Inhibirajuća sredstva za privremenu zaštitu od korozije

Mikec, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:235:460102

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Mikec

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanovć

Student:

Ivan Mikec

Zagreb, 2017.

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

Zahvaljujem se svojem mentoru doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na pomoći, savjetima te poticaju tijekom pisanja ovoga rada. Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala i kolegama s Fakulteta strojarstva i brodogradnje na korisnim savjetima te pomoći pri izradi rada.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje, svojim sestrama, rodbini, prijateljima i djevojci na bezuvjetnoj podršci tijekom studiranja.

Ivan Mikec

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:

procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: Mat. br.:

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

Naslov rada na engleskom jeziku:

Opis zadatka:

Zadatak zadan: Rok predaje rada: Predviđeni datumi obrane:

Zadatak zadao: Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zvonimir Guzović

SADRŽAJ

POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. KOROZIJA 2
2.1. Ekonomski značaj korozije 3
3. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE 4
3.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere 5
3.2. Primjena korozijski postojanih materijala 7
3.3. Elektrokemijska zaštita 8
3.3.1. Katodna zaštita 8
3.3.2. Anodna zaštita 9
3.4. Zaštita prevlačenjem 10
3.4.1. Zaštita metalnim prevlakama 10
3.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama 11
3.4.3. Zaštita organskim prevlakama 11
4. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE 12
4.1. Klasifikacija inhibitora 13
4.1.1. Anodni inhibitori 13
4.1.2. Katodni inhibitori 16
4.1.3. Mješoviti inhibitori 17
4.1.4. Hlapivi inhibitori 18
4.2. Privremeni zaštitni filmovi s inhibitorom korozije 19
4.2.1. Tekuća inhibirajuća sredstva na bazi ulja i otapala 19
4.2.1. Ekološka, biorazgradiva tekuća inhibirajuća sredstva 20
4.3. Djelotvornost inhibitora 21
4.4. Primjena inhibitora 22
4.4.1. Primjena inhibitora u vojnoj industriji 22
4.4.2. Primjena inhibitora u brodogradnji 23
4.4.3. Primjena inhibitora u elektronici 24

4.4.4. Primjena inhibitora korozije u rashladnim sustavima 25
4.4.5. Primjena inhibitora u zaštitnim premazima 26
5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA 27
5.1. Elektrokemijska ispitivanja s istosmjernom strujom 27
5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 29
5.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije 30
5.2. Elektrokemijska ispitivanja s izmjeničnom strujom 33
5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 33
5.2.1.1. Elementi ekvivalentnog kruga 35
5.2.1.2. Analiza impedancijskih spektara 36
5.2.1.3. Grafički impedancijski prikazi 37
5.2.1.3.1. Nyquistov grafički prikaz 38
5.2.1.3.2. Bodeov grafički prikaz 39
6. EKSPERIMENTALNI DIO 41
6.1. Inhibitori za privremenu zaštitu 41
6.1.1. pH vrijednost inhibitora 43
6.2. Ispitivanje u slanoj i vlažnoj komori 44
6.2.1. Priprema uzoraka 44
6.2.2. Nanošenje inhibitora 46
6.2.3. Debljina nanesenog filma 47
6.2.3.1. Debljina filma na uzorcima za slanu komoru 48
6.2.3.2. Debljina filma na uzorcima za vlažnu komoru 49
6.2.4. Ispitivanje u slanoj komori 50
6.2.5. Ispitivanje u vlažnoj komori 55
6.3. Elektrokemijska metoda kvazi-potenciostatske polarizacije 59
6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 69
6.4.1. Priprema ispitnih uzoraka za EIS ispitivanje 70
6.4.2. Obrada rezultata EIS ispitivanja 70
6.5. Test ispirljivosti inhibitora 78
7. ZAKLJUČAK 81
8. LITERATURA 83

POPIS SLIKA

Slika 1. Klasifikacija korozije [4] 2
Slika 2. Prikaz direktnih troškova korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [5] 3
Slika 3. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [7] 6
Slika 4. Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [7] 6
Slika 5. Postupak katodne zaštite [9] 8
Slika 6. Zaštita metalnim prevlakama – pocinčavanje [11] 10
Slika 7. Emajliranje stakla [12] 11
Slika 8. Spremnik od nehrđajućeg čelika dodatno zaštićen organskim premazima [13] 11
Slika 9. Mehanizam djelovanja anodnih anorganskih inhibitora [14] 14
Slika 10. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [10] 14
Slika 11. Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [10] 15
Slika 12. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [14] 16
Slika 13. Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [10] 17
Slika 14. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [7] 18
Slika 15. Mehanizam djelovanja tekućih inhibirajućih sredstva na bazi ulja i otapala [17] 20
Slika 16. Zaštita unutrašnjosti cijevi inhibitorom korozije u prahu [18] 22
Slika 17. Primjena hlapljivih inhibitora korozije u foliji za zaštitu oružja [18] 23
Slika 18. Primjena inhibitora korozije u foliji za zaštitu vojnih vozila [20] 23
Slika 19. Primjena inhibitora korozije u prahu za zaštitu unutrašnjosti lista kormila [18] 24
Slika 20. Zaštita upravljačkog ormarića sustavom katodne zaštite [18] 25
Slika 21. Inhibirajući učinak tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorom korozije [22] 26
Slika 22. Elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja [23] 28
Slika 23. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [23] 29
Slika 24. Princip Tafelove ekstrapolacije [10] 31
Slika 25. Potenciostatički polarizacijski dijagram: a) otopina s anodnim inhibitorom, b) otopina bez inhinitora [14] 32
Slika 26. Potenciostatički polarizacijski dijagram: a) otopina s katodnim inhibitorom, b) otopina bez inhinitora [14] 32
Slika 27. Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [24] 37
Slika 28. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [24] 38
Slika 29. Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [24] 39
Slika 30. Postupak mjerenja pH vrijednosti 43
Slika 31. Uzorci prije pripreme 44
Slika 32. Postupak ručnog brušenja 44
Slika 33. Sredstvo za odmašćivanje - metanol 45
Slika 34. Uređaj za vaganje uzoraka 45
Slika 35. Postupak nanošenja inhibitora 46
Slika 36. Postupak sušenja uzoraka 46
Slika 37. Slana komora Ascott, model S450, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB 50
Slika 38. Uzorci prije stavljanja u slanu komoru 51
Slika 39. Način slaganja uzoraka u slanoj komori, početak ispitivanja 51

Slika 40. Vlažna komora „HUMIDITY CABINET MODEL AB6“, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB 55
Slika 41. Način slaganja uzoraka u vlažnoj komori 55
Slika 42. Oprema za ispitivanje metodom Tafelove ekstrapolacije 59
Slika 43. Ćelija s elektrodama 59
Slika 44. Tafelove krivulje nakon 1 h u vodovodnoj vodi 62
Slika 45. Faktor usporenja – ispitivanje nakon 1 h 64
Slika 46. Stupanj inhibicije – ispitivanje nakon 1 h 64
Slika 47. Tafelove krivulje nakon 120 h u vodovodnoj vodi 66
Slika 48. Faktor usporenja - ispitivanje nakon 120 h 67
Slika 49. Stupanj inhibicije - ispitivanje nakon 120 h 67
Slika 50. Zajednički histogram faktora usporenja 68
Slika 51. Zajednički histogram stupnja inhibicije 68
Slika 52. Oprema za ispitivanje EIS, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB 69
Slika 53. Ćelija za ispitivanje EIS 69
Slika 54. Postupak pripreme uzoraka za EIS ispitivanje 70
Slika 55. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 1 h 72
Slika 56. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 24 h 72
Slika 57. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 120 h 72
Slika 58. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 1 h 73
Slika 59. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 24 h 73
Slika 60. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 120 h 73
Slika 61. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 1 h 74
Slika 62. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 24 h 74
Slika 63. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 120 h 74
Slika 64. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 1 h 75
Slika 65. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 24 h 75
Slika 66. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 120 h 75
Slika 67. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 1 h 76
Slika 68. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 24 h 76
Slika 69. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 120 h 76
Slika 70. Histogram ukupnih otpora dobivenih EIS ispitivanjem 77
Slika 71. Peć za zagrijavanje uzoraka 79
Slika 72. Postupak pobakrivanja 79

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [7] 7
Tablica 2. Kriterij odabira inhibitora korozije [21] 25
Tablica 3. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog kruga [25] 35
Tablica 4. Svojstva tekućih inhibirajućih sredstva 41
Tablica 5. Tekuća inhibirajuća sredstva za privremenu zaštitu 42
Tablica 6. Izmjerena pH vrijednost ispitivanih inhibitora 43
Tablica 7. Izmjerene mase uzoraka prije i nakon nanesenog sredstva – slana komora 48
Tablica 8. Debljina filma - slana komora 48
Tablica 9. Izmjerene mase uzoraka prije i nakon nanesenog sredstva – vlažna komora 49
Tablica 10. Debljina filma - vlažna komora 49
Tablica 11. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori 50
Tablica 12. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori nakon 24 h 52
Tablica 13. Masa korozijskih produkata nakon slane komore (24 h) 54
Tablica 14. Uzorci nakon 96 sati (4 dana) u vlažnoj komori 56
Tablica 15. Rezultati ispitivanja u vlažnoj komori nakon 720 h (30 dana) 57
Tablica 16. Uzorci prije i nakon ispitivanja – 1 h 60
Tablica 17. Rezultati ispitivanja nakon 1 h u vodovodnoj vodi 61
Tablica 18. Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije za ispitivanje nakon 1 h 63
Tablica 19. Uzorci prije i nakon ispitivanja - 120 h 65
Tablica 20. Rezultati ispitivanja nakon 120 h u vodovodnoj vodi 66
Tablica 21. Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije za ispitivanje nakon 120 h 67
Tablica 22. Električni ekvivalentni krugovi 71
Tablica 23. Rezultati EIS - inhibitor 1 72
Tablica 24. Rezultati EIS - inhibitor 2 73
Tablica 25. Rezultati EIS - inhibitor 3 74
Tablica 26. Rezultati EIS - inhibitor 4 75
Tablica 27. Rezultati EIS - inhibitor 5 76
Tablica 28. Rezultati ukupnih otpora dobivenih EIS ispitivanjem 77
Tablica 29. Uzorci prije testa ispirljivosti inhibitora 78
Tablica 30. Uzorci nakon postupka pobakrivanja 80

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
j_{kor}	A/m^2	Gustoća korozijske struje
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
R_{el}, R_Ω	Ω	Otpor elektrolita
R_f	Ω	Otpor filma
R_{ct}, R_p	Ω	Otpor prijenosu naboja
Q	F	Međufazni kapacitet
C_{dl}	F	Kapacitet dvosloja
βa	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
βk	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z_{uk}	Ωm^2	Ukupna impedancija
I'	A	Realna komponenta struje
I''	A	Imaginarna komponenta struje
I_{uk}	A	Ukupna struja
f_u	%	Faktor usporenja
η_u	%	Stupanj inhibicije
f	Hz	frekvencija
R	8,314 J/Kmol	Opća plinska konstanta
T	K	Termodinamička temperatura
α	-	Koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
V	m^3	Volumen nanesenog inhibitora
m	kg	Masa nanesenog inhibitora
A	m^2	Površina uzorka
ρ	kg/m^3	Gustoća
|Δm|	kg	Gubitak mase konstrukcijskog materijala
z	-	Broj elektrona
F	9,648×10^4 C/mol	Faradayeva konstanta
VCI	-	Hlapljivi inhibitori korozije
W	Ωm^2	Warburgova impedancija prouzročena difuzijom

SAŽETAK

Korozija je proces nenamjernog trošenja konstrukcijskog materijala pod kemijskim, fizikalnim i biološkim djelovanjem okoliša. Kako bi se konstrukcijski materijali zaštitili od korozije ili da bi se barem smanjio utjecaj korozije postoje različite metode zaštite. Jedna od metoda zaštite je inhibitorima korozije. Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Sve veća potreba za privremenom zaštitom konstrukcijskih materijala prilikom njihova transporta ili skladištenja rezultirao je razvojem tekućih inhibirajućih sredstva koja se na metal nanose u obliku mokrog filma.

Diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada navedene su metode zaštite od korozije. Svaka metoda zaštite je ukratko opisana, dok je posebno poglavlje posvećeno zaštiti od korozije primjenom tekućih inhibitora korozije. Osim toga navedena su područja primjene inhibitora te su opisana elektrokemijska ispitivanja djelotvornosti inhibitora korozije provedena u eksperimentalnom dijelu rada.

U uvodu eksperimentalnog dijela rada navedena su sredstva koja će se ispitivati tijekom rada te su dana neka od njihovih osnovnih svojstva. Za analizu djelotvornosti tekućih inhibirajućih sredstva provedena su ubrzana korozijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te elektrokemijska ispitivanja. Na kraju eksperimentalnog dijela rada proveden je test ispirljivosti inhibitora.

Ključne riječi: korozija, metode zaštite od korozije, inhibitori korozije, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

Corrosion is a process of unintended wear of construction material under chemical, physical and biological environmental conditions. In order to protect the construction materials from corrosion or to minimize corrosion, there are different methods of protection. One of the protection methods is application of corrosion inhibitors. Corrosion inhibitors are substances of inorganic or organic origin which, at very low concentrations, reduce corrosion rates to technologically acceptable values. The growing need for temporary protection of construction materials during their transport or storage has resulted in the development of liquid inhibitors which are applied to the metal in the form of wet film.

Graduate thesis consists of two parts: theoretical and experimental.

Theoretical part of the paper lists corrosion protection methods. Each method of protection is briefly described, while a special chapter is devoted to protection against corrosion by applying liquid corrosion inhibitors. In addition, the areas of application of the inhibitors are described and electrochemical examinations of corrosion inhibition effectiveness are described in the experimental part.

In the introduction to the experimental part of the work, the inhibitors that will be tested during the work are listed and some of its basic properties are given. Accelerated corrosion tests in salt spray and humidity chamber and electrochemical tests were performed to analyze the efficiency of liquid inhibitors. From the electrochemical tests, Tafel's extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy were performed. At the end of the experimental part, an inhibitor cleaning test was performed.

Key words: corrosion, corrosion protection methods, corrosion inhibitors, electrochemical tests

1. UVOD

Konstrukcijski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstrukcijske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje, tj. u sirovu obliku, odnosno u obliku poluproizvoda, proizvoda ili dijela tehničkog sustava tijekom prerade, obrade, skladištenja, prijevoza, montaže, primjene, zastoja i popravka. Takvo oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti mjerama i postupcima posebne tehnološke discipline, zaštite materijala koja se obično naziva površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini tvorevina. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstrukcijskog materijala s nekim fluidnim medijem (sredinom, okolinom), tj. s plinom ili kapljevinom. Najraširenija je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar pri čemu se često nepoželjno mijenja i sastav fluida. Korozija, dakle, izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstrukcijskog materijala i medija [1].

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 uštedjeti 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 [2].

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Inhibitori se primjenjuju u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, u vojnoj industriji pri skladištenju oružja i vojne opreme, u brodogradnji, u električnoj industriji za zaštitu električnih kontakata, itd.

Osim osnovnih vrsta inhibitora kao što su hlapivi inhibititori, paškasti inhibitori, itd., postoje i tekuća sredstva s inhibitorom korozije. Za razliku od osnovnih vrsta inhibitora, tekuća inhibirajuća sredstva se nanose na metal u obliku mokrog filma, koji ima veću debljinu u odnosu na tanki monomolekulski film koji nastaje isparavanjem hlapivih inhibitora korozije, pa samim time daje bolju i dugotrajniju zaštitu od korozije. Razvoj tekućih inhibirajućih sredstva posljedica je sve veće potrebe za privremenom zaštitom prilikom transorta i skladištenja.

2. KOROZIJA

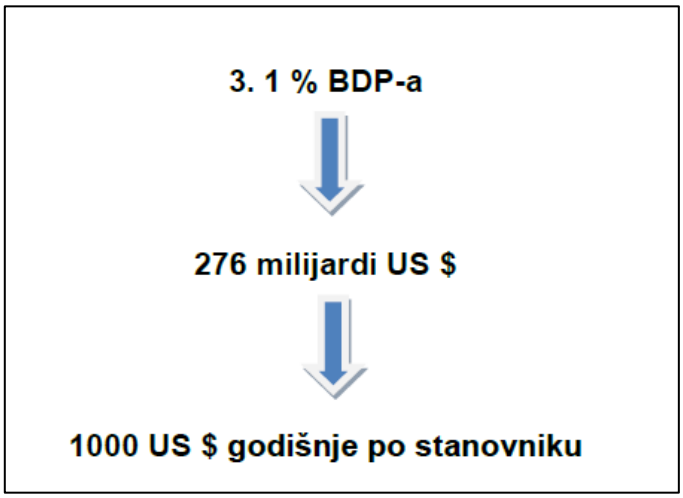
Korozija (lat. corrodere=nagrizati) je štetno i nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala (posebno metala) kemijskim djelovanjem plinova, para ili kapljevina iz okoliša, tj. kemijskom reakcijom barem jedne faze ili komponente materijala i barem jedne komponente okoline, događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi – najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, te nevodenim 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 [3]. Klasifikacija korozije prikazana je na slici 1.



Slika 1. Klasifikacija korozije [4]

2.1. Ekonomski značaj korozije

Korozija se smatra jednim od najvećih uništavača ljudskih tvorevina. Studije vodećih svjetskih sila pokazuju razornost djelovanja korozije na ljudska dobra, gdje godišnje troškovi dosežu i do 4,5 % bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja, što odgovara stotinama milijardi dolara. Slika 2. prikazuje direktne troškove uzrokovane korozijom u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [5].



Slika 2. Prikaz direktnih troškova korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [5]

Direktni troškovi izazvani korozijom su [6]:

- zamjena korodirane opreme (gubitak materijala i energije)
- održavanje i provođenje zaštite (trošak zaštitnog materijala i ljudskog rada).

Indirektni troškovi izazvani korozijom:

- zaustavljanje proizvodnje/pogona (izgubljena dobit)
- gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda)
- smanjenje stupnja iskoristivosti - efikasnosti
- onečišćenje/kontaminacija proizvoda i okoliša.

3. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Čovječanstvo se oduvijek nastojalo oduprijeti oštećivanju konstrukcijskog materijala. Posljedica toga nastojanja je razvoj različitih tehnologija zaštite materijala koje se klasificiraju prema pojavama protiv kojih se bore. Tehnologije zaštite konstrukcijskog materijala imaju dva pravca djelovanja: teorijski, koji se bavi proučavanjem procesa oštećivanja, i praktički koji se odnosi na metode zaštite. Proučavanje je procesa oštećivanja materijala nužno kako bi se moglo uspješno spriječiti pronalaženjem ili unaprjeđenjem zaštitnih metoda, tj. postupaka [7].

Postupci površinske zaštite temelje se na primjeni dvaju načela [1]:

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

Ova se dva načela mogu tehnički iskoristiti na sljedeća tri načina [1]:

- svrhovitom promjenom unutarnjih činitelja oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala,
- svrhovitom promjenom vanjskih činitelja oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala itd.),
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija postojanim slojem (filmom, prevlakom ili oblogom) koji nastaje spontano ili se namjerno nanosi.

Osnovne metode za zaštitu od korozije jesu [3]:

- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- primjena korozijski postojanih materijala
- elektrokemijska zaštita
- zaštita inhibitorima korozije
- zaštita prevlačenjem.

3.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere

Oblikovanje materijala, počevši od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za unutrašnje faktore oštećivanja pa i koroziju. Prema tome o oblikovanju uvelike ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskog je gledišta potrebno općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom [7].

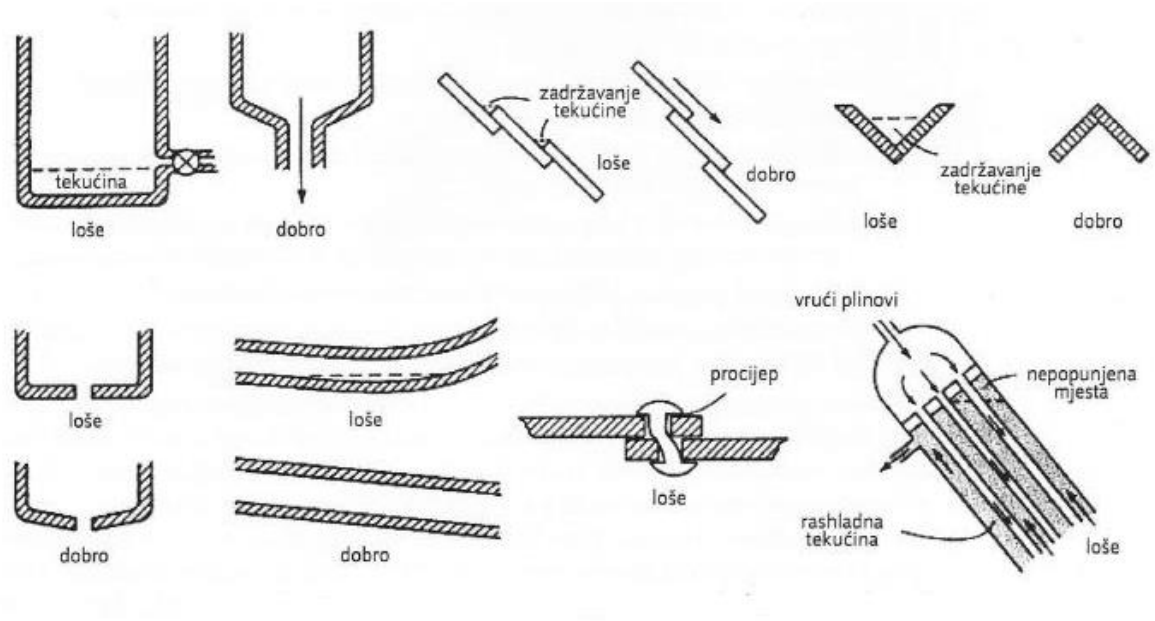
Valja istaknuti važnost zajedničkoga rada konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju tijekom procesa projektiranja poradi postizanja optimalne korozijske otpornosti konstrukcije pri čemu je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [7]:

1. Zavareni spojevi, ako su ispravno izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnima koji često mogu dovesti do pojave korozije u procjepu.
2. Oblikovati konstrukciju tako da se na njoj ne zadržava voda, osigurati njezino otjecanje.
3. Kao konstrukcijske materijale treba primjenjivati metale i nemetale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
4. Spremnici, rezervoari i sl. moraju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
5. Projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
6. Osigurati da se pojedine komponente sustava za koje se očekuje brza pojava korozije, mogu brzo i jednostavno zamijeniti.
7. Izbjegavati mehanička naprezanja - u svrhu smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
8. Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sustavima - zbog smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
9. Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu - poradi sprječavanja galvanske korozije.
10. Izbjegavati lokalno intenzivno zagrijavanje - korozija se iznimno ubrzava s porastom temperature, a isparavanjem se postiže koncentriraniji medij.

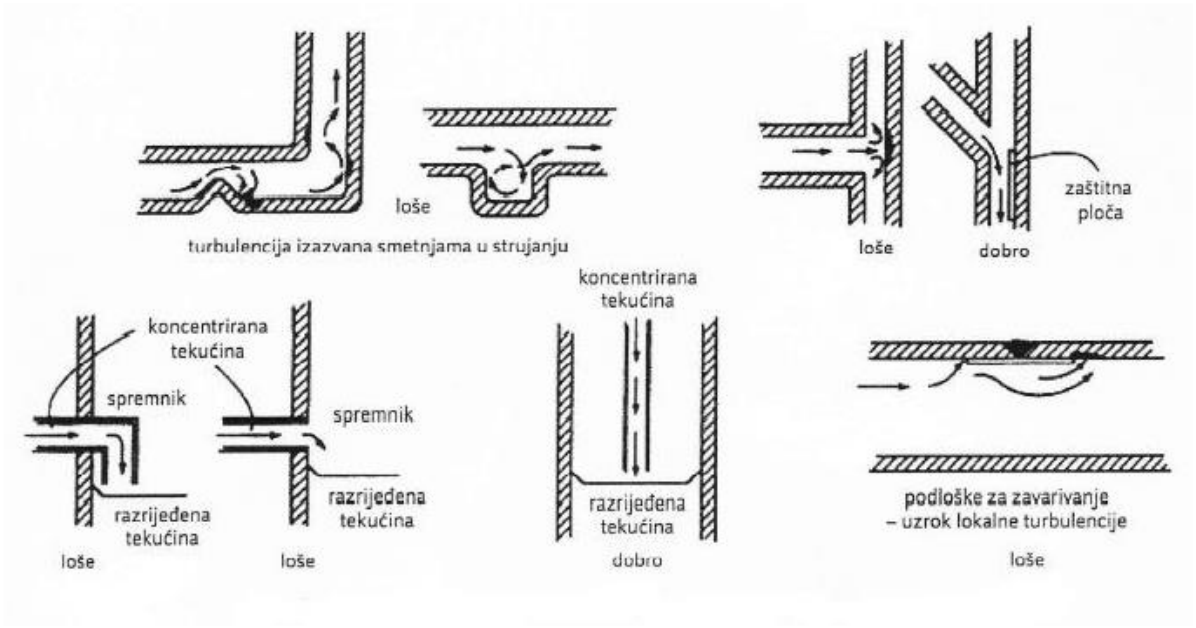
11. Kad je god moguće, izbjegavati kontakt s agresivnim česticama.

12. Najopćenitije pravilo je da se svaka heterogenost mora izbjegavati (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, i sl.).

Neka konstrukcijska rješenja za sprječavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga prikazana su na slici 3., dok su na slici 4. prikazana konstrukcijska rješenja sprječavanja erozijske korozije.



Slika 3. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [7]



Slika 4. Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [7]

3.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Jedan od najvažnijih, ali i najsloženijih zadataka konstruktora je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala; pri tome valja uzeti u obzir mnoge ekonomske i tehničke kriterije čime se utječe na ukupnu konkurentnost proizvoda. Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala jer se pravilnim izborom materijala izravno utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različitim uvjetima eksploatacije. Pravilan odabir materijala često je „prva linija“ obrane od korozije. Danas se sve više za izradu konstrukcije, njezina dijela ili opreme, a koju je teško održavati i štititi, odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala, ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tijekom eksploatacije, prikazana je u tablici 1. [7].

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [7]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H_2SO_4 (5-15%)	Lužina (8%)
Niskougljični čelik	1	1	1	1	5
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4…6 % Cr	3	3	3	1	4
18 % Cr i 8 % Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18 % Cr i 35 % Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
„Monel“ (70 % Ni i 30 % Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85 % Cu i 15 % Zn	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1
Ocjene: 1 = slaba - brzo razaranje; 2 = osrednja - privremena upotreba; 3 = dobra - umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra - pouzdano korištenje; 5 = izvrsna - neograničeno korištenje					

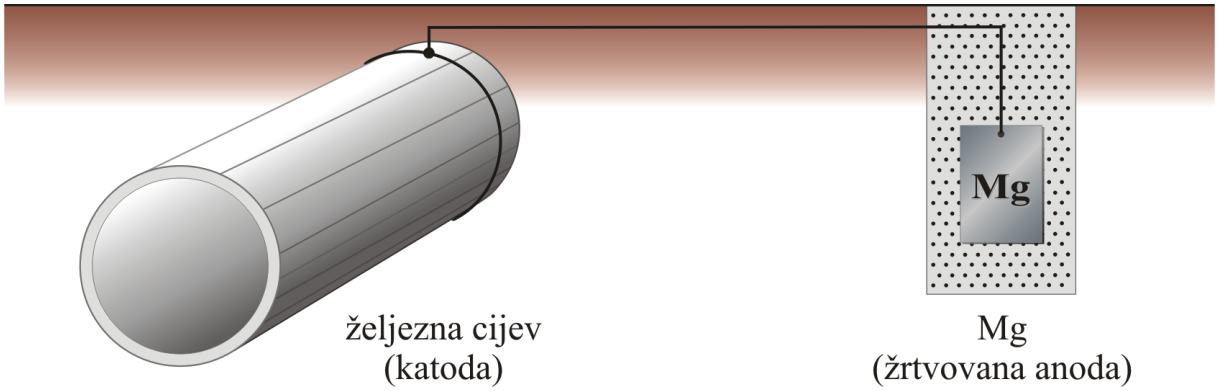
3.3. Elektrokemijska zaštita

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne zaštite gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, pri anodnoj zaštiti potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojemu se konstrukcija nalazi [7].

3.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita (slika 5.) se može opisati kao postupak gdje metal koji se treba zaštititi postaje katoda u galvanskoj ćeliji. Brzina korozije metala u elektrolitu u visokoj mjeri ovisi o njegovu potencijalu. Napad na metal može se smanjiti tako da ga se učini negativnijim, tj. da se smanji njegov potencijal. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun. U praksi, ovo se koristi stavljanjem metala u galvanski kontakt s neplemenitijim metalom (tzv. protektorom, žrtvovanom anodom) ili korištenjem narinute struje [8].

Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza u kojima zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske čimbenike oštećivanja materijala (obilježja okoline) smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa [7].



Slika 5. Postupak katodne zaštite [9]

3.3.2. Anodna zaštita

Anodna polarizacija metala u elektrolitu, tj. pomak njegova potencijala u pozitivnu smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata. U mnogim se primjerima metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnog stanja [7].

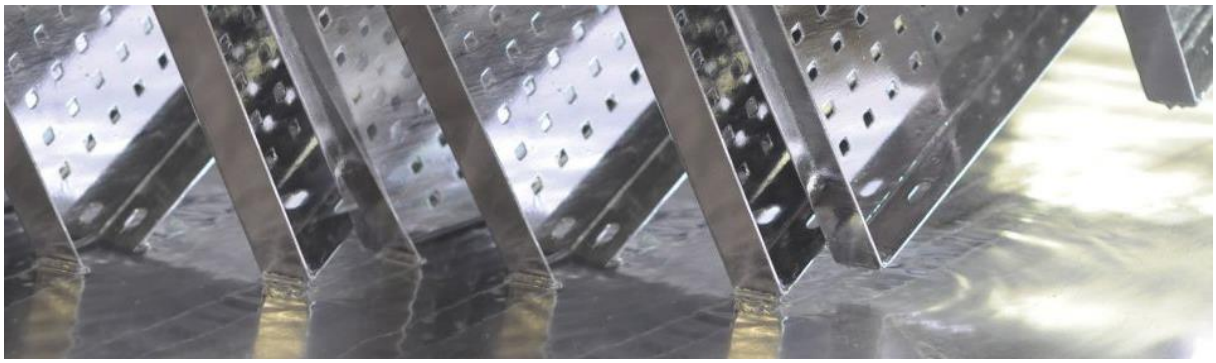
Slično katodnoj, i anodna zaštita metala provodi se pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje te katodnim protektorom. Anodna zaštita nije djelotvorna u prisustvu klorida u elektrolitu, jer oni sprječavaju stvaranje kompaktnog pasivnog filma i dovode do točkaste korozije (pittinga). Nedostatak te metode zaštite je visoka cijena opreme, zbog čega se često kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita [10].

3.4. Zaštita prevlačenjem

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnu mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske. Osim za zaštitu od korozije, prevlake se često rabe i za zaštitu od mehaničkog trošenja, zbog estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih predmeta, odnosno reparaturu loše izrađenih predmeta. Ipak je i u tim primjerima poradi trajnosti sustava podloga-prevlaka važan zaštitni efekt prevlake. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti i o debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prianjanja. S obzirom na navedeno, na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja [7].

3.4.1. Zaštita metalnim prevlakama

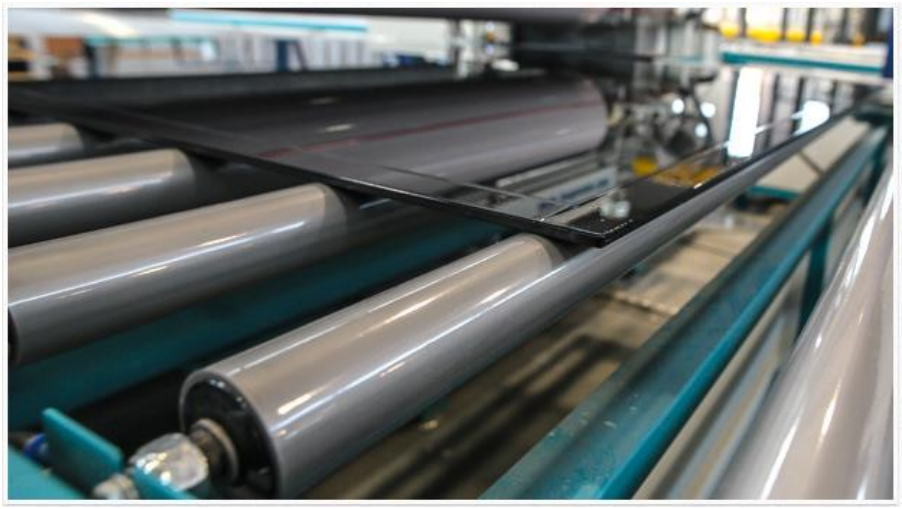
Metalne se prevlake na podlogu nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Osim zaštite od korozije, metalne se prevlake nanose na površinu drugog metala i u svrhu promjene tvrdoće, otpornosti na trošenje ili pak električne vodljivosti. Za zaštitu strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem (slika 6.) i prskanjem metala [7].



Slika 6. Zaštita metalnim prevlakama – pocinčavanje [11]

3.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima (slika 7.). Fizikalno se takve prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojemu sudjeluje površina podloge. Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj čini dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Dijele se na oksidne, fosfatne, kromatne i ostale [7].



Slika 7. Emajliranje stakla [12]

3.4.3. Zaštita organskim prevlakama

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama (slika 8.) jedan je od najrasprostranjenijih postupaka u tehnici. Čak ¾ ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [13].



Slika 8. Spremnik od nehrđajućeg čelika dodatno zaštićen organskim premazima [13]

4. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god) [7].

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala [7]. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene [10].

Načini djelovanja inhibitora [10]:

1. adsorpcijom u obliku tankog filma na površini korozivnog materijala
2. induciranjem formiranja debelog korozijskog produkta
3. mijenjanjem karakteristika okoline bilo stvaranjem zaštitnih precipitata, bilo uklanjanjem ili onesposobljavanjem agresivnog konstituenta tako da ne korodira materijal.

Većinom se primjena inhibitora odnosi na:

- atmosfersku koroziju
- vodene sustave, i to na dva glavna tipa:
  - prirodne vode, vodovodne, industrijske vode (pH = 5-9);
  - vodene otopine kiselina koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
- primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte.

Pravilan izbor inhibitora je značajan zadatak. Pri tom odabiru treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi (temperatura, tlak, protok i dr.).

U znanstvenoj i tehničkoj literaturi o koroziji metala nalaze se opisi brojnih kemijskih spojeva koji imaju inhibitorska svojstva od kojih je vrlo mali broj stvarno upotrijebljen u praktičnim sustavima. To proizlazi iz činjenice da se u praksi u poželjna svojstva nekog inhibitora ubrajaju i ona izvan jednostavne zaštite metala pa su za njihovu primjenu od velike značajnosti cijena, raspoloživost, toksičnost i drugi čimbenici [10].

4.1. Klasifikacija inhibitora

Brojne se metode klasifikacije inhibitora, ali ni jedna od njih nije cjelovita jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek generalne suglasnosti u vezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. Neke od glavnih klasifikacija su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja [10].

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija: anorganski i organski, alkalni i neutralni, hlapljivi i nehlapljivi, oksidirajući i neoksidirajući i dr.

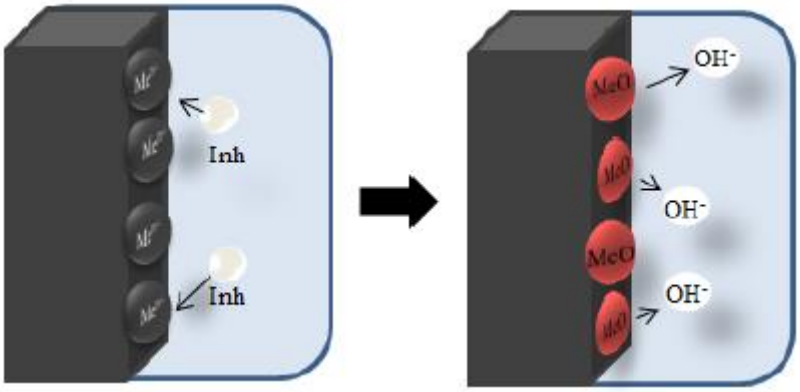
Prema sigurnosti inhibitori mogu biti: „sigurni“ i „opasni“. Svaki inhibitor, da bi bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Prema tome, ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji „sigurni“ će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog (uniformnog) tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sustavu, dok „opasni“ inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu (lokaliziranu) koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni (koče anodnu reakciju), katodni (koče katodnu reakciju) i mješoviti (koče oba procesa, i anodni i katodni) [10].

4.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. 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). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [7].

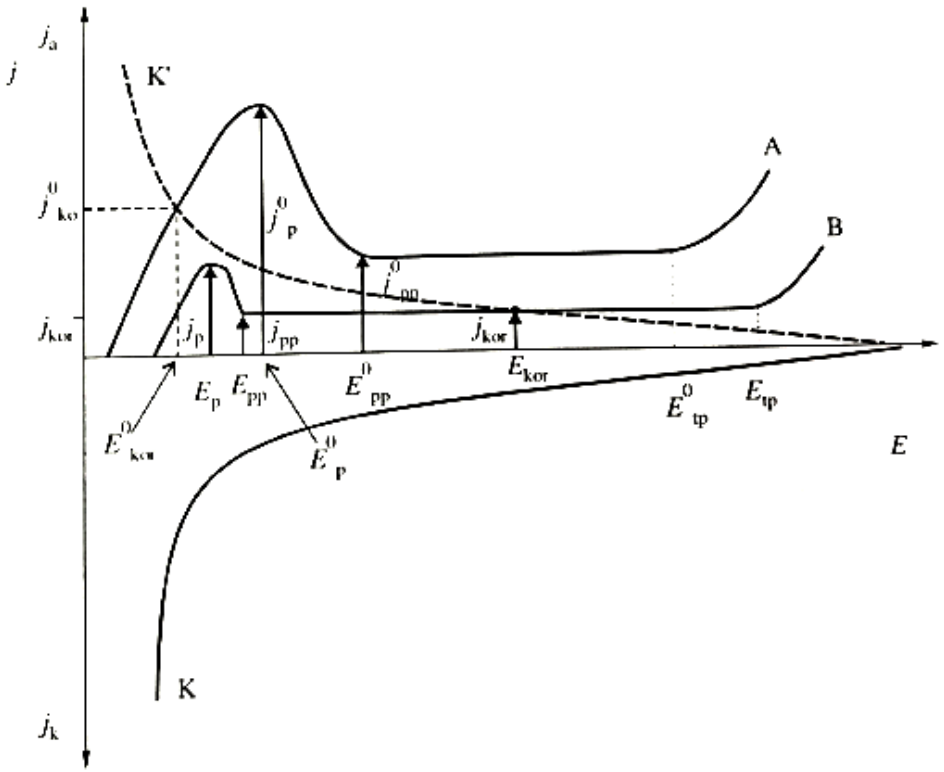
Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i popravljanje pogrešaka u pasivnom oksidnom filmu na metalnoj površini, odnosno održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama [10]. Slika 9. prikazuje djelovanje anodnih anorganskih inhibitora.



Slika 9. Mehanizam djelovanja anodnih anorganskih inhibitora [14]

Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokaliziranu koroziju (pitting). Međutim, to nije svojstvo svih anodnih inhibitora. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova [10].

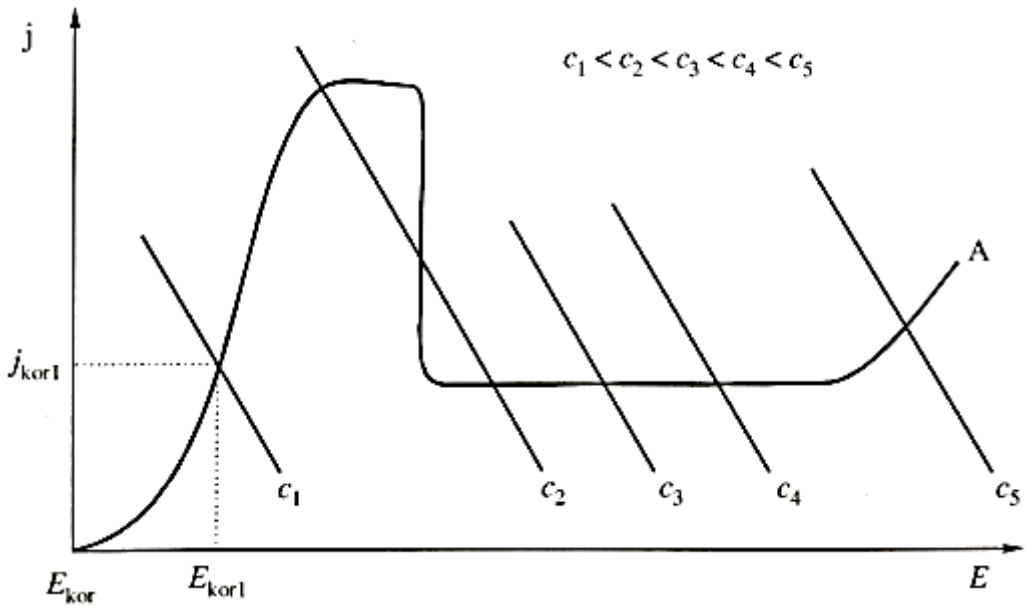
Na slici 10. prikazana je anodna krivulja (A) sustava koji se teško pasivira. Dodatkom anodnog inhibitora (krivulja B) smanjuju se anodne struje i pomiču se potencijali. Budući da je dodan anodni inhibitor, katodna krivulja (K) ostaje nepromijenjena [10].



Slika 10. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [10]

Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju smanjenjem aktivne površine anodnih dijelova metala. U njihovoj se prisutnosti smanjuju kritična gustoća struje pasiviranja (j_p) i gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju (j_{pp}). Potencijali početka pasiviranja (E_p) i kraja pasiviranja (E_{pp}) pomiču se prema negativnijim vrijednostima dok potencijal transpasivnog stanja (E_{tp}) postaje pozitivniji. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja (gustoća struje korozije j^0_{kor}) u pasivno područje (j_{kor}) (slika 10).

Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava pri promjeni ravnotežnog potencijala prikazan je na slici 11. Krivulje c (c1-c5) su parcijalne krivulje katodne polarizacije za različite koncentracije inhibitora [10].



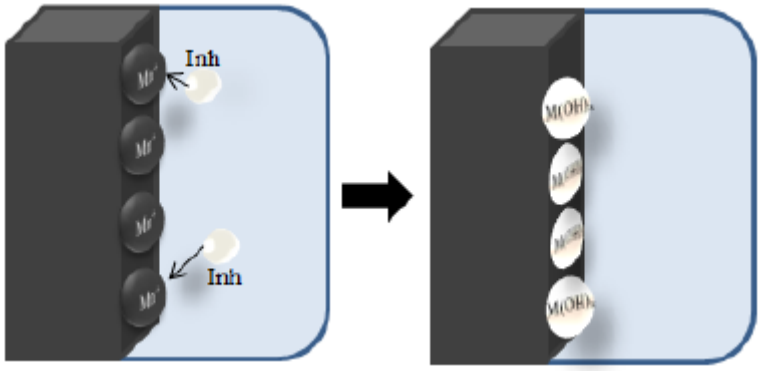
Slika 11. Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [10]

Povećanjem koncentracije inhibitora oksidacijskog karaktera raste vjerojatnost prijelaza metala iz aktivnog u pasivno stanje. Pri koncentraciji c1 točka presjecišta anodne i katodne krivulje je u području aktivnog otapanja metala (kod E_{kor1}) i brzina korozije metala je veća od brzine korozije metala u otopini bez inhibitora (kod E_{kor}). Na metalu koji se nalazi u otopini koja sadrži inhibitror koncentracije c2 mogu se uspostaviti korozijski potencijali i u području aktivnog stanja i u području pasivnog stanja. Katodna krivulja siječe anodnu krivulju polarizacije u tri točke (multistacionarno područje). To je nestabilno stanje, pojavljuju se oscilacije između aktivnog i pasivnog stanja. U otopinama koje sadrže inhibitor koncentracija c3 i c4 metal se nalazi u stabilnom pasivnom stanju pri čemu brzina korozije ne ovisi o koncentraciji inhibitora, jednaka je za obje koncentracije (c3 i c4) [10].

Ovisnost brzine korozije o koncentraciji inhibitora u otopini ukazuje da se zaštita metala od korozije pri uporabi inhibitora može ostvariti samo pri onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja. Sama činjenica da mnogi anorganski spojevi s kisikom pomažu nastajanje oksidnog filma, a neki su od njih djelotvorni samo u prisutnosti kisika u otopini, sugerira povezanost djelotvornosti anodnih inhibitora s oksidirajućim svojstvima spoja. Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje [10].

4.1.2. Katodni inhibitori

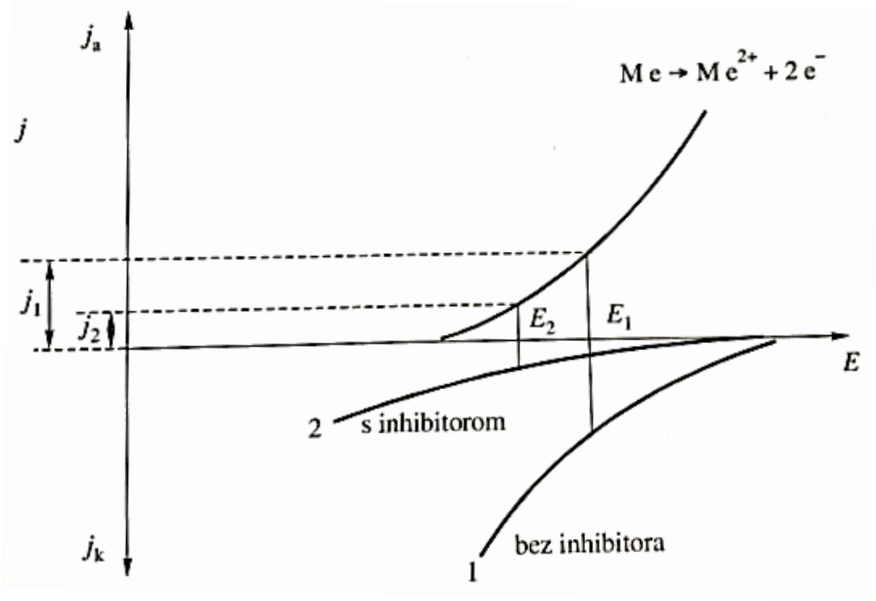
Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H+ i izlučivanja 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 [7]. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora prikazan je na slici 12.



Slika 12. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [14]

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. Katodni inhibitori inhibiraju razvoj vodika u kiselim otopinama ili redukciju kisika u neutralnim i lužnatim otopinama [10].

Djelovanje soli teških metala kao katodnih inhibitora koji usporavaju redukciju vodikovih iona prikazano je na slici 13.



Slika 13. Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [10]

U prisustvu katodnog inhibitora metal korodira uz razvijanje vodika s gustoćom struje $j2$ koja je manja od $j1$. Međutim, postoji opasnost u primjeni ove metode zaštite od korozije jer adsorbirani vodikov atom koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost.

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibtori 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 [10].

4.1.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi [7].

Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih

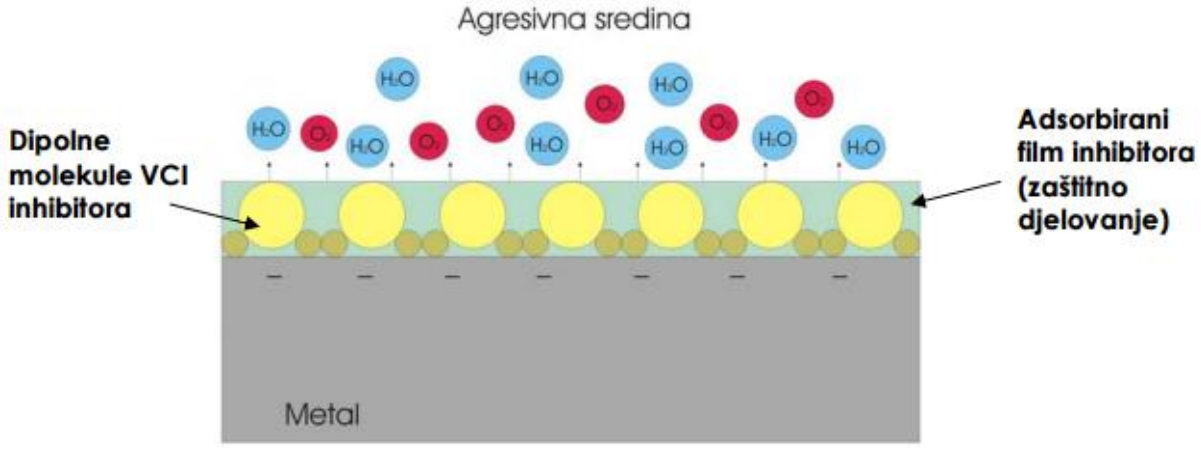
grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Strukturne promjene molekule inhibitora kao što su različiti položaji supstituenata u aromatskim heterocikličkim spojevima mogu utjecati na elektronsku gustoću i inhibitorsku sposobnost spojeva.

Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, kao i na kinetiku katodne reakcije [10].

4.1.4. Hlapivi inhibitori

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. Volatile Corrosion Inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju (izravno isparavanje iz čvrste faze). Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti).

Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine gdje se adsorbiraju. Pri dodiru s metalnom površinom para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 14.). Te su molekule organskih inhibitora korozije dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu, a negativni je dio okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik iz okoline. Nastali se adsorbirani film održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišno i transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije [7].



Slika 14. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [7]

4.2. Privremeni zaštitni filmovi s inhibitorom korozije

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Osim inhibitora opisanih u prijašnjem dijelu rada, postoje i tekuća inhibirajuća sredstva koja na površini metala tvore privremeni zaštitni film. Potreba za privremenom zaštitom prilikom transporta i skladištenja rezultirala je razvojem tekućih inhibirajućih sredstva. Za razliku od hlapivih inhibitora korozije, tekuća inhibirajuća sredstva se nanose na metal u obliku mokrog filma, koji ima veću debljinu u odnosu na tanki monomolekulski film koji nastaje isparavanjem hlapivih inhibitora korozije. Samim time daje bolju i dugotrajniju zaštitu od korozije metala. Prednost korištenja tekućih inhibirajućih sredstva, tijekom transporta odnosno skladištenja, u odnosu na suhe premaze je u tome što se puno lakše odstranjuju. Većina metalnih dijelova nakon transporta i skladištenja ide na daljnju obradu, pa se zbog toga javlja zahtjev za što lakšim odstranjivanjem zaštitnog filma.

Tekuća inhibirajuća sredstva mogu se podijeliti na sredstva na bazi ulja i utapala, odnosno sredstva na bazi vode. Sredstva na bazi vode su biorazgradiva te nisu štetna za okoliš.

Uporaba sredstva na bazi ulja i otapala u očuvanju metala bila je uobičajena praksa više od stotinu godina. Iako ti proizvodi mogu ponuditi dobru zaštitu od korozije, oni često sadrže opasne sastojke i ne mogu se razgraditi. Zbog toga je uvedeno niz propisa za zaštitu okoliša, ograničavajući vrstu kemikalija dopuštenih za uporabu u skladu s njihovom razinom biorazgradivosti, bioakumulacijom i toksičnosti [15].

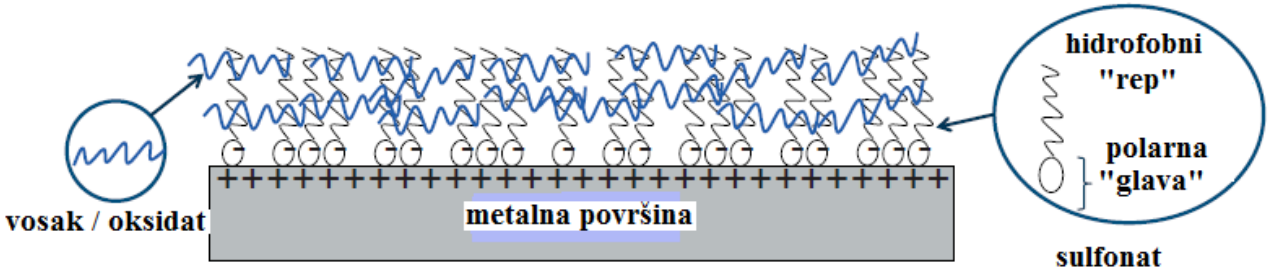
Postoje tri glavna zahtjeva učinkovite privremene preventivne zaštite od korozije. Prvo, tvar se mora vezati na metalnu površinu i spriječiti oksidaciju. Drugo, film bi trebao dati mehaničku zaštitu od vlage. I konačno, način primjene mora osigurati da je cijela površina metala ravnomjerno pokrivena sredstvom za sprečavanje korozije [16].

4.2.1. Tekuća inhibirajuća sredstva na bazi ulja i otapala

Sredstva na bazi ulja i otapala imaju važnu ulogu u zaštiti gotovih i skladištenih procesnih proizvoda. Privremena ulja za zaštitu od korozije izoliraju metalne površine od agresivnih sredstava poput vlage, soli i kiselina. Mehanizam djelovanja tekućih inhibirajućih sredstva na bazi ulja i otapala sprikazan je na slici 15.

Jedan od provedenih studija [16] analizira različite vrste sredstva na bazi ulja i otapala. Na temelju provedene studije, preventivna ulja s osnovom (tzv. nosačem) na bazi mineralnog ulja osiguravaju

bolju zaštitu od korozije. Ulja na bazi otapala imaju lošiju sposobnost zaštite od korozije. Ubrzani testovi korozije potvrdili su da bilo koja vrsta nosača ili aditiva u ulju također utječe na sposobnost ulja za zaštitu od korozije. Mineralno ulje s amorfnim voskom daje dulju zaštitu od sredstva na bazi otapala i mješavine otapala. Također se može zaključiti da mineralno ulje s voskom daje dugu zaštitu. Mineralno ulje koje ima umjerenu viskoznost s dodatkom hlapivog inhibitora korozije (VCI) daje vrhunsku zaštitu. Odabir prikladnog ulja za zaštitu od korozije za posebnu primjenu vrlo ovisi o uvjetima okoline, vremenu zaštite i stanju skladištenja [16].



Slika 15. Mehanizam djelovanja tekućih inhibirajućih sredstva na bazi ulja i otapala [17]

4.2.1. Ekološka, biorazgradiva tekuća inhibirajuća sredstva

Nakon provedenih studija [15] otkriveno je da upotreba biljnih ulja i njihovih estera nudi mnogo sličnih svojstava sredstvima dobivenim iz nafte. Uporabom hlapivih inhibitora korozije (VCI A, VCI B, VCI C i VCI D) u različitim prirodno dobivenim otapalima može se postići optimalna zaštita od korozije ili druga željena svojstva dajući ekološki prihvatljive biorazgradive proizvode. U jednom provedenom studiju razmatraju se rezultati laboratorija i industrijske primjene ovih proizvoda.

Nakon provedenih laboratorijskih i terenskih ispitivanja, očito je da će VCI proizvodi na biobazi biti održiva i važna metoda za prevenciju privremene korozije sada i u budućnosti. Ovi proizvodi pokazuju izvrsna svojstva koja sprečavaju koroziju kako u laboratoriju, tako i u stvarnom okruženju. Također, većina tih proizvoda pokazuje dodatne funkcionalne značajke. Budući da su biorazgradivi i proizvedeni iz obnovljivih resursa, oni će zasigurno naći svoje mjesto na tržištu [15].

U eksperimentalnom dijelu rada korišteno je i jedno tekuće inhibirajuće sredstvo na bazi vode, naziva BioCorr. BioCorr je biorazgradivo sredstvo namijenjeno za zaštitu metala prilikom skladištenja i transporta robe. Odlična je alternativa sredstvima dobivenim iz naftnih derivata.

Provedena su ispitivanja zaštitnih korozijskih svojstva 5 različitih tekućih inhibirajućih sredstva.

4.3. Djelotvornost inhibitora

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

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

odnosno stupnjem inhibicije ηi jednakim:

$$\eta_U = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \times 100\% \tag{2}$$

gdje je $(v_{\text{kor}})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{\text{kor}})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da η_{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 [7].

4.4. Primjena inhibitora

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 suhih zatvorenih prostora (slika 16.) [7].



Slika 16. Zaštita unutrašnjosti cijevi inhibitorom korozije u prahu [18]

4.4.1. Primjena inhibitora u vojnoj industriji

Sve oružje i vojnu opremu potrebno je zaštiti 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 17.). 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 i 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 pješačkoga i topničkog oružja, oklopnih vozila (slika 18.), pričuvnih motora za oklopna vozila te zaštitu borbenih letjelica [19].



Slika 17. Primjena hlapljivih inhibitora korozije u foliji za zaštitu oružja [18]



Slika 18. Primjena inhibitora korozije u foliji za zaštitu vojnih vozila [20]

4.4.2. Primjena 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 zaštiti premazima, pa je potrebno koristiti inhibitore za zaštitu od korozije kod teško dostupnih površina. Najviše se koriste za zaštitu bokoštitnica, 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.

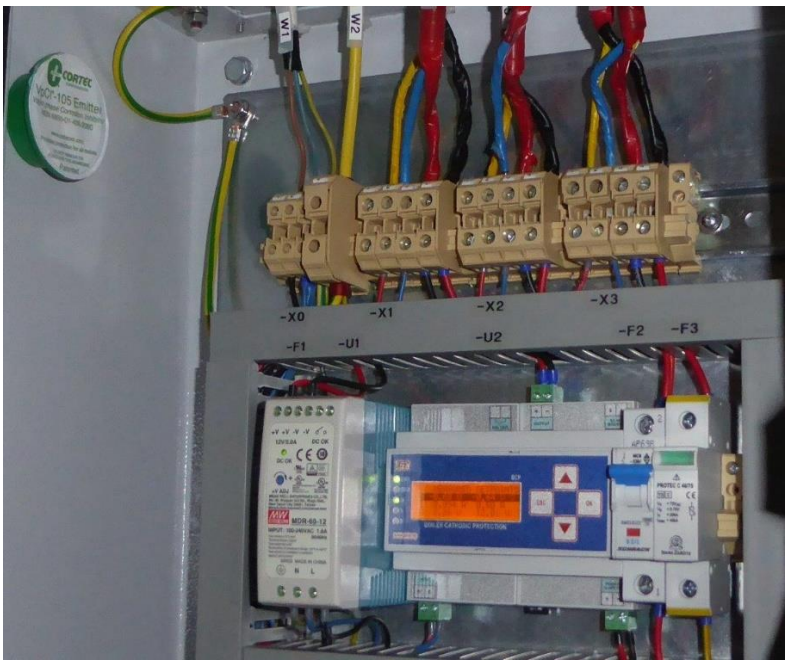
Na slici 19. prikazana je struktura lista kormila iz koje se može vidjeti koliko je komplicirano kvalitetno izvesti zaštitu od korozije premazima, posebno zavara i rubova koji su potencijalno mjesto nastajanja korozijskih procesa. Također, nakon zatvaranja oplate lista kormila, zaostaju oštećena mjesta od zavarivanja koja se ne mogu popraviti i zaštititi [18].



Slika 19. Primjena inhibitora korozije u prahu za zaštitu unutrašnjosti lista kormila [18]

4.4.3. Primjena inhibitora u elektronici

Hlapivi inhibitori korozije odlično štite električne i elektronske komponente tijekom proizvodnje, montaže, skladištenja, transporta i primjene. Štite važne komponente u rasklopnim i osiguravajućim kutijama, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima [19]. Inhibitori se primjenjuju kod zaštite elektronički dijelova zbog toga što je princip zaštite vrlo jednostavan. Osigurava konstantnost električnih i mehaničkih svojstava, te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata. Slika 20. prikazuje sustav katodne zaštite narinutom strujom na upravljačkom ormariću bojlera za toplu vodu u hotelskom naselju u Zadru.



Slika 20. Zaštita upravljačkog ormarića sustavom katodne zaštite [18]

4.4.4. Primjena inhibitora korozije u rashladnim sustavima

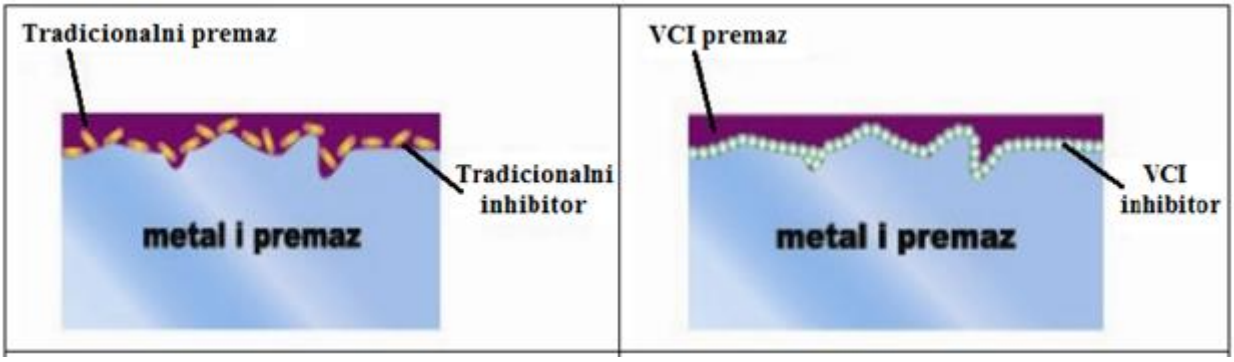
Učinkovita kontrola korozije zahtijeva održavanje odgovarajućih pH razina, plus dodavanje doza održavanja kemijskih inhibitora korozije. Inhibitori kemijske korozije tvore zaštitni film ili prepreku na metalnim površinama rashladnog sustava koji su očišćeni prije dodavanja početne visoke doze inhibitora. Početna velika doza inhibitora pasivizira (štiti) metal. Odgovarajuća koncentracija inhibitora korozije mora se održavati stalno u rashladnoj vodi kako bi se osigurala trajna zaštita. Jedan od kriterija odabira inhibitora korozije prikazan je u tablici 2. [21].

Tablica 2. Kriterij odabira inhibitora korozije [21]

Vrsta inhibitora	čelik	bakar	aluminij	pH vrijednost
Katodni inhibitori				
Polisulfati	izvrstan	korodira	korodira	6,5 - 8,5
Cinkove soli	izvrstan	-	-	6,5 – 8,5
Polisilikati	izvrstan	izvrstan	izvrstan	7,5 - 10
Molibdati	dobar	dovoljan	dovoljan	7,5 – 10
Anodni inhibitori				
Ortofosfati	dobar	korodira	korodira	6,5 - 8,5
Ortosilikati	dobar	dobar	dobar	7,5 - 10

4.4.5. Primjena inhibitora u zaštitnim premazima

Tradicionalni premazi primjenjuju pigmente "žrtvovanih" metala (cink, aluminij) ili od inhibitora (kromata, fosfata). S obzirom na veličinu čestica tih pigmenata, postoje praznine koje omogućuju iniciranje korozivnih procesa i njihovo eventualno širenje, što vodi do oštećivanja premaza. Hlapivi inhibitori su jedinstveni. Površine zaštićene premazima s VCI inhibitorima vrlo malo korodiraju na mjestima oštećenja jer su filmovi ovakvih premaza "samoobnovljivi" tj. VCI inhibitori hlape i ponovno se rasprostiru na oštećena područja. Primjenom hlapivih inhibitora korozije u premazu uklanjaju se praznine koje se pojavljuju kod tradicionalnih premaza i postiže cjeloviti inhibirajući film koji štiti metale od korozije (slika 21.). Primjena hlapivih inhibitora u premazu osigurava dugoročno djelovanje premaza. Posebno je važna primjena takvih premaza kod površina koje je teško odgovarajuće pripremiti jer monomolekularni film jednoliko prekriva sve površinske hrapavosti. Na temelju novih zahtjeva za smanjenje koncentracije otapala u premazima važno je napomenuti da su VCI inhibitori topivi u vodi te se mogu ukomponirati u vodorazrjedive premaze čime bi se poboljšala njihova zaštitna svojstva te proširilo područje primjene [18].



Slika 21. Inhibirajući učinak tradicionalnih premaza i premaza s hlapivim inhibitorom korozije [22]

Primjena VCI inhibitora u zaštitnim premazima ima i svoje nedostatke [18]:

- neki VCI premazi su mekani ili čak uljasti
- mnogi VCI premazi koriste se samo kao privremeni zbog loše prionjivosti
- VCI inhibitori do sada su korišteni u malim koncentracijama, a da bi svojstvo „samoobnovljivosti“ bilo vidljivo potrebne su više koncentracije
- Korozijska zaštita nije jedini zahtjev u premazima, a za sad VCI premazi su ograničeni tvrdoćom filma, sjajem i određenim nijansama boje filma

5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Elektrokemijska ispitivanja možemo podijeliti na ispitivanja s istosmjernom strujom (DC - tehnike, engl. *direct current technics*) i na ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*) [10].

5.1. Elektrokemijska ispitivanja s istosmjernom strujom

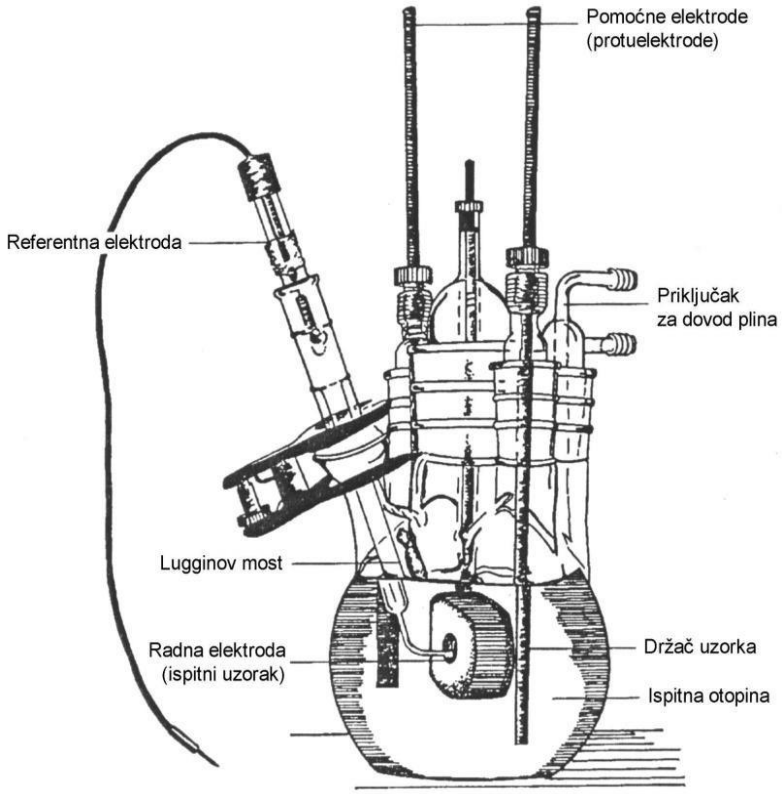
Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija).

Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. 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 (slika 22.) koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/Hg_2Cl_2, Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat [10].

Slika 22. prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 22. Elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja [23]

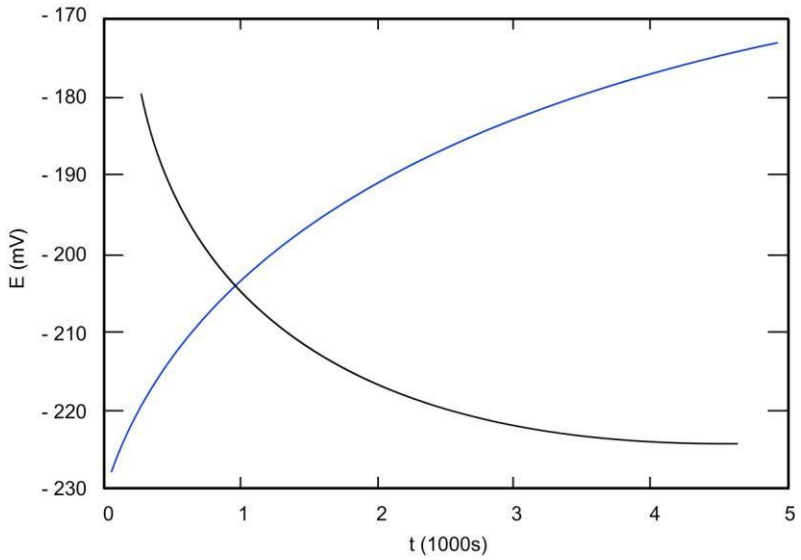
Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera Ø16 mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2.

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [10].

5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu *E-t* mogu izgledati kao na slici 23., a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [23].



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

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor}. Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}, moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju: pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini), a negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju). Ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom [10].

5.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi (3), temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-a)\cdot z\cdot F\cdot \eta}{RT}\right] - exp\left[\frac{-\alpha\cdot z\cdot F\cdot \eta}{RT}\right]\right\} \quad (3)$$

gdje je:

j – gustoća struje [μA/cm^2]; F – Faradayeva konstanta, F = 9,648·10^4 Cmol^{-1}

j_0 - gustoća struje izmjene; R – opća plinska konstanta, R = 8,314 JK^{-1}mol^{-1}

η - prenapon, η = E – E^0 [mV]; T – Termodinamička temperatura [K]

z - broj elektrona ; α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler–Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-a)\cdot z\cdot F\cdot \eta}{RT}\right]\right\} \quad (4)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2{,}303\ RT}{zF(1-\alpha)} logj_0 + \frac{-2{,}303\ RT}{zF(1-\alpha)} logj \quad (5)$$

koja se može pisati i u slijedećem obliku:

$$\eta = a + b\cdot logj \text{ - } \textbf{Tafelova jednadžba} \quad (6)$$

gdje su:

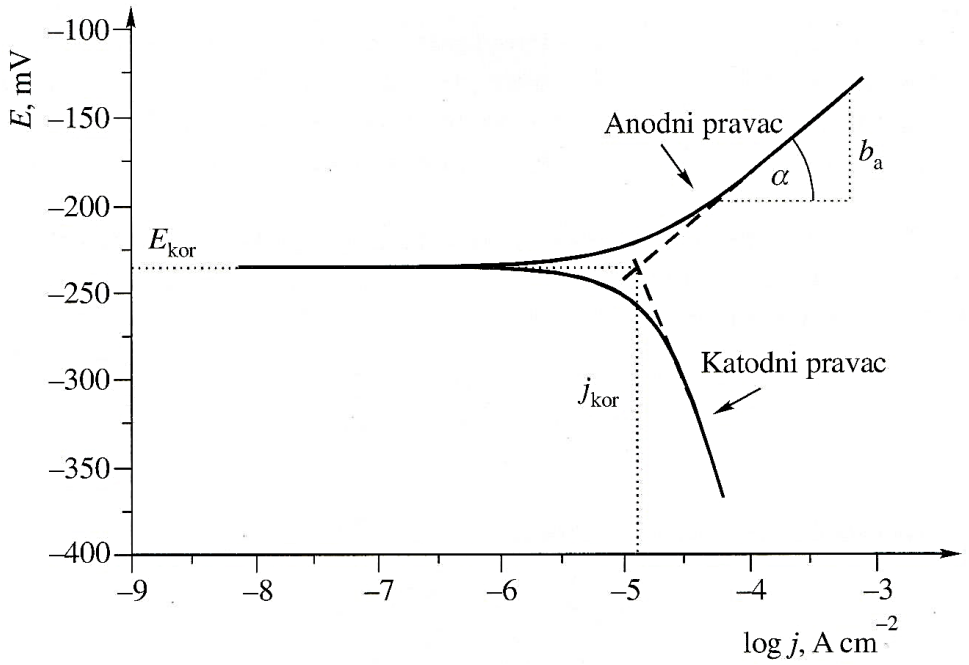
$$a_a = \frac{-2{,}303\ RT}{zF(1-\alpha)} logj_0 \quad (7)$$

$$a_k = \frac{2{,}303\ RT}{\alpha z F} log j_0 \tag{8}$$

$b_a = \frac{2{,}303\ RT}{zF(1-\alpha)}$ - nagib anodnog Tafelovog pravca (9)

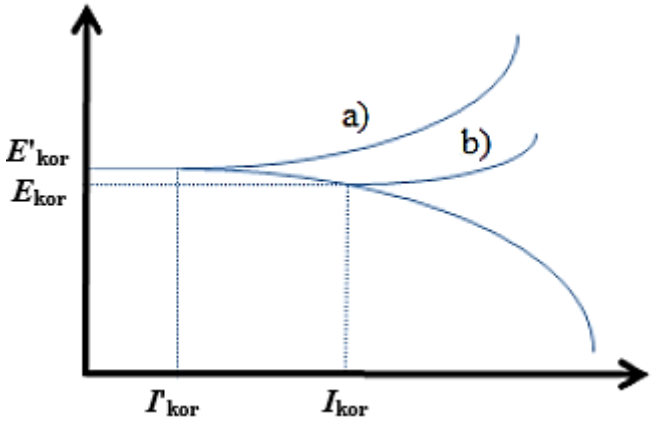
$b_k = \frac{2{,}303\ RT}{\alpha z F}$ - nagib katodnog Tafelovog pravca (10)

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 24.).



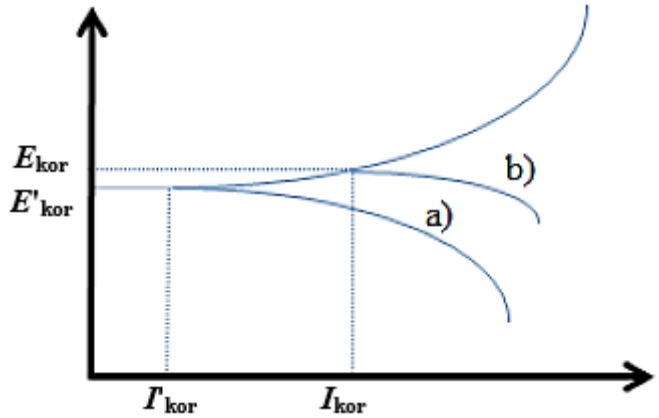
Slika 24. Princip Tafelove ekstrapolacije [10]

Djelovanjem anodnih inhibitora korozije korozijski potencijal metala E_{kor} prelazi na više pozitivne vrijednosti, tj. krivulja se pomiče prema gore. Također vrijednost struje I_{kor} se smanjuje s prisutnošću anodnog inhibitora korozije (slika 25.).



Slika 25. Potenciostatički polarizacijski dijagram: a) otopina s anodnim inhibitorom, b) otopina bez inhinitora [14]

Djelovanjem katodnih inhibitora korozije, korozijski potencijal metala E_{kor} prelazi na više negativne vrijednosti, tj. krivulja se pomiče prema dolje. Vrijednost struje I_{kor} se jednako kao i kod anodnih inhibitora smanjuje s prisutnošću inhibitora (slika 26.).



Slika 26. Potenciostatički polarizacijski dijagram: a) otopina s katodnim inhibitorom, b) otopina bez inhinitora [14]

5.2. Elektrokemijska ispitivanja s izmjeničnom strujom

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC – tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza [10].

Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika), dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine 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 zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije [23].

5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) može dati točne kinetičke i mehanističke podatke upotrebom različitih tehnika i izlaznih veličina. Iz tog razloga, EIS je postala snažno sredstvo u proučavanjima korozije, poluvodiča, baterija, elektrokatalize, elektroplatiranja i elektro-organske sinteze. Tablica 1. objedinjava određene elektrokemijske pojave koje se mogu izučavati upotrebom EIS-e [24].

U tim područjima, EIS nudi tri prednosti nad *dc* tehnikama [24]:

- **Mala amplituda**: EIS tehnike koriste vrlo male pobudne amplitude, često u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava, umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom.

- **Proučavanje mehanizma**: Budući da elektrokemijsko-impedancijski eksperimenti pribavljaju podatke i o elektrodnom kapacitetu i o kinetici prijelaza/prijenosa naboja, EIS tehnike mogu omogućiti dobivanje dragocjenih mehanističkih informacija.

- **Preciznost mjerenja**: Zbog toga što metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, mjerenja se mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama (male električne provodnosti), za razliku od *dc* tehnika gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala. Odnosno, EIS se može koristiti za određivanje nekompenziranog otpora elektrokemijske ćelije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [23].

Amplituda – visina izmjenično promjenjivog signala.

Frekvencija – broj titraja u sekundi [Hz = s^{-1}].

Fazni pomak – pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran **Ohmovim zakonom**:

$$E = I \times R \tag{11}$$

gdje je ***E*** potencijal, ***I*** struja, ***R*** otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

$$E = I \times Z \tag{12}$$

gdje je ***Z*** Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10$ mV), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan.

Osnovna teorijska prednost EIS-e jest da omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava (ćelije). Međufazna granica elektroda /elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije *ac* kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga.

U primjeni, impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. Ta informacija može se upotrijebiti za potvrdu mehanističkog modela sustava, ili, barem, za odbacivanje netočnih modela. Jednom kada se izabere određeni model, može se povezati (staviti u odnos) fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga [24].

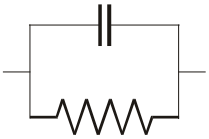
5.2.1.1. Elementi ekvivalentnog kruga

Nakon kratkog prikaza impedancijske teorije, pogodno je razmotriti impedancijske izraze za nekoliko jednostavnih električnih elemenata (tablica 3.) i od njih sastavljenih električnih krugova. Impedancija otpornika uopće nema imaginarne komponente. Fazni pomak je 0 stupnjeva - struja je u fazi s potencijalom. I struja i impedancija neovisni su o frekvenciji.

Impedancija kondenzatora nema realne komponente. Njegova imaginarna komponenta funkcija je i kapaciteta i frekvencije. Struja kroz kondenzator uvijek je 90 stupnjeva van faze u odnosu na potencijal kroz njega - struja prethodi potencijalu. Zbog toga što se impedancija kondenzatora mijenja obrnuto proporcionalno s frekvencijom, na visokim se frekvencijama kondenzator ponaša kao kratki (zatvoreni) krug - njegova impedancija teži ka nuli. Na niskim frekvencijama (blizu *dc*), kondenzator se ponaša kao otvoreni krug i impedancija mu tada teži ka neizmjernoj vrijednosti.

Treći jednostavni električni element je zavojnica. Kao i u kondenzatoru, struja kroz zavojnicu uvijek je 90 stupnjeva van faze s padom napona kroz nju. Ipak, fazni pomak je suprotnog smjera - struja zaostaje za potencijalom. Kako frekvencija raste, impedancija zavojnice raste, to jest na niskim frekvencijama ponaša se kao zatvoreni krug, dok na visokim frekvencijama postiže visoke vrijednosti impedancije [24].

Tablica 3. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog kruga [24]

Element kruga	**Impedancijska jednadžba**
R	$Z = R + 0\,j$
C 	$Z = 0 - j/\omega C$
L 	$Z = 0 + j\omega L$
C  R	$Z = \frac{R}{1+\omega^2C^2R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1+\omega^2C^2R^2}$

Da bi se odredila ukupna impedancija kombinacije ovih jednostavnih elemenata, treba kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata prema jednostavnim pravilima. Za dva serijski spojena elementa kruga, ukupna je impedancija vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancije:

$$Z_S = Z_1 + Z_2 \tag{13}$$

Ili, u kompleksnom načinu prikazivanja:

$$Z_S' + jZ''_S = (Z_1' + Z_2') + j\,(Z_1'' + Z_2'') \tag{14}$$

Na primjer, ako su u nekom krugu otpornik i kondenzator serijski vezani, impedancija će biti zbroj impedancije otpornika (koji ima samo realni dio) i impedancije kondenzatora (koji ima samo imaginarni dio).

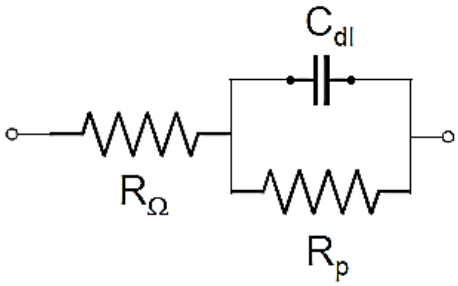
Za složeniju mrežu, gdje su *R* i *C* vezani paralelno, impedancijski je izraz dosta kompliciraniji. Za paralelno vezane elemente kruga, zbrajaju se vrijednosti *admitancije* (inverzna impedancija). Tako je, za dvije vrijednosti impedancije vezane paralelno [24]:

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \tag{15}$$

5.2.1.2. Analiza impedancijskih spektara

Ekvivalentni električni krug može se izučavati izvođenjem njegove impedancijske jednadžbe. Ipak, jednostavnije je prvo napraviti mjerenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultirajući prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarne impedancije, te faznog pomaka kao funkcije frekvencije.

Randlesova ćelija (slika 27.) jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje filma. U prikazanom modelu, R_Ω je *omski* ili *nekompenzirani otpor* otopine između radne i referentne elektrode, R_p je *polarizacijski otpor* ili o*tpor prijenosu naboja* na granici faza elektroda/elektrolit, a C_{DL} je *kapacitet dvosloja* na toj granici faza [24].



Slika 27. Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [24]

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije. U nekim sustavima, C_{DL} ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

S porastom frekvencije, impedancija kondenzatora se smanjuje, dok je impedancija otpornika konstantna. Tako, iznad određene frekvencije impedancija kondenzatora C_{DL} postaje mnogo manja od impedancije otpornika R_o. Ako je C_{DL} paralelno vezan s R_p (slika 27.), kondenzator djeluje kao kratki i efektivno uklanja otpornik iz kruga. Na najvišim frekvencijama impedancija kondenzatora također postaje mnogo manja nego R_Ω. Prema tome, ponašanje Randlesovog kruga na visokim frekvencijama uglavnom je kontrolirano s R_Ω.

Na najnižim frekvencijama kondenzator se ponaša kao otvoreni krug i efektivno se uklanja iz kruga. Tada je impedancija Randlesove ćelije kombinacija dvaju otpora, R_p i R_Ω.

Tako se Randlesova ćelija na donjoj i gornjoj granici frekvencija ponaša kao otpornik. Imaginarna komponenta je veoma mala, fazni kut je blizu 0 stupnjeva i impedancija se ne mijenja s frekvencijom. Na srednjim frekvencijama kondenzatora počinje utjecati na impedanciju i ćelija postaje kapacitivnija. Imaginarna komponenta postaje značajna i fazni kut se počinje približavati 90 stupnjeva, čime impedancija ćelije postaje ovisna o frekvenciji [24].

5.2.1.3. Grafički impedancijski prikazi

Nakon završetka eksperimenta, sirovi podaci na svakoj mjerenoj frekvenciji sastoje se od sljedećih komponenti:

- realne komponente potencijala (E')
- imaginarne komponente potencijala (E'')

− realne komponente struje (I')

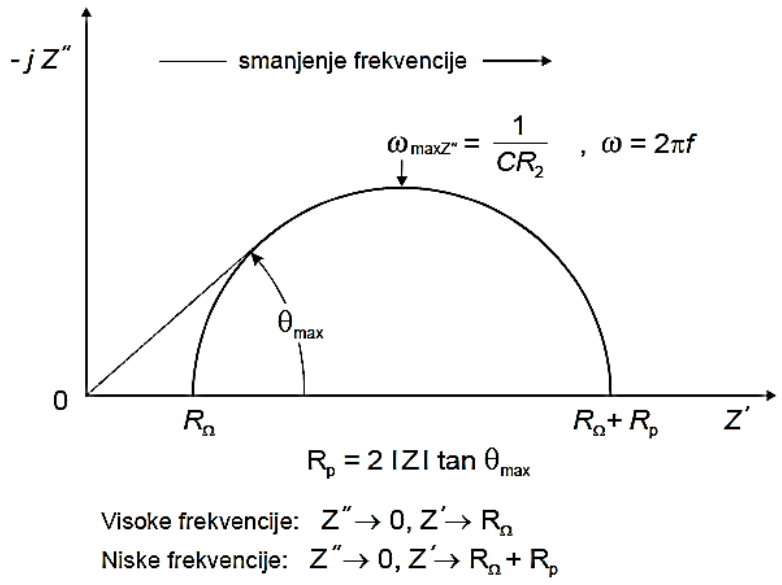
− imaginarne komponente struje (I'')

Iz ovih podataka može se izračunati fazni kut i ukupna impedancija za svaku primijenjenu frekvenciju, kao i mnoge druge impedancijske ovisnosti.

Za grafičko prikazivanje dobivenih podataka mogu se koristiti različiti oblici. Svaki oblik prikaza ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog elektrokemijskog sustava. Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza [24].

5.2.1.3.1. Nyquistov grafički prikaz

Slika 28. prikazuje jedan od popularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka, *Nyquistov prikaz*. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente Z'' naspram realne komponente Z' za svaku izmjerenu frekvenciju. Na slici 28. predstavljen je impedancijski prikaz kruga sa slike 27. Vidi se da je na najvišim frekvencijama impedancija Randlesove ćelije skoro isključivo uvjetovana omskim otporom R_Ω. Frekvencija doseže svoju najvišu granicu na lijevoj strani polukruga gdje on siječe x-os. Na niskim frekvencijama, Randlesova ćelija također se može aproksimirati čistim otporom, ali koji sada ima vrijednost (R_Ω+R_p). Frekvencija dostiže svoju najnižu vrijednost na desnom kraju polukruga [24].



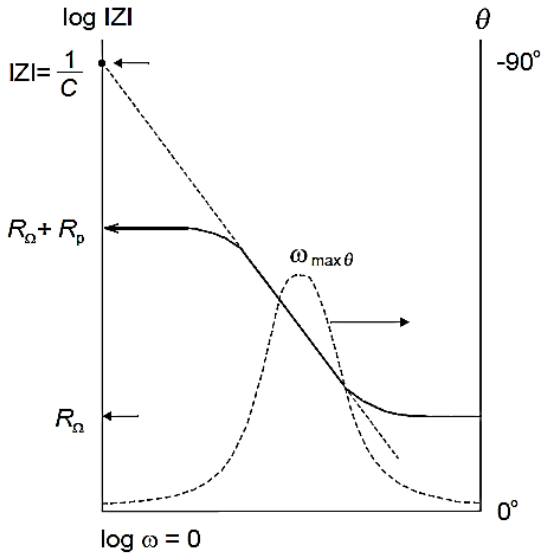
Slika 28. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [24]

Nyquistov prikaz ima nekoliko prednosti. Osnovna je da oblik prikaza omogućuje da se lako vidi efekt omskog otpora. Ako se uzmu podaci na dovoljno visokim frekvencijama, polukrug se lako ekstrapolira na lijevo i na x-osi se očita omski otpor. Oblik krivulje (najčešće polukrug) ne mijenja se s promjenom vrijednosti omskog otpora. Tako je moguće uspoređivati rezultate dvaju odvojenih eksperimenta koji se razlikuju samo u položaju referentne elektrode. Druga prednost ovog načina prikazivanja jest da on naglašava komponente kruga koje su spojene serijski, kao što je omski otpor elektrolita.

Nyquistov prikaz također ima i nekoliko nedostataka. Na primjer, frekvencija nije istaknuta dovoljno jasno. Zatim, koliko god se omski i polarizacijski otpor lako očitavaju izravno iz prikaza, kapacitet se može izračunati samo ako su poznati frekvencijski podaci. Premda Nyquistov prikaz ističe elemente kruga koji su u seriji, ako su u seriji nisko i visoko impedancijska mreža, vjerojatno se neće vidjeti krug niske impedancije, budući da veća impedancija kontrolira veličinu prikaza [24].

5.2.1.3.2. Bodeov grafički prikaz

Slika 29. prikazuje *Bodeov grafički prikaz* za podatke jednake onima predočenima na Nyquistovom prikazu vidljivom na slici 28. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije |Z| i faznoga pomaka impedancije θ, kao funkcija frekvencije.



Slika 29. Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [24]

Bodeov grafički prikaz ima određenih prednosti spram Nyquistovog prikaza. Pošto se frekvencija pojavljuje na jednoj od osi, lako je iz slike vidjeti kako impedancija ovisi o frekvenciji. Da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, obje osi su u logaritamskom mjerilu. To osobito ima prednosti kad impedancija jako ovisi o frekvenciji, kao što je slučaj s kondenzatorom. Iz ovog prikaza također se lako mogu izračunati vrijednosti R_p i R_Ω. Na najvišim frekvencijama omski otpor je dominantna komponenta impedancije i log R_Ω se može očitati iz visoko-frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama impedancijom dominira polarizacijski otpor, koji se tada očitava iz nisko-frekvencijskog platoa kao log ($R_\Omega + R_p$). Na srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom, -1. Ekstrapolacijom ovog pravca na log |Z| os, na vrijednosti $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$, $f = 0{,}16$ Hz), može se dobiti vrijednosti kapaciteta dvosloja, C_{DL} iz relacije:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \tag{16}$$

Bodeov prikaz također pokazuje i ovisnost faznoga kuta θ o frekvenciji. Pri najvišim i najnižim frekvencijama, gdje je ponašanje Randlesove ćelije slično otporniku, fazni kut teži nuli. Na srednjim frekvencijama, θ se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije, i na grafičkom prikazu θ prema log ω dobiva se maksimum pri $\omega_{(\Theta=max)}$. Kapacitet dvosloja, C_{DL}, može se izračunati iz jednadžbe:

$$\omega_{(\theta=max)} = \sqrt{(1/C_{dl}R_p)(1 + R_pR_\omega)} \tag{17}$$

Važno je napomenuti da ova frekvencija nije jednaka onoj frekvenciji na kojoj krivulja u Nyquistovom grafičkom prikazu postiže maksimum.

Bodeov prikaz je dobra alternativa uz Nyquistov. Omogućava izbjegavanje dugih mjernih vremena povezanih s nisko-frekvencijskim određivanjima R_p. Nadalje, log $|Z|$ prema log ω prikaz ponekad omogućava djelotvorniju ekstrapolaciju podataka na višim frekvencijama. Bodeov prikaz je također poželjan kada velika raspršenost izmjerenih podataka otežava teorijsko usklađivanje Nyquistovog polukruga. Općenito, Bodeov prikaz daje jasniji opis frekvencijski ovisnog ponašanja elektrokemijskih sustava nego Nyquistov prikaz [24].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati zaštitna svojstva na 5 različitih sredstava za privremenu zaštitu. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Sredstva koja su korištena redom su: BioCorr, ANTICORIT 03 W FF, Rustilo DWX 30, ENSIS DW 1255 te ANTICORIT GB 2335 koja se najčešće koriste kao privremena zaštita u transportu ili skladištenju robe. U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje u vlažnoj i slanoj komori. Osim vlažne i slane komore provedena su elektrokemijska ispitivanja. Elektrokemijskom metodom kvazi-potenciostatske polarizacije, tj. metodom Tafelove ekstrapolacije ispitana je djelotvornost hlapljivog inhibitora korozije u vodovodnoj vodi u zaštiti općeg konstrukcijskog čelika. Osim Tafelove ekstrapolacije provedena je i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Kao rezultat elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiven je ukupan otpor (R_{sum}) preko kojeg je određena učinkovitost ispitanih inhibitora u zaštiti općeg konstrukcijskog čelika od korozije. Na kraju je još provedeno ispitivanje učinkovitosti ispiranja inhibitora s metalne površine nakon korištenja.

6.1. Inhibitori za privremenu zaštitu

U eksperimentalnom dijelu rada korišteno je 5 inhibitora korozije za privremenu zaštitu različitih proizvođača: BioCorr, ANTICORIT 03 W FF, Rustilo DWX 30, ENSIS DW 1255 te ANTICORIT GB 2335. U tablici 4. i 5. prikazana su ispitna sredstva te neka od njihovih svojstava.

Tablica 4. Svojstva tekućih inhibirajućih sredstva

Redni br.	**Trgovački naziv**	**Baza**	**HOS (VOC)**	**Biorazgradiv**	**Gustoća [kg/m^2]**	**Viskoznost [mm^2/s]**
1	BioCorr	Vodena	NE	DA	1000	-
2	ANTICORIT 03 W-FF	Uljna	DA	NE	910	109
3	Rustilo DWX 30	Uljna	DA	NE	800	1,7
4	Ensis DW 1255	Otapalo	DA	NE	799	2
5	ANTICORIT GB2335	Uljna	DA	NE	790	4

Tablica 5. Tekuća inhibirajuća sredstva za privremenu zaštitu

SREDSTVA ZA PRIVREMENU ZAŠTITU	
1. BIOCORR	**2. ANTICORIT 03 W FF**
	
3. Rustilo DWX 30	**4. ENSIS DW 1255**
	
5. ANTICORIT GB 2335	
	

6.1.1. pH vrijednost inhibitora

pH-vrijednost je broj koji služi kao mjera kiselosti (aciditeta), odnosno lužnatosti (alkaliteta) vodenih otopina a koji se dobiva kao negativan dekadski logaritam množinske koncentracije (točnije: aktiviteta) vodikovih iona u otopini.

Prema pH vrijednost otopina u kojima se primjenjuju, inhibitore dijelimo na: inhibitore za kisele, neutralne i alkalne otopine.

Mjerenje pH vrijednosti ispitnih inhibitora (slika 30.) provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala na uređaju SevenMulti proizvođača METTLER TOLEDO. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 6.



Slika 30. Postupak mjerenja pH vrijednosti

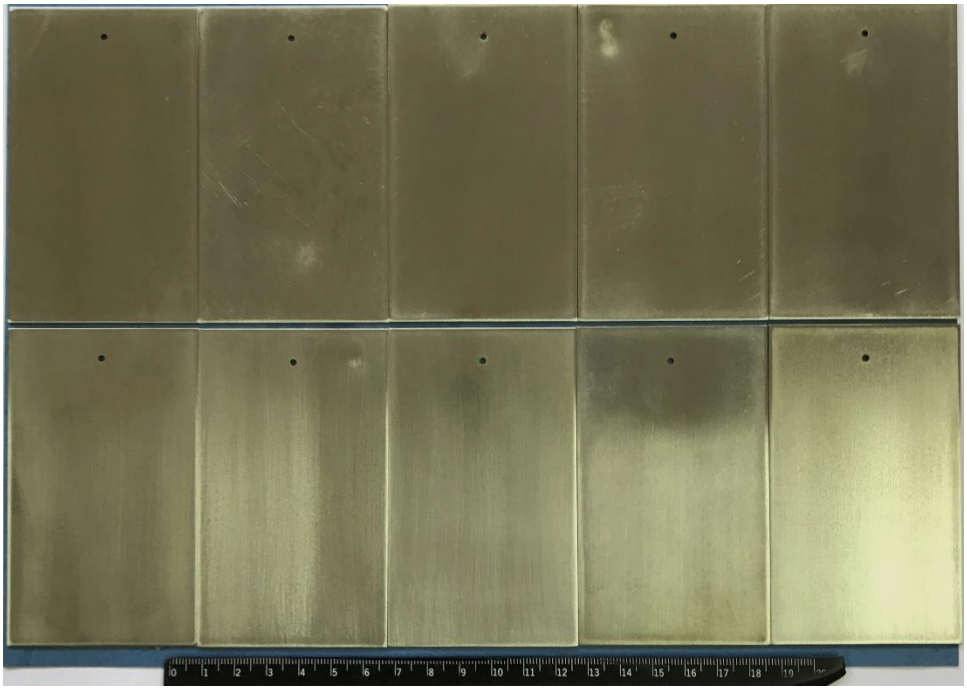
Tablica 6. Izmjerena pH vrijednost ispitivanih inhibitora

Broj inhibitora	Trgovački naziv	pH vrijednost
1	BioCorr	8,617
2	ANTICORIT 03 W-FF	5,945
3	Rustilo DWX 30	6,895
4	Ensis DW 1255	5,555
5	ANTICORIT GB2335	7,878

6.2. Ispitivanje u slanoj i vlažnoj komori

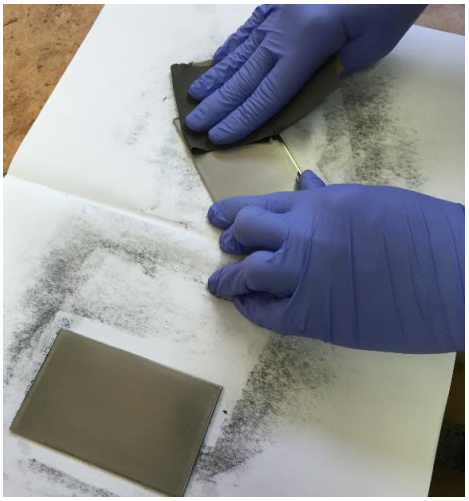
6.2.1. Priprema uzoraka

Za ispitivanje u slanoj i vlažnoj komori korišteno je 22 uzorka. 11 uzoraka za slanu komoru i 11 uzoraka za vlažnu komoru. Uzorci su bili lomovi dimenzija 60 × 100 mm i debljine 2 mm od općeg konstrukcijskog čelika. Na slici 31. prikazani su uzorci prije brušenja.



Slika 31. Uzorci prije pripreme

Uzorci su pripremljeni u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Priprema uzoraka bila je ručnim brušenjem. Za ručno brušenje korišten je brusni papir granulacije P220. Na slici 32. prikazan je postupak ručnog brušenja.



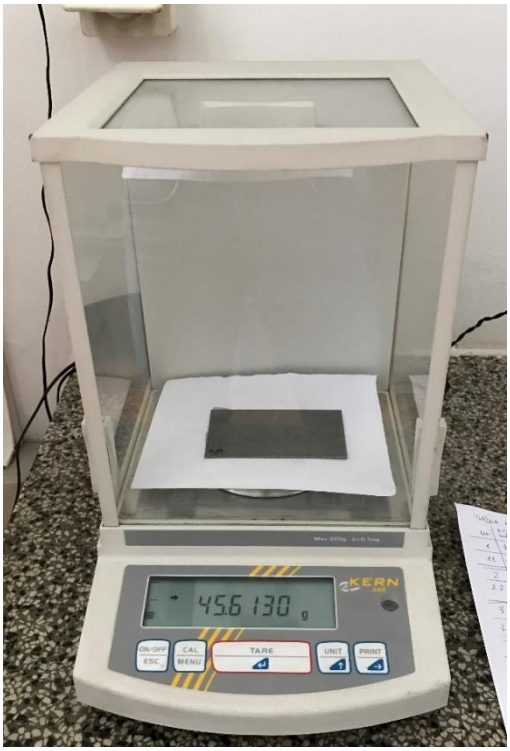
Slika 32. Postupak ručnog brušenja

Nakon brušenja uzorci su isprani te stavljeni u sredstvo za odmašćivanje na 5 min. Kao sredstvo za odmašćivanje korišten je metanol (slika 33.).



Slika 33. Sredstvo za odmašćivanje - metanol

Nakon što su uzorci odmašćeni, stavljeni su na sušenje. Nakon sušenja uzorci su označeni te nakon toga izvagani. Na slici 34. prikazan je uređaj za mjerenje mase uzoraka te sam postupak mjerenja.



Slika 34. Uređaj za vaganje uzoraka

6.2.2. Nanošenje inhibitora

Nakon što su uzorci pripremljeni i izvagani na njih su uranjanjem nanesena tekuća inhibirajuća sredstva za privremenu zaštitu od korozije. Uzorci su uronjeni u sredstva na 30 min (slika 35.) te su nakon toga stavljeni na sušenje. Sušenje je trajalo 24 sata (slika 36.).



Slika 35. Postupak nanošenja inhibitora



Slika 36. Postupak sušenja uzoraka

6.2.3. Debljina nanesenog filma

Debljina filma inhibitora na uzorcima izračunata je preko mase nanesenog sredstva. Cilj je bio izmjeriti masu uzorka prije nanošenja inhibitora, te masu nakon nanošenja i preko dobitka mase izračunati debljinu prevlake. Formule za izračun debljine prevlake:

$$debljina = \frac{V}{A}\ [\mu m] \quad ; \tag{18}$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad ; \tag{19}$$

Gdje su:

V – volumen nanesenog inhibitora [m^3]

m – masa nanesenog inhibitora [kg]

A – površina uzoraka [m^2]

ρ - gustoća [kg/m^3]

6.2.3.1. Debljina filma na uzorcima za slanu komoru

U tablici 7. prikazane su mase uzoraka prije i nakon nanošenja sredstva te dobivena masa nanesenog sredstva, dok su u tablici 8. prikazani podaci potrebni za izračunavanje debljine filma te sama debljina filma.

Tablica 7. Izmjerene mase uzoraka prije i nakon nanesenog sredstva – slana komora

INHIBITOR	MASA PRIJE NANESENOG SREDSTVA, [g]	MASA NAKON NANESENOG SREDSTVA, [g]	MASA NANESENOG SREDSTVA, [g]
1S	45,6803	45,7040	0,0237
1.2	45,8385	45,8584	0,0199
2S	46,1027	46,2017	0,0990
2.2	45,5814	45,6720	0,0906
3S	46,2014	46,2105	0,0091
3.2	45,5554	45,5668	0,0114
4S	45,9828	46,0051	0,0223
4.2	46,0693	46,0907	0,0214
5S	46,1238	46,1349	0,0111
5.2	45,8804	45,8869	0,0065

Tablica 8. Debljina filma - slana komora

INHIBITOR	GUSTOĆA [kg/m^3]	MASA NANESENOG SREDSTVA [g]	POVRŠINA [m^2]	DEBLJINA FILMA [µm]	PROSJEČNA DEBLJINA FILMA [µm]
1S	1000	0,0237	0,012	1,9750	**1,8167**
1.2		0,0199	0,012	1,6583	
2S	910	0,0990	0,012	9,0659	**8,6813**
2.2		0,0906	0,012	8,2967	
3S	800	0,0091	0,012	0,9479	**1,0677**
3.2		0,0114	0,012	1,1875	
4S	799	0,0223	0,012	2,3258	**2,2789**
4.2		0,0214	0,012	2,2320	
5S	790	0,0111	0,012	1,1709	**0,9283**
5.2		0,0065	0,012	0,6857	

6.2.3.2. Debljina filma na uzorcima za vlažnu komoru

Tablica 9. Izmjerene mase uzoraka prije i nakon nanesenog sredstva – vlažna komora

INHIBITOR	MASA PRIJE NANESENOG SREDSTVA [g]	MASA NAKON NANESENOG SREDSTVA [g]	MASA NANESENOG SREDSTVA [g]
1	45,3109	45,3335	0,0226
11	46,0800	46,0906	0,0106
2	45,2303	45,3371	0,1068
22	46,1110	46,2286	0,1176
3	45,8593	45,8709	0,0116
33	46,1024	46,1141	0,0117
4	45,8456	45,8644	0,0188
44	45,9014	45,9221	0,0207
5	46,1843	46,1930	0,0087
55	45,4477	45,4557	0,0080

Tablica 10. Debljina filma - vlažna komora

INHIBITOR	GUSTOĆA [kg/m^3]	MASA NANESENOG SREDSTVA [g]	POVRŠINA [m^2]	DEBLJINA FILMA [µm]	PROSJEČNA DEBLJINA FILMA [µm]
1	1000	0,0226	0,012	1,8833	**1,3833**
11		0,0106	0,012	0,8833	
2	910	0,1068	0,012	9,7802	**10,2747**
22		0,1176	0,012	10,7692	
3	800	0,0116	0,012	1,2083	**1,2135**
33		0,0117	0,012	1,2187	
4	799	0,0188	0,012	1,9608	**2,0598**
44		0,0207	0,012	2,1589	
5	790	0,0087	0,012	0,9177	**0,8808**
55		0,0080	0,012	0,8439	

6.2.4. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se 5 % otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ispitivanje u slanoj komori provedeno je prema normi HRN EN ISO 9227, a uvjeti ispitivanja prikazani su u tablici 11. Ispitivanje je provedeno u komori Ascott, model S450 (slika 37).

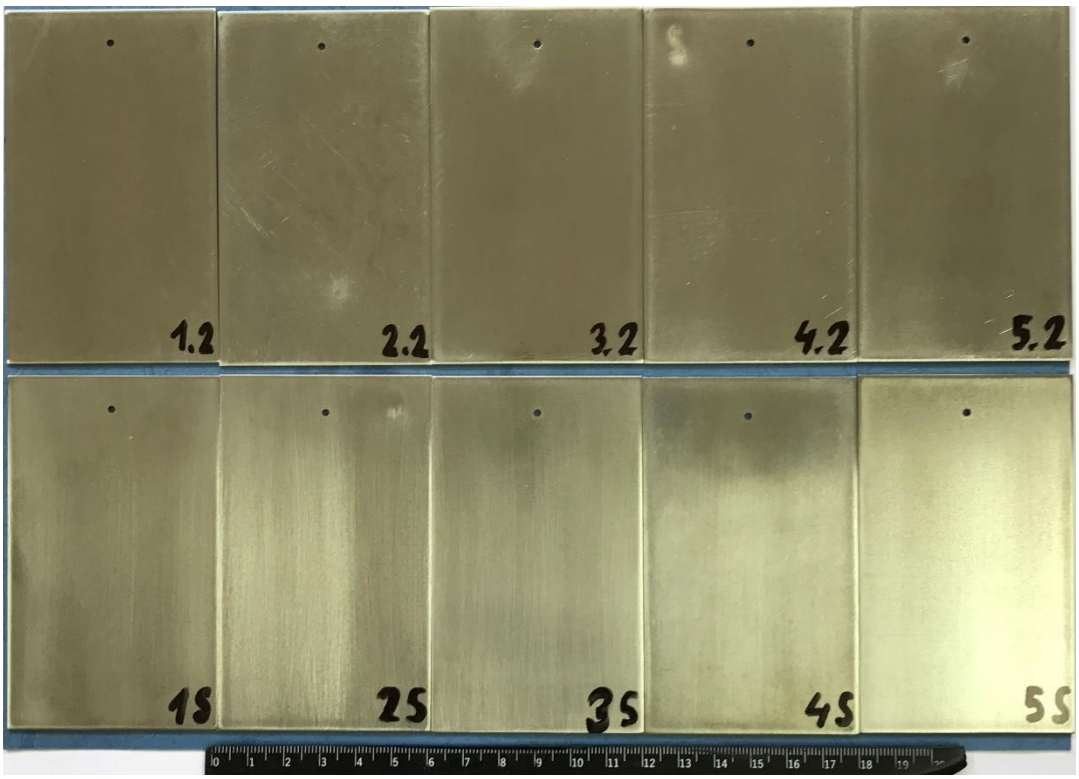


Slika 37. Slana komora Ascott, model S450, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

Tablica 11. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	HRN EN ISO 9227:2012
trajanje ispitivanja [h]	24
temperatura ispitnog prostora [°C]	35±2
volumen ispitnog prostora [l]	-
temperatura ovlaživača komp. zraka [°C]	45-50
tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7-1,4
otopina	NaCl
koncentracija NaCl otopine [%]	5
količina sakupljenog kondenzata [ml/80cm^2/h]	1,5-0,5
pH-vrijednost kondenzata pri 25±2 °C	6,5-7,2
elektroprovodljivost destilirane vode [µS/cm] pri 25±2 °C	max. 20

Prije stavljanja uzoraka u slanu komoru izmjerena je masa (tablica 7.). Uzorci prije slane komore prikazani su na slici 38., dok je na slici 39. prikazan način slaganja uzoraka u slanu komoru.

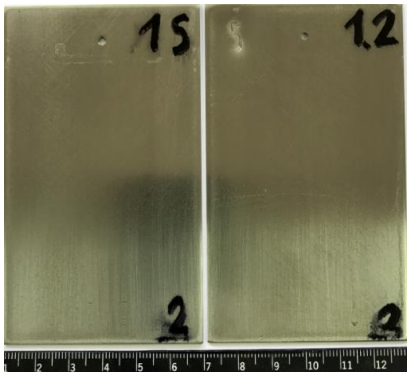
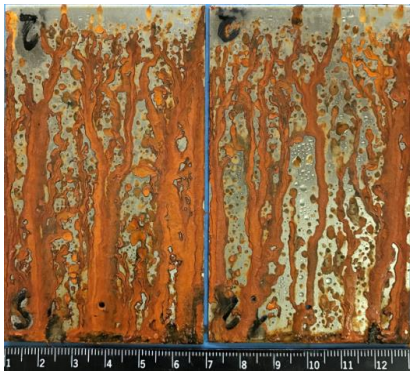
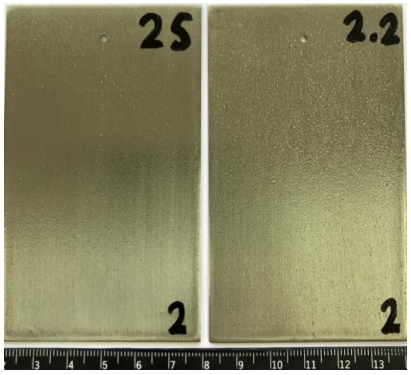
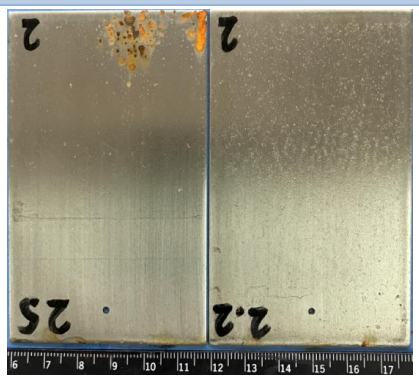
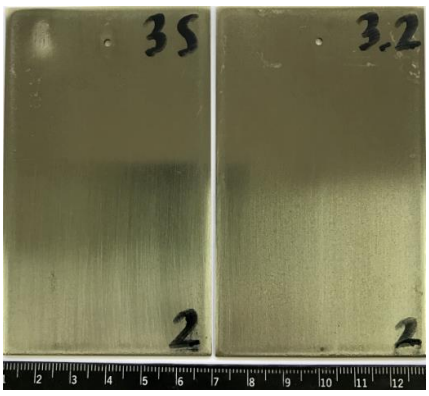
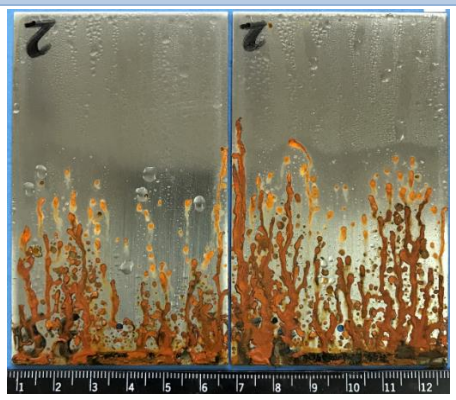


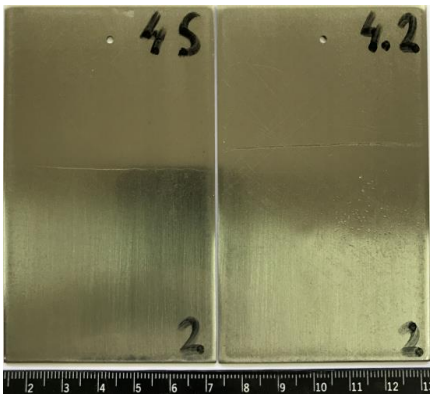
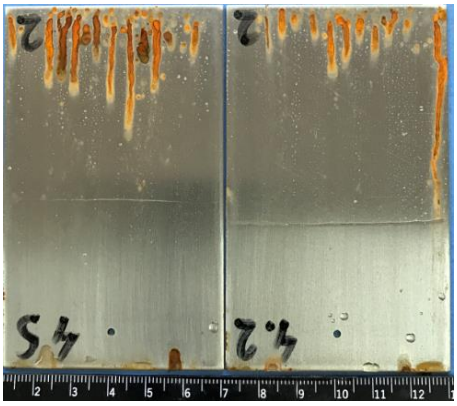
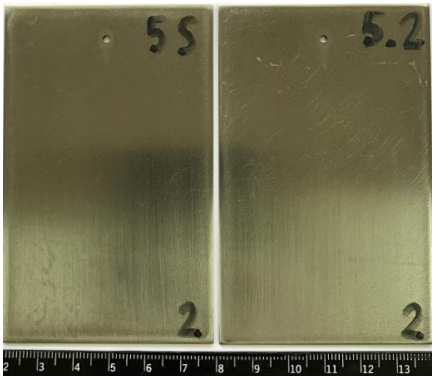
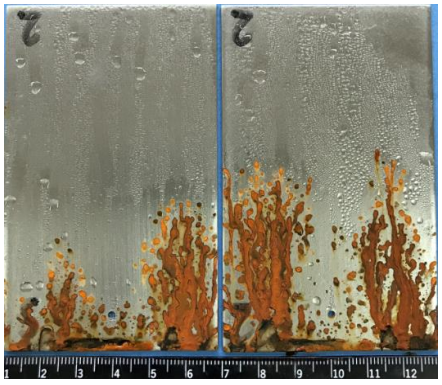
Slika 38. Uzorci prije stavljanja u slanu komoru



Slika 39. Način slaganja uzoraka u slanoj komori, početak ispitivanja

Tablica 12. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori nakon 24 h

Inhibitor	Prikaz uzoraka prije ispitivanja	Prikaz uzoraka nakon ispitivanja [24 h]
1		
		- ¾ uzorka je zahvaćeno korozijom
	Uzorak 1S i 1.2	
2		
		- pojava lokalne korozije
	Uzorak 2S i 2.2	
3		
		- ¼ uzorka je zahvaćeno korozijom
	Uzorak 3S i 3.2	

4		
		- pojava lokalne korozije
	Uzorak 4S i 4.2	
5		
		- ¼ uzorka je zahvaćeno korozijom
	Uzorak 5S i 5.2	
Bez inhibitora		
		- opća korozija po čitavom uzorku
	Uzorak 0S	

U tablici 12. vidljivo je da je na svim uzorcima ispitanim u slanoj komori došlo do korozije. Najmanja površina zahvaćena korozijom vidljiva je na uzorku 2 na koji je nanesen inhibitor 2, dok je na uzorku 0S korozija zahvatila cijeli uzorak, što je i logično jer na uzorak nije nanesena nikakva zaštita. Najlošiji u slanoj atmosferi pokazao se inhibitor 1 kod kojeg je ¾ uzorka zahvaćeno korozijom.

Osim vizualne analize uzoraka nakon slane komore provedeno je i određivanje korozije preko gubitka mase. Na uzorcima je najprije izmjerena masa nakon pripreme, zatim je izmjerena masa nakon nanošenja sredstva te nakon ispitivanja u slanoj komori. Nakon ispitivanja odstranjeni su korozijski produkti zajedno s nanesenim sredstvom. Produkti su odstranjeni pod mlazom vode uz pomoć četke. Nakon što su odstranjeni produkti, izmjerena je masa uzorka te je preko gubitka mase izračunata masa korozijskih produkata. Rezultati su prikazani u tablici 13.

$$masa\ korozijskih\ produkata = masa\ uzoraka\ prije\ nanošenja\ sredstva - masa\ uzoraka\ nakon\ slane\ komore$$

Tablica 13. Masa korozijskih produkata nakon slane komore (24 h)

INHIBITOR	PRIJE NANOŠENJA SREDSTVA [g]	PRIJE ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI [g]	NAKON ISPITIVANJA U SLANOJ KOMORI [g]	MASA KOROZIJSKIH PRODUKATA [g]
1S-2	45,8550	45,8651	45,7362	**0,1188**
1.2-2	45,8780	45,8904	45,7878	**0,0902**
2S-2	45,6848	45,7884	45,6871	**-0,0023**
2.2-2	45,6420	45,7557	45,6452	**-0,0032**
3S-2	45,9373	45,9483	45,9194	**0,0179**
3.2-2	45,3949	45,4045	45,3650	**0,0299**
4S-2	45,4094	45,4281	45,4069	**0,0025**
4.2-2	45,4832	45,5010	45,4821	**0,0011**
5S-2	45,4548	45,4622	45,4387	**0,0161**
5.2-2	45,9301	45,9395	45,9059	**0,0242**
0S-2	45,8738	-	45,6223	**0,2515**

Iz tablice se vidi da rezultati gubitka mase prate rezultate vizualne kontrole. Kod svih uzoraka nakon 24 h došlo je do gubitka mase zbog korozije osim kod uzorka 2 gdje je vidljivi mali prirast mase. Razlog tome je što s uzorka nije u potpunosti odstranjen inhibitor, a korozija na uzorku 2 je bila vrlo malog intenziteta, te je masa korozijskih produkata bila manja od mase neodstranjenog inhibitora što je rezultiralo malim prirastom mase uzorka. Ispitivanjem u slanoj komori najbolje se pokazao inhibitor 2, zatim slijede inhibitor 4, 5, 3, dok se najlošije pokazao inhibitor 1. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da ispitana sredstva nisu adekvatna zaštita u tako agresivnoj sredini kao što je morska (slana) atmosfera.

6.2.5. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjem u vlažnoj komori „HUMIDITY CABINET MODEL AB6“ (slika 40.) simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje se vrši prema normi HRN EN ISO 6270-2 u svrhu ocjene učinkovitosti antikorozivne zaštite u takvim sredinama. Temperatura kod ovog ispitivanja iznosila je 40 ± 3 °C s relativnom vlažnošću zraka od oko 100 %. Na slici 41. su prikazani uzorci u vlažnoj komori tijekom ispitivanja.

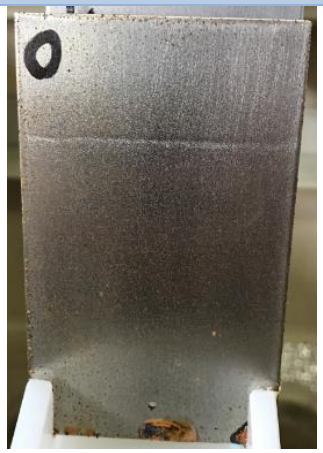


Slika 40. Vlažna komora „HUMIDITY CABINET MODEL AB6“, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB



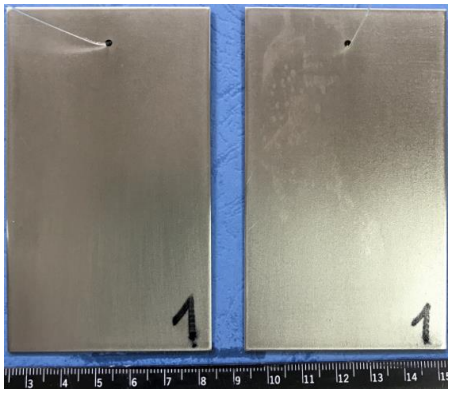
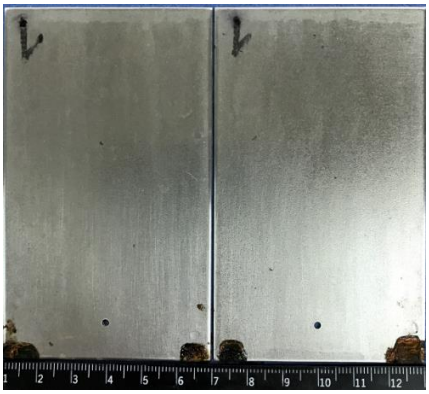
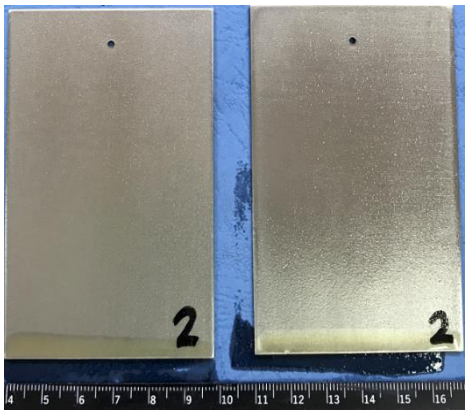
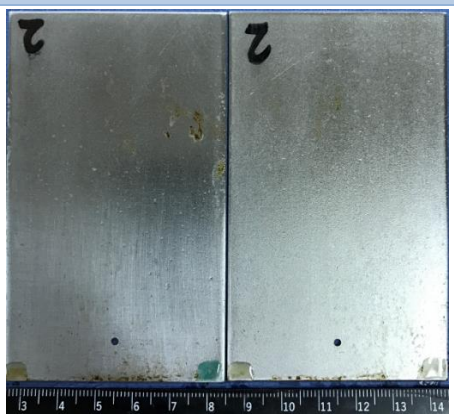
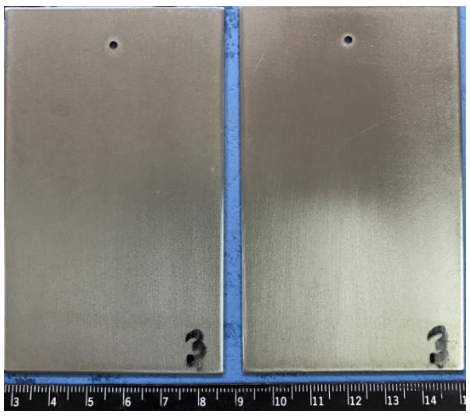
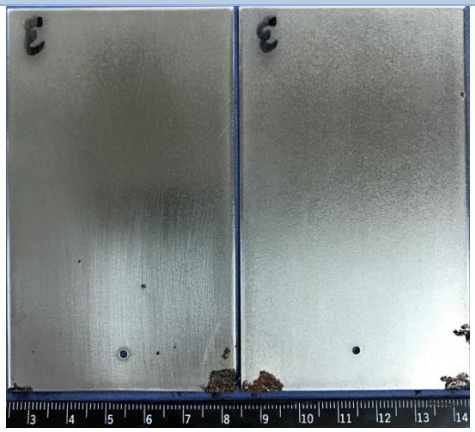
Slika 41. Način slaganja uzoraka u vlažnoj komori

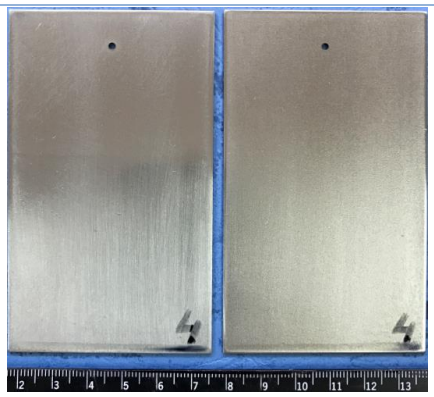
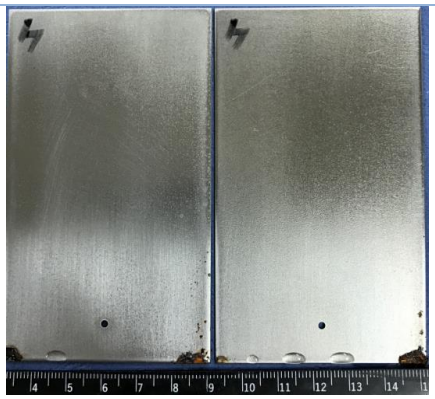
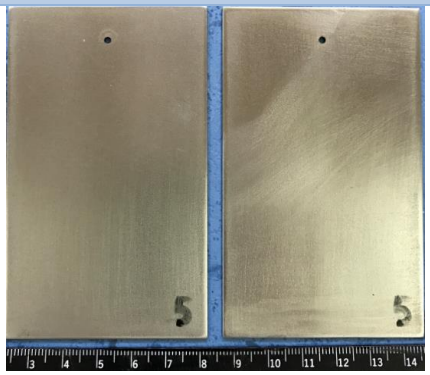
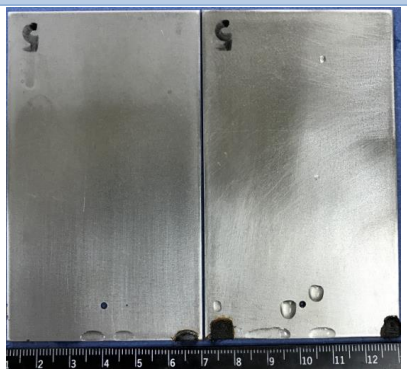
Tablica 14. Uzorci nakon 96 sati (4 dana) u vlažnoj komori

VLAŽNA KOMORA – nakon 96 h (4 dana)			
	-nakon 4 dana na uzorku nema znakova korozije		-nakon 4 dana vidljivi su prvi znakovi korozije -lokalna korozija
INHIBITOR 1		**INHIBITOR 2**	
	-nakon 4 dana na uzorku nema znakova korozije		-nakon 4 dana na uzorku nema znakova korozije
INHIBITOR 3		**INHIBITOR 4**	
	-nakon 4 dana na uzorku nema znakova korozije		-nakon 4 dana po cijelom uzorku vidljivi su znakovi korozije -površinska korozija slabog intenziteta
INHIBITOR 5		**BEZ INHIBITORA**	

Nakon 96 sati (4 dana) ispitivanja u vlažnoj komori prvi znakovi korozije vidljivi su na uzorku 2, gdje se pojavila lokalna korozija. Na uzorku 0 došlo je do površinske korozije slabog intenziteta po cijelom uzorku. Na ostalim uzorcima nisu vidljivi znakovi korozije.

Tablica 15. Rezultati ispitivanja u vlažnoj komori nakon 720 h (30 dana)

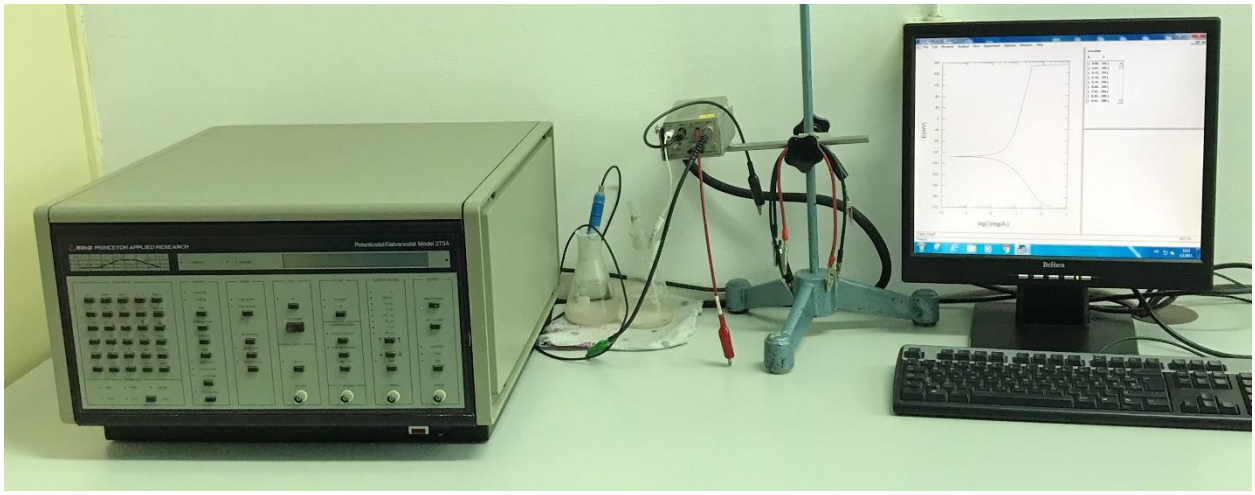
Inhibitor	Prikaz uzoraka prije ispitivanja	Prikaz uzoraka nakon ispitivanja [720 h]
1		
		- lokalna točkasta oštećenja
	Uzorak 1S i 1.2	
2		
		- lokalna korozija
	Uzorak 2S i 2.2	
3		
		- lokalna točkasta oštećenja
	Uzorak 3S i 3.2	

4		
		- nema znakova korozije
	Uzorak 4S i 4.2	
5		
		- nema znakova korozije
	Uzorak 5S i 5.2	
Bez inhibitora		
		- opća korozija po cijelom uzorku
	Uzorak 0S	

Nakon 30 dana (720 sati) ispitivanja u vlažnoj komori na uzorcima 4 i 5 nije došlo do pojave korozije. Zanemarujemo koroziju na rubovima do koje je došlo zbog zadržavanja vode između uzorka i stalka na kojem su uzorci stajali. Na uzorcima 1 i 3 javila su se lokalna točkasta oštećenja vrlo malog intenziteta. Na uzorku 2 korozija je gotovo jednaka kao i nakon 4 dana, što znači da se korozija zaustavila. Na uzorku 0 gdje nije nanesen inhibitor intenzitet korozije je sve veći s vremenom. Nakon ispitivanja u vlažnoj komori možemo zaključiti da ispitana sredstva daju dobru zaštitu od korozije u toploj i vlažnoj atmosferi koja je simulirana ispitivanjem u vlažnoj komori.

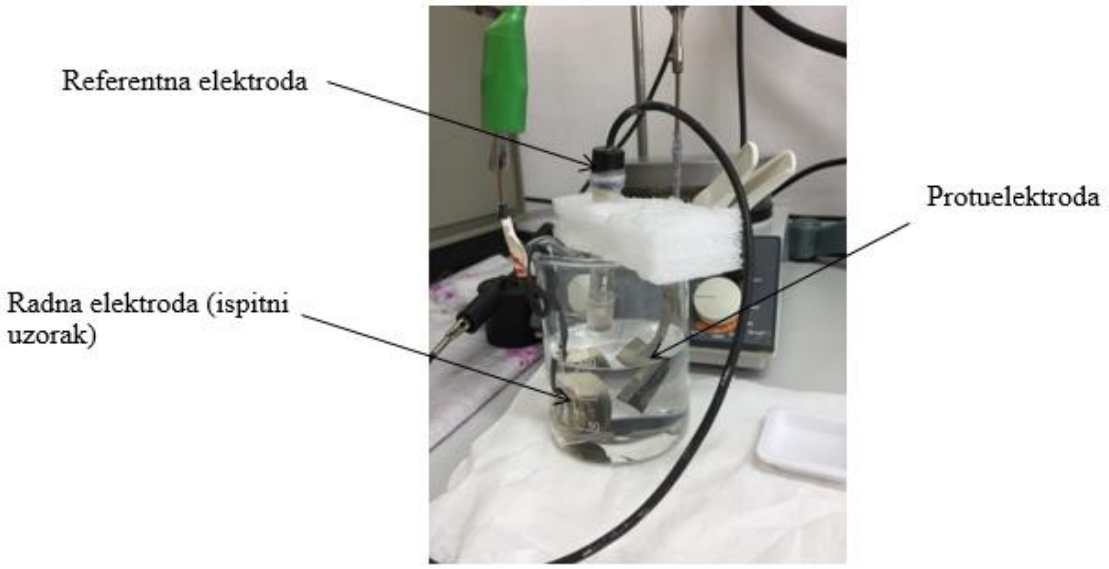
6.3. Elektrokemijska metoda kvazi-potenciostatske polarizacije

Cilj ispitivanja je elektrokemijskom metodom kvazi-potenciostatske polarizacije, tj. metodom Tafelove ekstrapolacije ispitati djelotvornost tekućih inhibirajućih sredstva u vodovodnoj vodi za zaštitu općeg konstrukcijskog čelika. Određen je faktor usporenja i stupanj inhibicije tekućih inhibirajućih sredstva.



Slika 42. Oprema za ispitivanje metodom Tafelove ekstrapolacije

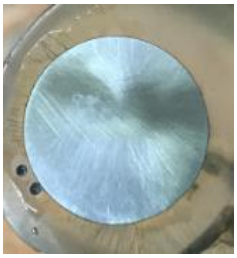
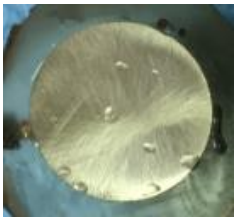
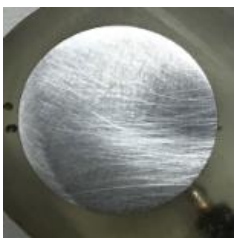
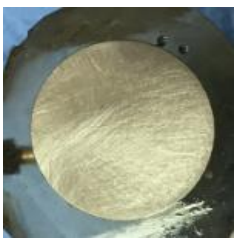
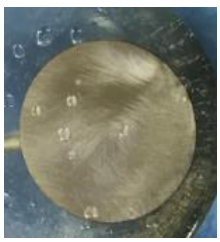
Elektrokemijska mjerenja izvode se u staklenom reaktoru s tri elektrode: radne elektrode (ispitni uzorak), referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, standardnog potencijala + 0,242 V prema vodikovoj elektrodi) te pomoćne elektrode, a mjerenje se vrši pomoću uređaja Potenciostat/Galvanostat model 273A i programa SoftCorr III. Na slici 42. prikazana je oprema potreban za ispitivanje, a na slici 43. ćelija s elektrodama.



Slika 43. Ćelija s elektrodama

Uzorci su pripremljeni brušenjem s brusnim papirom granulacije 220, te poliranjem s brusnim papirom granulacije 800 i 1200. Nakon poliranja, uzorci se ispiru prvo destiliranom vodom, a onda etanolom te se suše papirnatim ručnicima koji ne ostavljaju trag. Poslije poliranja uzorci su uronjeni u inhibitor na 30 min. Slijedi sušenje od 24 h u komori pri sobnoj temperaturi. Uzorci su stavljeni u posudu s vodovodnom vodom, te su provedena ispitivanja nakon 1 h, te nakon 120 h (5 dana). U tablici 16. dane su slike uzorka prije i poslije ispitivanja provedena nakon 1 h stajanja u vodovodnoj vodi.

Tablica 16. Uzorci prije i nakon ispitivanja – 1 h

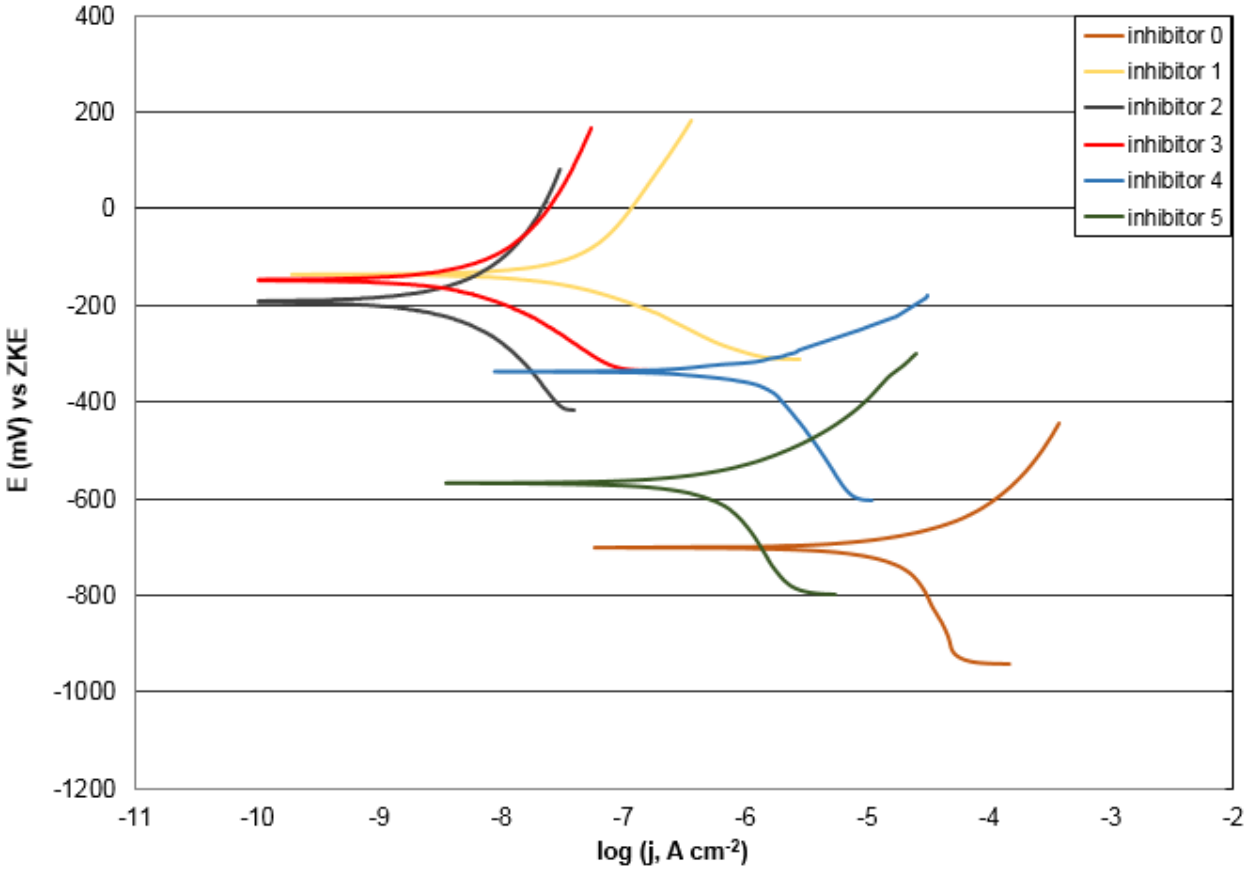
Inhibitor	**Uzorci prije ispitivanja**	**Uzorci nakon ispitivanja**
1		
2		
3		
4		
5		

Pomoću programa SoftCorr III obrađeni su podaci mjerenja tj parametri opće korozije. Prvo mjerenje obuhvaća praćenje promjene stacionarnog ili korozijskog potencijala u vremenu sve do postizanja konstantne vrijednosti potencijala E_{kor}. Nakon toga provedena je metoda Tafelove ekstrapolacije snimanjem polarizacijskih krivulja u području ±250 mV od korozijskog potencijala brzinom polarizacije 0,1666 mV/s. Primjenom Tafelove metode određeni su sljedeći parametri: gustoća korozijske struje (j_{kor}), nagibi anodnog i katodnog pravca (β_A i β_K) i brzina korozije (v_{kor}). Svi podaci dani su u tablici 17.

Tablica 17. Rezultati ispitivanja nakon 1 h u vodovodnoj vodi

Inhibitor	E_{kor} **[mV]**	j_{kor} **[µA/cm²]**	β_A **[V/dek]**	β_K **[V/dek]**	v_{kor} **[mm/god]**
0	**-686**	**25,87**	**$117,1\times10^{-3}$**	**768×10^{-3}**	**$170,8\times10^{-3}$**
1	**-136**	**$54,74\times10^{-3}$**	**$391,4\times10^{-3}$**	**$135,9\times10^{-3}$**	**$361,3\times10^{-6}$**
2	**-194**	**$19,28\times10^{-3}$**	**$900,3\times10^{-3}$**	**$694,1\times10^{-3}$**	**$127,2\times10^{-6}$**
3	**-149**	**$12,15\times10^{-3}$**	**$521,1\times10^{-3}$**	**$257,8\times10^{-3}$**	**$96,06\times10^{-6}$**
4	**-338**	**1,729**	**$124,7\times10^{-3}$**	**$416,7\times10^{-3}$**	**$11,41\times10^{-3}$**
5	**-567**	**$765,6\times10^{-3}$**	**$112,7\times10^{-3}$**	**$489,2\times10^{-3}$**	**$5,053\times10^{-3}$**

Na slici 44. prikazane su Tafelove krivulje ispitanih uzoraka nakon 1 h u vodovodnoj vodi sa i bez dodatka inhibitora za svih 6 mjerenja.



Slika 44. Tafelove krivulje nakon 1 h u vodovodnoj vodi

Ispitivanjem na uzorcima uronjenim 1 sat u vodovodnoj vodi dobiven je dijagram Tafelovih krivulja. Na prikazanom dijagramu vidljivo je smanjenje korozijskog potencijala E_{kor} kod svih 5 ispitnih sredstva u odnosu na referentnu krivulju dobivenu ispitivanjem na uzorku na koji nije naneseno inhibirajuće sredstvo. Smanjenje korozijskog potencijala odnosno pomak krivulje prema pozitivnijim vrijednostima, ukazuje da se radi o anodnim inhibitorim. Također je vidljiv pomak krivulja ulijevo u odnosu na referentnu krivulju što znači da se gustoća korozijske struje j_{kor} smanjuje s prisutnošću inhibitora korozije. Pomak krivulje ulijevo još govori da inhibitor dijeluje i katodno, tj. da se radi o mješovitim inhibitorima kod kojih je anodna reakcija dominantnija u odnosu na katodnu.

Osim Tafelovih krivulja rezultati se mogu prikazati i preko faktora usporenja i stupnja inhibicije.

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

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \tag{20}$$

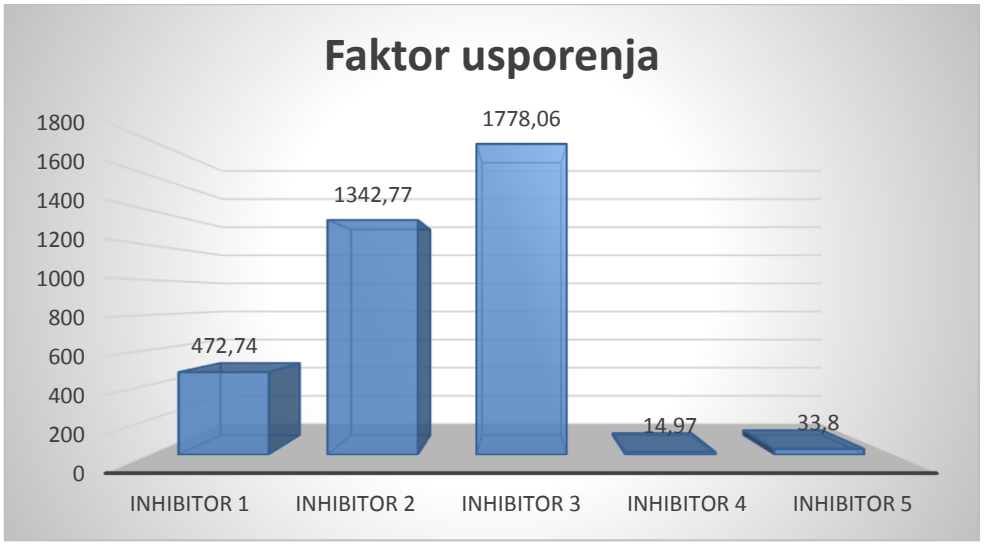
odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim:

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \tag{21}$$

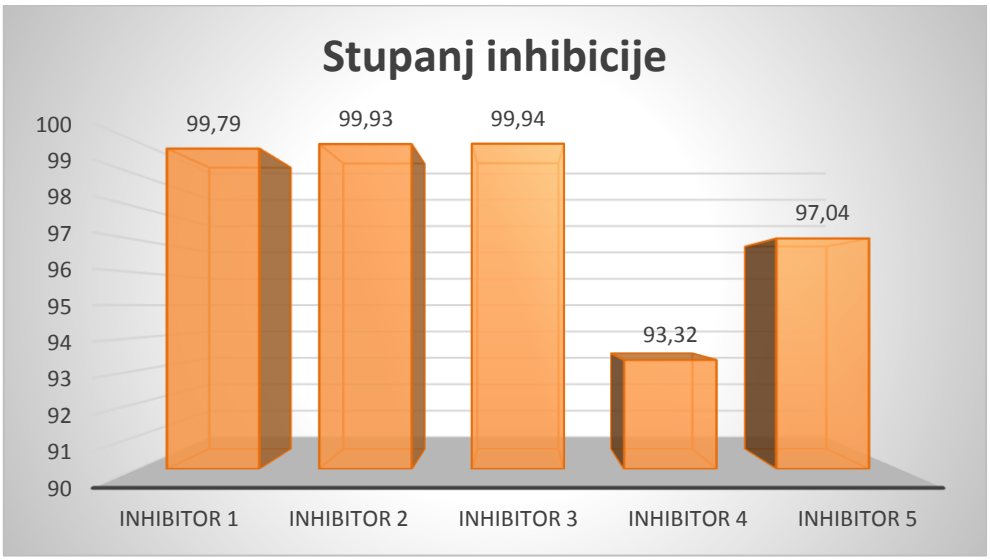
Tablica 18. Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije za ispitivanje nakon 1 h

Inhibitor	Faktor usporenja, f_u	Stupanj inhibicije, η_i
1	**472,74**	**99,79%**
2	**1342,77**	**99,93%**
3	**1778,06**	**99,94%**
4	**14,97**	**93,32%**
5	**33,80**	**97,04%**

Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije prikazani su i preko histograma (slika 45. i 46.).



Slika 45. Faktor usporenja – ispitivanje nakon 1 h

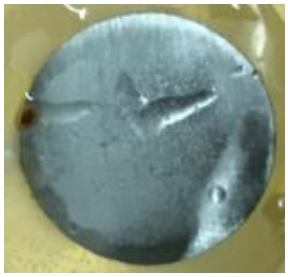
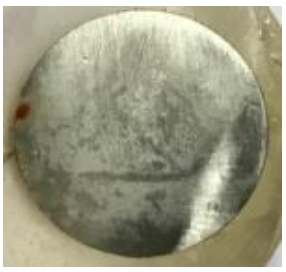
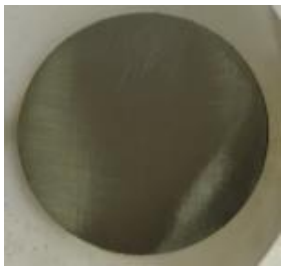
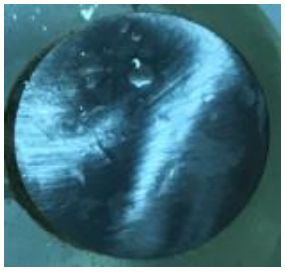
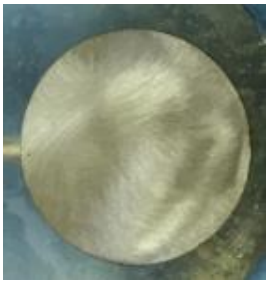
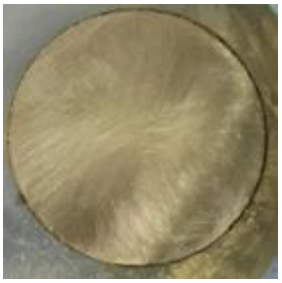


Slika 46. Stupanj inhibicije – ispitivanje nakon 1 h

Prema dobivenim rezultatima faktora usporenja i stupnja inhibicije za uzorke uronjene 1 sat u vodovodnoj vodi možemo zaključiti da najbolju zaštitu daje inhibitor 3, zatim slijede inhibitor 2, 1, 5, dok najlošiju zaštitu od korozije pokazuje inhibitor 4.

Nakon što su provedena ispitivanja na uzorcima uronjenim 1 h u vodovodnoj vodi, uzorci su pripremljeni na identičan način kao i kod prethodnog ispitivanja te su stavljeni u vodovodnu vodu u trajanju od 120 h. Nakon 120 h istim postupkom su provedena ispitivanja na novo pripremljenim uzorcima. U tablici 19. prikazani su uzorci prije i nakon ispitivanja.

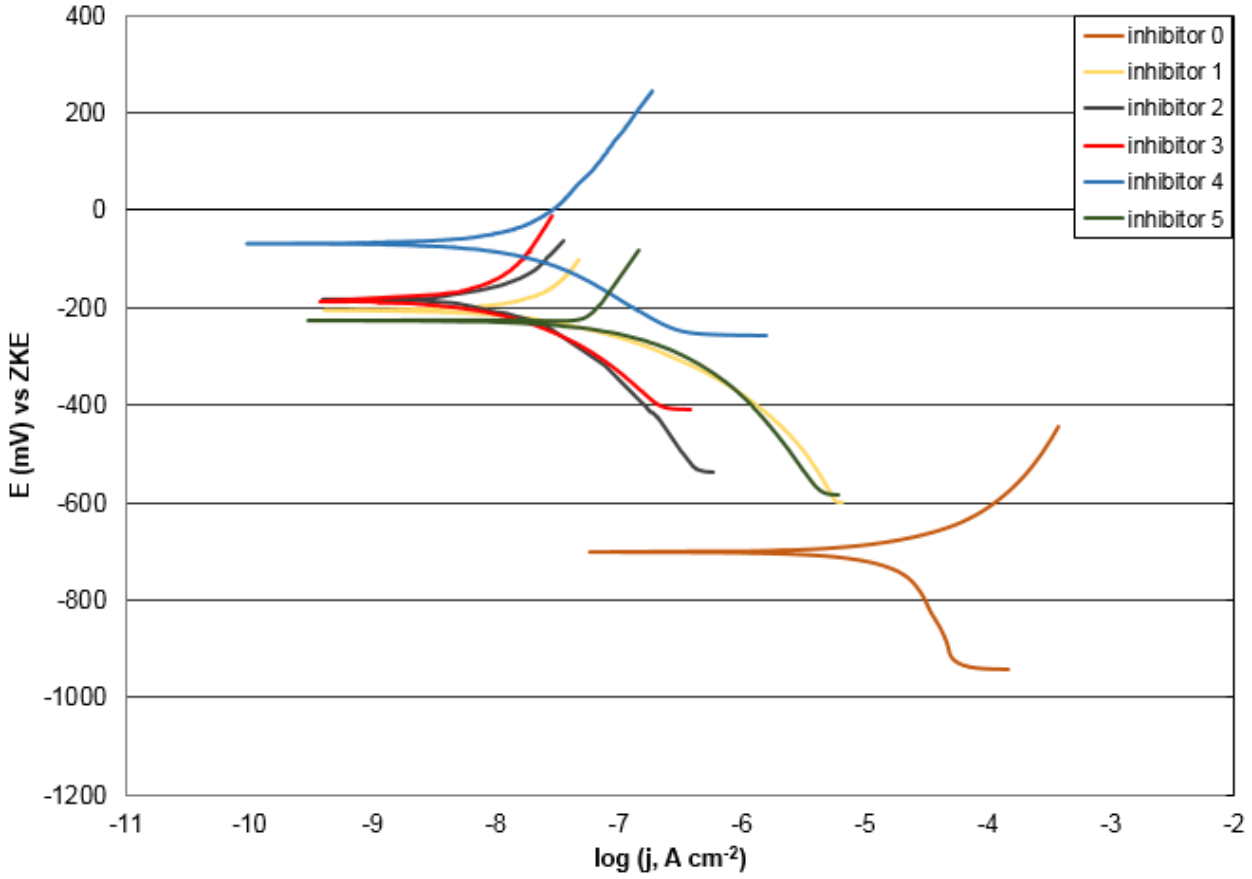
Tablica 19. Uzorci prije i nakon ispitivanja - 120 h

Broj inhibitora	**Prije ispitivanja**	**Nakon ispitivanja**
1		
2		
3		
4		
5		

Tablica 20. Rezultati ispitivanja nakon 120 h u vodovodnoj vodi

Inhibitor	E_{kor} [mV]	j_{kor} [μA/cm^2]	β_A [V/dek]	β_K [V/dek]	v_{kor} [mm/god]
0	**-686**	**25,87**	**$117{,}1\times10^{-3}$**	**768**	**$170{,}8\times10^{-3}$**
1	**-205**	**$28{,}83\times10^{-3}$**	**$472{,}4\times10^{-3}$**	**$84{,}95\times10^{-3}$**	**$190{,}3\times10^{-6}$**
2	**-182**	**$16{,}70\times10^{-3}$**	**$237{,}5\times10^{-3}$**	**$233{,}8\times10^{-3}$**	**$110{,}2\times10^{-6}$**
3	**-193**	**$13{,}15\times10^{-3}$**	**$553{,}0\times10^{-3}$**	**$119{,}6\times10^{-3}$**	**$86{,}81\times10^{-6}$**
4	**-67**	**$31{,}18\times10^{-3}$**	**$473{,}0\times10^{-3}$**	**$194{,}5\times10^{-3}$**	**$205{,}8\times10^{-6}$**
5	**-226**	**$188{,}4\times10^{-3}$**	**$489{,}5\times10^{-3}$**	**$201{,}4\times10^{-3}$**	**$1{,}244\times10^{-3}$**

Na slici 47. prikazane su Tafelove krivulje ispitanih uzoraka nakon 120 h u vodovodnoj vodi sa i bez dodatka inhibitora za svih 6 mjerenja.



Slika 47. Tafelove krivulje nakon 120 h u vodovodnoj vodi

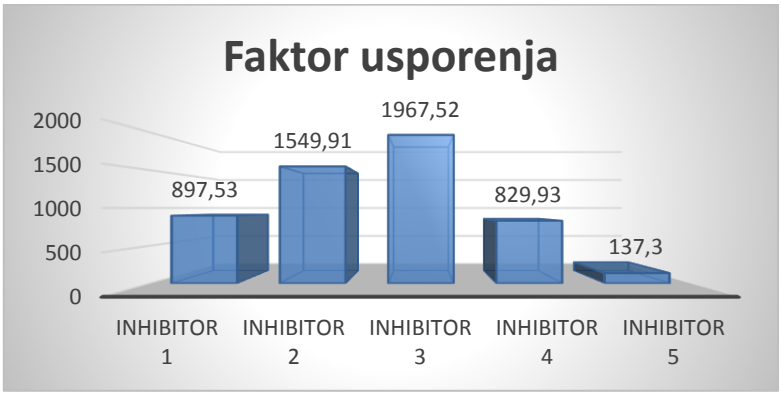
Kod ispitivanja provedenih nakon 120 sati također dolazi do smanjenja korozijskog potencijala E_{kor} te smanjenja gustoće korozijske struje j_{kor}. Krivulje su pomaknute gore lijevo što nam govori da se radi o mješovitim inhibitorima, kod kojih je dominantnija anodna reakcija.

U tablici 21. prikazana je djelotvornost hlapljivog inhibitora, za svih 5 uzoraka ispitanih nakon 120 h u vodovodnoj vodi, preko faktora usporenja i stupnja inhibicije dobivenih prema ranije prikazanim formulama (20) i (21) za opći konstrukcijski čelik.

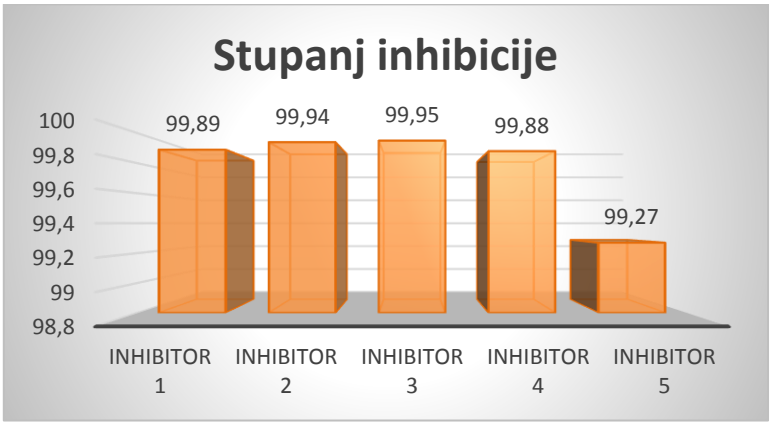
Tablica 21. Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije za ispitivanje nakon 120 h

Redni br. inhibitora	Faktor usporenja, f_u	Stupanj inhibicije, η_i
1	**897,53**	**99,89%**
2	**1549,91**	**99,94%**
3	**1967,52**	**99,95%**
4	**829,93**	**99,88%**
5	**137,30**	**99,27%**

Rezultati faktora usporenja i stupnja inhibicije prikazani su i preko histograma (slika 48. i 49.).



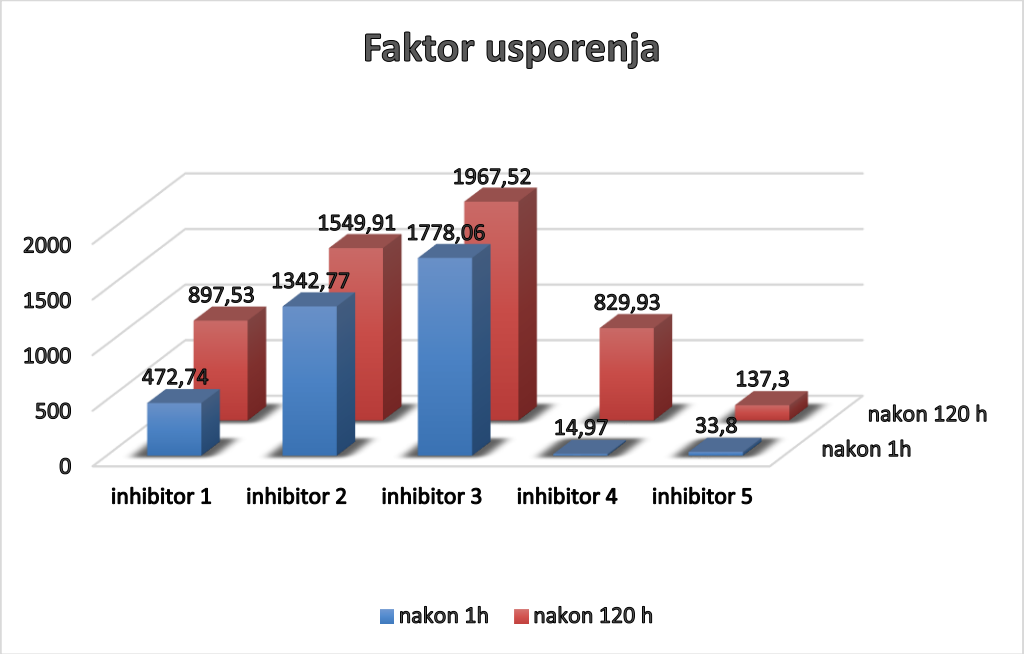
Slika 48. Faktor usporenja - ispitivanje nakon 120 h



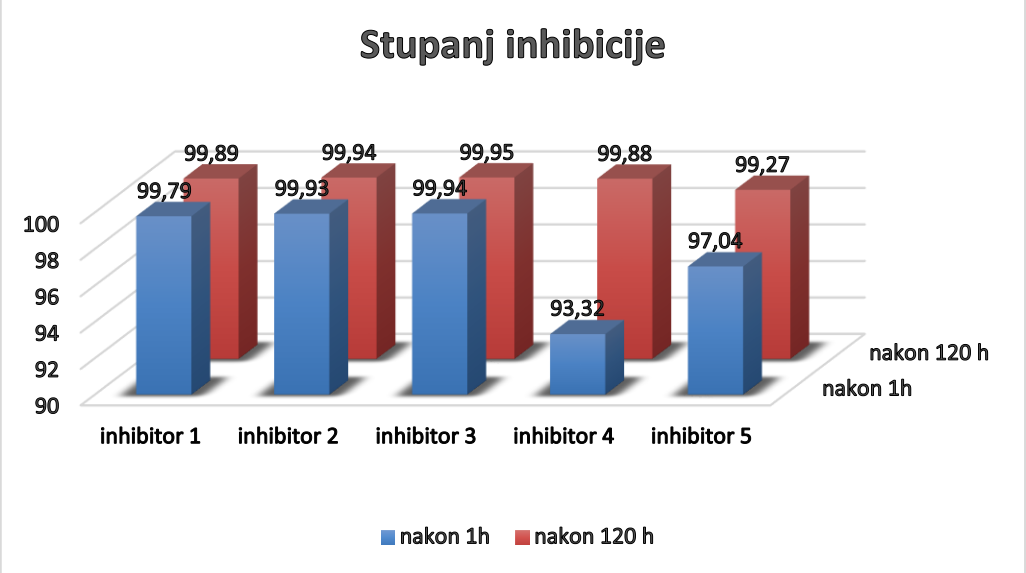
Slika 49. Stupanj inhibicije - ispitivanje nakon 120 h

Prema dobivenim rezultatima faktora usporenja i stupnja inhibicije za uzorke uronjene 120 sati u vodovodnoj vodi možemo zaključiti da najbolju zaštitu daje inhibitor 3, zatim slijede inhibitor 2, 1, 4, dok najlošiju zaštitu od korozije pokazuje inhibitor 5.

Prikazani su i zajednički histogrami faktora usporenja (slika 50.) te stupnja inhibicije (slika 51.) za ispitivanja nakon 1 h i nakon 120 h.



Slika 50. Zajednički histogram faktora usporenja

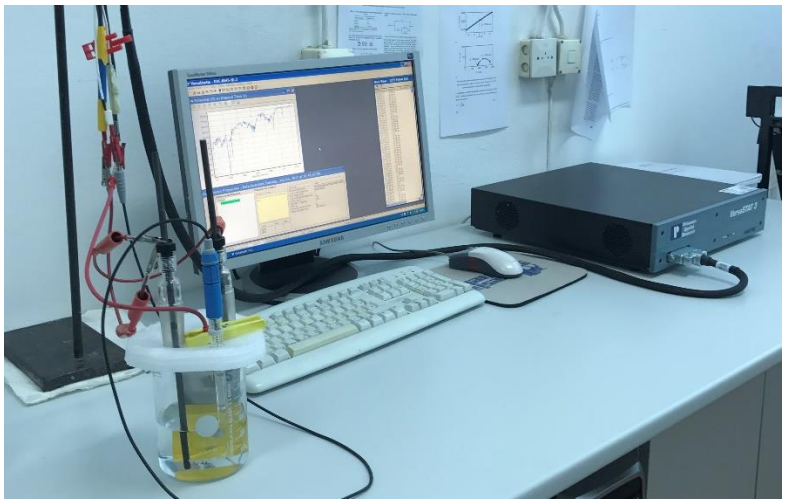


Slika 51. Zajednički histogram stupnja inhibicije

Nakon 120 sati izlaganja vodovodnoj vodi kod svih inhibitora došlo je do povećanja stupnja inhibicije što govori o potrebnom određenom vremenu za formiranje filma. Vodovodna voda dozvoljava formiranje filma za razliku od agresivnih medija kod koji odma dolazi do razaranja filma.

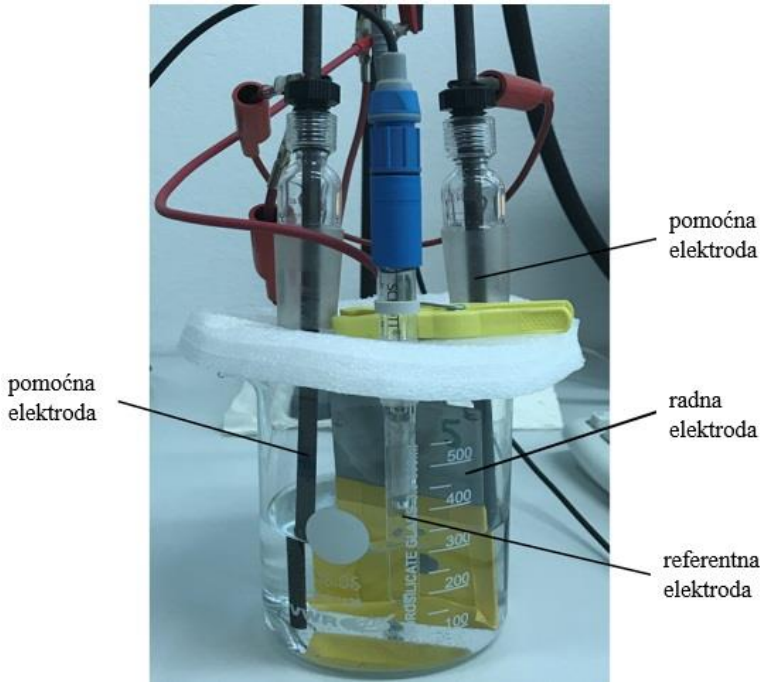
6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanja su provedena na uređaju potenciostat VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK, USA, uz primjenu programskog paketa VersaStudio v2.44 (slika 52.).



Slika 52. Oprema za ispitivanje EIS, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

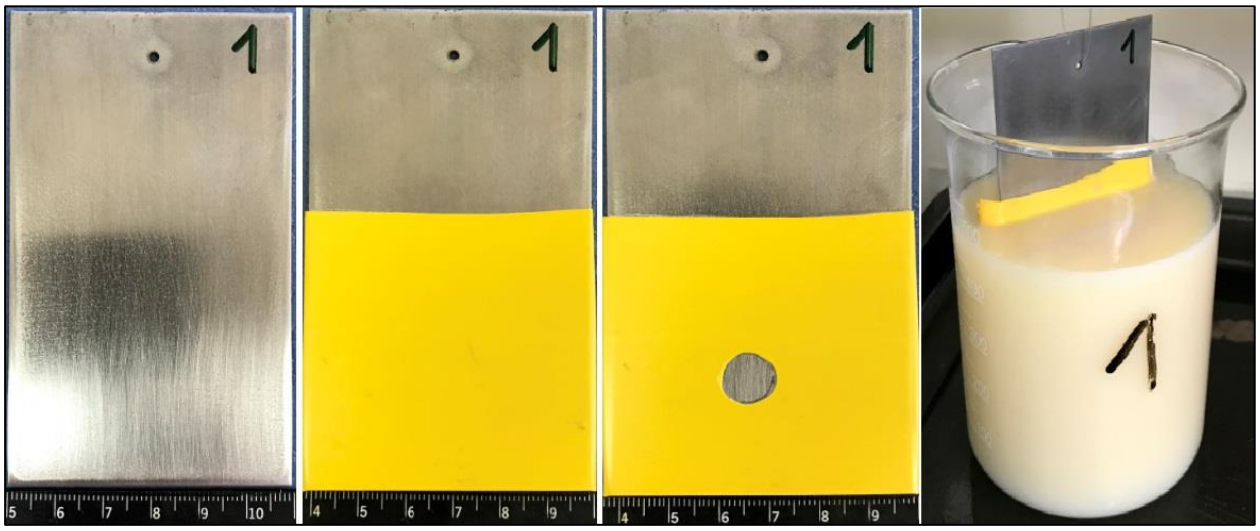
Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je u vodovodnoj vodi pri sobnoj temperaturi. Ispitivanja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) potencijala +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Za pomoćne elektrode su korišteni grafitni štapići. Radnu elektrodu predstavljao je uzorak koji se ispituje (slika 53.). Početna frekvencija iznosila je 10 000 Hz, a konačna iznosi 0,001 Hz.



Slika 53. Ćelija za ispitivanje EIS

6.4.1. Priprema ispitnih uzoraka za EIS ispitivanje

Kao ispitni uzorak, tj. radna elektroda korištena je limena pločica dimenzija 60 × 100 mm i debljine 2 mm od općeg konstrukcijskog čelika. Uzorak je pripremljen tako da je polovica limene pločice oblijepljena pomoću ljepljive trake. S jedne strane uzorka napravljen je urez površine 1 cm^2 u obliku kruga na ljepljivoj traci te je ona odstranjena. Nakon toga uzorak je odmašćen u etanolu, te je stavljen u inhibitor na 30 min. Nakon stavljanja u inhibitor slijedi sušenje u trajanju od 24 sata.



Slika 54. Postupak pripreme uzoraka za EIS ispitivanje

Postupak pripreme uzoraka prikazan je na slici 54. Na isti način su pripremljeni uzorci za svih 5 vrsta inhibitora. Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je na uzorcima uronjenim u vodovodnoj vodi nakon 1 sat, nakon jednoga dana, te nakon 5 dana.

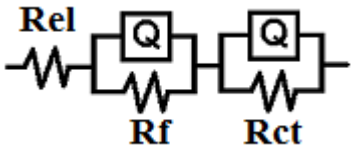
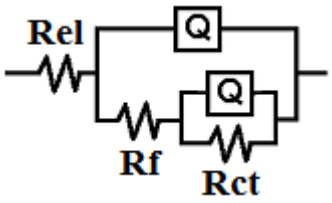
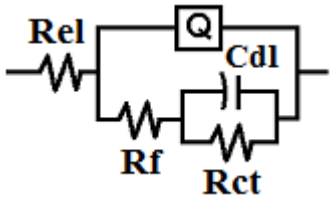
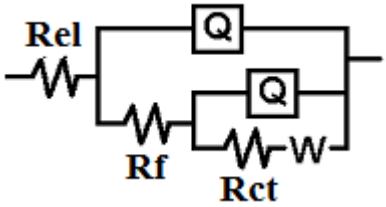
6.4.2. Obrada rezultata EIS ispitivanja

Kao što je objašnjeno u teorijskom dijelu rada (poglavlje 5.2.) rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se interpretirati preko Bodeovog i Nyquistovog dijagrama. Dobiveni podaci mjerenja se preko VersaSTAT 3 zapisuju u program VersaStudio tvoreći Nyquistov i Bodeov dijagram.

Za dobivene Nyquistove dijagrame u programu ZsimpWin pronađen je ekvivalentni električni krug, koji odgovara ispitnom sredstvu, kako bi se dobiveni podaci mogli interpretirati.

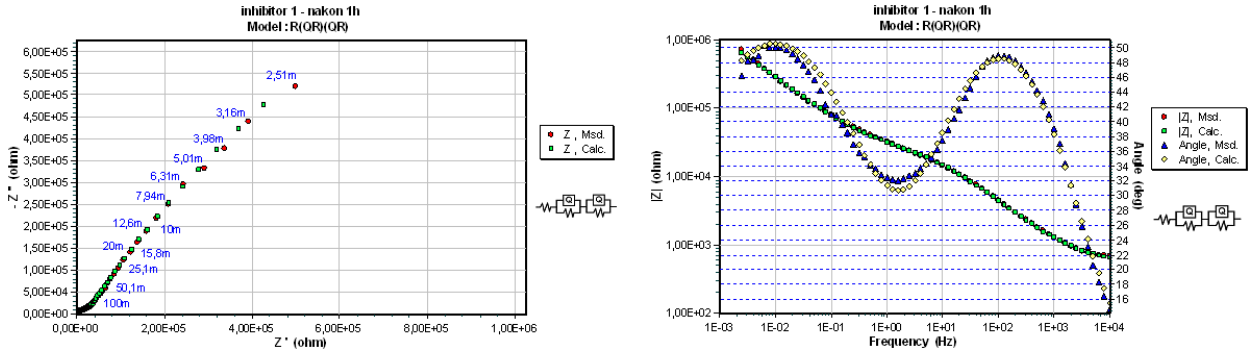
U tablici 22. prikazani su električni ekvivalentni krugovi korišteni prilikom obrade podataka za 5 vrsta ispitnih sredstva.

Tablica 22. Električni ekvivalentni krugovi

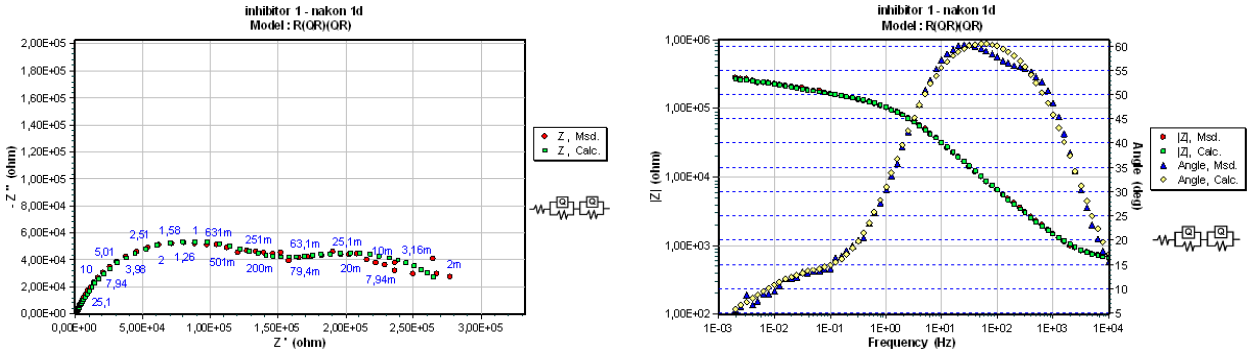
<table>
<tr><td>
</td><td rowspan="4">Rel - otpot elektrolita, [Ωcm^2]
Rf - otpor filma inhibitora, [Ωcm^2]
Rct - otpor prijenosu naboja, [Ωcm^2]
Q – međufazni kapacitet, [F/cm^2]
Cdl – kapacitet dvosloja, [F/cm^2]
W – Warburgova impedancija prouzročena difuzijom, [Ωcm^2]</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
</table>

U daljnjem dijelu rada pomoću Bodeovog i Nyquistovog dijagrama prikazano je preklapanje krivulja za ekvivalentni električni krug i dobivenih krivulja u programu VersaStudio. Crvenim točkicama označene su izmjerene vrijednosti, a fitane vrijednosti ekvivalentnog električnog kruga prikazane su zelenim točkicama. Najprije su dani dijagrami za svaki inhibitor nakon jednog sata, nakon jednog dana te nakon 5 dana. Nakon što je dokazano da se krivulje poklapaju, izvađeni su podaci dobiveni u programu ZsimpWin te su isti prikazani u tablicama od 23 do 27. Nakon što su prikazani Nyquistov i Bodeov dijagram te dobiveni rezultati za svaki inihibitor zasebno, na kraju je dana tablica 28. te histogram s zajedničkim rezultatima svih 5 ispitanih inhibitora.

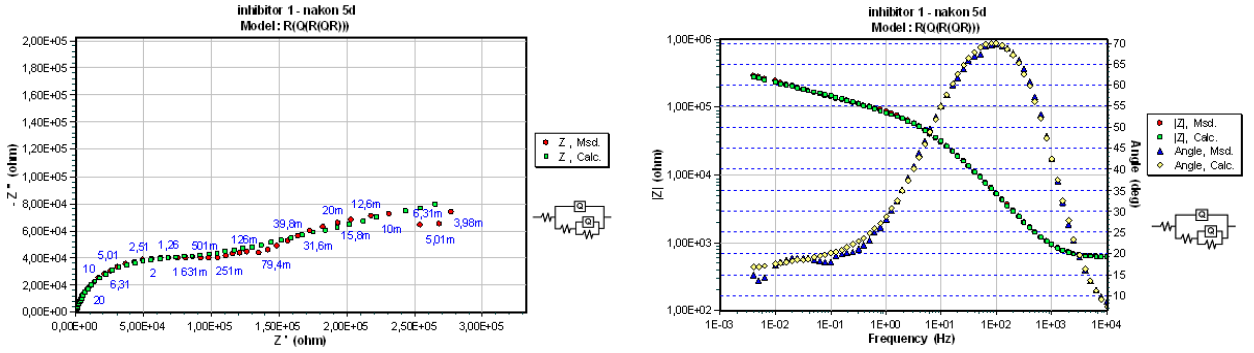
Inhibitor 1



Slika 55. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 1 h



Slika 56. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 24 h

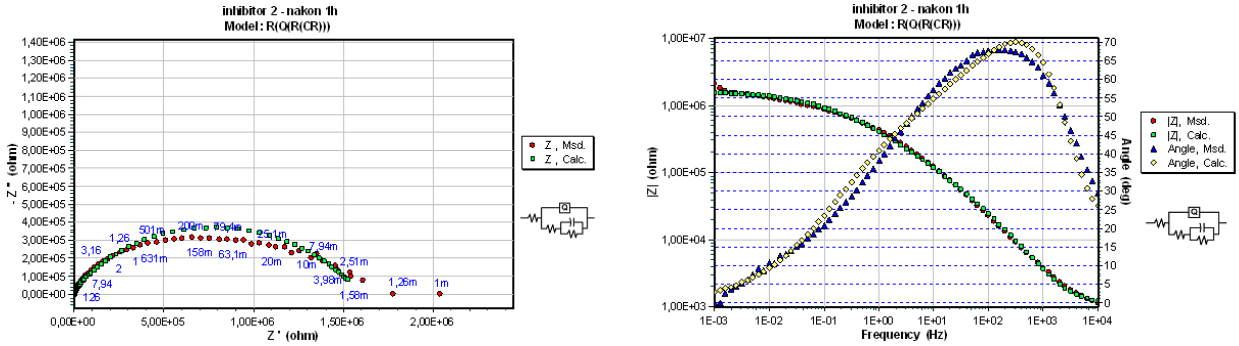


Slika 57. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 1 - nakon 120 h

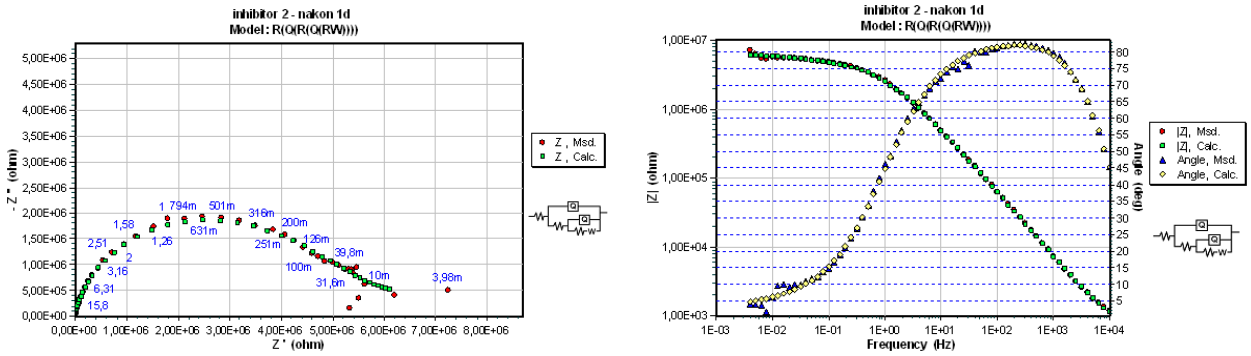
Tablica 23. Rezultati EIS - inhibitor 1

Br. Inh / vrijeme	R_{el} [Ωcm^2]	CPE_1		R_f [Ωcm^2]	CPE_2		R_{ct} [Ωcm^2]	R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1 -		Q_2 [F/cm^2]	n_2 -		
1 / 1 h	528	$2{,}039 \times 10^{-5}$	0,637	$4{,}003 \times 10^{3}$	$3{,}547 \times 10^{-6}$	0,677	$2{,}168 \times 10^{4}$	$2{,}621 \times 10^{4}$
1 / 24 h	541	$2{,}877 \times 10^{-6}$	0,616	$154{,}8 \times 10^{3}$	$1{,}408 \times 10^{-6}$	0,751	$13{,}80 \times 10^{4}$	$29{,}33 \times 10^{4}$
1 / 120 h	590	$5{,}400 \times 10^{-7}$	0,800	$26{,}28 \times 10^{3}$	$8{,}131 \times 10^{-6}$	0,800	$10{,}14 \times 10^{4}$	$12{,}83 \times 10^{4}$

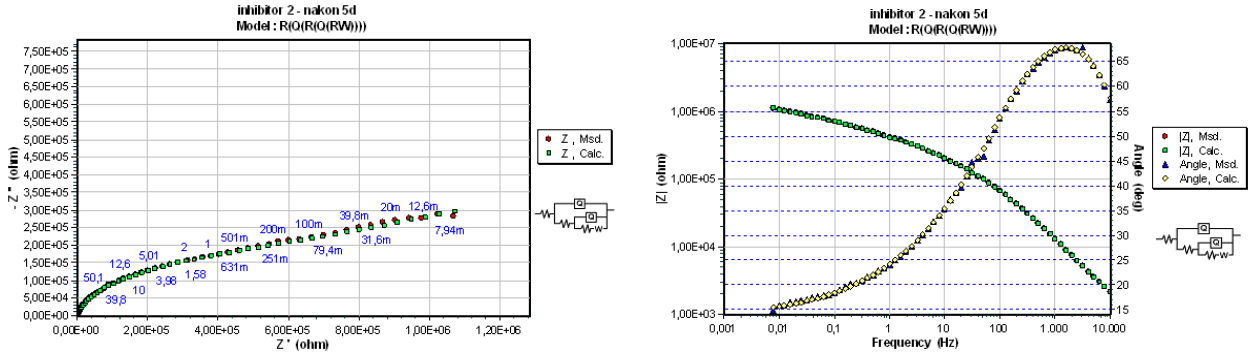
Inhibitor 2



Slika 58. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 1 h



Slika 59. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 24 h

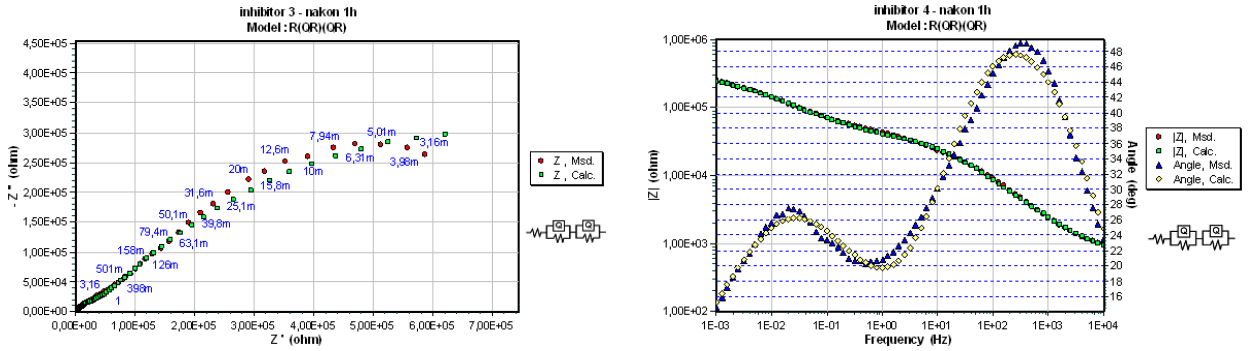


Slika 60. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 2 - nakon 120 h

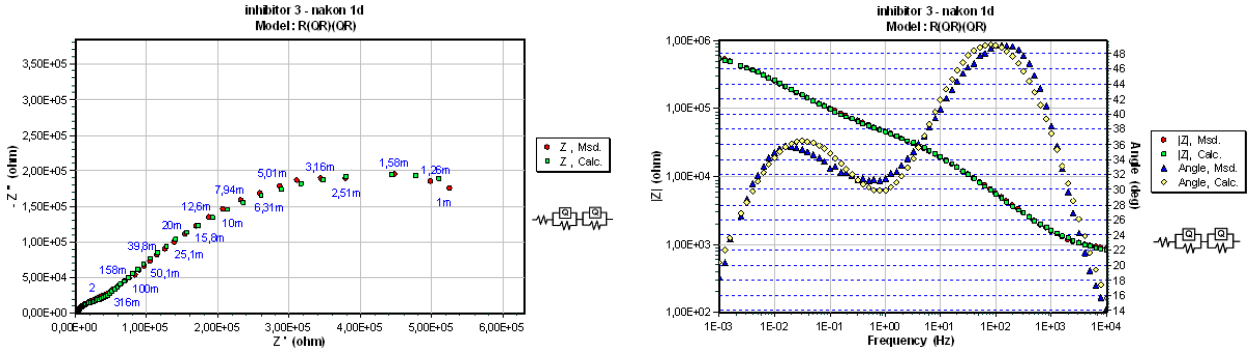
Tablica 24. Rezultati EIS - inhibitor 2

Br. Inh / vrijeme	R_{el} [Ωcm^2]	CPE_1		R_f [Ωcm^2]	CPE_2		R_{ct} [Ωcm^2]	R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1 -		Q_2 [F/cm^2]	n_2 -		
2 / 1 h	100	$6,966 \times 10^{-7}$	0,538	$1,663 \times 10^{3}$	$3,385 \times 10^{-8}$		$159,9 \times 10^{4}$	$16,01 \times 10^{5}$
2 / 24 h	103	$1,779 \times 10^{-7}$	0,800	$640,0 \times 10^{3}$	$3,474 \times 10^{-8}$	0,947	$46,62 \times 10^{4}$	$11,06 \times 10^{5}$
2 / 120 h	679	$1,338 \times 10^{-6}$	0,800	$1,057 \times 10^{3}$	$4,339 \times 10^{-8}$	0,851	$17,34 \times 10^{4}$	$1,751 \times 10^{5}$

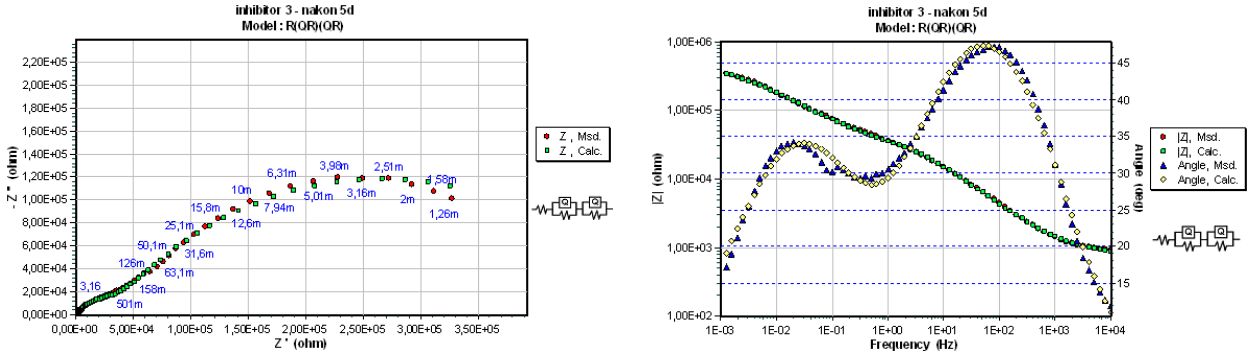
Inhibitor 3



Slika 61. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 1 h



Slika 62. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 24 h

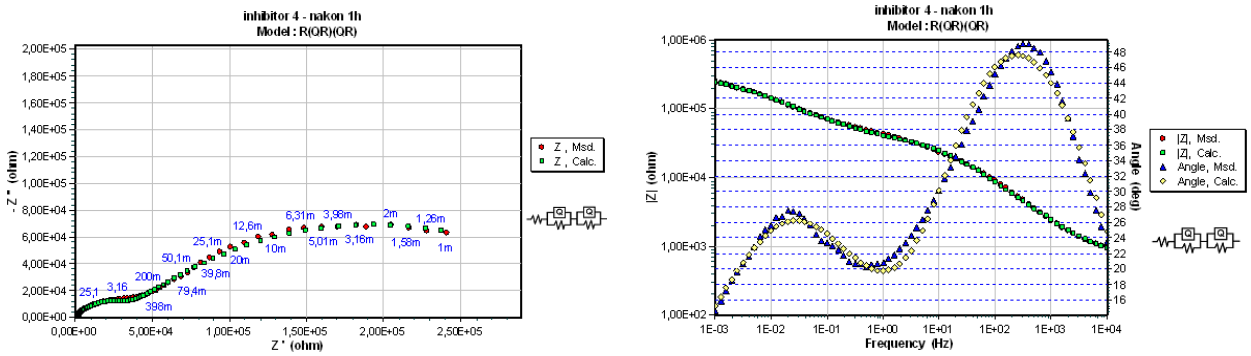


Slika 63. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 3 - nakon 120 h

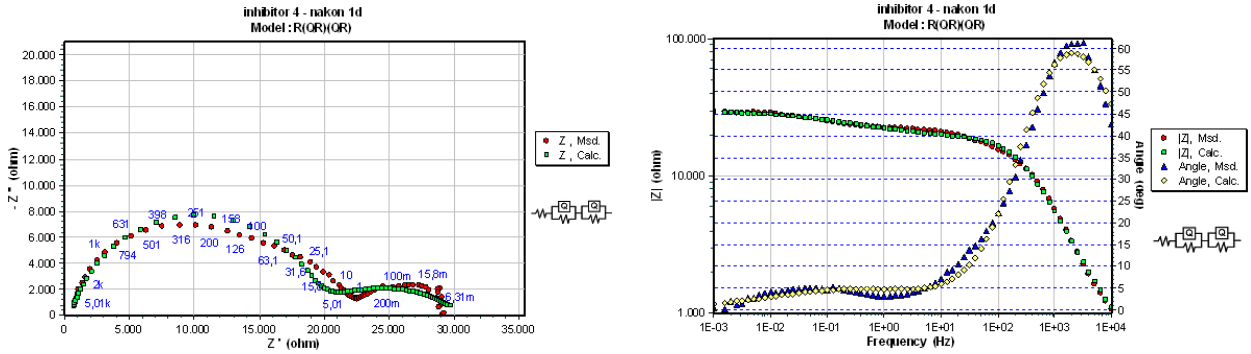
Tablica 25. Rezultati EIS - inhibitor 3

Br. Inh / vrijeme	R_{el} [Ωcm^2]	CPE_1		R_f [Ωcm^2]	CPE_2		R_{ct} [Ωcm^2]	R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1 -		Q_2 [F/cm^2]	n_2 -		
3 / 1 h	664	$2{,}017 \times 10^{-5}$	0,644	$30{,}13 \times 10^{3}$	$7{,}524 \times 10^{-6}$	0,539	$133{,}4 \times 10^{4}$	$13{,}65 \times 10^{5}$
3 / 24 h	659	$1{,}629 \times 10^{-6}$	0,576	$801{,}7 \times 10^{3}$	$3{,}163 \times 10^{-6}$	0,685	$3{,}180 \times 10^{4}$	$8{,}342 \times 10^{5}$
3 / 120 h	769	$2{,}502 \times 10^{-5}$	0,800	$469{,}6 \times 10^{3}$	$4{,}318 \times 10^{-6}$	0,800	$3{,}109 \times 10^{4}$	$5{,}015 \times 10^{5}$

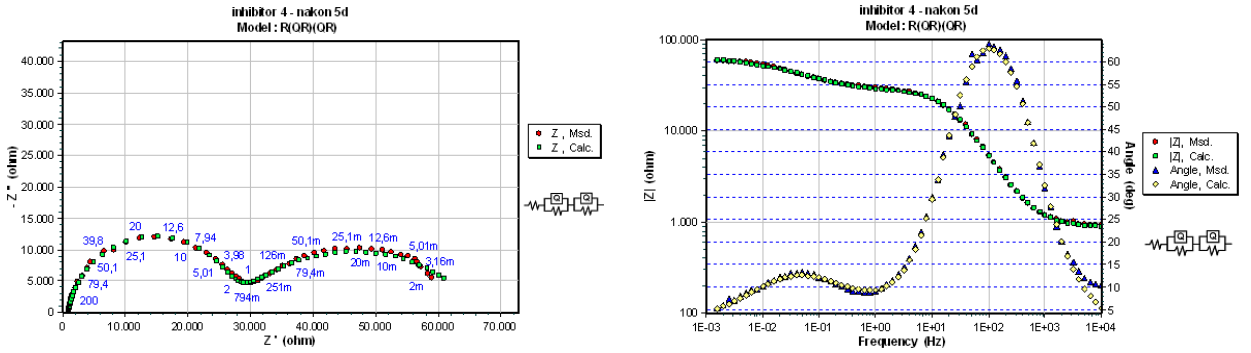
Inhibitor 4



Slika 64. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 1 h



Slika 65. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 24 h

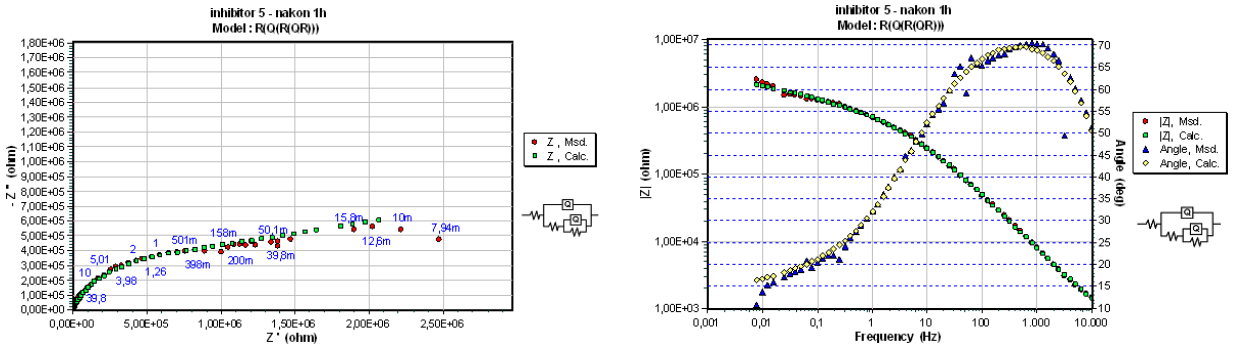


Slika 66. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 4 - nakon 120 h

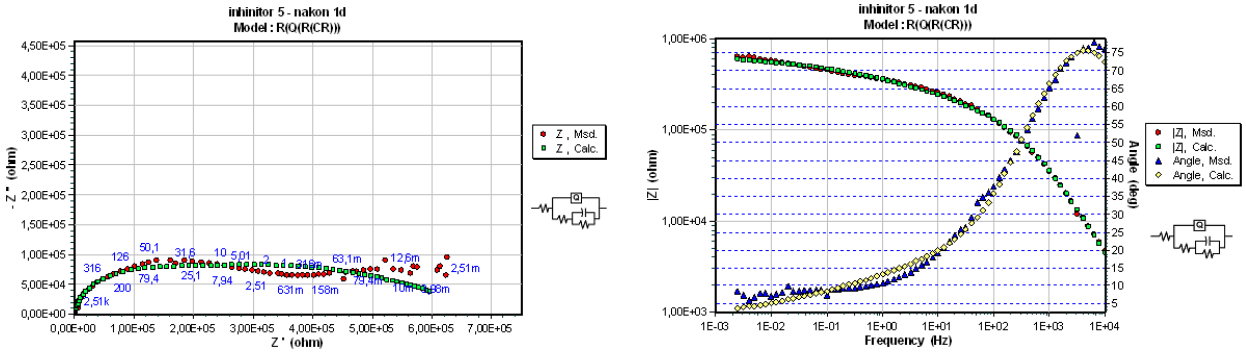
Tablica 26. Rezultati EIS - inhibitor 4

Br. Inh / vrijeme	R_{el} [Ωcm^2]	CPE_1		R_f [Ωcm^2]	CPE_1		R_{ct} [Ωcm^2]	R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1 -		Q_2 [F/cm^2]	n_2 -		
4 / 1 h	598	$1{,}661 \times 10^{-7}$	0,672	$31{,}68 \times 10^{3}$	$2{,}659 \times 10^{-5}$	0,518	$32{,}17 \times 10^{4}$	$35{,}39 \times 10^{4}$
4 / 24 h	451	$8{,}439 \times 10^{-3}$	0,415	$11{,}98 \times 10^{3}$	$9{,}822 \times 10^{-8}$	0,859	$1{,}833 \times 10^{4}$	$3{,}076 \times 10^{4}$
4 / 120 h	876	$5{,}014 \times 10^{-7}$	0,800	$25{,}51 \times 10^{3}$	$7{,}935 \times 10^{-5}$	0,800	$4{,}050 \times 10^{4}$	$6{,}689 \times 10^{4}$

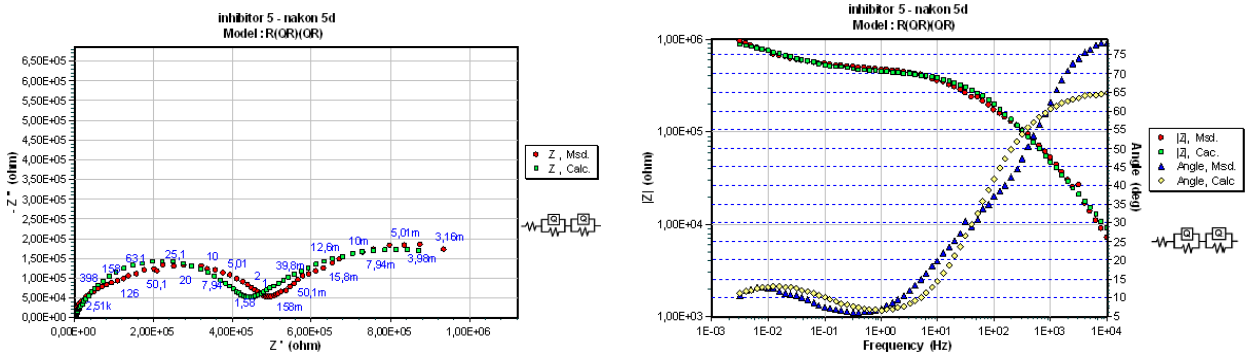
Inhibitor 5



Slika 67. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 1 h



Slika 68. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 24 h



Slika 69. Nyquist-ov i Bode-ov dijagram za inhibitor 5 - nakon 120 h

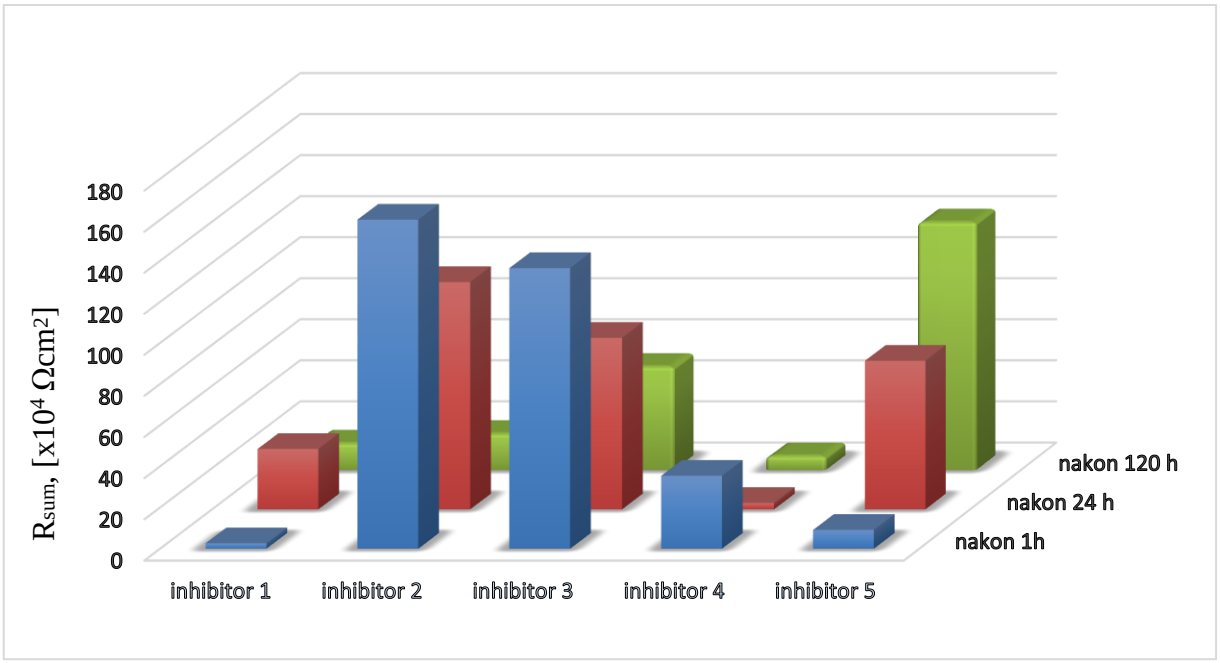
Tablica 27. Rezultati EIS - inhibitor 5

Br. Inh / vrijeme	R_{el} [Ωcm^2]	CPE_1		R_f [Ωcm^2]	CPE_2		R_{ct} [Ωcm^2]	R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1 -		Q_2 [F/cm^2]	n_2 -		
5 / 1 h	607	$8{,}701 \times 10^{-8}$	0,832	$6{,}622 \times 10^{3}$	$7{,}018 \times 10^{-7}$	0,233	$8{,}387 \times 10^{4}$	$0{,}911 \times 10^{5}$
5 / 24 h	995	$8{,}245 \times 10^{-7}$	0,288	$3{,}147 \times 10^{3}$	$3{,}479 \times 10^{-9}$		$68{,}97 \times 10^{4}$	$7{,}222 \times 10^{5}$
5 / 120 h	100	$7{,}974 \times 10^{-6}$	0,529	$782{,}4 \times 10^{3}$	$3{,}201 \times 10^{-8}$	0,739	$42{,}30 \times 10^{4}$	$12{,}06 \times 10^{5}$

Zajednički rezultati ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za svih 5 vrsta inhibitora prikazani su u tablici 28.

Tablica 28. Rezultati ukupnih otpora dobivenih EIS ispitivanjem

Ukupan otpor - R_{sum}, [Ωcm^2]			
	nakon 1 h	**nakon 24 h**	**nakon 120 h**
Inhibitor 1	2,621 ×10^4	29,33 ×10^4	12,83 ×10^4
Inhibitor 2	160,1 ×10^4	110,6 ×10^4	17,51 ×10^4
Inhibitor 3	136,5 ×10^4	83,42 ×10^4	50,15 ×10^4
Inhibitor 4	35,39 ×10^4	3,076 ×10^4	6,689 ×10^4
Inhibitor 5	9,111 ×10^4	72,22 ×10^4	120,6 ×10^4



Slika 70. Histogram ukupnih otpora dobivenih EIS ispitivanjem

Učinkovitost tekućih inhibirajućih sredstva ispitanih pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuje se preko ukupnog otpora R_{sum}. Iz histograma ukupnih otpora vidljivo je da nakon 120 sati izlaganja uzoraka vodovodnoj vodi kod inhibitora 1, 2, 3 dolazi do smanjenja zaštitnih svojstva. Inhibitor 4 zadržava svoja zaštitna svojstva, dok kod inhibitora 5 dolazi do rasta zaštitnih svojstva. Nakon 1 sat najboljim se pokazao inhibitor 2, zatim slijede inhibitor 3, 4, 5, dok se najlošijim pokazao inhibitor 1. Nakon 24 sata izlaganja vodovodnoj vodi najboljim se ponovo pokazao inhibitor 2, zatim slijede inhibitor 3, 5, 1, dok se najlošijim pokazao inhibitor 4. Nakon 120 sati najboljim se pokazao inhibitor 5, zatim slijede inhibitor 3, 4, 1, dok se najlošijim pokazao inhibitor 4.

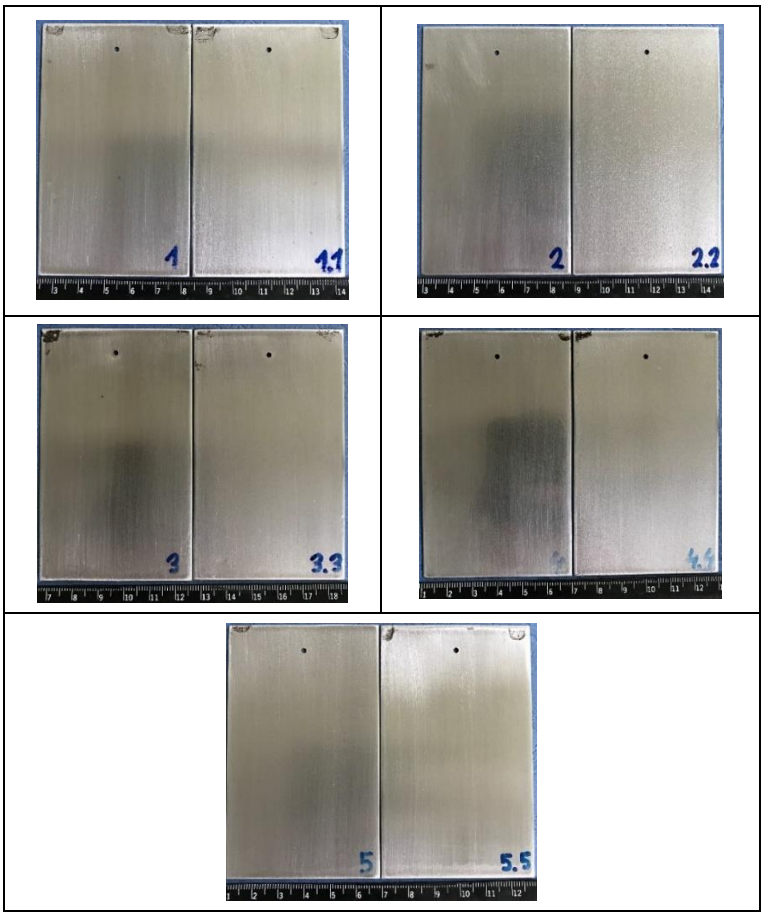
6.5. Test ispirljivosti inhibitora

Sredstva za privremenu zaštitu kao što im i samo ime govori koriste se kao privremena zaštita različite robe tijekom njenog transporta ili kratkotrajnog skladištenja. Samim time javlja se zahtjev za što lakšim odstranjivanjem nanesenog sredstva. Nakon transporta ili privremenog skladištenja potrebno je s dijelova na koje je naneseno sredstvo to isto odstraniti, iz razloga jer ti dijelovi idu na daljnju obradu.

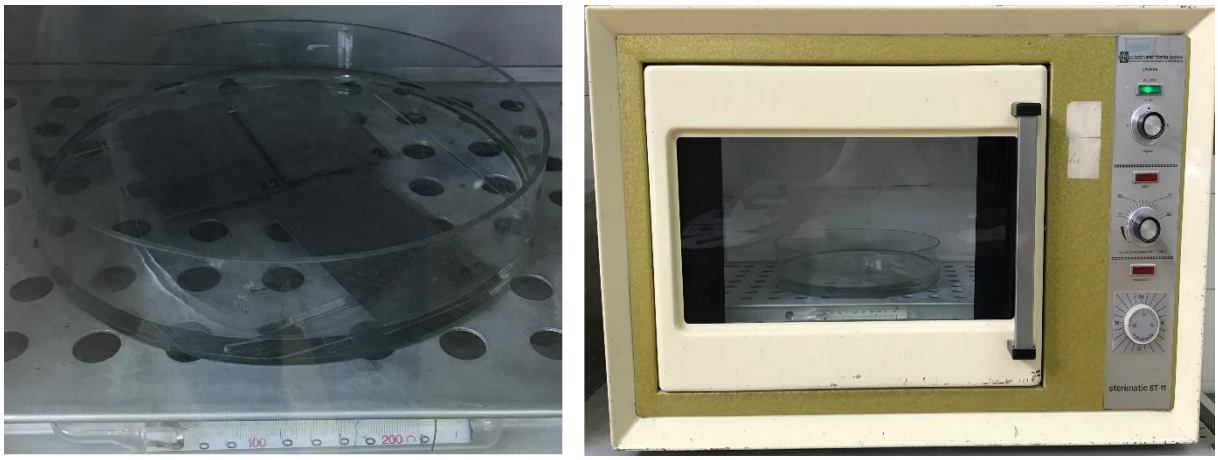
U radu je proveden test ispirljivosti inhibitora u svrhu da se odredi lakoća odstranjivanja 5 vrsta inhibitora koji su korišteni tijekom ostalih ispitivanja. Test ispirljivosti proveden je prema metodi ispitivanja tvrtke „Lubrizol Corp“. Test je osmišljen tako da se najprije s uzoraka odstrani sredstvo pomoću natrijeva hidroksida te se nakon toga uzorci stave u posudu s modrom galicom. Na mjestu gdje je sredstvo odstranjeno dolazi do ionske izmjene te nastaje prevlaka bakra vidljiva kao crvena boja na uzorcima.

Najprije su pripremljeni uzorci ručnim brušenjem brusnim papirom granulacije P220. Nakon brušenja uzorci su odmašćeni. Kao sredstvo za odmašćivanje korišten je metanol. Nakon odmašćivanja, uzorci su uronjeni u inhibitor na 30 minuta te nakon toga stavljeni na sušenje na 24 sata. Pripremljeni uzorci prikazani su na slici 30.

Tablica 29. Uzorci prije testa ispirljivosti inhibitora



Nakon pripreme uzoraka, nanošenja sredstva te sušenja uzoraka 24 sata, provedeno je ispitivanje ispirljivosti. Najprije se s uzoraka odstranilo sredstvo. Uzorci su stavljeni u posudu s 5 postotnom otopinom natrijeva hidroksida (NaOH). Posuda je stavljena u peć (slika 71.) na temperaturu od 45 °C.



Slika 71. Peć za zagrijavanje uzoraka

Nakon 7,5 minuta uzorci su izvađeni iz peći i isprani pod mlazom vode u trajanju od 30 sekundi. Poslije ispiranja uzorci su kratko stavljeni na sušenje te nakon toga stavljeni u posudu s modrom galicom (slika 72.). Sastav modre galice koja je korištena u ispitivanju:

$$CuSO_4 \times 5H_2O \rightarrow 200\ g/L\ ;$$

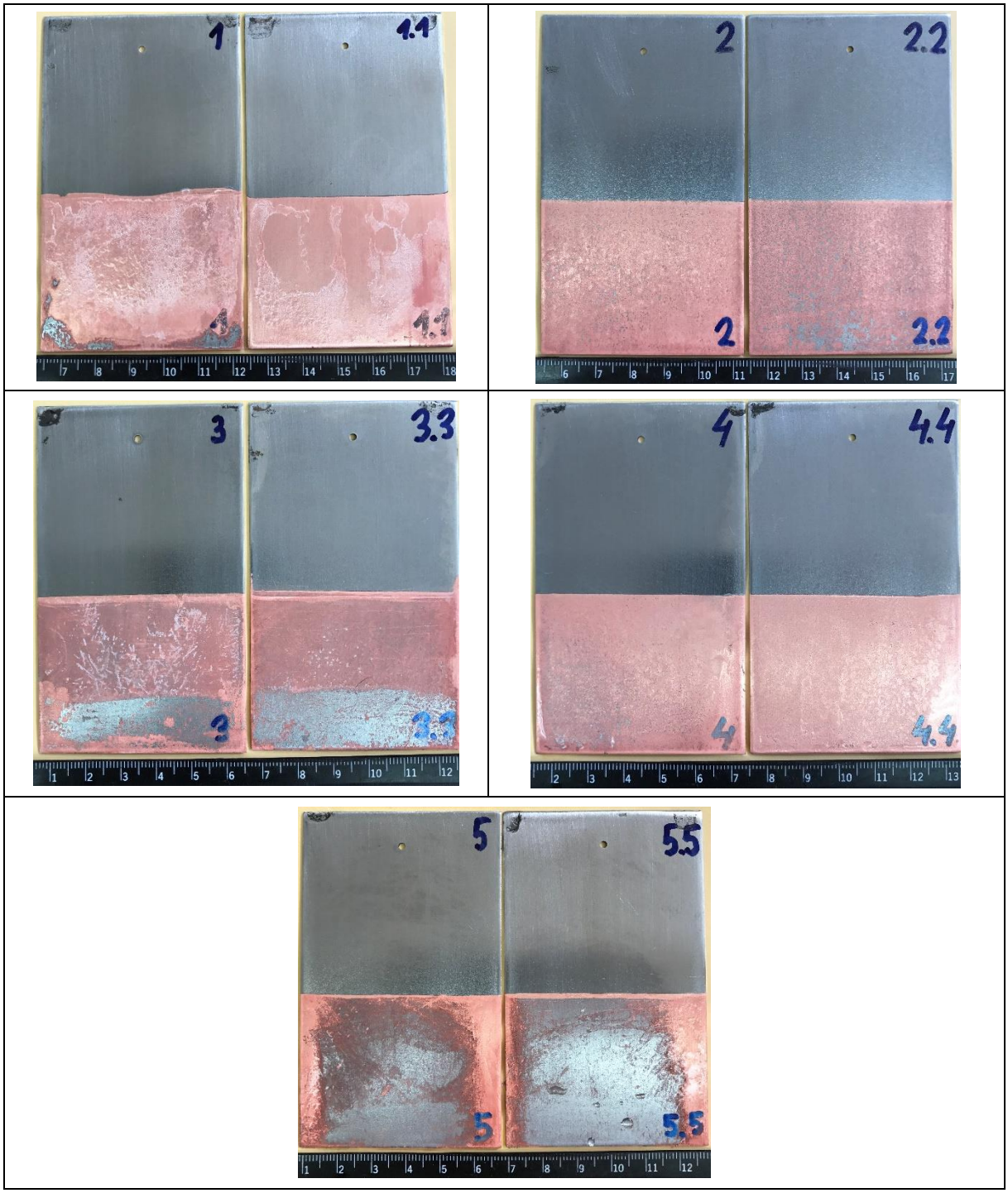
$$H_2SO_4\ (97\ \%) \rightarrow 32\ g/L\ .$$



Slika 72. Postupak pobakrivanja

Nakon 1 minute uzorci su izvađeni iz modre galice i stavljeni na sušenje. U tablici 31. prikazani su uzorci nakon sušenja.

Tablica 30. Uzorci nakon postupka pobakrivanja



Iz tablice 31. može se zaključiti da je kod uzoraka 1, 2 i 4 došlo do ionizacije između bakra i čelika što znači da je s uzoraka potpuno odstranjen inhibitor. Kod uzorka 3 i 5 nije došlo do ionizacije po cijeloj površini uzorka, što nam govori da sredstvo za privremenu zaštitu nije u potpunosti odstranjeno s uzorka. Iz tablice se vidi da je kod uzorka 5 najlošija ispirljivost.

7. ZAKLJUČAK

Konstrukcijski materijali podložni su nenamjernim štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstrukcijske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili recikliranje. Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Sve veća potreba za privremenom zaštitom prilikom transporta i skladištenja robe rezultirala je razvojem tekućih inhibirajućih sredstva.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja u svrhu određivanja djelotvornosti 5 vrsta tekućih inhibirajućih sredstva za privremenu zaštitu: BioCorr, ANTICORIT 03 W FF, Rustilo DWX 30, ENSIS DW 1255 te ANTICORIT GB 2335.

Tekuća inhibirajuća sredstva na metal se nanose u obliku mokrog filma. Debljina filma na uzorcima je iznosila između 1-2 μm, osim kod inhibitora 2 (ANTICORIT 03 W FF) gdje je debljina iznosila oko 10 μm. Nakon ispitivanja u slanoj komori (24 sata) na svim uzorcima došlo je do korozije. Prema tome možemo zaključiti da ispitana tekuća inhibirajuća sredstva nisu adekvatna zaštita u tako agresivnoj sredini kao što je morska atmosfera. Najlošiju zaštitu dao je inhibitor 1 koji je na bazi vode za razliku od ostalih ispitanih inhibitora koji su na bazi ulja ili otapala. Tijekom ispitivanja na uzorke se pod tlakom raspršivala 5 % otopina NaCl u vidu magle. Posljedica toga je ispiranje inhibitora s uzorka, što može biti jedan od razloga da se inhibitor 1 na bazi vode pokazao lošijim u odnosu na inhibitore na bazi ulja ili otapala. Najbolje rezultate pokazao je inhibitor 2, kod kojeg je i debljina filma bila 5-10 puta veća nego kod ostalih inhibitora.

Kod ispitivanja u vlažnoj komori nakon 4 dana (96 sati) vidljivi su prvi znakovi lokalne površinske korozije na uzorku 2 dok kad ostalih uzoraka nije bilo znakova korozije. Nakon 30 dana korozija na uzorku 2 bila je istog intenziteta kao i nakon 4 dana što znači da se korozija zaustavila. Na uzorcima 1 i 3 nakon 30 dana javila su se lokalna točkasta oštećenja vrlo malog intenziteta, dok kod uzoraka 4 i 5 nije došlo do pojave korozijskih oštećenja. Prema dobivenim rezultatima nakon 30 dana ispitivanja u vlažnoj komori slobodno možemo utvrditi da su inhibitori koji su korišteni u eksperimentu pokazali dobra svojstva zaštite općeg konstrukcijskog čelika u toploj i vlažnoj atmosferi.

Osim slane i vlažne komore u eksperimentu su provedena i elektrokemijska ispitivanja. Djelotvornost inhibitora određena je metodom kvazi-potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije). Podaci dobiveni primjenom Tafelove ekstrapolacije su gustoća korozijske struje (j_{kor}) te korozijski potencijal E_{kor}. Iz dijagrama dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije vidljivo je smanjenje korozijskog potencijala E_{kor} i gustoće korozijske struje j_{kor} kod svih ispitanih

sredstva u odnosu na referentnu krivulju dobivenu ispitivanjem na uzorku na koji nije naneseno inhibirajuće sredstvo. Krivulje su pomaknute gore lijevo što ukazuje da se radi o mješovitim inhibitorima, kod kojih je dominantnija anodna reakcija oksidacije metala. Iz numeričkih podataka izračunat je stupanj inhibicije i faktor usporenja. Nakon ispitivanja na uzorcima uronjenim 120 sati u vodovodnoj vodi možemo zaključiti da najbolju zaštitu daje inhibitor 3, zatim slijede inhibitor 2, 1, 4, dok najlošiju zaštitu od korozije pokazuje inhibitor 5. Iz rezultata je vidljivo da inhibitor na bazi vode pokazuje visoki stupanj inhibicije, bolji i od nekih ispitanih inhibitora na bazi ulja ili otapala.

Učinkovitost tekućih inhibirajućih sredstva ispitanih pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuje se preko ukupnog otpora R_{sum}. Nakon 120 sati najboljim se pokazao inhibitor 5, zatim slijede inhibitor 3, 4, 1, dok se najlošijim pokazao inhibitor 4.

Na kraju je proveden test ispirljivosti inhibitora iz kojeg možemo zaključiti da je s uzoraka 1, 2 i 4 potpuno odstranjen inhibitor. Kod uzorka 3 i 5 inhibitor nije u potpunosti odstranjen te je potrebno ponoviti postupak što nosi veći utrošak vremena i radnih sati. Najlošiju ispirljivost pokazao je inhibitor 5.

Na temelju provedenih ispitivanja možemo zaključiti da se inhibitor na bazi vode pokazao kao dobro riješenje za privremenu zaštitiu konstrukcijskog materijala. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da inhibitor na bazi vode daje gotovo jednako dobra svojstva kao inhibitori na bazi ulja ili otapala, dok kod određenih ispitivanja pokazuje i bolja svojstva zaštite. Prilikom odabira odgovarajuće privremene zaštite konstrukcijskih materijala, inhibitor na bazi vode predstavlja učinkovito i ekološki prihvatljivije rješenje u odnosu na inhibitore na bazi ulja ili otapala.

8. LITERATURA

[1] I. Esih: *Osnove površinske zaštite*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

[2] Boris A. Mikšić: *VpCI Technology Handbook*, USA, 2014.

[3] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga: *Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja*, FSB Zagreb, 2012.

[4] A. Granić: *Inhibitori korozije bronce*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2009.

[5] V. Alar: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada i površinska zaštita, FSB Zagreb, 2014.

[6] A. Pappo: *Hlapljivi inhibitori korozije*, Završni rad, FSB Zagreb, 2015.

[7] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2014.

[8] D. Kjernsmo, K. Kleven, J. Scheie: *Corrosion protection*, HEMPEL A/S, Danska, 2003.

[9] http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=katodna+zaštita (dostupno 26.4.2017.)

[10] E. Stupnišek-Lisac: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2007.

[11] http://www.italikacink.hr/hr/savjeti/uvjeti-obrade (dostupno 26.4.2017.)

[12] http://www.imcomp.hr/hr/Tehnologije/emajliranje.html (dostupno 26.4.2017.)

[13] I. Mikec: *Utjecaj pripreme površine nehrđajućeg čelika na zaštitna svojstva prevlake*, Završni rad, FSB Zagreb, 2016.

[14] C. G. Dariva, A. F. Galio: *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*, 2014.

[15] M. Kharshan, C. Cracauer: *The New Generation of Rust Preventative Products Based on Renewable Materials and Incorporating Vapor Corrosion Inhibitors*, NACE, Corrosion 2010.

[16] M. K. Khaire, M. Nilavan, A. Jain: *Comparative study of rust prevention performance of different rust preventive oils based on type of carriers*, NEIL, India 2016.

[17] G. Moran, B. Faber: *Fundamentals of Rust Preventives used for tempotaty corrosion protection*, Tribology & lubrication technology, 2016, 28-34 str.

[18] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*, Zbornik radova, 17. simpozij: Teorija i praksa brodogradnja, Opatija 2006.

[19] T. Mađar: *Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja*, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2005.

[20] http://ww1.prweb.com/prfiles/2014/10/28/12284408/MRAPs%201.JPG (dostupno 26.4.2017.)

[21] D. Raheem: *Effect of Mixed Corrosion Inhibitors in Cooling Water System*, Al-Khwarizmi Engineering Journal, 2011.

[22] B. Huljev: *Primjena hlapivih inhibitora korozije u maloj brodogradnji*, Diplomski rad, FSB Zagreb, 2008.

[23] I. Stojanović: *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrijedivih premaza*, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.

[24] A. Jukić: *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije*, Predavanje, FKIT Zagreb, 2001.