

# Zaštita aluminija i bakra hlapljivim inhibitorima koroziije

---

**Mezdić, Dražen**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:981791>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-11**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Dražen Mezić**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Dražen Mezdíć

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Vesni Alar na savjetima te pomoći pri izradi ovog rada.

Također se zahvaljujem doc.dr.sc. Ivanu Stojanoviću, Antoniju Ivankoviću, dipl.ing. na pomoći u eksperimentalnom dijelu završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Dražen Mezdić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dražan Mezdic** Mat. Br.:0035189491

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita aluminija i bakra hlapljivim inhibitorima korozije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion protection of aluminium and copper with volatile corrosion inhibitors**

Opis zadatka:

Hlapljivi inhibitori korozije su organski spojevi koji imaju nizak tlak zasićene pare pri atmosferskim uvjetima. Na metalnoj površini se adsorbiraju stvarajući monosloj te na taj način mijenjaju kinetiku elektrokemijske reakcije. Molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, pozitivan dio molekule vezan je za površinu metala dok je negativan okrenut prema elektrolitu i hidrofoban je. Ovi inhibitori primjenjuju se za zaštitu metala od atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta. U radu je potrebno opisati podjelu i mehanizam zaštite inhibitorima. U eksperimentalnom dijelu rada ispitati djelotvornost hlapljivih inhibitora impregniranih u polietilenskoj foliji. Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

- 1. rok: 25. veljače 2016.
- 2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
- 3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
- 2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
- 3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA .....	VII
SAŽETAK.....	VIII
1. UVOD.....	1
1.1. Ekonomski značaj korozije .....	2
2. KOROZIJA.....	3
2.1. Vrste korozije prema mehanizmu procesa .....	3
2.1.1. Kemijska korozija .....	3
2.1.2. Elektrokemijska korozija .....	3
2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja.....	4
2.2.1. Opća korozija .....	4
2.2.2. Galvanska korozija.....	5
2.2.3. Korozija u procjepu.....	6
2.2.4. Napetosna korozija.....	6
2.2.5. Rupičasta korozija.....	7
2.2.6. Interkristalna korozija .....	7
2.2.7. Selektivna korozija.....	8
2.2.8. Erozijska korozija .....	8
3. INHIBITORI KOROZIJE .....	9
3.1. Što su inhibitori korozije ? .....	9
3.2. Podjela inhibitora korozije .....	9
3.2.1. Anodni inhibitori.....	10
3.2.2. Katodni inhibitori.....	12
3.2.3. Mješoviti inhibitori .....	13
3.2.4. Organski inhibitori .....	13
3.2.5. Imidazoli kao inhibitori korozije .....	14
3.2.6. Hlapljivi inhibitori korozije - VCI .....	15
3.3. Djelotvornost inhibitora .....	17

---

3.4. Primjena inhibitora korozije.....	17
3.4.1. Zaštita kemijskih postrojenja i sustava prerade nafte i plina .....	18
3.4.2. Zaštita elektroničkih dijelova i uređaja .....	18
3.4.3. Zaštita oružja i opreme u hrvatskoj vojsci .....	19
3.4.4. Primjena hlapljivih inhibitora u brodogradnji.....	20
3.4.5. Konzervacija sustava u mirovanju .....	21
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
4.1. Metoda ispitivanja djelotvornosti inhibitora – VIA test .....	23
4.2. Ispitivanje uzoraka PE folijama u vlažnoj i slanoj komori .....	29
4.2.1. Ispitivanje u slanoj komori.....	30
4.2.2. Ispitivanje u vlažnoj komori .....	36
4.3. Mehanička ispitivanja PE folija impregniranih hlapljivim inhibitorom korozije .....	43
4.4. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija .....	45
4.4.1. Toplinska analiza PE folija DSC metodom .....	46
4.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR .....	50
4.5.1. Karakterizacija PE folija s hlapljivim inhibitorima provedena FTIR metodom. ....	52
5. ZAKLJUČAK.....	55
LITERATURA.....	56
PRILOZI.....	58

**POPIS SLIKA**

Slika 1.	Prikaz godišnjih troškova nastalih korozijom u SAD-u [5] .....	2
Slika 2.	Primjer opće korozije [8].....	5
Slika 3.	Primjer galvanske korozije [9] .....	6
Slika 4.	Podjela inhibitora [4].....	10
Slika 5.	Učinak i mehanizam djelovanja anodnih inhibitora [17] .....	11
Slika 6.	Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [17] .....	12
Slika 7.	VCI adsorpcija na površinu metala [3].....	15
Slika 8.	VCI adsorpcija gdje slobodni hidrofobni kraj odbija vodu s metalne površine i ne dopušta nakupljanje vlage [3].....	16
Slika 9.	Zaštita unutrašnjosti cijevi inhibitorom korozije [20].....	18
Slika 10.	Primjena inhibitora za zaštitu električkih sklopova u upravljačkom ormariću [20] .....	19
Slika 11.	Primjena hlapljivih inhibitora korozije za zaštitu oružja [20].....	20
Slika 12.	Struktura lista kormila [20] .....	21
Slika 13.	Platforma za vađenje nafte "Gullfaks B" [20] .....	22
Slika 14.	Stavljanje uzoraka bakra u posude s inhibitorom za ispitivanje VIA testom.....	23
Slika 15.	Kriteriji za ocjenjivanje uzoraka nakon 24 sata [31].....	24
Slika 16.	Uzorci bakra - nulta proba (1) i uzorci u PE foliji s inhibitorom (2, 3, 4) .....	29
Slika 17.	Ascott S450 slana komora .....	30
Slika 18.	Nulte probe uzoraka aluminija (A), čelika (C) i bakra (B) u slanoj komori nakon 10 dana .....	30
Slika 19.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 80 µm u slanoj komori .....	31
Slika 20.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 80 µm u slanoj komori .....	31
Slika 21.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 80 µm u slanoj komori .....	32
Slika 22.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 100 µm u slanoj komori .....	32



Slika 23.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100 $\mu\text{m}$ u slanoj komori .....	33
Slika 24.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 100 $\mu\text{m}$ u slanoj komori .....	33
Slika 25.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u slanoj komori .....	34
Slika 26.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u slanoj komori .....	35
Slika 27.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u slanoj komori .....	35
Slika 28.	Vlažna komora .....	36
Slika 29.	Nulte probe uzoraka aluminija (A1), čelika (C1) i bakra (B1) u vlažnoj komori nakon 10 dana.....	37
Slika 30.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 80 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	37
Slika 31.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 80 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	38
Slika 32.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 80 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	38
Slika 33.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 100 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	39
Slika 34.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	40
Slika 35.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 100 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	40
Slika 36.	Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	41
Slika 37.	Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	41
Slika 38.	Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 120 $\mu\text{m}$ u vlažnoj komori .....	42
Slika 39.	Uređaj za UV zračenje, SOLARBOX 522 (lijevo) i folija nakon UV zračenje (desno).....	44
Slika 40.	Uređaj DSC 822 .....	46

---

Slika 41.	Posudica s uzorkom-lijevo i referentna posudica-desno .....	47
Slika 42.	DSC krivulja za uzorak nulte probe .....	48
Slika 43.	DSC krivulja za uzorak PE folije od 80 $\mu\text{m}$ .....	48
Slika 44.	DSC krivulja za uzorak PE folije od 100 $\mu\text{m}$ .....	49
Slika 45.	DSC krivulja za uzorak PE folije od 120 $\mu\text{m}$ .....	49
Slika 46.	Uređaj Spectrum One .....	52
Slika 47.	FTIR spektar PE folije od 80 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$ i 120 $\mu\text{m}$ s vanjske strane .....	53
Slika 48.	FTIR spektar PE folije od 80 $\mu\text{m}$ sa stane inhibitora .....	53
Slika 49.	FTIR spektar folije od 100 $\mu\text{m}$ sa stane inhibitora.....	54
Slika 50.	FTIR spektar folije od 100 $\mu\text{m}$ sa stane inhibitora.....	54

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za foliju od 80 $\mu\text{m}$ .....	25
Tablica 2. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za PE foliju od 100 $\mu\text{m}$ .....	26
Tablica 3. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za PE foliju od 120 $\mu\text{m}$ .....	27
Tablica 4. Ocjene folija korištenih u VIA testu.....	28
Tablica 5. Prolaznost folija držanih u slanoj komori nakon 10 dana .....	42
Tablica 6. Prolaznost folija držanih u vlažnoj komori nakon 5 dana .....	43
Tablica 7. Mehanička ispitivanja PE folije od 80 $\mu\text{m}$ .....	44
Tablica 8. Mehanička ispitivanja PE folije od 100 $\mu\text{m}$ .....	44
Tablica 9. Mehanička ispitivanja PE folije od 120 $\mu\text{m}$ .....	45
Tablica 10. Izmjerene mase posudica i uzoraka folija .....	47
Tablica 11. Isječak iz tablice za određivanje kemijskog sastava folije ovisno o valnoj duljini [34] .....	51
Tablica 12. Isječak iz tablice za određivanje kemijskog sastava inhibitora ovisno o valnoj duljini [34] .....	51

---

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
BDP		Bruto domaći proizvod
DSC		Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
FTIR		Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
VCI		Volatile corrosion inhibitor
VIA		Vapor inhibiting ability
PE		Polietilen

*fu* Faktor usporenja

*ηi* Stupanj inhibicije

---

**SAŽETAK**

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu opisana je klasifikacija procesa korozije, metode zaštite inhibitorima, njihova podjela, značajke, stupanj djelovanja i područje primjene.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je djelotvornost zaštite hlapljivog inhibitora korozije impregniranog u polietilenskim folijama različitih debljina na uzorcima od ugljičnog čelika, aluminijskog i bakra. Metodom DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) određene su temperature kod kojih dolazi do faznih promjena, tj. do pojave staklastog područja kod PE folija. Metodom FTIR (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) određen je kemijski sastav PE folija.

Ključne riječi: korozija, hlapljivi inhibitori korozije, ugljični čelik, aluminij, bakar, FTIR, DSC

## 1. UVOD

U današnje vrijeme ni jedna konstrukcija ne može biti zamišljena bez upotrebe različitih metalnih dijelova. No, često su baš ti dijelovi podložni nenamjernom štetnom djelovanju okoline, tj. različitim pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Također, oni su podložni tim utjecajima u svim oblicima, počevši od sirovina preko poluproizvoda do gotovih proizvoda. Mnoge od tih pojava zbivaju se pri dodiru metala s nekim medijem, kao što su plinovi i kapljevine. Tada dolazi do procesa koji obično dovodi do neupotrebljivosti metala nakon određenog vijeka trajanja. Taj proces se zove korozija koja kemijskim djelovanjem mijenja osnovni materijal, tj. razara ga, počevši od površine prema unutrašnjosti. Kako je to nepoželjan proces, nastoji se oduprijeti oštećivanju metala, tako da se spriječi ili različitim postupcima zaštite. Najviše se treba posvetiti zaštiti površine, jer štetne promjene i procesi prvo nastaju na površini, a tek kasnije probijaju u unutrašnjost samog metala [1, 2].

Postrojenja u kojima je pojava korozije neizbježna i gdje treba voditi računa da se čim prije spriječi i uspori su u energetici (npr. elektrane i naftna postrojenja), transportu (auto dijelovi i dijelovi za zrakoplovnu i svemirsku industriju), medicinskom inženjerstvu (implantanti), distribuciji vode, kanalizacijskim sustavima, nanotehnologiji itd. U prilog koroziji ide i podatak da najveći dio populacije ljudi živi uz mora i rijeke, gdje prevladavaju idealni uvjeti za njezino djelovanje. Pravilnom zaštitom od korozije možemo na godišnjoj razini uštediti milijune, te taj novac uložiti u dodatna istraživanja prevencije pojave korozije i njezinih produkata, umjesto da se troši na sanaciju, koja će kad-tad dovesti do katastrofe [3].

## 1.1. Ekonomski značaj korozije

Korozija ima veliki utjecaj na ekonomiju svih zemalja, zbog financijskih i drugih gubitaka koje može izazvati. Iz provedenih studija vodećih svjetskih sila, utvrđeno je da su godišnji troškovi na zaštitu i sanaciju štete od korozije jako visoki. U nekim vrlo razvijenim zemljama godišnji troškovi dosežu i do 4,5 % bruto društvenog proizvoda [4].

Prema istraživanjima provedenim u SAD-u od 1999. do 2001., troškovi korozije iznosili su čak 275,7 milijardi USD, što je oko 3,1% njihova BDP-a (slika 1.). Studijom je utvrđeno i da se gotovo trećina šteta mogla izbjeći primjenom odgovarajućih metoda zaštite od korozije [1].



Slika 1. Prikaz godišnjih troškova nastalih korozijom u SAD-u [5]

Troškovi koje uzrokuje korozija mogu biti direktni i indirektni. Direktni troškovi izazvani korozijom su zamjena korodirane opreme, te održavanje i provođenje zaštite (npr. troškovi zaštitnih premaza i ljudskog rada). Indirektni troškovi izazvani korozijom mogu imati veće posljedice od direktnih zbog toga jer mogu utjecati, osim na korodiranu konstrukciju i na ostatak konstrukcije i njenu okolinu. Može doći do zaustavljanja proizvodnje, gubitka proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda), onečišćenja [6].

## 2. KOROZIJA

Korozija (lat. *corrodere*=nagrizati) je štetno i nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala (posebno metala) kemijskim djelovanjem plinova, para ili kapljevina iz okoliša, tj. kemijskom reakcijom barem jedne faze ili komponente materijala i barem jedne komponente okoline, događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi – najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, te nevodnim tekućinama (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju. Najčešći je slučaj elektrokemijske ili korozije u elektrolitima kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion [7].

### 2.1. Vrste korozije prema mehanizmu procesa

Procesi korozije se klasificiraju prema mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalaze, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja. Dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku koroziju [1].

#### 2.1.1. *Kemijska korozija*

Kemijska korozija se sastoji u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt. Zbiva se u elektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine [2].

#### 2.1.2. *Elektrokemijska korozija*

Elektrokemijska korozija teče tako da atomi metala, izlazeći iz kristalne rešetke u okolinu, gube elektrone (elektrokemijska oksidacija), pri čemu primarno nastaju slobodni ioni, a oni tek sekundarnim procesima mogu dati molekule spoja koji je produkt korozije [2].



Elektrokemijska korozija metala je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces, tj. redoks-proces u sustavu metal/elektrolit, u kojem dolazi do oksidacije (ionizacije, otpuštanja elektrona) metala u slobodni metalni ion te redukcije (depolarizacije, primanja elektrona) nekog oksidansa, tzv. depolarizatora [1].

## 2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se dijeli na:

1. Opću koroziju
2. Galvansku koroziju
3. Koroziju u procjepu
4. Napetosnu koroziju
5. Rupičastu koroziju
6. Interkristalnu koroziju
7. Selektivnu koroziju
8. Erozijsku koroziju.

### 2.2.1. Opća korozija

Opća (engl. uniform) korozija karakterizira se kao korozija koja zahvaća približno jednako cijelu površinu metala izloženu nekoj agresivnoj sredini. Može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Ravnomjerna korozija je tehnički najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada određeni dio treba popraviti ili ga zamijeniti novim [2].

Neravnomjerna korozija je puno opasnija, jer prosječna dubina prodiranja korozije u metal ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije.

Načini zaštite od opće korozije su [1, 4] :

- Izbor korozijski postojanih čelika
- Galvansko prevlačenje (cinčanje, kositrenje, niklanje)
- Legiranje, tj. dodavanje više od 0,2%Cu niskougljičnim čelicima
- Dodavanje inhibitora korozije u okolni medij
- 

Na slici 2. prikazan je opći oblik korozije veza za brodove u agresivnoj morskoj atmosferi.



Slika 2. Primjer opće korozije [8]

### 2.2.2. Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje spajanjem dvaju ili više metala različitog elektrodnog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do otapanja metala manjeg elektrodnog potencijala. Do formiranja galvanskog članka dolazi ako se spajaju dva metala različitog potencijala u elektrolitu, u kojem je elektropozitivniji metal katoda, a elektronegativniji metal anoda. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode, tj. do njezinog trošenja. Svi se metali mogu ponašati kao anoda ili kao katoda, ovisno o njihovom elektrodnom potencijalu u odnosu jednog prema drugome u galvanskom nizu [1,2].

Na slici 3. prikazan je oblik galvanske korozije, gdje dolazi do oksidacije pocinčanog vijka u mjedenoj ploči.



Slika 3. Primjer galvanske korozije [9]

### **2.2.3. Korozija u procijepu**

Korozija u procijepu (engl. *crevice corrosion*) naziv je za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala. U takvim pukotinama i procijepima dolazi do nakupljanja vode i nečistoća, povećava se kiselost otopine, smanjuje se pH-vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija zbiva na vanjskom dijelu procijepa [7].

### **2.2.4. Napetosna korozija**

Napetosna korozija (engl. SCC – Stress Corrosion Cracking) je oblik korozije koji nastaje poradi istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal

konstrukcije. Zaostala naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja su uzrok vlačnih naprezanja koja uzrokuju pukotine. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja. Napetosna korozija nastaje ako su ispunjeni uvjeti da postoje naprezanja, zatim potreban agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije, te materijal sklon napetosnoj koroziji (legure su sklonije). Napetosna korozija je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala [1].

### **2.2.5. Rupičasta korozija**

Rupičasta korozija (engl. pitting) nastupa na brojnim nepredvidivim lokalitetima, a ne po cijeloj površini. Očituje se malim jamicama koje s vremenom prerastaju u rupice. Uzrok jamičastoj koroziji je u lokalnim nehomogenostima u strukturi ili kemijskom sastavu materijala. Ako postoji elektrolit (vodene otopine, vlažni plinovi, vodene otopine s kloridnim ionima i sl.) dolazi do razaranja pasivnog filma [10, 11].

Rupičasta korozija se najčešće pojavljuje kod nehrđajućih čelika kao posljedica zavarivanja. Dolazi do pobojenosti površine uz zavareni spoj, što pogoduje nastanku korozije. Pojavi korozije pogoduju i razne nečistoće, masti, vlaga, hrapavost površine itd. Možemo ju izbjeći tako da nakon zavarivanja površinu obradimo mehaničkim, kemijskim ili elektrokemijskim putem kako bi ponovno nastao pasivni zaštitni sloj, zatim smanjiti agresivnosti medija, te upotrebu visokolegiranih čelika s dodatkom Mo (oko 2%) [1].

### **2.2.6. Interkristalna korozija**

Interkristalna (intergranularna) korozija napreduje uzduž granica zrna (kristalita) u unutrašnjost materijala. Može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Tom tipu korozije posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici, koje inače smatramo korozijski postojanim,

dok martenzitni čelici nisu podložni ovoj vrsti korozije. Možemo ju spriječiti tako da metal stabiliziramo karbidotvorcima Ti, Nb, Ta, pa grijanjem nastaju karbidi TiC, NbC, TaC ili sniženjem udjela ugljika  $C < 0,03\%$ , što onemogućuje izlučivanje karbida [1,10].

### **2.2.7. Selektivna korozija**

Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznoga ili višekomponentnog materijala. Primjer fazne selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva u razrijeđenim kiselinama, slanoj vodi, pri čemu dolazi do otapanja ferita i perlita. Komponenta selektivne korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava decinkacije mjedi s  $>15\% \text{Zn}$ , u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna Cu matrica [1, 2].

### **2.2.8. Erozijska korozija**

Erozijska korozija nastaje zajedničkim djelovanjem erozije i korozije. Velikom brzinom mehanički odstranjuje zaštitne produkte metalu pa je metal svaki put iznova izložen djelovanju korozije. Moguće ju je spriječiti primjenom materijala veće korozijske i erozijske postojanosti, zatim različitim prevlakama, primjenom inhibitora korozije, boljim konstrukcijsko tehnološkim rješenjima (npr. koljena cijevi s blažim radijusom) [1].

### **3. INHIBITORI KOROZIJE**

#### **3.1. Što su inhibitori korozije ?**

Inhibitori korozije su kemijske tvari koje prisutne u korozijskom okruženju u odgovarajućoj koncentraciji smanjuju brzinu korozije, te pri tome znatno ne mijenjaju koncentraciju bilo koje korozivne tvari [1, 3].

Inhibicija korozije je reverzibilna, pa i minimalna koncentracija inhibirajućeg spoja mora biti prisutna kako bi se održao površinski sloj inhibitora [12].

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori najčešće koče koroziju u elektrolitima, ali rabe se i u zaštiti od atmosferske korozije [2].

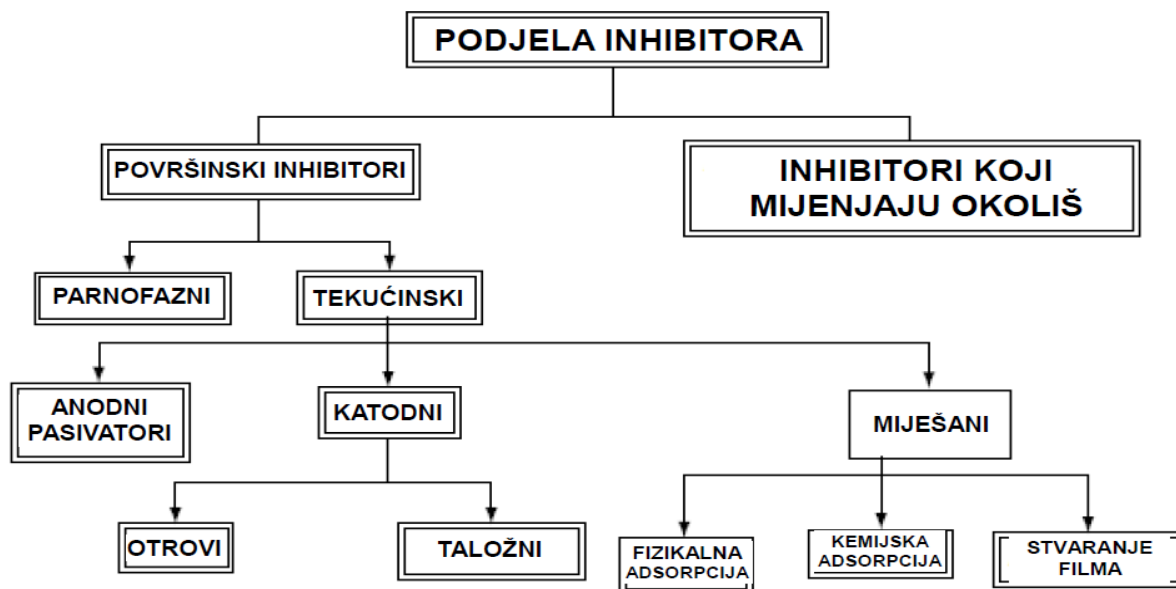
Dobra cirkulacija elektrolita je potrebna za održivost koncentracije inhibitora, te je potrebno izbjegavati područja gdje se medij zadržava. Inhibitor koji se koristi za neki metal ne mora nužno imati zaštitna svojstva i za druge metale. Efikasnost inhibitora jako ovisi o pH vrijednosti, temperaturi i elektrolitu u sustavu [3].

Inhibitori korozije se primjenjuju za zaštitu od atmosferske korozije, kod sustava vodovoda (vodovodna voda, industrijske vode, vodene otopine kiselina i lužina u industrijskim postrojenjima [13].

#### **3.2. Podjela inhibitora korozije**

Inhibitori se dijele na organske i anorganske prema kemijskom sastavu, a prema mehanizmu djelovanja na anodne, katodne i mješovite. Prema sastavu i svojstvima dijele se na hlapljive i nehlapljive, te oksidirajuće i neoksidirajuće [14].

Na slici 4. prikazana je podjela inhibitora.

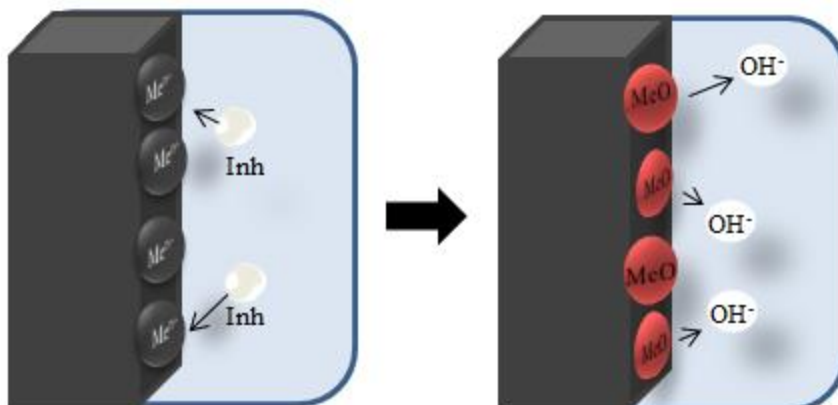


Slika 4. Podjela inhibitora [4]

### 3.2.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori su kemijske tvari koje tvore zaštitni sloj oksida na površini metala, uzrokujući otpornost na koroziju. Ovi inhibitori posebno mijenjaju anodne reakcije u kemijskoj ćeliji, prisiljavajući metalne površine da se pasiviraju. Anodni inhibitori još su poznati i kao pasivatori [15].

Anodni inhibitori reagiraju s metalnim ionima  $Me^{n+}$  proizvedenih na anodi, te dolazi do formiranja netopljivi hidroksida koji se talože na površini metala u obliku tankog filma koji je netopiv u vodi i nepropustan za metalni ion (slika 5.) [16].



Slika 5. Učinak i mehanizam djelovanja anodnih inhibitora [17]

Kada koncentracije inhibitora postanu dovoljno velike, gustoća katodne struje na primarnom pasivizacijskom potencijalu postane veća od kritične gustoće struje na anodi, tj. dolazi do pomaka potencijala i metal je pasivan [18, 19].

Kod anodnih inhibitora je vrlo važno da su koncentracije inhibitora dovoljno visoke u otopini. Dovoljno visok u otopini. Premala količina inhibitora može dovesti do neravnomjernog formiranja filma na površini metala, što može uzrokovati stvaranje lokalne korozije na pojedinim djelovima metala [16, 18, 19].

Koncentracije ispod kritične vrijednosti mogu biti gore nego da je metal zaštićen bez inhibitora. Općenito može se ubrzati korozija, kao što opća korozija, uslijed smanjenja pasivnosti [18].

Neki primjeri anodnih inhibitora su nitrati, molibdati, natrij kromati, fosfati, hidroksidi i silikati.

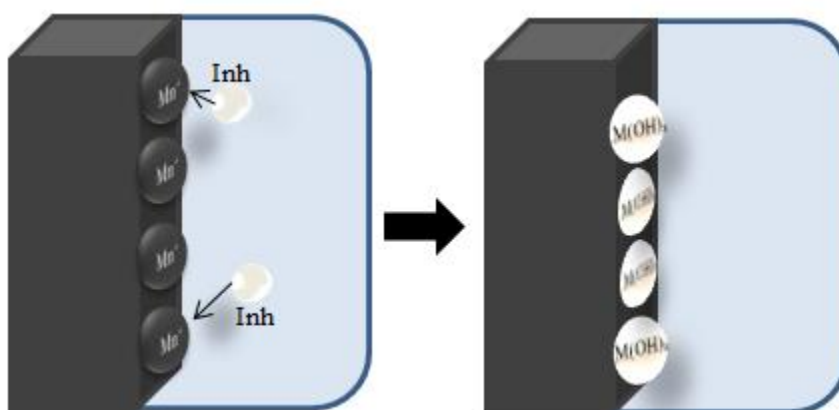
Osim pasivatora, imamo i anodne inhibitore koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Još se nazivaju i taložni anodni inhibitori. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [20].



### 3.2.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije  $H^+$  i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [1, 20].

Katodni inhibitori formiraju barijeru netopljivog filma preko metala te tako ograničavaju kontakt metala s okolinom, čak i ako je potpuno uronjen, sprečavaju pojavu reakcije na koroziju. Zbog toga, katodni inhibitori su neovisani o koncentraciji, dakle, oni su znatno sigurniji od anodnih inhibitora [16]. Na slici 6. dan je prikaz zaštite metalne površine katodnim inhibitorom.



Slika 6. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [17]

Neki primjeri anorganskih katodnih inhibitora su ioni magnezija, cinka i nikla koji u reakciji s hidroksidima ( $OH^-$ ) u vodi stvaraju netopive hidrokside kao  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,

koji se talože na katodnim mjestima metalne površine, te ih štiti. Također se mogu navesti polifosfati, fosfonati, tanini i kalcij kao primjeri koji predstavljaju isti mehanizam reakcije [21].

### 3.2.3. *Mješoviti inhibitori*

Mješoviti inhibitori su organski spojevi koji na metalnoj površini tvore spojeve u obliku zaštitnog monomolekularnog filma, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno, tj. usporavaju anodnu i katodnu reakciju. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi [20].

Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani,
- o sastavu i strukturi organskog spoja,
- o gustoći elektronskog naboja molekule,
- o prirodi njegovih funkcionalnih grupa,
- o veličini adsorbirane molekule.

Mogu se adsorbirati na dva načina: fizikalnom adsorpcijom i kemisorpcijom. Razlika je u vezi koju čini adsorbirana molekula s površinom metala. Adsorpcija ovisi o strukturi inhibitora, naboju metalne površine i vrsti elektrolita [22].

### 3.2.4. *Organski inhibitori*

Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, te na kinetiku katodne reakcije. 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 [23, 24]. Zbog toksičnosti benzotriazola danas se sve više istražuju drugi djelotvorni spojevi koji bi ga zamijenili i ujedno bili ekološki prihvatljiviji. Ispitivanja su pokazala kako su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima te da nisu toksični [25].

Istraživanja su se usmjerila na ispitivanje organskih spojeva koji se mogu dobiti iz biljnog materijala. Istraživanja su provedena na ekstraktu od crnog papra, češnjaka, kvasca i kave.

Studija je pokazala da se korozija smanjuje mnogostruko povećanjem koncentracije inhibitora a djelotvornost ovih inhibitora iznosi između 70 – 90 %. Mogu djelovati kao vrlo dobri ekološki inhibitori te ograničiti uporabu toksičnih inhibitora [4].

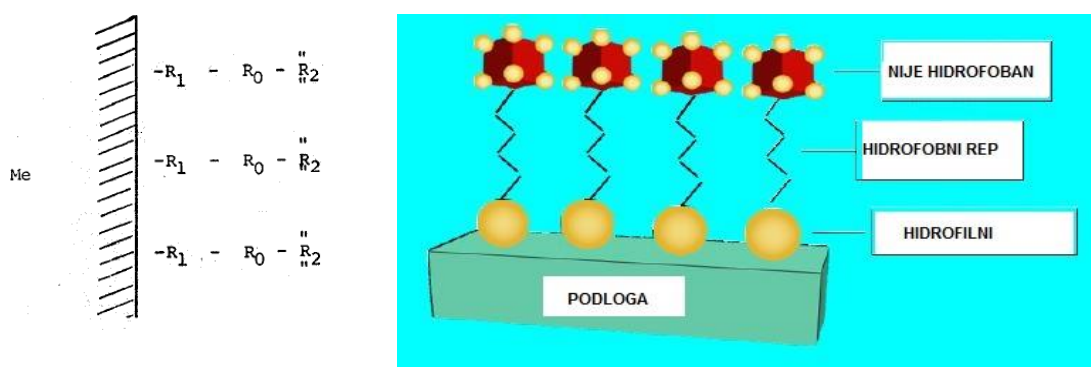
### 3.2.5. *Imidazoli kao inhibitori korozije*

Imidazoli su planarni peteročlani heterociklični spojevi koji u svojoj molekuli imaju tri ugljikova i dva dušikova atoma u 1 i 3 položaju. Nazivaju se 1,3-diazoli. Jedan dušik je pirolnog tipa, drugi piridinskog. Doprinosi  $\pi$ -elektrona od svakog ugljika i “piridinskog” dušika i dva od “pirolnog” dušika tvore aromatski sekstet [26].

Imidazoli se značajno kemisorbiraju na površini mnogih metala. Derivati imidazola pokazuju dobra inhibitora svojstva na atmosfersku koroziju i koroziju u kiselom okolišu. Inhibitori sa i bez fenilnog prstena pokazuju različita inhibitora svojstva. Inhibitori koji ne sadrže fenilni prsten ponašaju se kao mješoviti inhibitori, dok oni koji sadrže fenilni prsten više utječu na anodnu reakciju. Derivati imidazola spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš [28], što ih čini važnim i pogodnim inhibitorima korozije. Inhibitori korozije u okoliš najčešće dolaze putem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja pa je važno znati kako njihova prisutnost utječe na mikroorganizme koji se nalaze u aktivnom mulju za obradu otpadnih voda. Utvrđeno je raznim ispitivanjima da ispitivani inhibitori pri koncentraciji od  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  ne utječu na rast mikroorganizma aktivnog mulja. Osim toga, poznato je da se derivati imidazola (s tri supstituirana fenilna prstena) služe u medicini kao lijekovi. Dosadašnja istraživanja pokazala su da ti derivati imidazola u znatnoj mjeri usporavaju brzinu korozije bakra u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini [27].

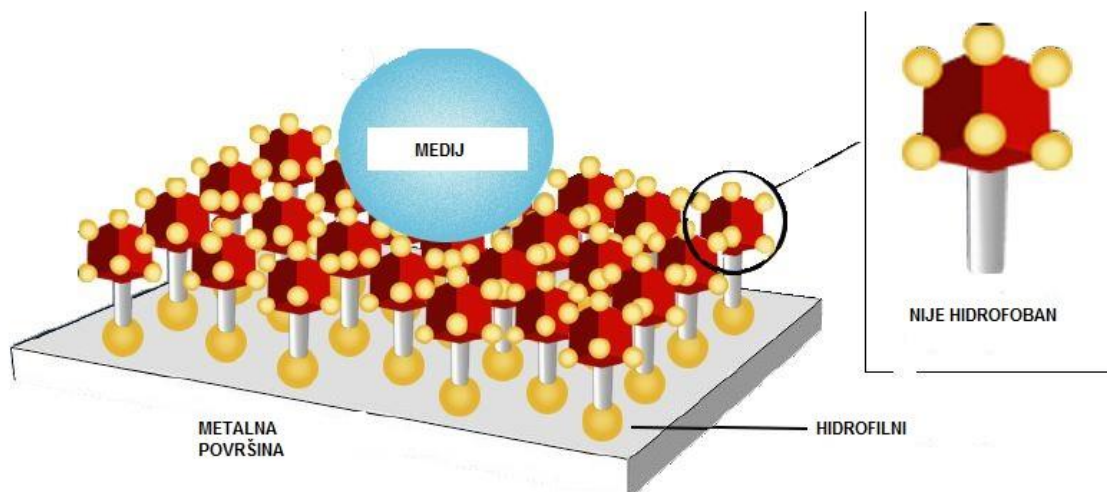
### 3.2.6. Hlapljivi inhibitori korozije - VCI

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, eng. volatile corrosion inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine tako da sublimiraju i isparavaju na nju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije [20]. Na slici 7. prikazana je adsorpcija VCI inhibitora na podlogu metala u obliku tankog filma.



Slika 7. VCI adsorpcija na površinu metala [3]

Na slici 8. prikazana je adsorpcija VCI, gdje slobodni hidrofobni kraj odbija vodu s metalne površine i ne dopušta nakupljanje vlage.



Slika 8. VCI adsorpcija gdje slobodni hidrofobni kraj odbija vodu s metalne površine i ne dopušta nakupljanje vlage [3]

Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera,  $H_2S$ , kiseline, lužine, soli, itd.). Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprečava dodir fluida i metala. Uz to, zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti. Hlapljivi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno. Praktična primjena hlapivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još iz 19. stoljeća iz Švedske gdje su kamfor koristili za zaštitu oružja. Kasnije su korišteni prahovi organskoga i anorganskog nitrita, a danas su to uglavnom organske soli. Primjena hlapivih inhibitora korozije: filmovi i pakiranja, elektronika, automobilska industrija, procesna industrija, obrada vode, industrijska proizvodnja sirove nafte i zemnog plina, premazi, obrada metala te zaštita dijelova u brodogradnji i zrakopovnoj industriji [27].

### 3.3. Djelotvornost inhibitora

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja (retardacije)  $f_U$  definiranim kao:

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

odnosno stupnjem inhibicije  $\eta_i$  jednakim :

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

gdje je  $(v_{kor})_{ni}$  brzina korozije u neinhibiranom mediju, a  $(v_{kor})_i$  brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da  $\eta_i$  bude 80 – 98 %, što odgovara  $f_U$  između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu materijala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednosti i temperaturu kao i vrstu inhibitora. Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa jer dva i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergijsko djelovanje uzrokuje povećanje stupnja inhibicije, tj. usporava brzinu korozije miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak nego u odvojenoj uporabi pojedinog inhibitora uz jednaku koncentraciju [1].

### 3.4. Primjena inhibitora korozije

Inhibitori korozije primjenjuju se u mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije ne mogu primijeniti ili se nisu pokazale uspješnim. Koriste se kod sustava prerade nafte i plina, u kemijskoj industriji, u sustavima za grijanje i hlađenje, tijekom obrade odvajanjem čestica, za zaštitu čelične armature u betonu itd. Najviše se koriste za zaštitu unutrašnjosti čeličnih cijevi (slika 9.) i drugih šupljih predmeta tijekom rada ili skladištenja [38].



Slika 9. Zaštita unutrašnjosti cijevi inhibitorom korozije [20]

### ***3.4.1. Zaštita kemijskih postrojenja i sustava prerade nafte i plina***

Troškovi korozije u rafinerijama procjenjuju se na 0,50 USD po barelu prerađene sirove nafte. U slučaju primjene optimalnih mjera mogu se ostvariti značajne uštede i smanjiti troškovi rafinerije, nastali zbog korozije. Prema dostupnim podacima, samo u SAD-u procijenjena je šteta na više od 100 milijuna USD na godinu. Hlapivi inhibitori mogu smanjiti koroziju na vrlo nizak stupanj koncentracije u različitim korozivskim sredinama, ako su odgovarajućeg sastava i pravilno naneseni [20, 29].

### ***3.4.2. Zaštita elektroničkih dijelova i uređaja***

Hlapivi inhibitori korozije odlično štite električne i elektronske komponente tijekom proizvodnje, montaže, skladištenja, transporta i primjene. Štite važne komponente u rasklopnim i osiguračkim kutijama, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim



uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima [29].

Inhibitori se primjenjuju kod zaštite elektronički dijelova zbog toga jer je princip zaštite vrlo jednostavan. Osigurava konstantnost električnih i mehaničkih svojstava, te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata. Slika 10. prikazuje primjenu inhibitora za zaštitu električkih sklopova u upravljačkom ormariću.



Slika 10. Primjena inhibitora za zaštitu električkih sklopova u upravljačkom ormariću

[20]

### 3.4.3. Zaštita oružja i opreme u hrvatskoj vojsci

Svo oružje i vojnu opremu potrebno je zaštititi od korozije ako se ne koristi kraće ili duže vrijeme. Hlapljivi inhibitori su puno praktičniji i brži za zaštitu vojne opreme od dosadašnje metode konzervacije čiji je postupak zaštite dugotrajan. Oružje se pakira u polietilenske folije impregnirane s hlapljivim inhibitorom korozije (slika 11.). Oni sublimiraju i kondenziraju na površinu koju štite tvoreći tanki monomolekularni film. Nakon što se oružje zapakira, stavlja se u sanduke u koje se još stavljaju emiteri u slučaju da ne dođe do oštećenja folije, te se nakon toga skladište. Kompleksi u kojima se skladišti oružje i oprema često se nalaze pod zemljom ili u šumama, gdje je temperatura i relativna vlažnost izrazito nepogodna. Radi toga je zaštita od



korozije nužna kako bi se osigurala funkcionalnost opreme i izbjegli troškovi popravaka. Zaštita od korozije inhibitorima u vojsci sve je učestalija i danas se primjenjuje za dugoročnu konzervaciju pješackoga i topničkog oružja, oklopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te zaštitu borbenih letjelica [29].



Slika 11. Primjena hlapljivih inhibitora korozije za zaštitu oružja [20]

#### **3.4.4. Primjena hlapljivih inhibitora u brodogradnji**

Pošto je brod složena konstrukcija koja se sastoji od brojnih rebrenica, ukruta i ojačanja i još k tome se nalazi u agresivnoj morskoj sredini, potreban je najveći stupanj zaštite od korozije kako ne bi došlo do neželjenih posljedica. Neke dijelove konstrukcija broda je teško zaštititi premazima, pa je potrebno koristiti inhibitore za zaštitu od korozije kod teško dostupnih površina. Najviše se koriste za zaštitu bokoštitnika, roga kormila, lista kormila iznutra i kobilica. Primjenjuju se također kod zaštite brodskih cjevovoda, opreme, instalacija itd. Inhibitori hlape i adsorbiraju se na svim površinama metala, pri čemu se inhibirani sloj kontinuirano obnavlja, tako da nije potrebna regeneracija zaštitnog sustava u vrijeme njegove trajnosti. Prednosti primjene VCI inhibitora u brodogradnji su mogućnost stvaranja monomolekularnoga inhibirajućeg sloja koji štiti i nedostupne površine. Ako je VCI-sloj poremećen mehanički ili otvaranjem zatvorenog prostora, sloj se kontinuirano obnavlja

hlapljenjem, potrebna je mala ili nikakva priprema površine, sprječava daljnju koroziju obojenih površina, jednostavan je za primjenu, te se lako uklanja ispuhivanjem ili ispiranjem. Na slici 12. prikazana je je struktura lista kormila iz koje se može vidjeti koliko je komplicirano kvalitetno izvesti zaštitu od korozije premazima, posebno zavara i rubova koji su potencijalno mjesto nastajanja korozijskih procesa. Također, nakon zatvaranja oplata lista kormila, zaostaju oštećena mjesta od zavarivanja koja se ne mogu popraviti i zaštititi [20].



Slika 12. Struktura lista kormila [20]

#### **3.4.5. Konzervacija sustava u mirovanju**

Inhibitori korozije imaju veliku primjenu za privremenu konzervaciju proizvoda tijekom mirovanja, te za vrijeme skladištenja i transporta. Inhibitori korozije se mogu primijeniti za zaštitu različitih proizvoda koji se prevoze brodom, a s druge strane, mogu se primijeniti i za privremenu zaštitu sustava i prostora koji nisu trenutačno u funkciji. Osim brodova, inhibitori se primjenjuju za zaštitu offshore konstrukcija, kao što je to npr. platforma "Gullfaks B" (slika 13.) na kojoj se inhibitorima korozije štiti oprema za bušenje tijekom mirovanja platforme u vremenu od dvije godine. Oprema za bušenje je izložena ekstremno agresivnom djelovanju medija koji crpi i djelovanju morskog okoliša. Za vrijeme mirovanja opreme, medij stoji u

sustavima i kao takav je posebno agresivan za materijal u kojem se nalazi. Inhibitori se za zaštitu u tom slučaju mogu primjenjivati u različitim oblicima, ovisno o elementu sustava odnosno opreme koja se štiti, pa imamo npr. praškasti inhibitor u emiteru koji se primjenjuje za zaštitu električnih upravljačkih uređaja, inhibitor u obliku aditiva koji se dodaje u ulje za podmazivanje reduktora i drugih mehaničkih sklopova, te praškasti inhibitor korozije koji se dodaje u manipulativni cjevovod itd [30].



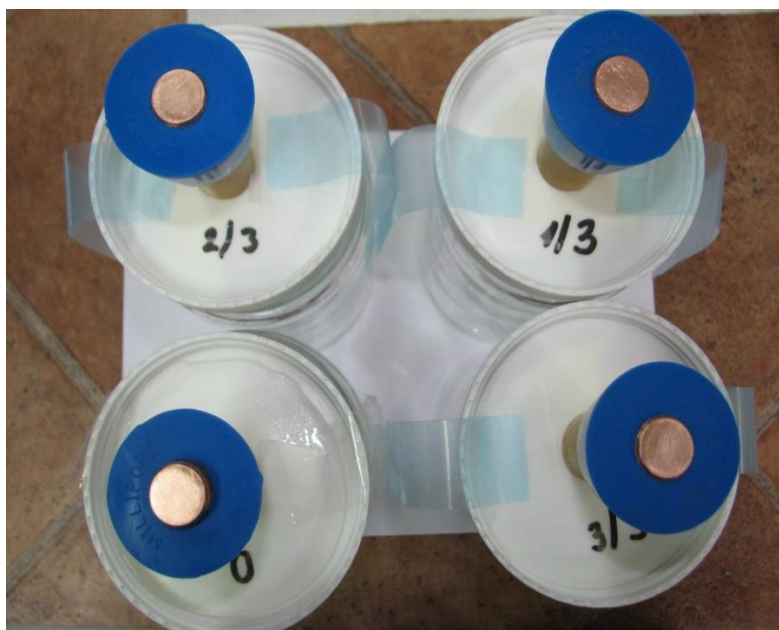
Slika 13. Platforma za vadenje nafte "Gullfaks B" [20]

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu završnog rada ispitana je djelotvornost hlapljivih inhibitora korozije impregniranih u polietilenskoj foliji u cilju zaštite ugljičnog čelika, aluminijsa i bakra. Istraživanja su provedena na folijama različitih debljina ( 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  ). Za ispitivanja korištena su po tri uzorka folije, te obična folija kao nulta proba. FTIR metodom te metodom DSC određen je kemijski sastav i temperature faznih promjena za PE folije.

### 4.1. Metoda ispitivanja djelotvornosti inhibitora – VIA test

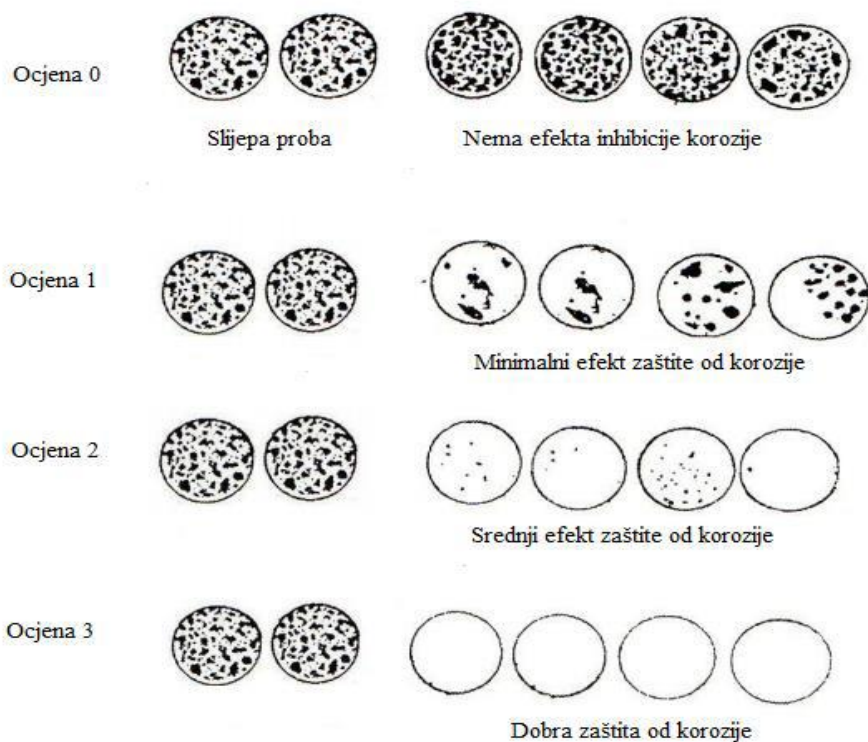
VIA- testom se određuje djelotvornost zaštite hlapljivih inhibitora korozije impregniranih u polietilenskoj foliji. Sukladno normi NACE Standard TM0208-2008 provedena su ispitivanja na uzorcima od ugljičnog čelika, bakra i aluminijsa, promjera 10 mm. Prije početka ispitivanja uzorci su brušeni brusnim papirom gradacije od 120 do 320, odmašćeni u etanolu, te sušeni u struji zraka. Za ovo ispitivanje polietilenske folije su izrezane na trakice 25 mm x 152 mm. Zatim se te trakice stavljaju u posudice zajedno s uzorcima. Za svako provedeno ispitivanje stavlja se jedan uzorak s običnom PE folijom koji služi kao slijepa proba. Slika 14. prikazuje uzorke s polietilenskim trakicama neposredno prije zatvaranja u posudice.



Slika 14. Stavljanje uzoraka bakra u posude s inhibitorom za ispitivanje VIA testom




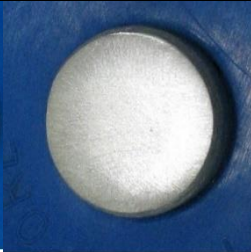




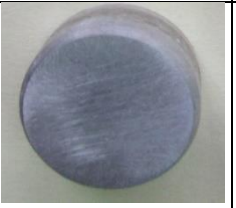














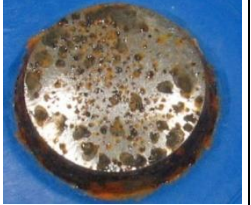

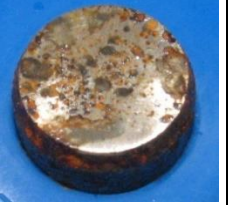
Nakon 20 sati, posude se otvaraju te se u njih dodaje agresivna otopina glicerola. U svaku posudicu se dodalo po 10 ml glicerola, te se opet zatvaraju i drže pri na sobnoj temperaturi 2 sata. Nakon 2 sata pri sobnoj temperaturi, posudice se stavljaju u sušionik na temperaturu od 40 °C. Nakon 2 sata u sušioniku, posudice se otvaraju i uzorci se vade van, ispiru u metanolu, te se nakon toga vizualno pregledavaju. Ispitivanje traje ukupno 24 sata, te se nakon toga uzorci ocjenjuju prema kriteriju za prvođenje ispitivanja (slika15). Ocjenjuje se da li folija zadovoljava VIA test ili ne, ocjenama od 0 do 3. Ocjene 0 i 1 ne zadovoljavaju, dok ocjene 2 i 3 zadovoljavaju kriterij.



Slika 15. Kriteriji za ocjenjivanje uzoraka nakon 24 sata [31]

























U tablicama 1.-3. prikazani su uzroci aluminija, bakra i čelika prije i nakon 24 sata ispitivanja provedenih VIA testom za polietilenske folije debljina 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$ .

Tablica 1. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za foliju od 80  $\mu\text{m}$ 

PE FOLIJA 80 $\mu\text{m}$	NULTA PROBA	UZORAK 1/3	UZORAK 2/3	UZORAK 3/3	OCJENA (0-3)
Al-prije					
Al-nakon 24 h					0,2,1,2
Cu-prije					
Cu-nakon 24 h					0,3,3,3
Fe-prije					
Fe-nakon 24 h					0,0,0,0

Vizualnom metodom je utvrđeno kako PE folija za bakar zadovoljava dobru zaštitu od korozije, dok kod aluminij ima srednji efekt zaštite. PE folija debljine od 80  $\mu\text{m}$  ne štiti ugljični čelik, jer nema efekta inhibicije korozije.






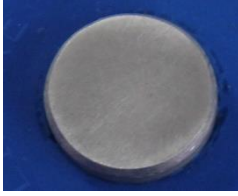
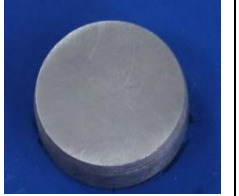










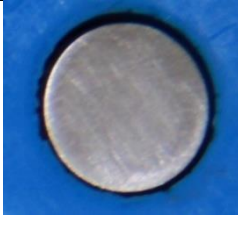




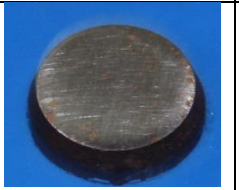

Tablica 2. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za PE foliju od 100  $\mu\text{m}$ 

PE FOLIJA 100 $\mu\text{m}$	NULTA PROBA	UZORAK 1/3	UZORAK 2/3	UZORAK 3/3	OCJENA (0-3)
Al-prije					
Al-nakon 24 h					0,2,3,2
Cu-prije					
Cu-nakon 24 h					0,3,3,3
Fe-prije					
Fe-nakon 24 h					0,2,1,2



PE folija debljine 100  $\mu\text{m}$  štiti ugljični čelik, aluminij i bakar od korozije, te se zaključuje kako folija od 100  $\mu\text{m}$  ima veći stupanj inhibicije u sebi u odnosu na foliju od 80  $\mu\text{m}$ .

Tablica 3. Uzorci prije i nakon provedbe VIA testa za PE foliju od 120  $\mu\text{m}$

PE FOLIJA 120 $\mu\text{m}$	NULTA PROBA	UZORAK 1/3	UZORAK 2/3	UZORAK 3/3	OCJENA (0-3)
Al-prije					
Al-nakon 24 h					0,3,3,3
Cu-prije					
Cu-nakon 24 h					0,3,2,3
Fe-prije					
Fe-nakon 24 h					0,1,2,2



PE folija debljine 120  $\mu\text{m}$  štiti sve uzorke od korozije.

Uzorak od bakra ima najbolju prolaznost kod sve tri debljine folija, dok se na uzorcima od aluminija postigao srednji efekt zaštite od korozije kod sve tri vrste folija. Uzorci od čelika ne prolaze kod folije debljine 80  $\mu\text{m}$ , dok folije od 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$  daju srednji efekt zaštite od korozije na uzorcima čelika (tablica 4).

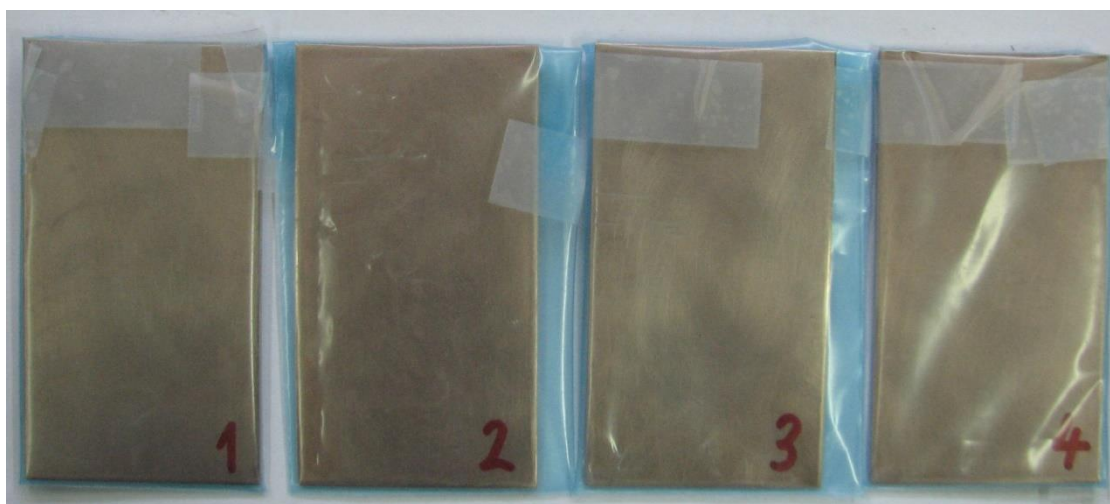
Tablica 4. Ocjene folija korištenih u VIA testu

DEBLJINA FOLIJE	Uzorci od aluminija	Uzorci od čelika	Uzorci od bakra
PE folija 80 $\mu\text{m}$	Ocjena 2	Ocjena 0	Ocjena 3
PE folija 100 $\mu\text{m}$	Ocjena 2	Ocjena 2	Ocjena 3
PE folija 120 $\mu\text{m}$	Ocjena 3	Ocjena 2	Ocjena 3

VIA testom je utvrđeno da je zaštita od korozije tim bolja što je veća debljina folija.

#### 4.2. Ispitivanje uzoraka PE folijama u vlažnoj i slanoj komori

Ispitivanja djelotvornosti inhibitora impregniranog u polietilenskoj foliji provedena su u slanoj i vlažnoj komori na uzorcima od ugljičnog čelika, aluminija i bakra. Prije početka ispitivanja uzorci su brušeni brusnim papirom granulacije(120-320), te uronjeni u metanol zbog odmaščivanja i čišćenja površine od prljavštine. Uzorci su sušeni u struji zraka. Polietilenske folije rezane su u obliku pravokutnika, te su u njih umotani uzorci ugljičnog čelika, aluminija i bakra (slika 16).



Slika 16. Uzorci bakra - nulta proba (1) i uzorci u PE foliji s inhibitorom (2, 3, 4)

Uzorci nakon 10 dana u slanoj i vlažnoj komori kontrolirani su vizualnom metodom na koroziju i promjenu boje.

Kriterij za utvrđivanje djelotvornosti folije prema normi NACE Standard TM0208-2008 [31]:

1. Najmanje 2/3 pločice moraju proći
2. Prolaz = Nema vidljivih znakova korozije
3. Ne prolazi = Vidljivi znaci korozije
4. Samo jedna pločica može imati koroziju

#### 4.2.1. Ispitivanje u slanoj komori

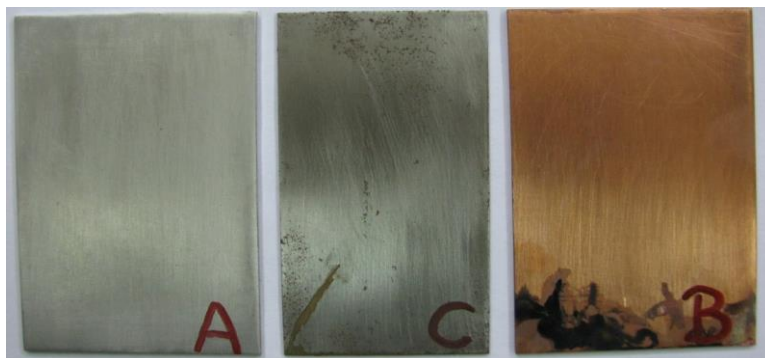
Ispitivanje u slanoj komori provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 9227:2006 s ciljem utvrđivanja otpornosti uzoraka na pojavu korozivnih produkata. Uzorci su bili podvrgnuti kontroliranim uvjetima unutar Ascott S450 slane komore (slika 17). Ispitivanje se provodilo u 5 %-tnoj otopini NaCl, a temperatura komore je iznosila 35 °C.



Slika 17. Ascott S450 slana komora

Prema normi HRN EN ISO 9227:2006, za C3-srednje uvjete korozivnosti, ispitivanje uzoraka u slanoj komori propisano je u trajanju od 10 dana (240 sati). Uzorci su nakon izlaganja u vlažnoj komori, ocijenjeni u skladu s normom NACE Standard TM0208-2008.

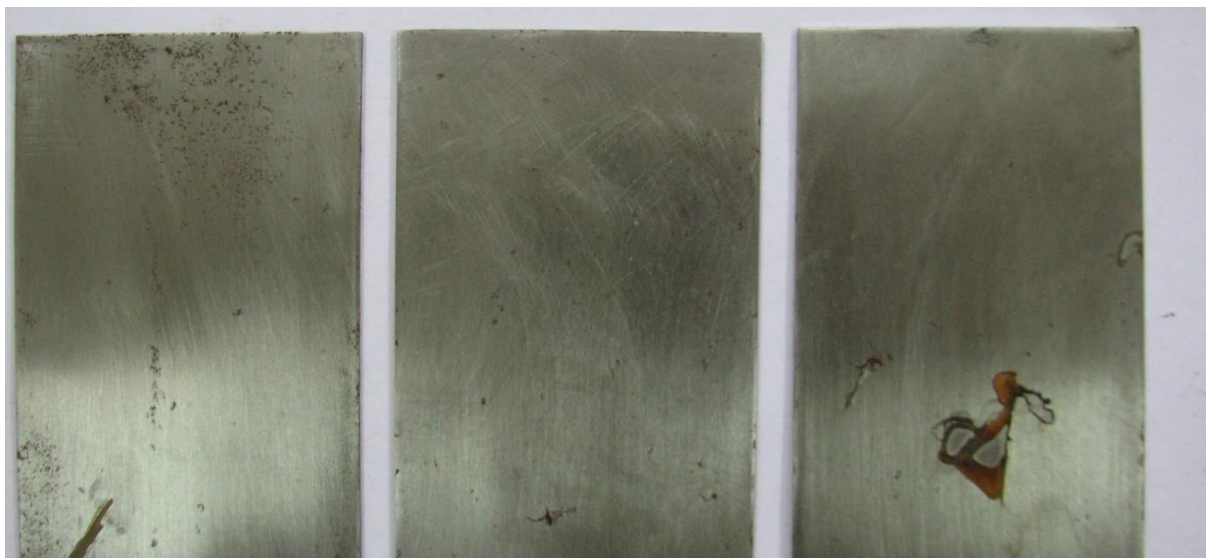
Na slici 18. prikazane su nulte probe uzoraka nakon 10 dana u slanoj komori.



Slika 18. Nulte probe uzoraka aluminija (A), čelika (C) i bakra (B) u slanoj komori nakon 10 dana

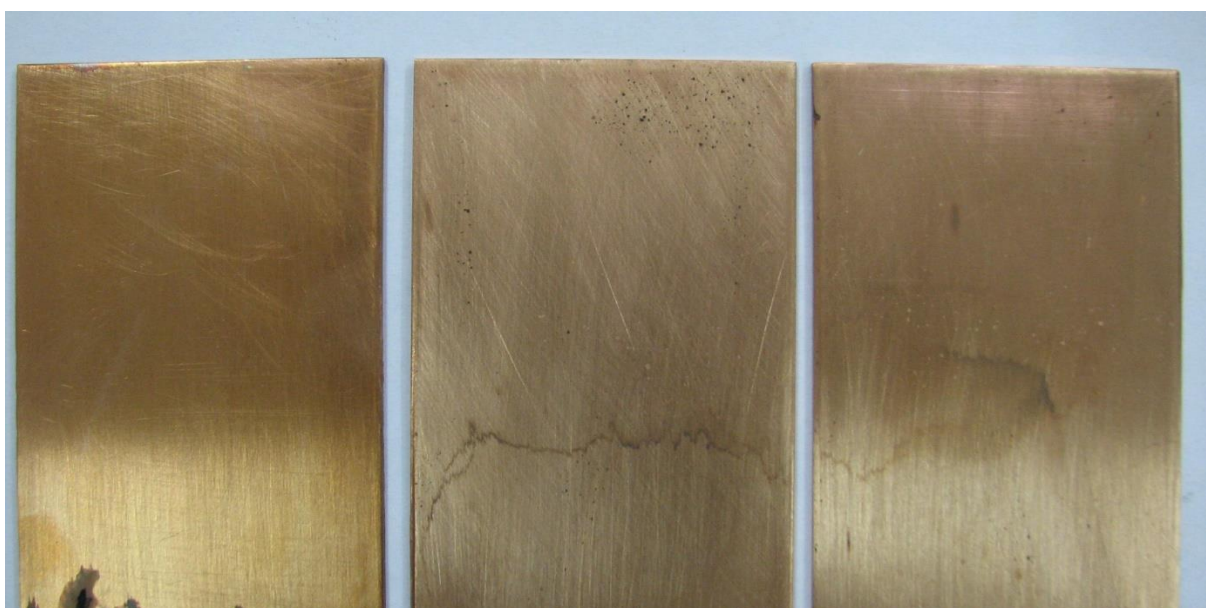
Na slikama 19., 20. i 21. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika, bakra i aluminijsa nakon 10 dana u slanoj komori za PE foliju debljine 80  $\mu\text{m}$ .

Na uzorcima od ugljičnog čelika uočeni su tragovi korozije na sva tri uzorka što znači da PE folija debljine 80  $\mu\text{m}$  nema dovoljnu koncentraciju inhibitora da ih zaštiti.



Slika 19. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u slanoj komori

Na uzorcima od bakra tragovi korozije su uočeni na sva tri uzorka, što ne zadovoljava kriterij. PE folija od 80  $\mu\text{m}$  ne štiti bakar od korozije u slanoj komori.



Slika 20. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u slanoj komori





Slika 21. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u slanoj komori

Na uzorcima od aluminija uočeni su tragovi korozije na jednom uzorku, pa PE folija od 80  $\mu\text{m}$  zadovoljava kriterij.

Na slikama 22., 23. i 24. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija, bakra i čelika PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori.

Na dva od tri uzorka aluminija uočeni su znakovi korozije. PE folija debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori ne zadovoljava kriterij zaštite uzoraka od aluminija.



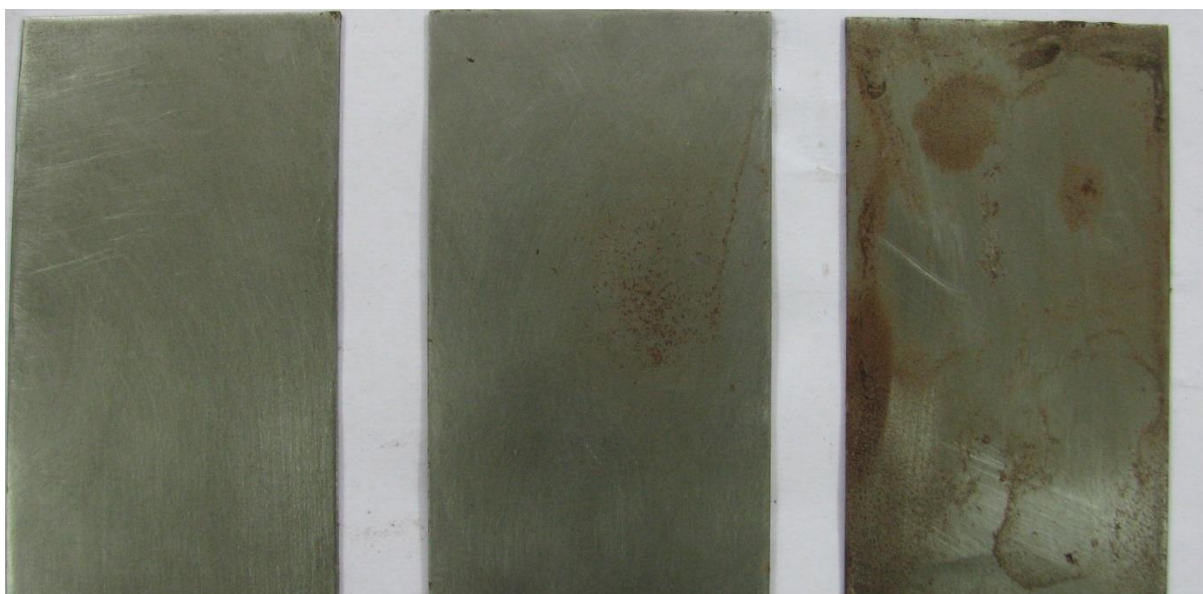
Slika 22. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori

Kod jednog uzorka bakra postoje vidljivi znakovi korozije, pa PE folija debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori zadovoljava kriterij zaštite uzoraka od bakra.



Slika 23. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori

Na dva od tri uzorka čelika vidljivi su znakovi korozije, te folija debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori nema dovoljnu koncentraciju inhibitora da zaštiti uzorak.



Slika 24. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u slanoj komori

Na slikama 25., 26. i 27. prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija, bakra i čelika PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u slanoj komori.

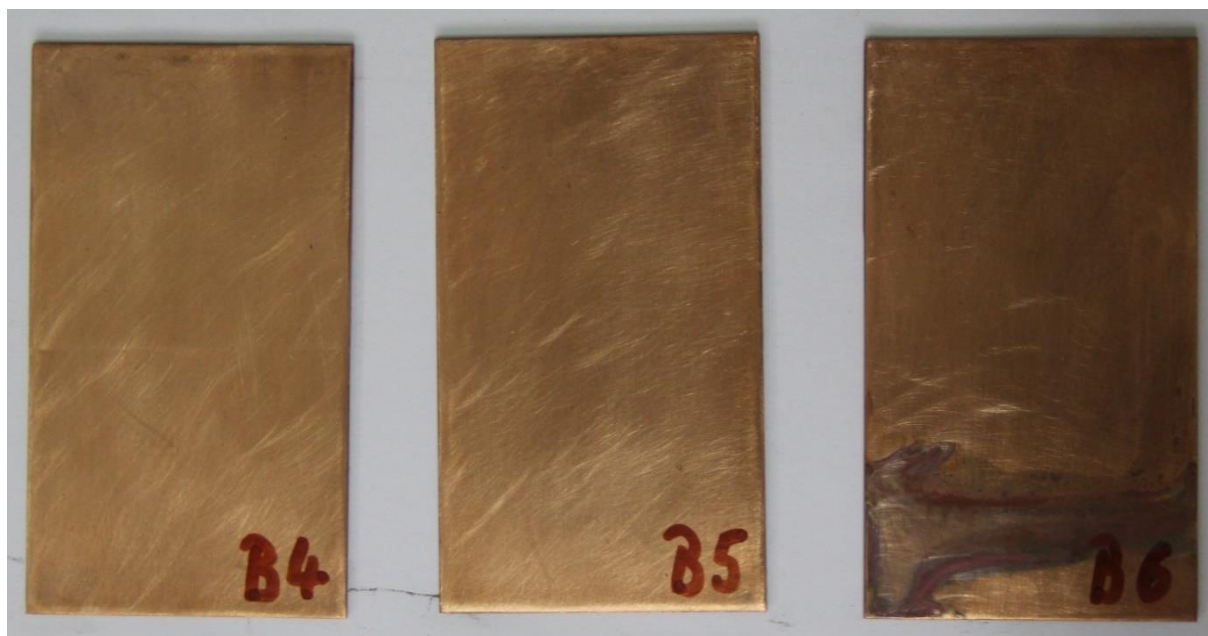
Kod ugljičnog čelika na dva uzorka postoje vidljivi znakovi korozije, što znači da folija debljine 120  $\mu\text{m}$  ne zadovoljava kriterij djelotvornosti.



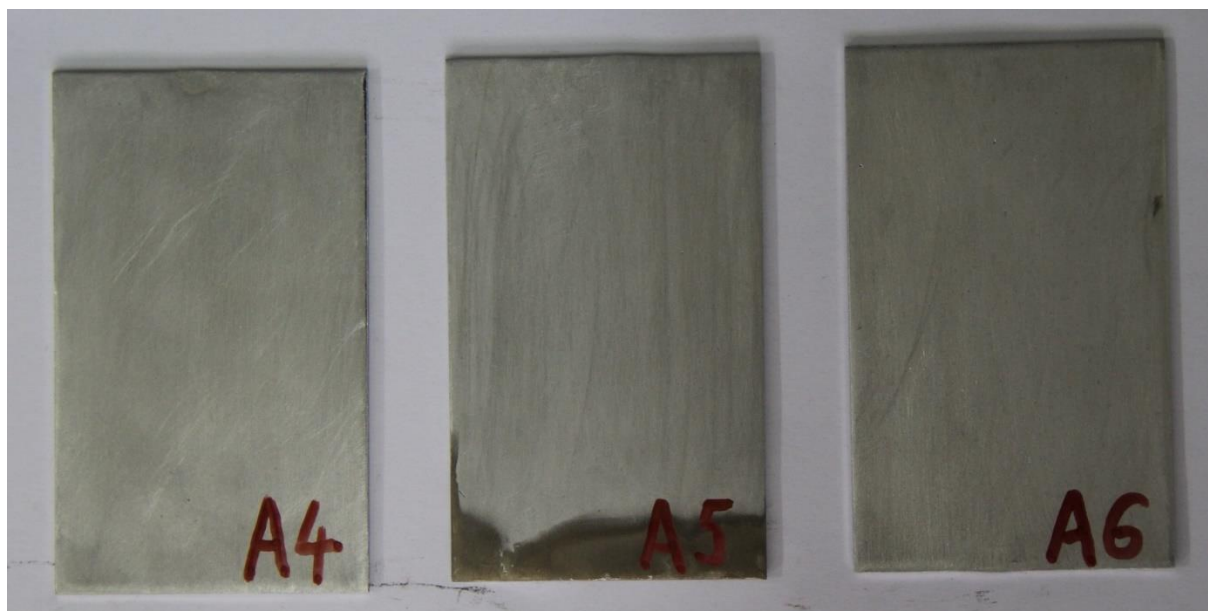
Slika 25. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u slanoj komori



Na uzorcima od bakra i aluminija tragovi korozije vidljivi samo kod jednog od svakog uzorka, te se dolazi do zaključka da folija debljine 120  $\mu\text{m}$  zadovoljava kriterij djelotvornosti inhibitora za oba uzorka.



Slika 26. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u slanoj komori



Slika 27. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u slanoj komori



#### 4.2.2. Ispitivanje u vlažnoj komori

U skladu s normom DIN EN ISO 6270-2 provedeno je ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori s ciljem utvrđivanja antikorozivne zaštite uzoraka od ugljičnog čelika, aluminija i bakra u PE folijama impregniranih hlapljivim inhibitorima. Uzorci su bili postavljeni u vlažnu komoru (slika 28) zagrijane i zasićene smjese zraka i vodene pare, gdje je temperatura oko 38 °C. U uvjetima 100 %-tne relativne vlažnosti, uslijed male temperaturne razlike uzoraka i pare, dolazi do pojave kondenzacije na površini uzoraka.



Slika 28. Vlažna komora

Prema normi DIN EN ISO 6270-2, određeno je provođenje ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 5 dana (120 sati). Uzorci su nakon izlaganja u vlažnoj komori, ocijenjeni u skladu s normom NACE Standard TM0208-2008.

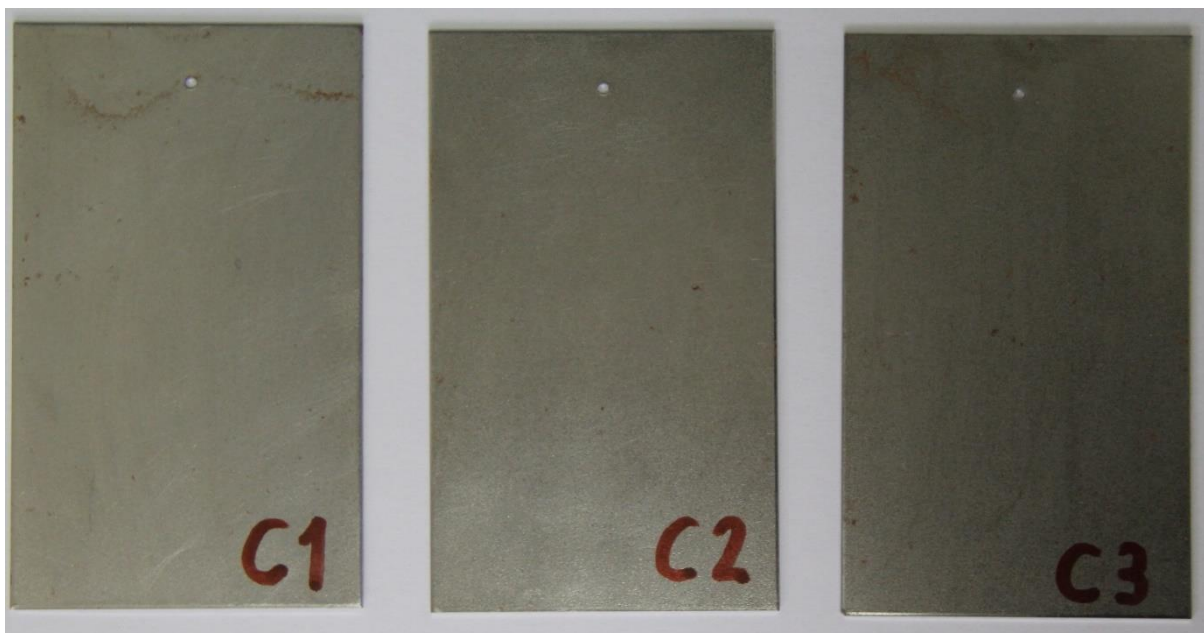
Na slici 29. prikazane su nulte probe uzoraka bakra, aluminija i čelika nakon izlaganja vlažnoj komori nakon 5 dana.



Slika 29. Nulte probe uzoraka aluminija (A1), čelika (C1) i bakra (B1) u vlažnoj komori nakon 10 dana

Na slikama 30. 31. i 32. prikazani su uzorci čelika, bakra i aluminija nakon 5 dana u vlažnoj komori za PE foliju debljine 80  $\mu\text{m}$ .

Na sva tri uzorka od čelika uočeni su znakovi korozije, što upućuje na to da PE folija debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori nema dovoljnu koncentraciju inhibicije da zaštiti uzorke.



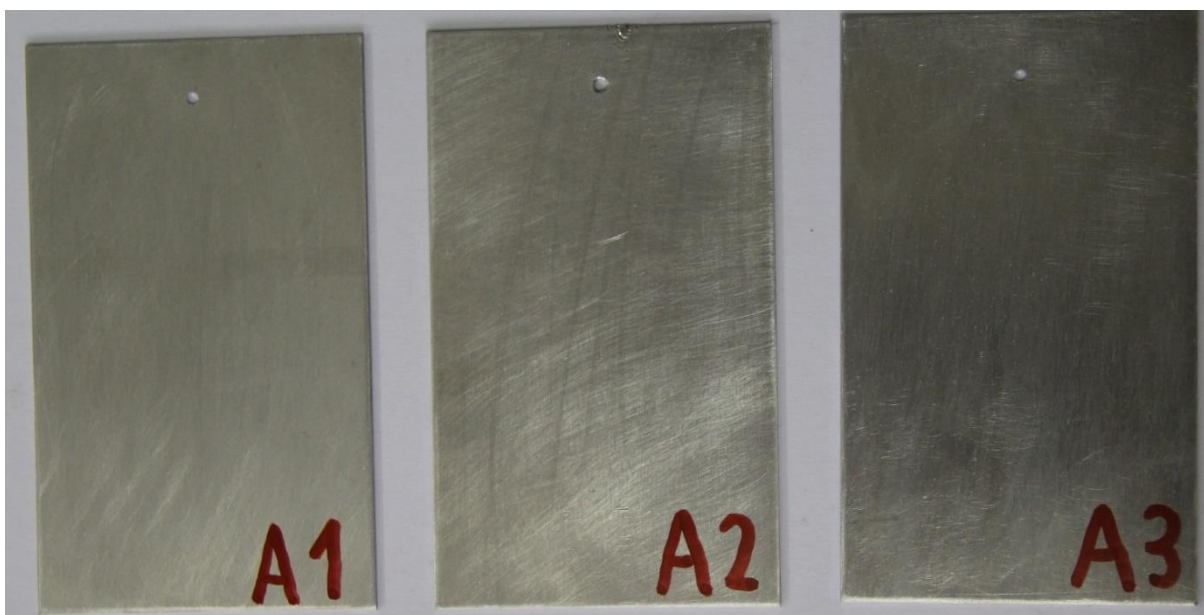
Slika 30. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori

Kod uzoraka bakra vidljivi su znakovi korozije kod jednog uzorka u obliku promjene boje. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori zadovoljavaju kriterij.



Slika 31. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori

Na uzorcima od aluminija nema vidljivih znakova korozije. PE folija debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori zadovoljava kriterij zaštite uzoraka od aluminija.

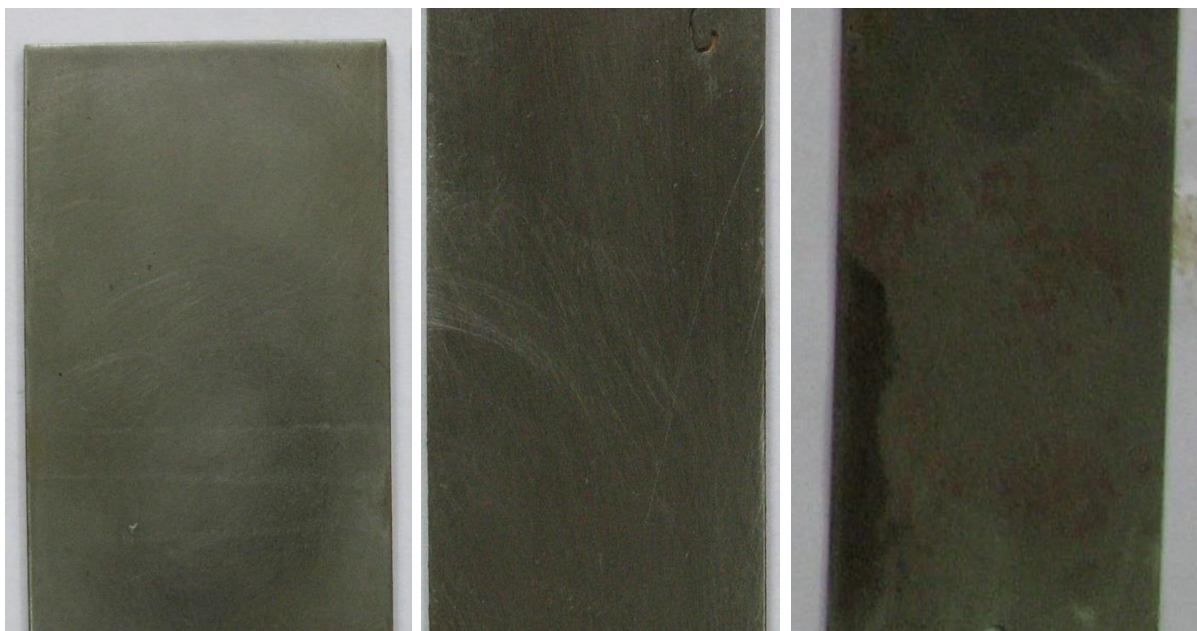


Slika 32. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 80  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori



Uzorci od aluminija, bakra i ugljičnog čelika zaštićeni PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori nakon 5 dana prikazani su na slikama 33., 34. i 35.

Na jednom uzorku čelika vidljivi su znakovi korozije, te folija debljine 100  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori zadovoljava kriterij zaštite.



Slika 33. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori

Vidljivih tragova korozije na uzorcima od bakra i aluminija nema. Zaključujemo da folija debljine 100  $\mu\text{m}$  zadovoljava kriterij za oba uzorka.



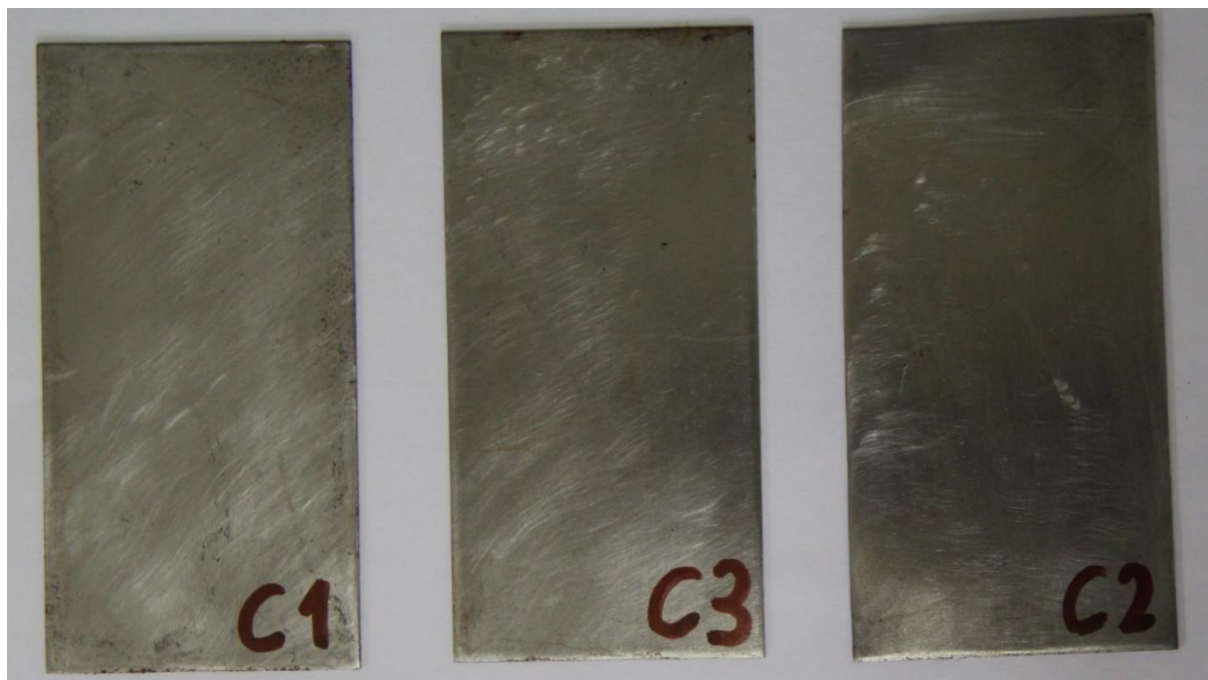
Slika 34. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori



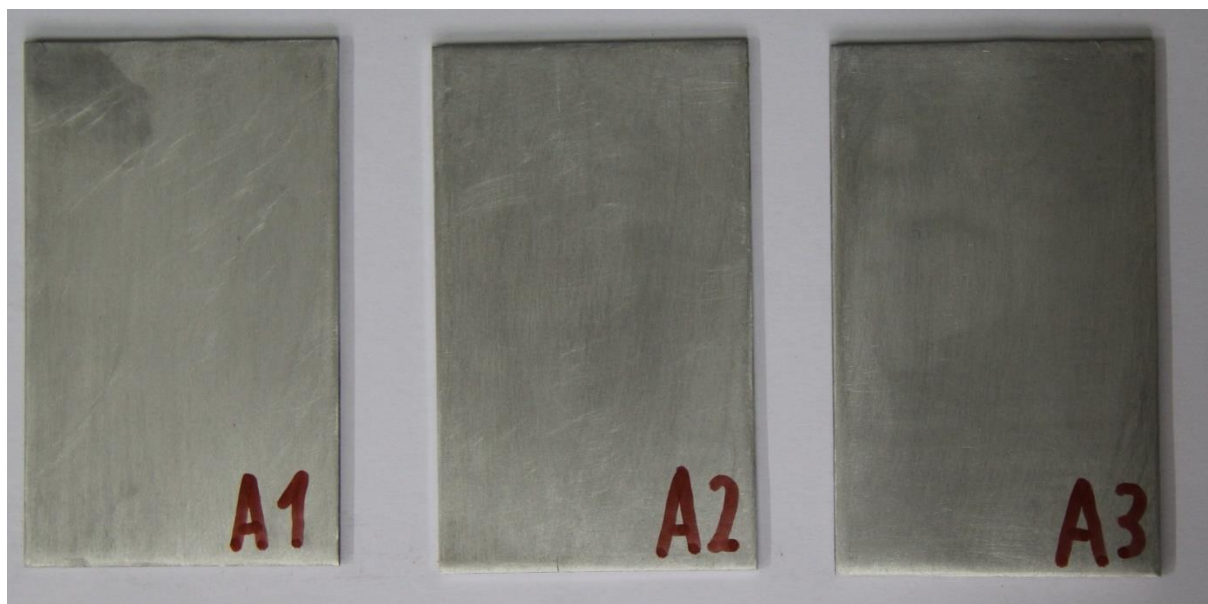
Slika 35. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 100  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori

Uzorci od aluminija, bakra i ugljičnog čelika zaštićeni PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori nakon 5 dana prikazani su na slikama 36., 37. i 38.

Na uzorcima od ugljičnog čelika, aluminija i bakra nema vidljivih znakova korozije (vidljive su samo nesavršenosti u brušenju) što znači da folija debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori zadovoljava kriterij djelotvornosti.

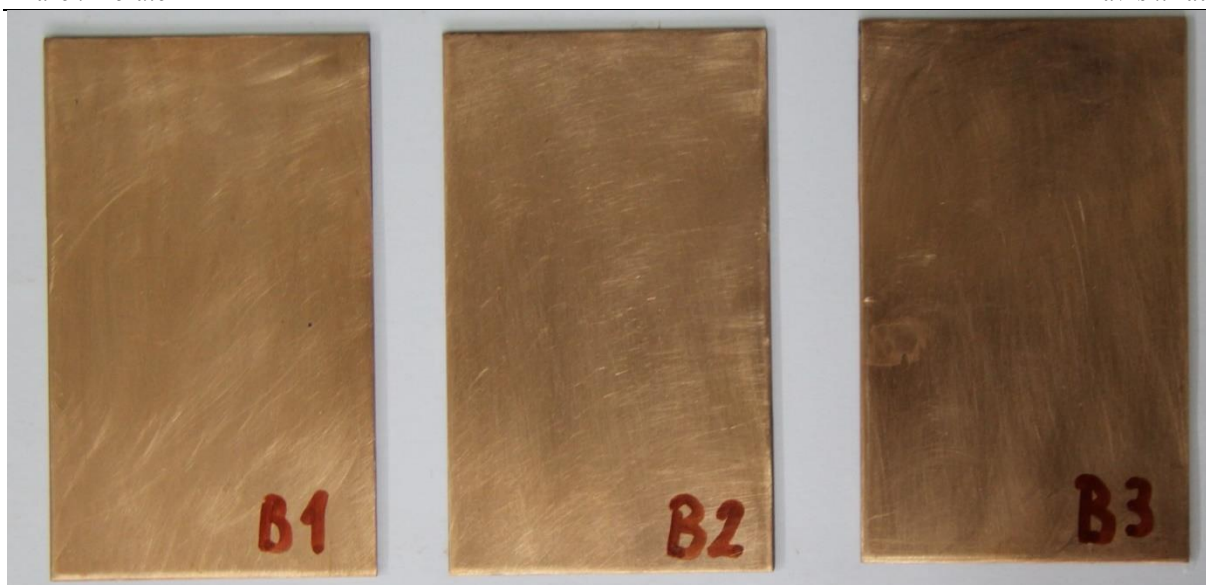


Slika 36. Rezultati ispitivanja uzoraka od čelika PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori



Slika 37. Rezultati ispitivanja uzoraka od aluminija PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori





Slika 38. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 120  $\mu\text{m}$  u vlažnoj komori

Ispitivanjem u slanoj i vlažnoj komori uočeno je da folija debljine 80  $\mu\text{m}$  ne štiti dobro uzorke od ugljičnog čelika i bakra u slanoj komori, dok uzorke od aluminija štiti. Folije debljine 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$  dobro štite uzorke u vlažnoj komori zbog dovoljne koncentracije inhibitora. Međutim, vidljivo je da ni jedna PE folija nema dovoljnu koncentraciju inhibitora da štiti ugljični čelik u slanoj komori.

Tablica 5. prikazuje prolaznost folija nakon 10 dana u slanoj komori na uzorcima od ugljičnog čelika, aluminija i bakra.

Tablica 5. Prolaznost folija držanih u slanoj komori nakon 10 dana

DEBLJINA FOLIJE	Uzorci od aluminija	Uzorci od čelika	Uzorci od bakra
PE folija 80 $\mu\text{m}$	Prolaz	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)
PE folija 100 $\mu\text{m}$	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Prolaz
PE folija 120 $\mu\text{m}$	Prolaz	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Prolaz

Tablica 6. prikazuje prolaznost folija nakon 5 dana u vlažnoj komori na uzorcima od ugljičnog čelika, aluminijsa i bakra.

Tablica 6. Prolaznost folija držanih u vlažnoj komori nakon 5 dana

DEBLJINA FOLIJE	Uzorci od aluminijsa	Uzorci od čelika	Uzorci od bakra
PE folija 80 $\mu\text{m}$	Prolaz	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Prolaz
PE folija 100 $\mu\text{m}$	Prolaz	Prolaz	Prolaz
PE folija 120 $\mu\text{m}$	Prolaz	Prolaz	Prolaz

#### 4.3. Mehanička ispitivanja PE folija impregniranih hlapljivim inhibitorom korozije

Mehanička ispitivanja provedena su u Laboratoriju ECOCortec d.o.o, Beli Manastir. Priprema folija prije mehaničkih ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. PE folije se podvrgavaju UV zračenju sukladno normi HRN EN ISO 4892:1999. Za ispitivanje korišten je uređaj tvrtke Erichsen, model SOLARBOX 522/1500e. Uzorci su bili podvrgnuti UV zračenju u trajanju od 5 dana (120 sati), dok je radijacija tijekom ispitivanja iznosila  $550 \text{ W/m}^2$  u granicama valnih duljina od 290 nm do 800 nm. Temperatura u komori je iznosila  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na slici 39. prikazana je UV komora SOLARBOX 522/1500e, te uzorak folije nakon 120 sati u UV komori.





Slika 39. Uređaj za UV zračenje, SOLARBOX 522 (lijevo) i folija nakon UV zračenja (desno)

Tablica 7. Mehanička ispitivanja PE folije od 80  $\mu\text{m}$ 

Ispitivanja	Mjerna jedinica	Prije izlaganja UV	Nakon izlaganja UV	Metoda ispitivanja
Debljina folije	$\mu\text{m}$	85	87	ASTM D6988
Sila pucanja	N	48,05	21,41	ASTM D882-02
Vlačna čvrstoća	MPa	21,47	9,72	ASTM D882-02
Istezanje	%	582,9	346,8	ASTM D882-02

Tablica 8. Mehanička ispitivanja PE folije od 100  $\mu\text{m}$ 

Ispitivanja	Mjerna jedinica	Prije izlaganja UV	Nakon izlaganja UV	Metoda ispitivanja
Debljina folije	$\mu\text{m}$	104	111	ASTM D6988
Sila pucanja	N	59,69	37,54	ASTM D882-02
Vlačna čvrstoća	MPa	21,97	13,11	ASTM D882-02
Istezanje	%	638,4	418,0	ASTM D882-02

Tablica 9. Mehanička ispitivanja PE folije od 120  $\mu\text{m}$ 

Ispitivanja	Mjerna jedinica	Prije izlaganja UV	Nakon izlaganja UV	Metoda ispitivanja
Debljina folije	$\mu\text{m}$	125	128	ASTM D6988
Sila pucanja	N	72,56	37,60	ASTM D882-02
Vlačna čvrstoća	MPa	23,25	11,67	ASTM D882-02
Istezanje	%	742,0	439,6	ASTM D882-02

#### 4.4. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je instrumentalna tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzoraka (nekoliko miligrama). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog, referentnog materijala programiranom brzinom. Mjeri se razlika dovedene energije u ispitivani i referentni uzorak kao funkcija temperature pri izlaganju kontroliranom temperaturnom programu. Za vrijeme DSC mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ( $\Delta T = 0$ ), a da bi se to ostvarilo uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet,  $C_p$ , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta,  $\Delta C_p$ , temperature faznih prijelaza (talište,  $T_t$ ; staklište,  $T_g$ ; kristalište,  $T_c$ ), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije,  $\Delta H_c$ ; toplina taljenja,  $\Delta H_t$ ), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji) [32]

#### 4.4.1. Toplinska analiza PE folija DSC metodom

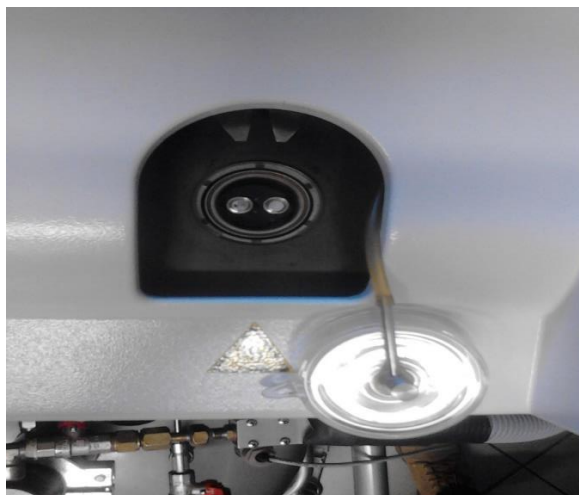
Ovo ispitivanje se provodi s ciljem da se odrede temperaturna područja kod kojih je PE folija stabilna, tj. da ne dođe do promjene njenih svojstava. Ova metoda provedena je na uređaju DSC 822 (slika 40). U programu MELTER STAReDBV1210 obrađeni su rezultati ispitivanja.



Slika 40. Uređaj DSC 822

Prije početka ispitivanja provedena je priprema uzoraka. Uzorci su izrezani škarama na tanke komadiće, te su umetnute u nosač svaka folija posebno. Preciznom vagom vagane su posudice prije i s folijom. Referentni uzorak stavljen je u uređaj, te je zbog hlapljenja, u posudici vagan prije svakog mjerenja.

Uzorci su stavljeni u uređaj tako da je s lijeve strane posudica uzorka folije, a s desne strane referentna posudica (slika 41).



Slika 41. Posudica s uzorkom-lijevo i referentna posudica-desno

Prema uputama proizvođača ispitana masa uzoraka mora biti u granicama od 9,5 do 10 mg. U tablici 10. prikazane su vrijednosti masa za pojedinu vrstu folije. Snimanje DSC krivulja provedeno je u rasponu od 40 do 150 °C u jednom ciklusu, brzina grijanja iznosila je 20 K/minuti. Ispitivanja su provedena u inertnoj atmosferi dušika, kod protoka dušika 40 ml.

Tablica 10. Izmjerene mase posudica i uzoraka folija

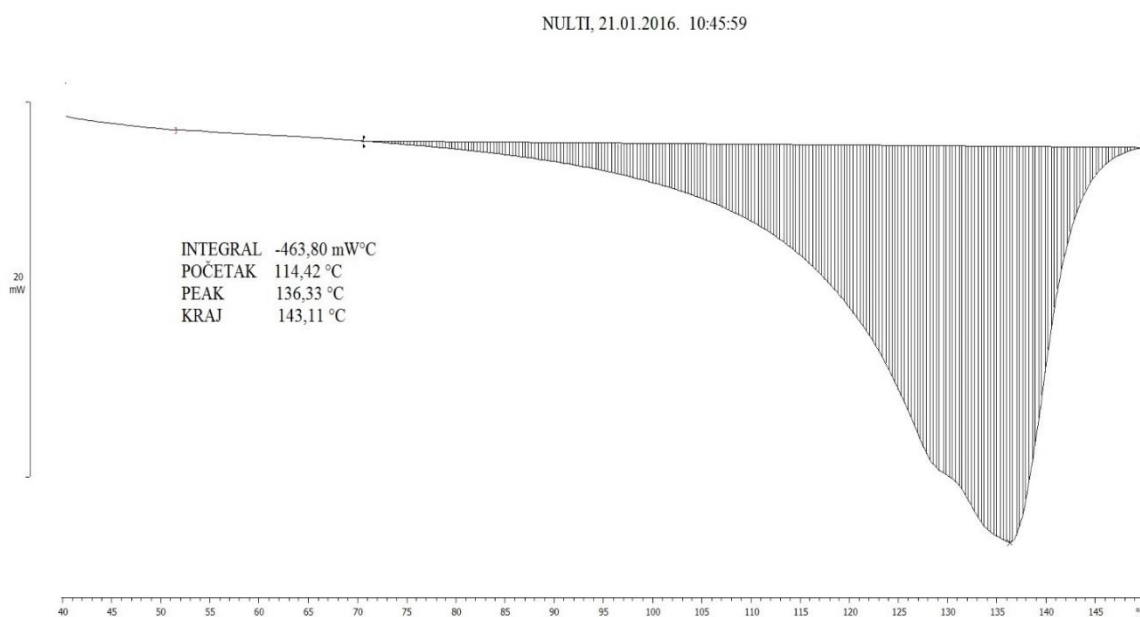
UZORAK	$m_{PP}$ , mg	$m_{RP}$ , mg	$m_U$ , mg
NULTA PROBA	39,3	39,3	9,8
PE folija 120 $\mu\text{m}$	39,1	39,2	9,5
PE folija 100 $\mu\text{m}$	39,5	39,6	9,5
PE folija 80 $\mu\text{m}$	39,5	39,6	9,7

Gdje su :

- $m_{PP}$  - masa prazne posudice, mg
- $m_{RP}$  - masa referentne posudice, mg
- $m_U$  - masa uzorka, mg

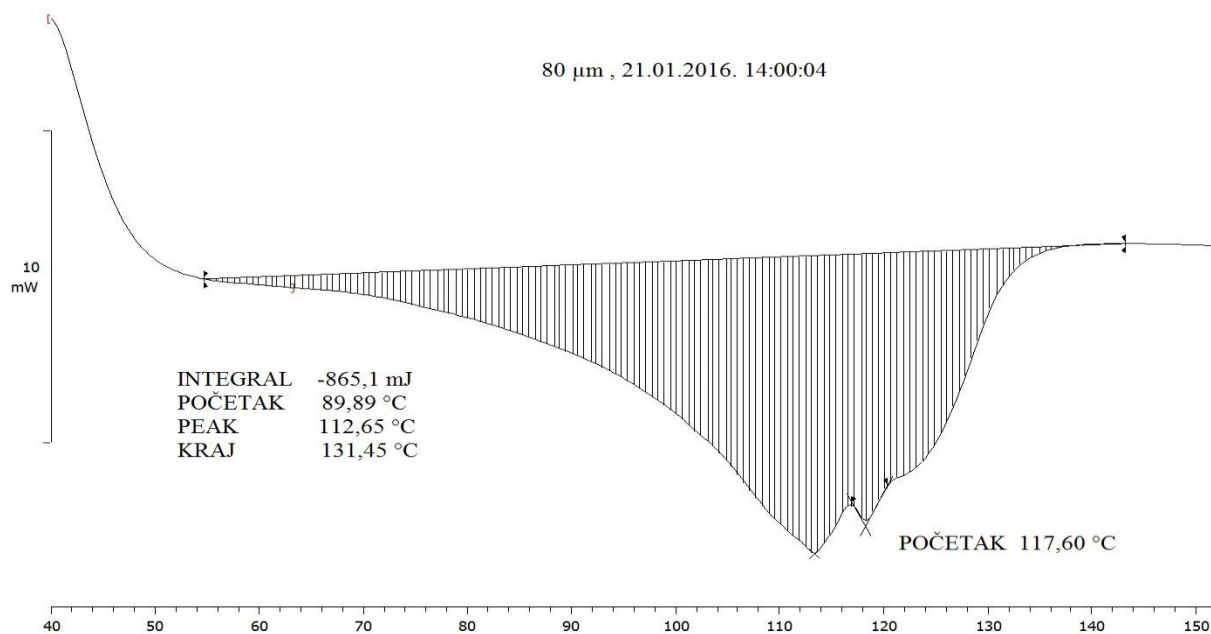
Nakon provedenih ispitivanja u području od 40 do 150 °C, korištenjem programa MELTER STAReDBV1210 očitane su površine ispod pikova u obliku padajućih DSC krivulja ispitanih uzoraka.

Na slikama 42.- 45. prikazane su pripadajuće DSC krivulje PE folija različitih debljina.



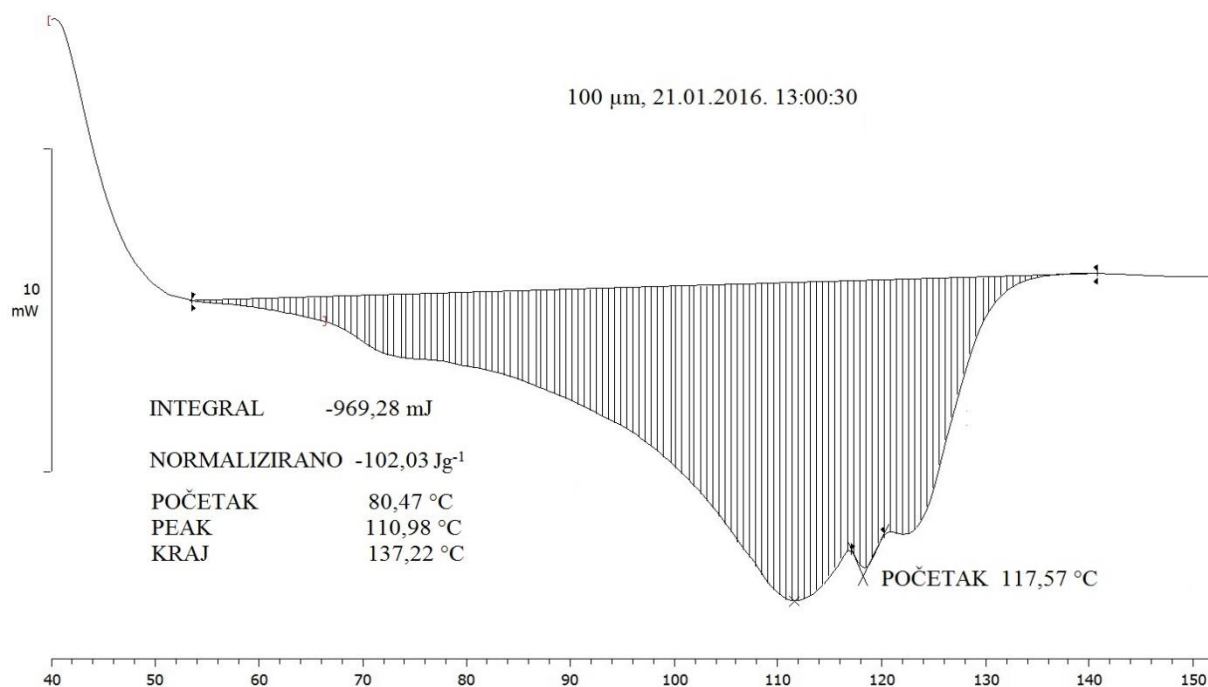
Slika 42. DSC krivulja za uzorak nulte probe

Kod nulte probe pojava staklastog stanja zbiva se na temperaturi od 114,42 °C, očitana temperatura tališta je pri 136,33 °C.



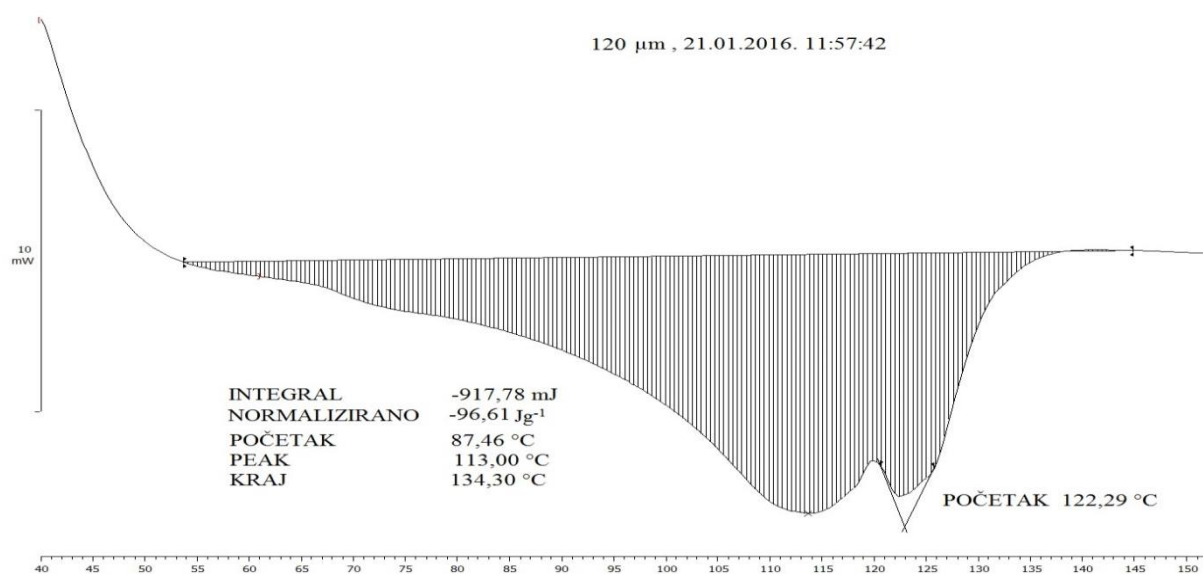
Slika 43. DSC krivulja za uzorak PE folije od 80 μm

Kod uzorka PE folije od 80  $\mu\text{m}$  do pojave staklastog stanja dolazi pri temperaturi od 89,89  $^{\circ}\text{C}$ , a temperatura tališta je na 112,65  $^{\circ}\text{C}$ . Također, dolazi i do pojave drugog pika, tj. do taljenja neke druge faze pri 117,60  $^{\circ}\text{C}$ .



Slika 44. DSC krivulja za uzorak PE folije od 100  $\mu\text{m}$

Kod uzorka PE folije od 100  $\mu\text{m}$  do pojave staklastog stanja dolazi pri temperaturi od 80,47  $^{\circ}\text{C}$ , a temperatura tališta je na 110,98  $^{\circ}\text{C}$ . Pik od 117,57  $^{\circ}\text{C}$  ukazuje na prisutnost neke druge faze.



Slika 45. DSC krivulja za uzorak PE folije od 120  $\mu\text{m}$

Kod uzorka PE folije od 120  $\mu\text{m}$  do pojave staklastog stanja dolazi pri temperaturi od 87,46  $^{\circ}\text{C}$ , a temperatura tališta je na 113  $^{\circ}\text{C}$ . Kao i kod prethodnog uzorka dolazi do taljenja neke druge faze pri 122,29  $^{\circ}\text{C}$ .

Provedenim ispitivanjima utvrđeno je da će bez obzira na debljinu polietilenskih folija doći do taljenja na temperaturi od 110  $^{\circ}\text{C}$  do 113  $^{\circ}\text{C}$ . Također, pojava drugog pika ukazuje kod polietilenskih folija na prisutnost inhibitora.

#### **4.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom - FTIR**

Osnovna primjena infracrvene spektroskopije Fourierovom transformacijom (FTIR) je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. No, da bi do pojave došlo moraju atomi i molekule u uzorku titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u IR dijelu EM spektra. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale. Kod FTIR-a, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se kompjuterski obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje [33]. FTIR metoda koristi se najviše u farmaceutskoj industriji za kontrolu kvalitete i razvoj lijekova. Ima primjenu i u laboratorijskim ispitivanjima kod određivanja molekula, identifikaciju različitih spojeva u kemijskoj i biokemijskoj industriji.

Tablica 11. Isječak iz tablice za određivanje kemijskog sastava folije ovisno o valnoj duljini [34]

Funkcionalna skupina	Savijanje			Vibracije		
	Spektar	Intezitet	Oznake veza	Spektar	Intezitet	Oznake veza
Alkani	2850-3000	jak	CH <sub>3</sub> ,	1350-1470	srednji	CH <sub>2</sub> & CH <sub>3</sub> deformacija
			CH <sub>2</sub> & CH	1370-1390	srednji	
			2 ili 3 veze	720-725	slab	

Tablica 12. Isječak iz tablice za određivanje kemijskog sastava inhibitora ovisno o valnoj duljini [34]

Dušikovi oksidi	
<b>=NOH</b> oksim	
O-H (rastezanje)	3550-3600 cm <sup>-1</sup> (rastezanje)
C=N	1665± 15
N-O	945± 15
<b>N-O</b> amin oksid	
alifatski	960± 20
aromatski	1250± 50
<b>N=O</b> nitrozo	1550± 50 (jaka)
nitro	1530± 20 & 1350± 30



#### 4.5.1. Karakterizacija PE folija s hlapljivim inhibitorima provedena FTIR metodom

Ispitivanja FTIR metodom provedena su na uzorcima od 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$ . Ispitivanja su provedena na uređaju Spectrum One-PerkinEmler (Slika 46.).

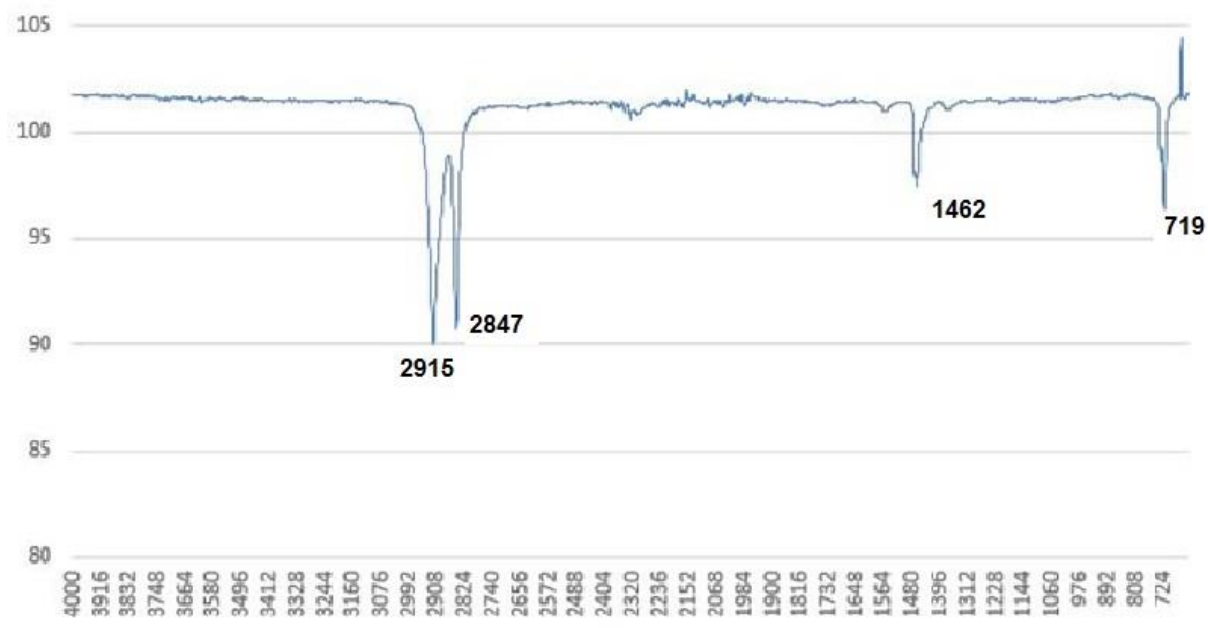


Slika 46. Uređaj Spectrum One

Na dijamantni vršak stavlja se polietilenska folija i zatim se pomoću fine priteznice napregne mjerač sile do 108. Nakon provedenih mjerenja dobiju se brojčane vrijednosti, tj. točke uz ordinatu i apscisu koje prikazuju pikove. Pomoću tih vrijednosti nacрта se graf koji prikazuje prema određenim pikovima o kojem kemijskom sastavu inhibitora je riječ.

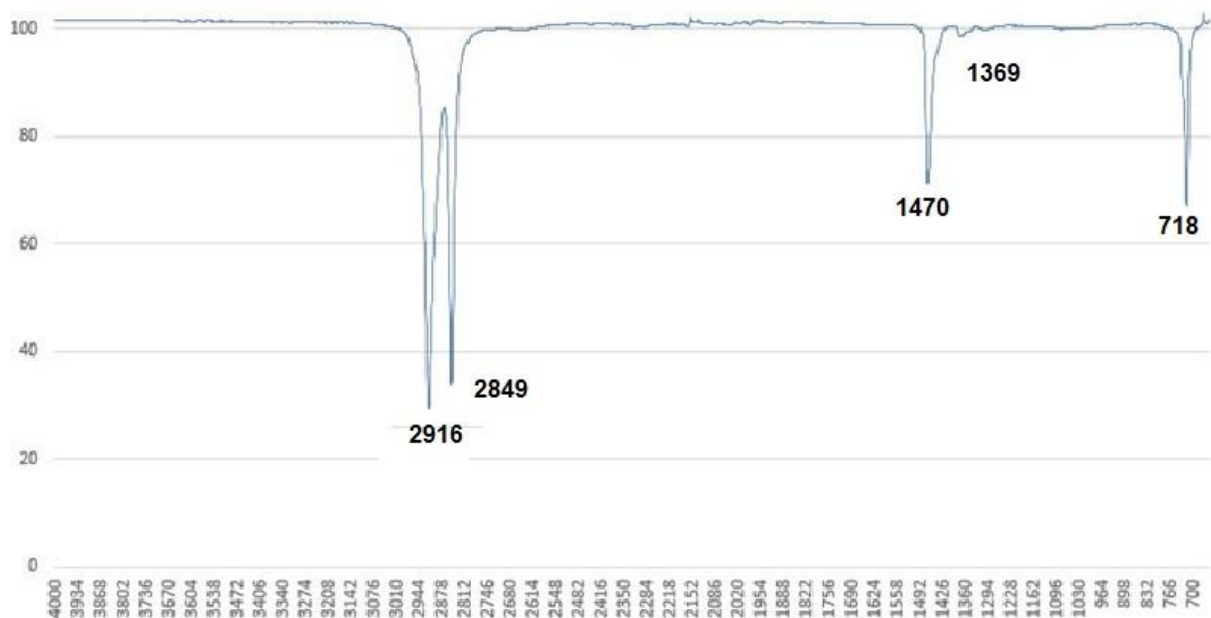
Ispitivanja s vanjske strane folije za svaku debljinu daju isti interferogram. Zbog toga je stavljen samo jedan FTIR spektar za sve tri vrste folija.

Na slici 47. prikazana je ovisnost intenziteta o valnoj duljini za PE folije od 80  $\mu\text{m}$  s vanjske strane. Uzorci s vanjske strane folije imaju manji intenzitet, te manje izražene pikove u odnosu na folije s unutarnje strane.

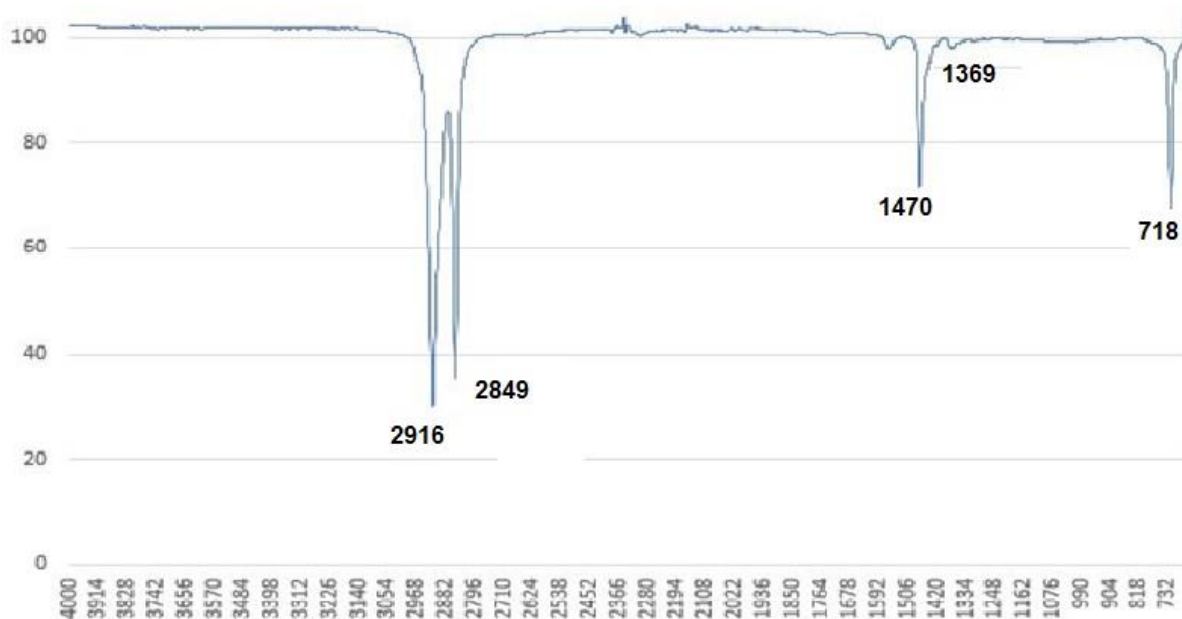


Slika 47. FTIR spektr PE folije od 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$  s vanjske strane

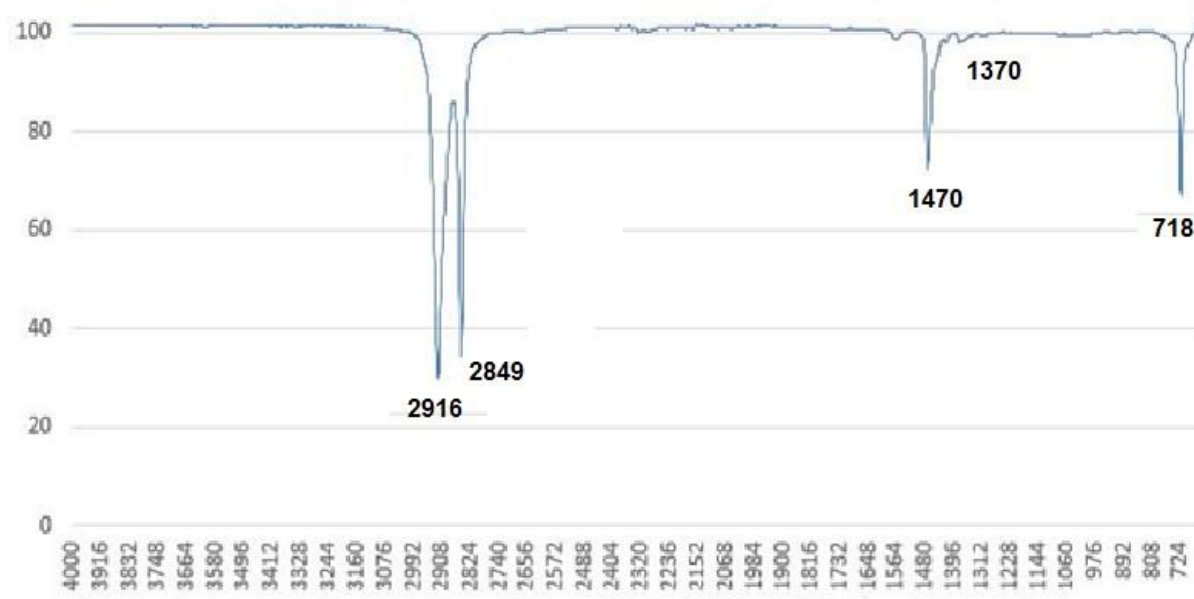
Na slikama 48.- 50. prikazani su FITR spektri za debljine PE folija od 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$  sa unutarnje strane. Vidljiv je veći intenzitet, te su pikovi izraženiji.



Slika 48. FTIR spektr PE folije od 80  $\mu\text{m}$  sa stane inhibitora



Slika 49. FTIR spektar folije od 100 µm sa stane inhibitora



Slika 50. FTIR spektar folije od 100 µm sa stane inhibitora

Za vrijednosti gdje su pitovi najizraženiji određuje se sastav prema tablici 11. Dolazi se do zaključka da je na valnim duljinama  $2916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2849\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  i  $718\text{ cm}^{-1}$  riječ o alkenima s dvostrukom kovalentnom vezom  $\text{CH}_2$ . Međutim, na valnoj duljini  $1370\text{ cm}^{-1}$ , malog intenziteta uočen je sastav nitrida. Prema tablici 12. određuje se točan kemijski sastav, te se zaključuje da je riječ o **N=O** nitro grupi koja se javlja na valnoj duljini od  $1350(\pm 30)\text{ cm}^{-1}$ .

---

## 5. ZAKLJUČAK

VIA ispitivanjem zaključuje se kako je zaštita od korozije bolja kod folija veće debljine (tablica 4.). Sve tri folije imaju bolji efekt zaštite na aluminiju i bakru, dok kod ugljičnog čelika veća debljina folije (veća koncentracija inhibitora) omogućuje bolju, tj. prolaznu zaštitu od korozije. Ispitivanjem u slanoj i vlažnoj komori uočeno je da folija debljine 80  $\mu\text{m}$  ne štiti uzorke od ugljičnog čelika i bakra u slanoj komori, dok uzorci od aluminijske zavrtanje zadovoljavaju kriterij. Međutim, vidljivo je da ni jedna PE folija nema dovoljnu koncentraciju inhibitora da štiti ugljični čelik u slanoj komori.

Folije debljine 100  $\mu\text{m}$  i 120  $\mu\text{m}$  dobro štite uzorke u vlažnoj komori zbog dovoljne koncentracije inhibitora.

Mehaničkim ispitivanjima prije i nakon izlaganja zračenju u UV komori uočeno je povećanje debljine PE folija, što je uzrokovano bubrenjem i pucanjem kemijskih lanaca. Također, drastično opada vlačna čvrstoća i istezljivost folija.

DSC metodom utvrđene su temperature tališta za PE folije debljine 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  u rasponu od 110  $^{\circ}\text{C}$  do 113  $^{\circ}\text{C}$ .

Metodom FTIR utvrđen je kemijski sastav hlapljivog inhibitora koji se nalazi u PE foliji na valnoj duljini od 1370  $\text{cm}^{-1}$ , što ukazuje na nitritnu skupinu, točnije N=O nitro skupinu.

**LITERATURA**

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [2] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [3] Boris A. Mikšić; FNACE , VpCI Technology Handbook, USA 2014.
- [4] V. Alar: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada i površinska zaštita, nastavni materijal, FSB, Zagreb, 2014.
- [5] <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf> , dostupno 16.02.2016.
- [6] Ivan Užarević, Zaštitna svojstva epoksidne prevlake na aluminiju, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [7] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2012.
- [8] <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Uniform-Corrosion/>, dostupno 16.02.2016.
- [9] <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/galvanic-Corrosion/> , dostupno 16.02.2016.
- [10] Tomislav Filetin, Franjo Kovačiček, Janez Indof: "Svojstva i primjena materijala" Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2002.g.
- [11] Vladimir Čabraja, Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima, Diplomski rad, FSB, Zagreb 2012.
- [12] Denny A. Jones: Principles and prevention of corrosion, second edition, 1995.
- [13] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [14] Vanja Štigler, Kontrola efikasnosti korozijske zaštite lako hlapljivih inhibitora, Diplomski rad, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
- [15] <https://www.corrosionpedia.com/definition/95/anodic-inhibitor> , dostupno 19.02.2016.
- [16] V. Gentil, Corrosão, 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [17] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio ,Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications , 2014.
- [18] A. C. Dutra e L. D. P. Nunes, Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5 ed.,Rio de Janeiro: interciências, 2011.
- [19] E. Bardal, Corrosion and protection, London: Springer, 2004.

- [20] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, FSB, Zagreb, 2006.
- [21] L. V. Ramanathan, Corrosão e seu controle, São Paulo: Hemus, 1988.
- [22] S. Papavinasam: Corrosion Inhibitors, in: R. Winston Revie (Ed.): Uhling's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, 2000.
- [23] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys, Chem 95 (1991) 730.
- [24] J. Bukowska, A. Kudelski, J Electroanal. Chem 309 (1991) 251.
- [25] H. Otmačić and E. Stupnišek - Lisac, Electrochim. Acta, 48 (2003) 985.
- [26] M. R. Grimmet, Imidazoles and their Benzo Derivates: (i) Structures, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, ( A. R. Katritzky, C. W. Rees, ed.), Volume 5/4.06 Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [27] Ana Granić, Inhibitori korozije bronce, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb 2009.
- [28] 4. I. Esih: Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
- [29] T. Mađar: Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
- [30] *Cortec Case histories*, Cortec corporation.
- [31] NACE Standard TM0208-2008, NACE International, SAD, 2008.
- [32] Ana Paić, Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Split, 2010.
- [33] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-4%20Spektroskopske%20metode.pdf> ,dostupno 22.02.2016.



---

**PRILOZI**

I. CD-R disc