	mV	**Ωcm²**	**$\Omega^{-1}s^ncm^{-2}$**		**Ωcm²**	**$\Omega^{-1}s^ncm^{-2}$**		**Ω cm²**
0,5 M H_2SO_4	20	-503	1,07	74,31	0,87	56,06	87,03	0,80	270,90
0,5 M H_2SO_4 + 5 % AV		-516	1,09	42,69	0,86	48,75	80,96	0,78	467,50
0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV		-497	0,97	37,23	0,87	71,74	78,68	0,78	521,20
0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV		-509	1,09	39,59	0,81	74,17	133,5	0,77	434,70
0,5 M H_2SO_4	35	-498	0,89	41,32	0,90	30,72	76,21	0,82	173,40
0,5 M H_2SO_4 + 5 % AV		-538	6,20	37,06	0,88	140,8	49,20	0,92	175,40
0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV		-516	0,92	40,24	0,82	50,49	80,87	0,84	214,20
0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV		-530	0,96	28,09	0,85	64,25	145,5	0,71	201,60

Promatrajući slike 29 i 30 može se uočiti da ispitani konstrukcijski čelik St.52.3 relativno brzo postiže svoj mirujući potencijal (tj. potencijal otvorenog strujnog kruga) pri temperaturi od 20°C u svim ispitanim medijima. Pri temperaturi od 35°C vidljive su male oscilacije, koje se nakon 30 minuta postupno smanjuju i opet dolazi do postizanja mirujućeg potencijala.

Također, važno je primijetiti da povećanjem temperature dolazi do pomicanja vrijednosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga prema negativnijim vrijednostima.

Iz slika 31 i 32 je vidljivo da Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika u kiselom mediju s i bez dodataka Aloe vere pokazuje samo jednu kapacitivnu petlju, koja poprima depresivni karakter. Vrlo je važno uočiti da dodatkom Aloe vere i kod 20°C i kod 35°C raste i promjer Nyquistovog kruga, što ukazuje na činjenicu da povećanjem dodatka Aloe vere nastali zaštitni sloj raste i sve se više učvršćuje te poprima zaštitnu ulogu u procesu korozije konstrukcijskog čelika. Iznimka je slučaj u kiselom mediju s 20 % Aloe vere, gdje je promjer Nyquistovog kruga manji od onog u kiselom mediju s 5 % i 10 % Aloe vere. Iz toga proizlazi da se povećanjem dodatka Aloe vere iznad 10 % pogoršava efekt inhibicije korozije. Stoga, buduća istraživanja bi trebalo usmjeriti na ispitivanje učinkovitosti Aloe vere u rasponu od 10-20 %, kako bi se ustanovila granična vrijednost sadržaja Aloe vere pri kojem pokazuje najbolju korozijsku otpornost ispitanog konstrukcijskog čelika.

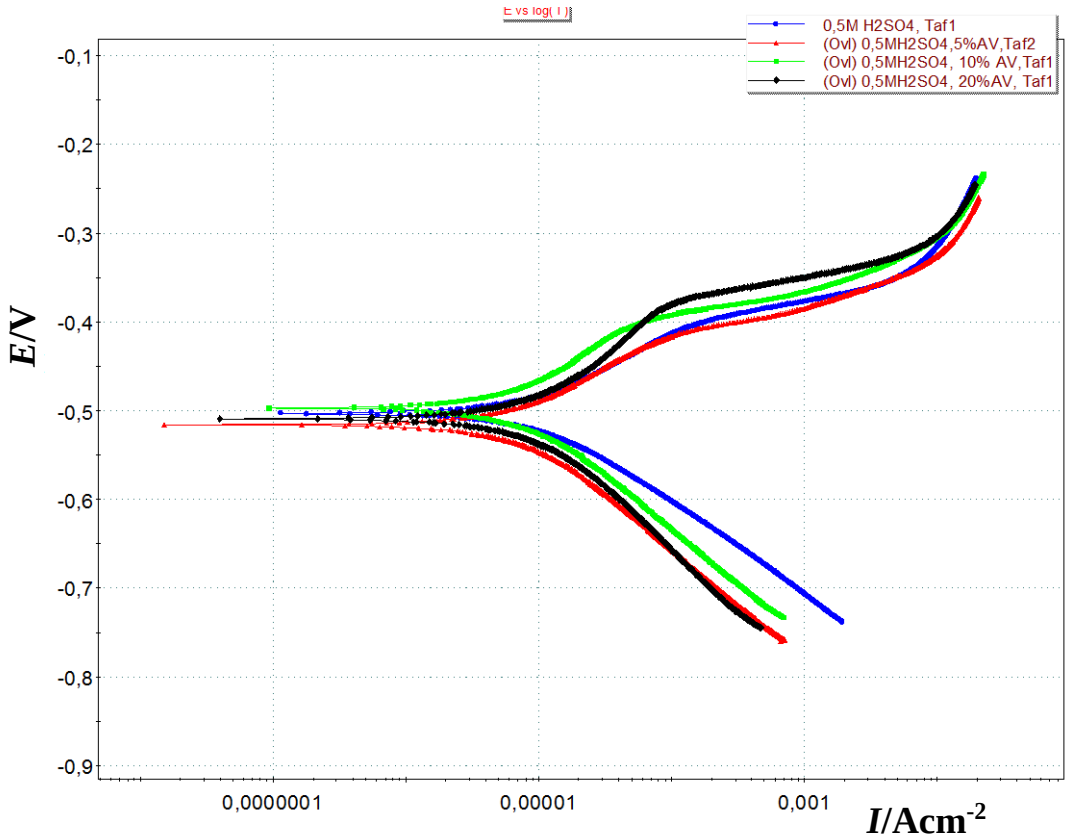
Modeliranje EIS-dijagrama izvedeno je pomoću modela ekvivalentnog električnog kruga R(Q(R(QR))). Iz slika 33-40 je vidljivo da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10^{-4}. Također se može uočiti da se kod Nyquistovih impedancijskih prikaza za konstrukcijski čelik, zapravo radi o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pojava se objašnjava kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [34]. U tom slučaju, otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} vezani su paralelno pri čemu predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od „čistog kapaciteta“, zbog čega se umjesto kapaciteta, uvodi površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl}. Takva novo uvedena vrijednost predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima. R_{el} predstavlja nekompenzirani otpor elektrolita, a n mjeru heterogenosti površine elektrode [27,31].

Iz podataka u tablici 4 je vidljivo da konstrukcijski čelik St.52.3 ispitan u mediju 0,5 M H_2SO_4 pokazuje manji otpor oksida R_{oks} i manji otpor prijenosu naboja R_{ct} nego u medijima s dodatkom Aloe vere, što se može povezati s nastankom oksidnog sloja manje debljine na površini elektrode [28,31]. Drugim riječima, ispitivanjem impedancije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju s dodatkom Aloe vere dobivena je veća vrijednost za R_{oks} i R_{ct} nego u kiselom mediju bez dodatka Aloe vere, što znači da je na njemu nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada. Tako je najveći otpor prijenosu naboja registriran u kiselom mediju s 10% Aloe vere. Iznimka od ovog tumačenja su otpori registrirani za kiseli medij s dodatkom Aloe vere od 20%, što opet potvrđuje činjenicu da je optimalni dodatak Aloe vere 10%. Nadalje, iz tablice 4 je vidljivo da je konstrukcijski čelik pokazao višu vrijednost Q_{dl} u kiselom mediju bez dodatka Aloe vere. To se može objasniti činjenicom da pasivni sloj koji raste na površini konstrukcijskog čelika nije dovoljno kompaktan u kiselom mediju, zbog čega dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [30].

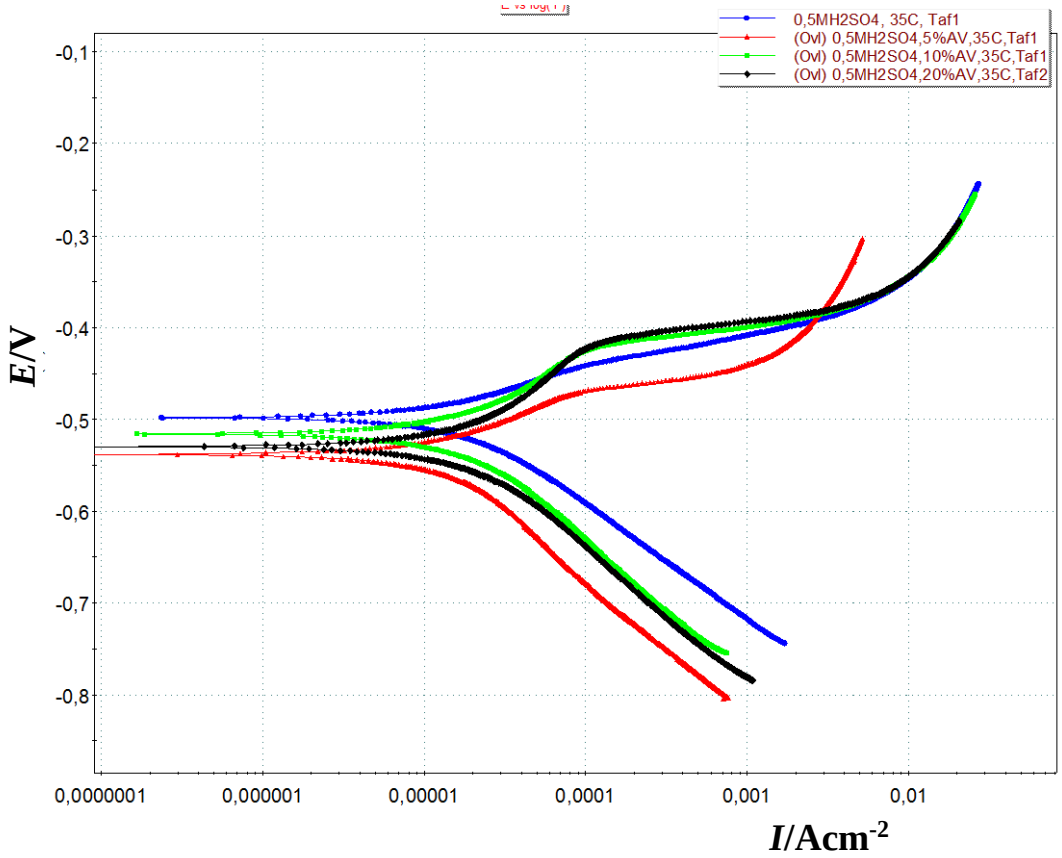
Također, osim utjecaja medija na korozijsku otpornost ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3, uočen je i utjecaj temperature ispitnog medija. Naime, promatrajući dobivene parametre u tablici 4 može se uočiti da porastom temperature opadaju svi registrirani otpori, što znači da povećanje temperature utječe na nestabilnost nastalog oksidnog sloja, koji se sve više smanjuje, što dovodi do smanjene korozijske otpornosti ispitanog konstrukcijskog čelika.

Dobiveni impedancijski parametri su u skladu s parametrima korozije dobivenima metodom potenciodinamičke polarizacije metala u ispitanim medijima. Stoga, potenciodinamička polarizacija u području potencijala od −250 mV do +250 mV vs. E_{corr} izvedena je u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala E_{corr}, gustoće struje korozije I_{corr}, anodnog nagiba b_a, katodnog nagiba b_c i brzine korozije v_{corr}. Djelotvornost inhibitora dobivena je pomoću jednadžbe (11).

Polarizacijske krivulje ispitanog konstrukcijskog čelika u medijima s i bez dodatka Aloe vere i pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 41 i 42, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablici 5.



Slika 41. Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 20 °C



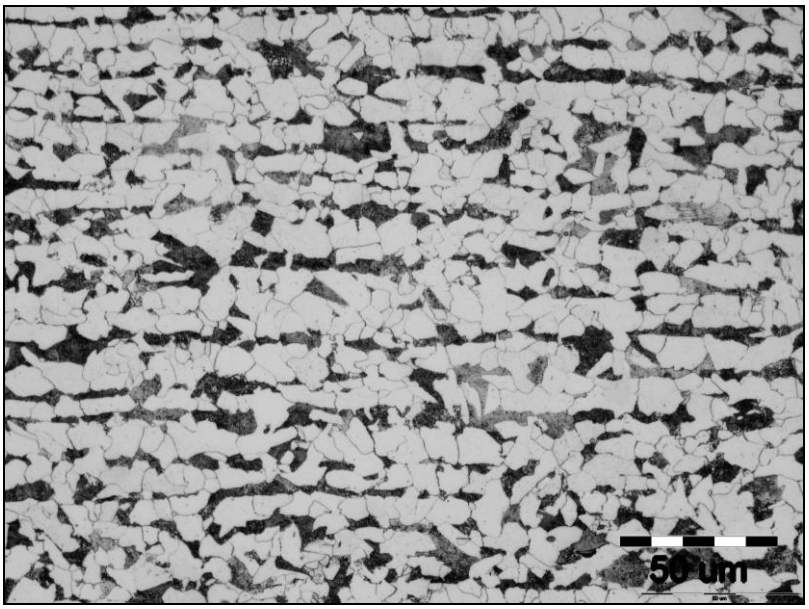
Slika 42. Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima pri temperaturi od 35 °C

Tablica 5. Korozijski parametri ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 u različitim medijima i pri različitim temperaturama

Medij	T	E_{corr} *vs. SCE*	b_a	b_c	I_{corr}	v_{corr}	z
	°C	mV	mV/dec	mV/dec	Acm^{-2}	$mm\ god^{-1}$	%
0,5 M H_2SO_4	20	-503	73,6	96,5	$1,00 \times 10^{-5}$	0,48	-
0,5 M H_2SO_4 + 5 % AV		-516	67,0	109,5	$0,316 \times 10^{-6}$	0,28	68,40
0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV		-497	66,3	100,2	$0,23 \times 10^{-5}$	0,21	77,00
0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV		-509	102,8	132,6	$0,63 \times 10^{-5}$	0,44	37,00
0,5 M H_2SO_4	35	-498	74,6	130,2	$1,58 \times 10^{-5}$	1,17	-
0,5 M H_2SO_4 + 5 % AV		-538	85,2	168,7	$1,41 \times 10^{-5}$	0,95	10,76
0,5 M H_2SO_4 + 10 % AV		-516	73,3	128,3	$1,12 \times 10^{-5}$	0,63	29,11
0,5 M H_2SO_4 + 20 % AV		-530	113,3	143,8	$1,44 \times 10^{-5}$	0,98	8,86

Iz tablice 5 je vidljivo da se gustoća brzine korozije i brzina korozije smanjuju s povećanjem koncentracije Aloe vere kod obje ispitane temperature. Tako je najmanja brzina korozije

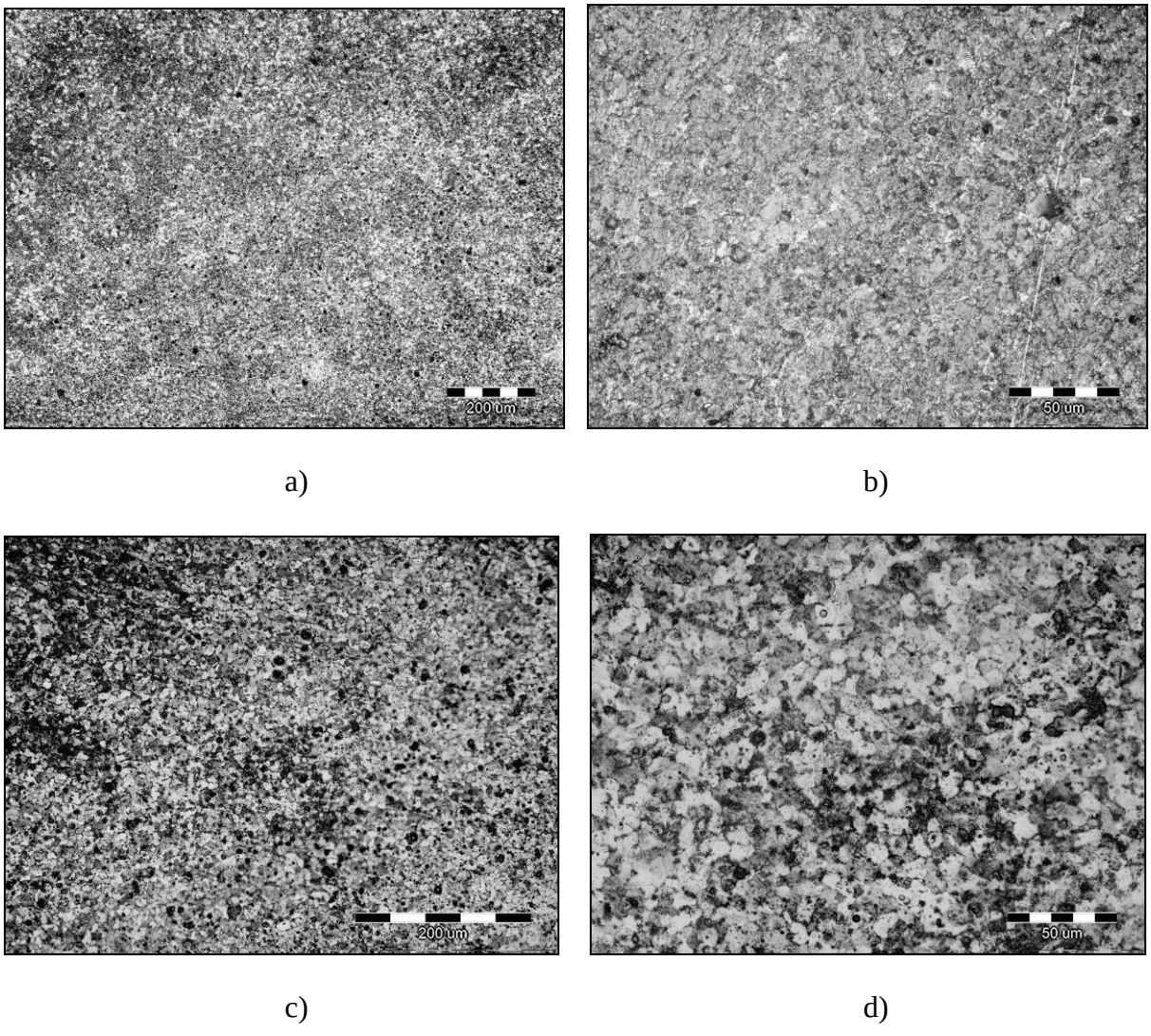
registrirana u kiselom mediju s 10 % Aloe vere kod kojeg je zabilježen i najveći otpor prijenosu naboja, tj. najdeblji oksidni sloj. Iz literature je poznato da oksidni sloj nastao na površini ispitanih čelika djeluje kao obrana korozijskom napadu te što je on deblji i kompaktniji, veća je i korozijska otpornost ispitanog materijala [30]. Analogno tome, s povećanjem dodatka Aloe vere se povećava i učinkovitost antikorozijske zaštite, pri čemu je najveća učinkovitost izračunata za kiseli medij s 10% Aloe vere kod obje ispitane temperature. Međutim, učinkovitost od 77% i dalje je neprihvatljiva za komercijalizaciju ovakve primjene Aloe vere kao inhibitora, jer iz literature je poznato da bi faktor z trebao biti preko 90%. Suprotno tome, kod medija s 20% Aloe vere, brzina korozije se opet povećava, što znači da daljnje povećanje dodatka Aloe vere ne doprinosi boljoj antikorozijskoj zaštiti ispitanog konstrukcijskog čelika. Budući da u ovom radu nije ispitana učinkovitost dodatka Aloe vere u rasponu od 10-20%, već samo ove krajnje vrijednosti, ne može se sa sigurnošću tvrditi da je dodatak od 10% optimalan. Ovaj dodatak od 10% je dao najbolji mogući rezultat između svih ispitanih koncentracija u ovom radu. Stoga, daljnja istraživanja bi trebalo usmjeriti na ispitivanje učinkovitosti s koncentracijama između 10 i 20%.
S druge strane, važno je naglasiti da se vrijednosti brzine korozije povećavaju povećanjem temperature u svim ispitanim medijima, što znači da povećanje temperature pogoršava korozijsku otpornost ispitanog konstrukcijskog čelika. Dokaz tome su i izračunate manje vrijednosti učinkovitosti primijenjenog inhibitora pri povišenoj temperaturi.
Nadalje, vidljivo je da su pri 20°C zabilježeni manji anodni i katodni nagibi, nego pri povišenoj temperaturi, što upućuje na činjenicu da su pri povišenoj temperaturi više izražene reakcije na anodi i katodi, nego kod temperature od 20°C. Iz literature je poznato da se proces elektrokemijske korozije čelika u kiselom mediju odvija prema reakcijama (13) i (14). Na osnovi svega navedenog, može se zaključiti da je najveću otpornost prema općoj koroziji klasični konstrukcijski čelik St.52.3 pokazao u kiselom mediju s 10% Aloa vere pri 20°C te da je kod elektrokemijske korozije pri obje temperature dominantnija katodna reakcija razvijanja vodika o čemu svjedoče veći iznosi za katodne nagibe.
Uzrok ovakvom korozijskom ponašanju konstrukcijskog čelika St.52.3 može se pronaći i u njegovoj mikrostrukturi. Mikrostruktura ispitanog čelika dobivena nagrizanjem u nitalu prikazana je na slici 43.



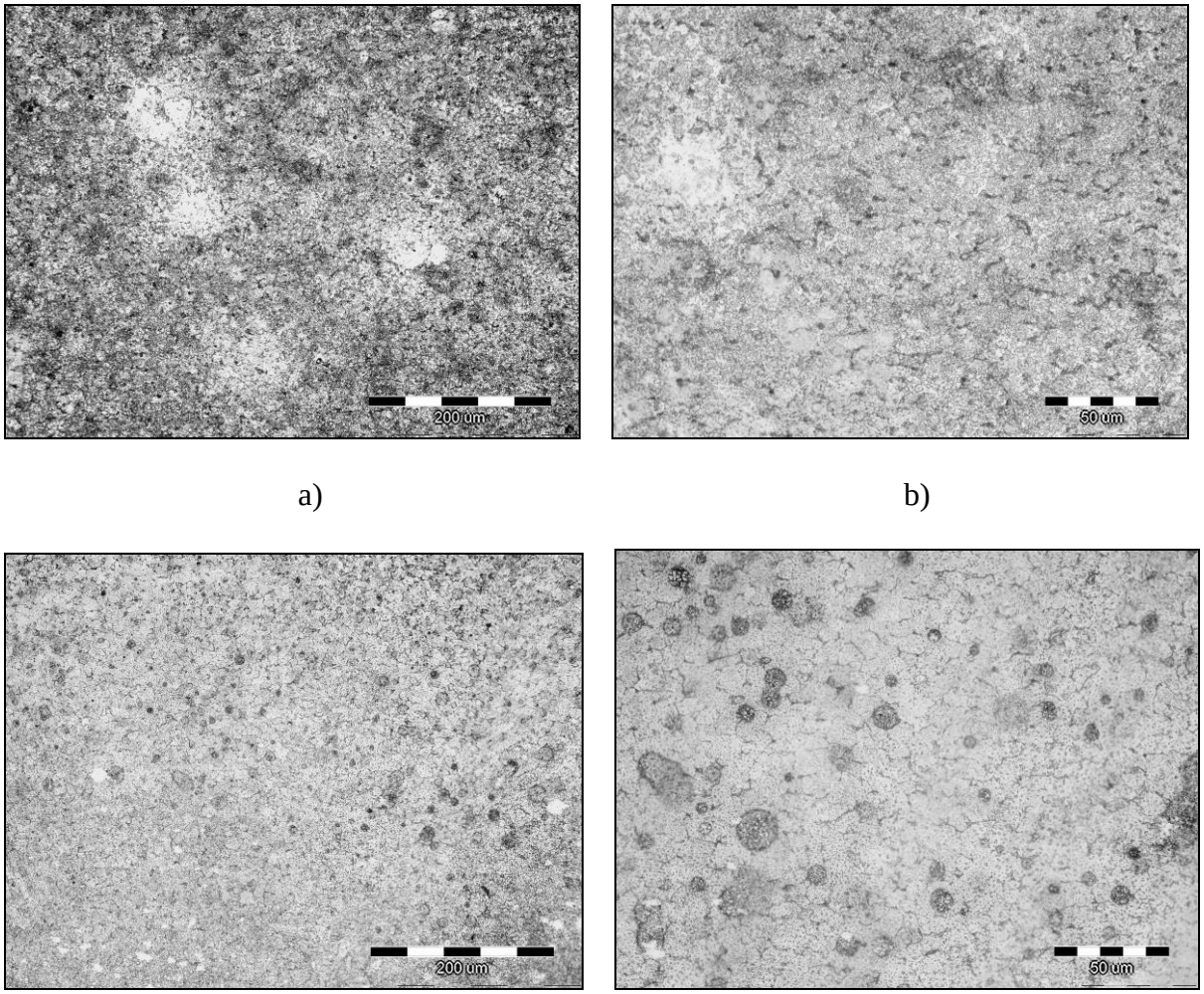
Slika 43. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 dobivena nagrizanjem u nitalu (povećanje 500x)

Iz slike 43 je vidljivo da se radi o konstrukcijskom čeliku trakaste feritno - perlitne mikrostrukture s veličinom zrna No. 9 [31]. Zbog svoje grubozrnate mikrostrukture više su mu izražene granice zrna, koje služe kao idealna mjesta za nakupljanje H^+- iona iz otopine.

Nakon korozije u različitim ispitanim medijima i pri različitim temperaturama, mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika poprima nešto drugačiji izgled, slike 44-47.



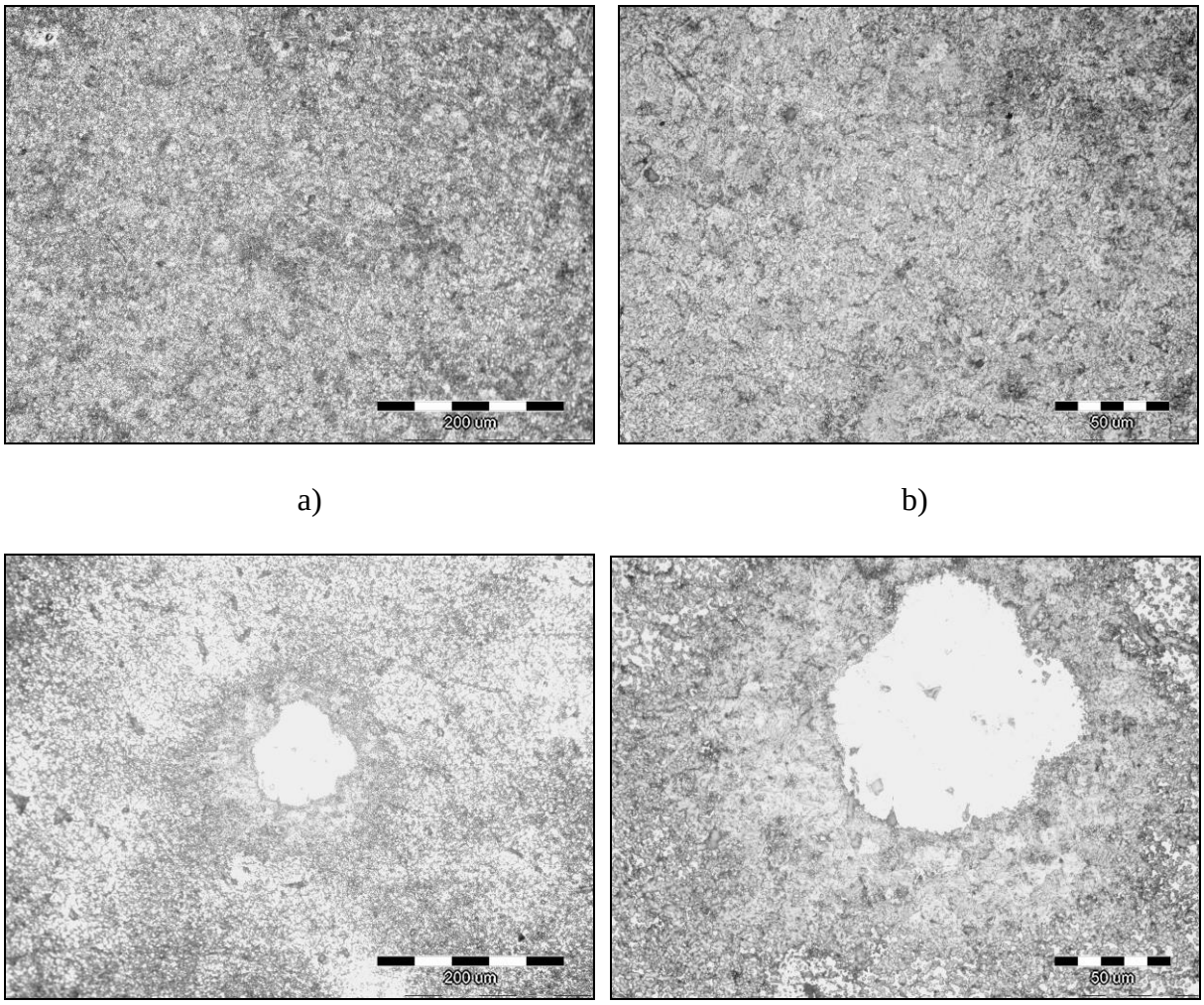
Slika 44. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4+ 0% AV:
a) i b) pri 20°C
c) i d) pri 35°C



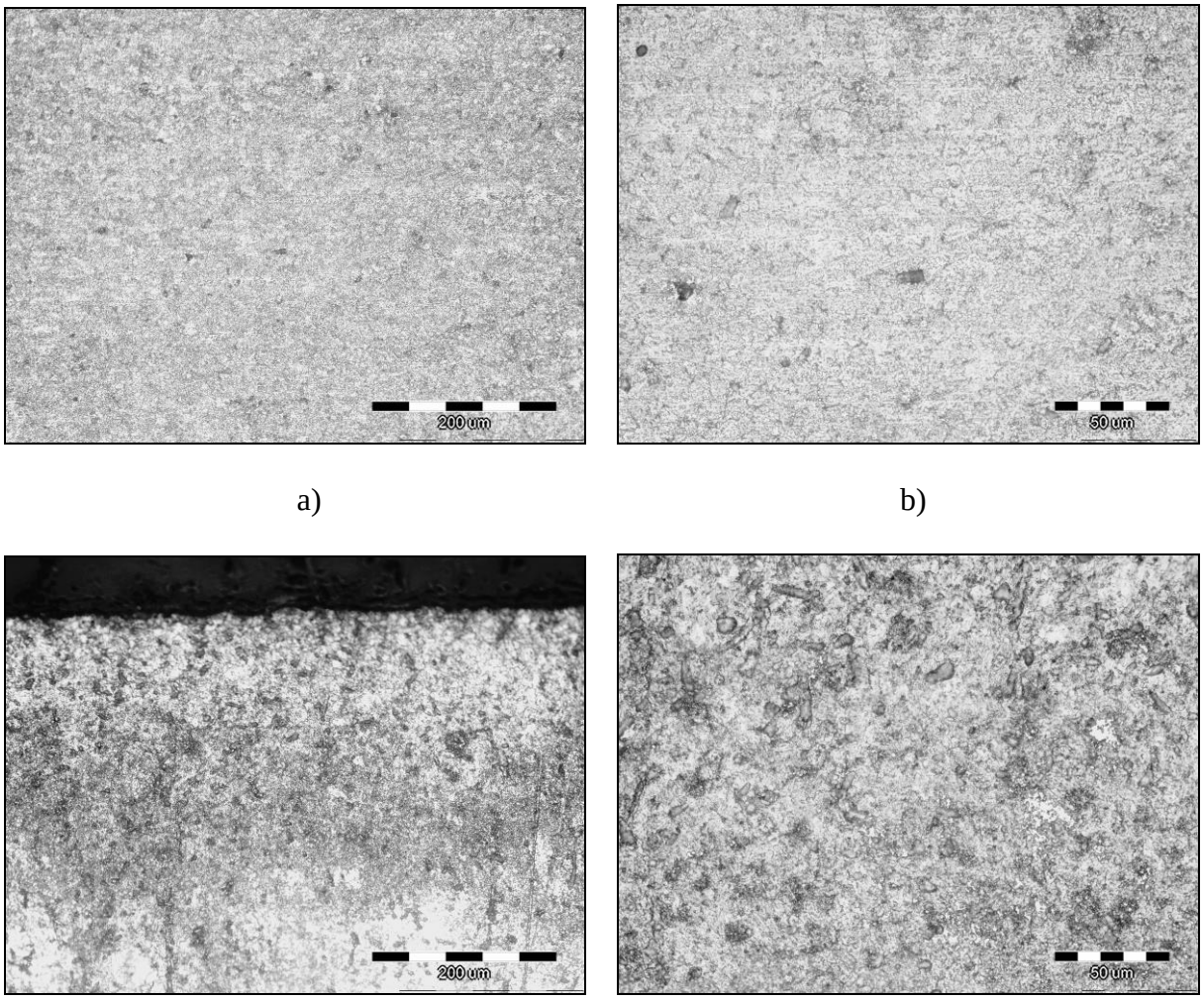
a) b)

c) d)

Slika 45. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4+ 5% AV:
a) i b) pri 20°C
c) i d) pri 35°C



Slika 46. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4+ 10% AV:
a) i b) pri 20°C
c) i d) pri 35°C



Slika 47. Mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika St.52.3 pri povećanjima od 200x i 500x nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4+ 20% AV:
a) i b) pri 20°C
c) i d) pri 35°C

Iz slika 44a i 44b vidljivo je djelovanje kiseline na površinu konstrukcijskog čelika u smislu agresivnog razaranja materijala, što se očituje pojavom crnih točkica. Povećanjem temperature, količina i promjer crnih točkica se povećavaju, što se može uočiti na slikama 44c i 44d. Također, zamijećeno je da su granice zrna izraženije pri većoj ispitnoj temperaturi. Stoga, može se zaključiti da povećanje temperature uzrokuje ubrzano otapanje i koroziju ispitanog materijala, što se podudara s rezultatima metoda potenciodinamičke polarizacije metala u otopini i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

S druge strane, iz slika 45a i 45b te 46a i 46b je vidljivo da se dodatkom *Aloe vere* na površini ispitanog čelika St.52.3 adsorbiraju nakupine, koje ravnomjerno zahvaćaju površinu ispitanog konstrukcijskog čelika i na taj način štite metal od daljnjeg prodora agresivnih iona iz otopine. Površina čelika je svjetlija pri temperaturi od 20°C, dok su pri temperaturi od 35°C vidljive crne točkice i jasno izražene granice zrna, kao rezultat djelovanja povišene temperature. Povećanjem temperature, bijele nakupine se raspoređuju mjestimično po površini materijala i u manjoj količini, zbog čega je i dobivena manja djelotvornost inhibitora, što se može najbolje vidjeti na slikama 45c i 45d.

5. ZAKLJUČAK

Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom analizom proučavan je utjecaj temperature na efikasnost antikorozivne zaštite konstrukcijskog čelika u kiselom mediju primjenom različitih koncentracija Aloe vere kao ekološkog inhibitora.

Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da Aloe vera pokazuje inhibicijsko djelovanje na proces korozije ispitanog čelika. Također je uočeno da se povećanjem koncentracije Aloe vere u kiselom mediju smanjuje brzina korozije i povećava djelotvornost inhibitora, pri čemu se najučinkovitijim pokazao kiseli medij s dodatkom Aloe vere od 10 %.

Budući da u ovom radu nije ispitana učinkovitost dodatka Aloe vere u rasponu od 10-20%, ne može se sa sigurnošću tvrditi da je dodatak od 10% optimalan.

Najveći koeficijent djelotvornosti inhibitora od 77% dobiven je u kiselom mediju s dodatkom Aloe vere od 10% pri 20°C. Međutim, da bi se neki inhibitor mogao primijeniti u komercijalne svrhe, njegov koeficijent djelotvornosti trebao bi biti preko 90%. Stoga se Aloe vera ne može komercijalizirati kao inhibitor korozije konstrukcijskih čelika u kiselom mediju.

Djelotvornost Aloe vere kao inhibitora opada s porastom temperature, vjerojatno zbog raspadanja sastojaka Aloe vere, koja se onda u manjoj mjeri adsorbira na površinu konstrukcijskog čelika.

Analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da s porastom koncentracije Aloe vere do 10 % raste otpor prijenosu naboja, što znači da raste i zaštitni sloj koji omogućava povećanje korozijske otpornosti. Povećanjem temperature ispitnog medija registrirani su manji otpori prijenosu naboja pa time i tanji zaštitni slojevi i manja korozijska otpornost.

Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture površine konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju s različitim koncentracijama Aloe vere uočene su bijele nakupine adsorbirane na površini metala, koje potječu od organskih spojeva Aloe vere, a djeluju kao centri antikorozijske zaštite.

6. LITERATURA

[1] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
[2] G. Jelić Mrčelić, Korozija i zaštita materijala okoliša, Digitalni udžbenik, Pomorski fakultet, Split, 2012.
[3] P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1999.
[4] E. Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
[5] S. Mladenović, Korozija materijala, TMF, Beograd, 1978.
[6] F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala u teoriji i praksi, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
[7] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita - Eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
[8] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, V. Šimunović, Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
[9] N. Rački-Weihnacht, Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
[10] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[11] D. Bjegović, B. Mikšić, R. Stehly, Test Protocols for Migrating Corrosion Inhibitors (MCITM) in Reinforced Concrete, Materials and Corrosion **51** (2000) 6, 444-452.
[12] https://hr.wikipedia.org/wiki/Redoks#/media/File:Rust_screw.jpg, dostupno 15.09.2015.
[13] F. L. LaQue, H. R. Copson, Otpornost metala i legura na koroziju, prijevod s engleskog, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
[14] K. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Korexpert, d.o.o., Zagreb, 2003.
[15] http://www.corrosion-project.info/predavanja, dostupno 08.09.2015.
[16] http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523750-0-im6_korozija_12.pdf, dostupno 09.09.2015.
[17] http://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular_corrosion, dostupno 15.09.2015.
[18] http://repozitorij.fsb.hr/390/1/13_11_2008_Dalibor_Brkic_diplomski_rad.pdf, dostupno 08.09.2015.
[19] http://www.autofonija.com/index.php/2014/02/12/kako-ofarbati-metalne-povrsine/, dostupno 15.09.2015.
[20]https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_02.predavanje Mehanizam_korozije_metala.pdf, dostupno 08.09.2015.
[21] J. Malina, Upute za vježbe iz korozije metala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2004.
[22]http://www.znrfak.ni.ac.rs/SE-Journal/Archive/SE-WEB%20Journal%20-%20Vol3-2/pdf/7.pdf, dostupno 08.09.2015.
[23] M. Milenković, S. Mladenović, I. Vučković, Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd, 1966.
[24] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet, Denona d.o.o., Sisak, 2010.
[25] D. Petrović, Inhibicija korozije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju primjenom *Aloe vere* kao „zelenog“ inhibitora, Rad nagrađen Rektorovom nagradom, Metalurški fakultet, Zagreb, 2012.
[26] H. Otmačić, Utjecaj derivata imidazola na koroziju bakra, Kemija u industriji **55** (2006) 6, 253–259.
[27] A. K. Satapathy, G. Gunasekeran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, Corrosion Science **51** (2009) 2848-2856.

[28] J. C. Rocha, J. A. Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science **52** (2010) 2341-2348.
[29] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2011.
[30] S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, The effect of PWHT on electrochemical behaviour of AISI 316L weld metal, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly **22** (2008) 4, 421-431.
[31] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, Kovove Mater. **50** (2012) 345-350.
[32] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, M. Malina, Utjecaj mikrostrukture na difuzijska svojstva vodika u niskolegiranim čelicima, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., str. 113-122.
[33] J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, Metalurgija **45** (2006) 323-331.
[34] A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika, Zbornik radova Međunarodnog savjetovanja o materijalima, tribologiji, recikliranju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2011, str. 11-22.

ŽIVOTOPIS

Tanja Stefanovski rođena je 28. ožujka 1987. g. u Sisku. Pohađala je Osnovnu školu „ Braća Bobetko“ u Sisku kao i Tehničku školu Sisak, smjer kemijskog procesnog tehničara. Preddiplomski sveučilišni studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu završava akademske godine 2012./2013. Komunikacijske i prezentacijske vještine stječe kroz izlaganje seminara na stručnim kolegijima i sudjelovanju na Smotri Sveučilišta u Zagrebu. Aktivno sudjeluje na znanstveno-sportskom natjecanju studenata tehnoloških fakulteta Republike Hrvatske. Diplomski sveučilišni studij metalurgije upisuje na Metalurškom fakultetu akademske godine 2013./2014., modul procesna metalurgija i ljevarstvo.