

# Zaštita aluminijskih legura hlapjivim inhibitorima koroziije

---

**Stanić, Mihael**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:276570>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-06**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Mihael Stanić**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentori:

Dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Mihael Stanić

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. Sc. Vesni Alar na strpljenju, nesebičnoj pomoći i vodstvu oko izrade ovog diplomskog rada. Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i svim bližnjima koji su me tijekom čitavog mog školovanja podržavali i poticali moju težnju k ostvarivanju svoga cilja.

Naposlijetku se zahvaljujem svim kolegama i prijateljima koji su bili uz mene te mi pružili podršku za vrijeme studiranja.

Mihael Stanić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

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

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Mihael Stanić** Mat. Br.: 0035175746

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita aluminijskih legura hlapljivim inhibitorima korozije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion protection of aluminum alloys by volatile corrosion inhibitors**

Opis zadatka:

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

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama ispitati djelotvornost hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti aluminijskih legura. Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.


Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Zadatak zadao:

  
Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

## SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. ALUMINIJ .....   | 2  |
| 2.1. Tehnički aluminij .....  | 3  |
| 2.2. Aluminijske legure .....   | 4  |
| 2.3. Korozijska postojanost aluminijskih i njegovih legura .....                      | 4  |
| 2.4. Primjena aluminijskih .....  | 7  |
| 2. KOROZIJA .....   | 9  |
| 3.1. Kemijska korozija .....  | 11 |
| 3.2. Elektrokemijska korozija .....   | 13 |
| 4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE .....  | 16 |
| 3.1. Opća korozija .....  | 16 |
| 3.2. Točkasta – jamičasta korozija .....  | 17 |
| 3.3. Kontaktna korozija .....   | 18 |
| 3.4. Interkristalna korozija .....  | 19 |
| 3.5. Napetosna korozija .....   | 20 |
| 3.6. Korozija u slanoj vodi .....   | 21 |
| 5. INHIBITORI KOROZIJE .....  | 22 |
| 4.1. Anodni inhibitori .....  | 22 |
| 4.2. Katodni inhibitori .....   | 23 |
| 4.3. Mješoviti inhibitori .....   | 24 |
| 4.4. Hlapivi inhibitori korozije .....  | 26 |
| 4.5. Djelotvornost inhibitora .....   | 27 |
| 4.6. Primjena inhibitora .....  | 27 |
| 6. ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE KOROZIJE .....   | 30 |
| 6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnika) .....   | 30 |
| 6.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, $E_{ok}$ .....               | 31 |
| 6.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora, $R_p$ .....                                | 32 |
| 6.1.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija .....                    | 33 |
| 6.1.4. Metoda cikličke polarizacije .....   | 35 |
| 7. GRAVIMETRIJA .....   | 37 |
| 8. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 39 |
| 8.1. Priprema uzorka .....  | 39 |
| 8.2. Inhibitori .....   | 41 |
| 8.2.1. Hlapivi inhibitor korozije 649 (Volatile Corrosion Inhibitor – VpCI 649) ..... | 41 |
| 8.2.2. Natrijev benzoat .....   | 42 |
| 8.2.3. Eterično ulje ružmarina .....  | 43 |
| 8.2.4. Med .....  | 43 |
| 8.3. Gravimetrijska ispitivanja .....   | 44 |
| 8.4. Elektrokemijska ispitivanja .....  | 47 |
| 8.4.1. Određivanje korozijskog potencijala .....                                      | 48 |
| 8.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$ .....                                 | 48 |

---

|  |    |
|--|----|
| 8.4.3. Analiza rezultata Tafelove metoda.....                    | 49 |
| 8.4.4. Snimke površine uzoraka $\Phi$ 16 mm.....                 | 52 |
| 8.4.5. Korozijsko ispitivanje metodom cikličke polarizacije..... | 53 |
| 9. REZULTATI I RASPRAVA .....                                    | 57 |
| 10. ZAKLJUČAK .....  | 59 |
| 10. LITERATURA .....   | 60 |
| 11. PRILOG.....  | 62 |

---

**POPIS SLIKA**

- Slika 1. Produkti kemijske korozije na aluminiju
- Slika 2. Shematski prikaz elektrokemijske korozije u kiseloj otopini
- Slika 3. Pojavni oblici korozije
- Slika 4. Opća korozija cijevi
- Slika 5. Tipovi rupičaste „pitting“ korozije
- Slika 6. Rupičasta korozija prirubnice
- Slika 7. Kontaktna korozija aluminija u dodiru s čelikom
- Slika 8. a) Interkristalna korozija b) Transkristalna
- Slika 9. Utjecaj bakra na vrijednost rasta pukotine u leguri
- Slika 10. Utjecaj anodnih inhibitora
- Slika 11. Djelovanje anodnih inhibitora
- Slika 12. Utjecaj katodnih inhibitora na korozijski proces
- Slika 13. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora
- Slika 14. Utjecaj anodnih i katodnih inhibitora
- Slika 15. Mehanizam djelovanja mješovitih inhibitora
- Slika 16. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije
- Slika 17. Primjena zaštite inhibitora za naoružanje
- Slika 18. Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju
- Slika 19. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$
- Slika 20. Određivanje polarizacijskog otpora
- Slika 21. Prikaz Tafelove ekstrapolacije
- Slika 22. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pittingu
- Slika 23. Prednja strana uzorka
- Slika 24. Stražnja strana uzorka
- Slika 25. Izrezani ispitni uzorci
- Slika 26. Uzorci Ø16 mm nakon brušenja
- Slika 27. Uzorci 20x20 nakon brušenja
- Slika 28. Olympus Innov-X DELTA Premium XRF analyzer
- Slika 29. Hlapivi inhibitor VpCI 649
- Slika 30. Natrijev benzoat
- Slika 31. Eterično ulje ružmarina
- Slika 32. Med



Slika 33. Stereomikroskop Leica MZ6

Slika 34. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E

Slika 35. Ispitna ćelija

Slika 36. Prikaz rezultata Tafelove metode u 3,5 % NaCl otopini

Slika 37. Prikaz rezultata Tafelove metode u 0,9 % NaCl otopini

Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije uzorka bez inhibitora izgled površine uzorka

Slika 39. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa VpCI 649 i izgled površine uzorka

Slika 40. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa ružmarinom i izgled površine uzorka

Slika 41. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s natrij benzoatom i izgled površine uzorka

Slika 42. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s medom i izgled površine uzorka

Slika 43. Dijagram cikličke polarizacije uzorka bez inhibitora i izgled površine uzorka

Slika 44. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa VpCI 649 i izgled površine uzorka

Slika 45. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa ružmarinom i izgled površine uzorka

Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s natrij benzoatom i izgled površine uzorka

Slika 47. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s medom i izgled površine uzorka

**POPIS TABLICA**

- Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [1]
- Tablica 2. Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [1]
- Tablica 3. Inhibitori i njihove koncentracije ovisno o materijalu i mediju [12]
- Tablica 5. Promjena mase uzoraka u 3,5 % NaCl otopini
- Tablica 6. Promjena mase uzoraka u 0,9 % NaCl otopini
- Tablica 7. Snimka površina uzoraka nakon gravimetrijskog eksperimenta
- Tablica 8. Elektrokemijski potencijal uzoraka u 3,5 % NaCl
- Tablica 9. Elektrokemijski potencijal uzoraka u 0,9 % NaCl
- Tablica 10. Polarizacijski otpor uzoraka u 3,5 % NaCl
- Tablica 11. Polarizacijski otpor uzoraka u 0,9 % NaCl
- Tablica 12. Prikaz faktora usporenja i stupnja inhibicije u 3,5 % NaCl
- Tablica 12. Prikaz faktora usporenja i stupnja inhibicije u 0,9 % NaCl
- Tablica 13. Izgled površine uzoraka poslije Tafelove metode ispitivanja
- Tablica 14. Prikaz rezultata cikličke polarizacije u 3,5 % NaCl otopini
- Tablica 15. Prikaz rezultata mjerenja cikličke polarizacije u 0,9 % NaCl otopini
- Tablica 16. Prikaz rezultata mjerenja u 3,5 % NaCl otopini
- Tablica 17. Prikaz rezultata mjerenja u 0,9 % NaCl otopini

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b> | <b>Jedinica</b> | <b>Opis</b>                             |
|---------------|-----------------|---|
| $f_u$         |                 | Faktor usporenja                        |
| $\eta_i$      |                 | Stupanj inhibicije                      |
| $E_{ok}$      | V-Volt          | Potencijal strujnog kruga               |
| $E_{kor}$     | V-Volt          | Korozijski potencijal                   |
| $E_{pit}$     | V-Volt          | Piting potencija                        |
| $E_{prot}$    | V-Volt          | Zaštitni potencijal pitinga             |
| $R_p$         | $\Omega$        | Polarizacijski otpor                    |
| $v_{kor}$     | mm/god          | Brzina korozije                         |
| $j$           | $A/m^2$         | gustoća struje                          |
| $j_o$         | $A/m^2$         | gustoća struje izmjene                  |
| $j_{kor}$     | $A/m^2$         | Gustoća korozijske struje               |
| $F$           |                 | Faradayeva konstanta                    |
| $R$           |                 | opća plinska konstanta                  |
| $\eta$        | mV              | prenapon                                |
| $T$           | K               | Termodinamika temperatura               |
| $Z$           |                 | broj elektrona                          |
| $a$           |                 | koeficijent prijenosa                   |
| $a_a$         |                 | odsječak na osi y anodnoga pravca       |
| $a_k$         |                 | odsječak na osi y katodnoga pravca      |
| $b_a$         |                 | nagib anodnoga Tafelova pravca          |
| $b_k$         |                 | nagib katodnoga Tafelova pravca         |
| $j_{kor}$     | $A/m^2$         | Gustoća korozijske struje               |
| RV            |                 | Relativna vlaga                         |
| DIN           |                 | Njemački institut za standard           |
| ZKE           |                 | Zasićena kalomel elektroda              |
| ISO           |                 | Međunarodna organizacija za normizaciju |

**Oznaka****Jedinica****Opis**

|       |   |                       |
|-------|---|-----------------------|
| $t_2$ | S | završetak ispitivanja |
| $t_1$ | S | početak ispitivanja   |
| $S$   |   | ploština              |
| $k_0$ |   | faktor ograničenosti  |

---

**SAŽETAK**

Ovaj diplomski rad obuhvaća elektrokemijsko i gravimetrijsko ispitivanje aluminijske legure (7075) u Laboratoriju za zaštitu materijala s ciljem određivanja najpovoljnijeg inhibitora u smislu antikorozivne zaštite. U radu su opisani aluminij, korozija i njezini tipovi, ispitivani inhibitori (VpCI 649, natrijev benzoat, eterično ulje ružmarina, med) te vrste provedenih elektrokemijskih ispitivanja. Eksperimentalni dio bavi se istosmjernim elektrokemijskim ispitivanjima kao što su određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, određivanje polarizacijskog otpora, određivanje brzine korozije te metoda cikličke polarizacije. Uz to je i provedena gravimetrijska metoda ispitivanja brzine korozije.

Ključne riječi: aluminij, korozija, inhibitori, elektrokemijska ispitivanja, gravimetrija

## 1. UVOD

Aluminij je kemijski element srebrno-bijele boje koji se u prirodi nalazi u obliku oksida i smjese oksida iz kojih se metal izdvaja elektrolitičkim postupkom. Aluminij je inženjerski materijal zbog svog povoljnog omjera čvrstoće i gustoće, električne vodljivosti te relativno velike korozijske postojanosti. Aluminij se može klasificirati na rafinirani, čisti, obični tehnički aluminij te aluminijske legure. Aluminij temelji antikorozivnost na postojanju tvrdog, nepropusnog oksidnog sloja koji se stvara na površini metala na zraku i vodenim otopinama. Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem. Korozija smanjuje masu metala i njegovu uporabnu vrijedost u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Skraćuje vijek trajanje proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, pogoršava kvalitetu proizvoda. Oštećenja u obliku korozije uzrokuje značajne novčane troškove te su uzročnici mogućih havarija. Postoje različiti načini usporavanja ili sprječavanja korozije od kojih su najpoznatiji primjena korozijskih postojanih materijala, konstrukcijsko-tehnološke mjere zaštite, elektrokemijske metode zaštite (katodna i anodna zaštita), zaštita prevlačenjem te zaštita inhibitorima korozije. Inhibitori korozije štite metale uglavnom od elektrokemijske korozije te im je djelovanje selektivno, što znači da su pojedini inhibitori efikasni za određene parove metal-medij.

Primjena inhibitora se danas afirmirala na mnogim tehničkim područjima gdje se druge metode zaštite od korozije, najčešće prevlačenje, nisu pokazale uspješnim. Koriste se u sistemima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, u petrokemijskim postrojenjima, kiselinskom nagrivanju, temeljnim premazima, konzerviranju, skladištenju i pakiranju te transportu metalnih predmeta, zaštiti čelične armature u betonu i sl.

Cilj ovog rada je odrediti najpovoljnij ekološki inhibitor koji se može koristiti za zaštitu aluminija i aluminijskih legura.

## 2. ALUMINIJ

Aluminij je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Al s atomskim brojem 13. To je srebrno-bijeli sjajan metal koji pripada grupi 3 periodnog sustava elemenata. Aluminij se u prirodi nalazi u obliku oksida i smjese oksida iz kojih se metal izdvaja skupim elektrolitičkim postupkom. Općenito se metal ekstrahira iz oksidne rude zagrijavanjem s jeftinim redukcijskim sredstvom (ugljik u obliku koksa), a dobiveni sirovi metal se rafinira, čime se omogućuje oksidacija većine prisutnih nečistoća.

Veliki afinitet aluminijskog prema kisiku onemogućuje takav postupak redukcije redovnim kemijskim postupkom jer se svi prateći elementi lakše reduciraju od aluminijskog. Svako drugo redukcijsko sredstvo je termodinamički preskupo [1].

Prvi je aluminij proizveden uporabom skupog redukcijskog sredstva u obliku metalnog kalija. Uspjelo je to danskom kemičaru H.C. Orstedu 1825. godine. Zbog toga se govorilo da su uvaženi strani gosti na dvoru Napoleona III. bili privilegirani upotrebljavajući vilice i žlice od aluminijskog, dok se francusko plemstvo moralo zadovoljiti priborom od čistog zlata i srebra.

Danas je aluminij velikom većinom inženjerski materijal zbog toga što zadovoljava slijedeća tri svojstva:

1. Povoljan omjer čvrstoće i gustoće, a posebno kada se koristi u obliku neke od svojih legura. Gustoća aluminijskog je oko jedne trećine gustoće čelika, pa se aluminij i njegove legure prvenstveno koriste u proizvodnji zrakoplova i vozila, ali i za druge primjene. Legiranjem i precipitacijskim očvršćućem mogu se proizvesti legure koji imaju specifičnu čvrstoću kao i mnogi čelici.
2. Omjer električne vodljivosti i gustoće najpovoljniji je među svim metalima. Zbog toga aluminij istiskuje bakar iz uporabe za prijenos električne energije.
3. Aluminij ima relativno veliku korozijsku postojanost te velik afinitet prema kisiku, zbog čega se koristi i u graditeljstvu [1].

## 2.1. Tehnički aluminij

Nelegirani se aluminij koristi uglavnom zbog niske gustoće i ponajprije njegove korozijske postojanosti kao i lijepog izgleda. Prema položaju u nizu elektrokemijskih potencijala metala aluminij nije plemeniti metal. Aluminij temelji antikorozivnost na postojanju tvrdog, nepropusnog oksidnog sloja koji se stvara na površini metala na zraku i vodenim otopinama te uz dobru korozijsku postojanost aluminij ima i visoku električnu i toplinku vodljivost.

Prilikom oštećivanja oksidnog sloja, odmah se nadomještuje s novim. Što je aluminij jače oksidiran to je nastali sloj otporniji, tako da je aluminij otporan i na koncentriranu dušičnu kiselinu. Aluminij je neotporan na tvari koji razaraju njegov zaštitni oksidni sloj, kao što su lužine koje ga otapaju u koncentriranom stanju.

Prirodni oksidni sloj je debeo tek oko 0,01  $\mu\text{m}$  i pun sitnih pora. Mjestimične razlike u kemijskom sastavu aluminijskog uslijed prisutnih nečistoća ili precipitata, posebno bakra i željeza, mogu prouzročiti točkastu koroziju (pitting). Ovakva vrsta korozije se može spriječiti ograničavanjem udjela štetnih primjesa ili umjetnim stvaranjem neporoznog zaštitnog sloja.

Kvaliteta prirodnog oksidnog sloja može se poboljšati postupcima poput kemijskog fosfatiranja i kromatiranja. Važnija i poznatija je elektrokemijska oksidacija – anodizacija. Anodizacija je postupak umjetnog podebljanja prirodnog oksidnog filma, a poznata je pod različitim zaštićenim imenima kao što je npr. eloksiranje. Izvodi se u kupkama sa sumpornom ili kromnom kiselinom, a nastali zaštitni sloj je ravnomjeran, gust i staklasto-proziran što je prikladno kad se aluminij koristi u dekorativne svrhe. Raznim dodacima elektrolitma sloj se može i obojiti. Budući da je aluminijski oksid vrlo tvrd, njegovim podebljanjem povećava se i otpornost na trošenje. Na fizikalna i preradna svojstva aluminijska koja su ovisna o mikrostrukтури može se utjecati daljnom toplinskom obradom.

Uz dobru korozijsku postojanost aluminij ima i visoku električnu i toplinku vodljivost. Budući da najčistiji aluminij ima i najbolju korozijsku postojanost, to se upotrebljava za platiniranje neotpornijih aluminijskih legura, posebno čvrstih i precipitacijski očvrstljivih koje sadrže magnezij, silicij i bakar [1].



## 2.2. Aluminijske legure

Legiranje ima za cilj prvenstveno poboljšanje mehaničkih svojstva, ponajprije vlačne čvrstoće i tvrdoće, zatim krutosti, rezljivosti, katkada žilavosti i livljivosti.

Aluminijske legure upotrebljavaju se i u lijevanom i u gnječenom stanju. Mnogim od njih mogu se mehanička svojstva dalje poboljšati precipitacijskim očvrnućem. Najvažniji legirni elementi su: bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn) i mangan (Mn). Kao dodaci ili primjese (nečistoće) prisutni su u manjoj količini željezo (Fe), krom (Cr) i titan (Ti). Kompleksnije legure nastaju njihovom međusobnom kombinacijom i uz dodatak i drugih legirnih elemenata koji poboljšavaju svojstva osnovne legure kao npr. čvrstoću i tvrdoću, omogućuju toplinsko očvrnuće, pospješuju usitnjene zrna, poboljšavaju rezljivost itd. Dodaci za posebne svrhe su nikel (Ni), kobalt (Co), litij (Li), srebro (Ag), vanadij (V), cirkonij (Zr), kositar (Sn), olovo (Pb), kadmij (Cd) i bizmut (Bi). Elementi berilij (Be), bor (B), natrij (Na) i stroncij (Sr) dodaju se u vrlo malim količinama. Svi legirni elementi su pri dovoljno visokim temperaturama potpuno topljivi u rastaljenom aluminiju. Topljivost elemenata je ograničena u kristalima mješancima. Neotopljeni elementi stvaraju vlastite faze ili intermetalne spojeve. Topljivost legirnih elemenata u aluminiju, kao i udio, veličina, oblik i raspodjela intermetalnih spojkeva, određuje fizikalna, kemijska, i proizvodna svojstva legura.

Veliki afinitet aluminija prema kisiku onemogućuje takav postupak redukcije redovnim kemijskim postupkom jer se svi prateći elementi lakše reduciraju od aluminija. Svako drugo redukcijsko sredstvo je termodinamički preskupo [1].

## 2.3. Korozivna postojanost aluminija i njegovih legura

Aluminij u tehnički čistom stanju sadrži >99% Al uz Fe i Si kao stalne pratioce te uz Mn, Ti, Mg, Cu, Zn kao povremene pratioce. U visokorafiniranom aluminiju, takozvanom rafinalu ima više od 99.9% Al.

Aluminij je vrlo postojan u vrućim oksidativnim plinovima jer se prekriva slojem  $Al_2O_3$  izvrsnih zaštitnih svojstva. Ni prisutnost  $SO_2$  ili  $H_2S$  u takvim plinovima gotovo nimalo ne smanjuje njegovu postojanost. Nažalost, upotrebljivost aluminija na višim temperaturama ograničena je niskim talištem (660 °C), odnosno lošim mehaničkim svojstvima iznad 300 °C.

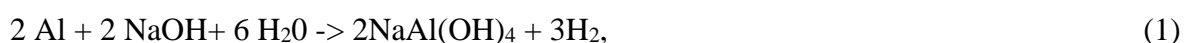
U mazivima i tekućim gorivima aluminij je korozivski postojan, i to čak u prisutnosti spojeva dvovalentnog sumpora. Naprotiv, on korodira poslije određenog indukcijskog razdoblja u

tekućim organskim spojevima klora, a nešto sporije i u njihovim parama. Vrući bezvodni etanol (apsolutni alkohol) također uzrokuje koroziju aluminijske površine.

Osnovne su značajke korozijskog ponašanja aluminijske površine u elektrolitima sklonost pravom pasiviranju nastajanjem površinskog filma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ne postojanost u lužnatim sredinama, zbog amofternog karaktera. Aluminij je redovito pasivan u vlažnoj atmosferi, slatkoj vodi i u mnogim aeriranim elektrolitima kojima pH vrijednost leži između 4 i 9. Samo se u prisutnosti aktivnih aniona, kao što su kloridi (npr. u morskoj vodi), odnosno kationa plemenitijih metala, kao što su  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , na njemu pojavljuje „pitting“ čak i u približno neutralnim otopinama. Znatno smanjenje korozijske postojanosti aluminijske površine izaziva dodir sa živom ili s otopinama njezinih soli jer se na površini nastalog amalgama nemože formirati pasivni film. Amalgaminari je aluminij nepostojan i nakon odstranjivanja žive i živinih soli. Pa primjerice brzo korodira u vlažnom zraku, pri čemu je na njegovoj površini rastu stupići i grančice Al-hidroksida.

Aluminij je korozijski dovoljno otporan na hladne sulfatne kiseline, na oksidativne kiseline, kakve su na primjer nitratna i kromatna kiselina, na mnoge organske kiseline, kakve su npr. octena kiselina i drugi kiseline u živežnim namirnicama itd. Otpornost na koroziju i neotrovnost iona ovog metala omogućuju njegovu široku primjenu u prehrambenoj industriji i kućanstvima. Aluminij korodira u kloridnoj i fluoridnoj kiselini a donekle i u redukcijskim organskim kiselinama (npr. u mravljoj ili oksalnoj kiselini).

Jako lužnati elektroliti brzo otapaju aluminij uz vodikovu depolarizaciju, pri čemu nastaju kompleksni anioni, kao što je npr.  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Proces korozije u otopini natrijeve lužine sumarno prikazuje jednačina:



a anodni proces odgovara jednačini:



Vodena je otopina amonijaka, odnosno amonij-hidroksida,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , slaba lužina i ne napada aluminij. Naprotiv, vapneno mlijeko, tj. otopina jake lužine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  djeluje na njega vrlo agresivno.

Kontakt aluminijske površine s drugim metalima u prisutnosti elektrolita često ubrzava njegovu koroziju. To se odnosi prije svega na bakar i bakrene legure, premda je otopinama velike provodnosti opasan i kontakt s nelegiranim crnim metalima. Svi tehnički važni metali (osim magnezija,

cinka i kamdija) redovito su plementiji od aluminijska. Međutim, kontakt s pasivnim nehrđajućim čelicima i s plemenitim metalima može u nekim elektrolitima pridonijeti pasiviranju aluminijska, tj. anodno ga zaštititi. Nasuprot tome, u mnogim kiselim, neutralnim pa čak i slabo lužnatim elektrolitima cink katodno zaštićuje aluminij. Slično djeluje magnezij i njegove legure. Ali pritom često dolazi do tzv. prezaštićenosti, tj. do korozije aluminijska u otopinama koje uz katodu – zbog visoke gustoće struje depolarizacije – postaju lužnate. U elektrolitima je najmanje opasan kontakt s kadmijem jer oba metala imaju podjednake stacionarne potencijale.

Rafinacijom se poboljšava korozijsko ponašanje aluminijska jer se tim postupkom uklanjaju djelotvorne katode i povećava kompaktnost pasivnog površinskog filma. Elementi-pratioci nepovoljno djeluju na njegovu postojanost, čime se osobito ističu željezo i bakar. Granica tolerancija za metale iznosi približno 0,01 %, a iznad nje postoji opasnost od intergranularnog izlučivanja plemenitijih faza koje u elektrolitima čine vrlo djelotvorne katode. Štetno djeluje i silicij ako je izlučen u elementarnom stanju ili ako ulazi u sastav plemenitijih faza. Žarenjem aluminijska na 400 do 450 °C otapa se silicij a donekle i plemenitije faze, tako da se poboljšava njegovo korozijsko ponašanje.

Aluminij se vrlo često legira s bakrom, magnezijem, silicijem, manganom, kromom, cinkom, i drugim metalima, i to uglavnom radi povećanja čvrstoće i tvrdoće. U pogledu korozije legiranje načelno djeluje nepovoljno a najštetniji je dodatak bakra, koji inače bitno poboljšava mehanička svojstva aluminijska.

Korozijskom ponašanju aluminijska najmanje škodi legiranje s magnezijem i manganom. Tehnički aluminij u kojem <2,5 % Mg ili <1,5 % Mn čak je donekle postojaniji u elektrolitima jer se tima kompenzira loš utjecaj željeza i silicija kao elemenata pratilaca, i to njihovim otapanjem u neplemenitijim fazama. Jednofazne Al – legure općenito su postojanije od višefaznih, ma da i ove posljednje mogu biti prilično otporne ako su elektrodni potencijali ionizacije različitih faza približno jednaki.

Porastom sadržaja u AlMg legurama na 5 do 10 %, i to obično uz približno 1% Mn, osjetno se povećava čvrstoća. Istodobno se međutim pojavljuje sklonost interkristalnoj napetostnoj koroziji koja se može bitno smanjiti popuštanjem napetosti toplinskom obradom na 250 do 450 °C.

Među Al legurama najvažnije mjesto zauzimaju različiti tipovi durala koji sadrži 3.5 do 5 % Cu, 0,5 do 1,8 % Mg i 0,5 do 0,8 % Mn.

Po korozijskoj postojanosti takve su legure mnogo lošije od tehničkog aluminijska jer su u određenim okolnostima običnoj i napetostnoj interkristalnoj koroziji zbog intergranularnog izlučivanja spoja  $\text{CuAl}_2$  s približno 54 % Cu. Do te pojave dolazi u temperaturnom području

između 100 i 480 °C. Ispod 100 °C  $\text{CuAl}_2$  se izlučuje vrlo sporo i ravnomjerno se raspodjeljuje u zrnima legura povećavajući čvrstoću i tvrdoću durala, a da ne izaziva sklonost interkristalnom razaranju. Iznad 480 °C topljivost je Cu u Al veća od 5 % pa se pojave interkristalne korozije durala sprječavaju kaljenjem s približno 490 °C. Intergranularno izlučivanje  $\text{CuAl}_2$  opasno je zato što blizini tog percitipata dolazi do znatno smanjenja sadržaja bakra u leguri. Ova područja uz granice zrna djeluju u elektrolitima kao anode i prema  $\text{CuAl}_2$  i prema jezgrama zrna pa se legure senzibilizira za obični ili napetosni interkristalni napad. Takvi razorni procesi inače se pojavljuje kada korozija teče uz vodikovu depolarizaciju, tj. u kiselim ili lužnatim otopinama. Sklonost durala interkristalnom oštećivanju može se smanjiti povećanjem sadržaja magnezija i mangana [2].

## 2.4. Primjena aluminija

Aluminij ima vrlo široku primjenu [1]:

- avionindustriji
- brodogradnji
- pakiranju proizvoda (aluminijске folije, limenke...)
- svemirskoj industriji (preko 80% udjela aluminija u svemirskim letjelicama)
- prijenosu električne struje (dalekovodi)
- automobilskoj industriji (motor i ostali dijelovi)
- informatičkoj industriji (mobiteli, prijenosnici...)
- građevinarstvu (instalacije, građevinski elementi...).

U tablici 1. Prikazana su fizikalna i mehanička svojstva aluminija pri sobnoj temperaturi.

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [1]

|                         |                     |           |
|-------------------------|---------------------|-----------|
| Gustoća                 | kg/m <sup>3</sup>   | 2700      |
| Talište                 | °C                  | 660       |
| Modul elastičnosti      | N/mm <sup>2</sup>   | 69000     |
| Toplinska rastezljivost | 10 <sup>-6</sup> /K | 23,8      |
| Električna vodljivost   | m/Ωmm <sup>2</sup>  | 36...37,8 |
| Granica razvlačenja     | N/mm <sup>2</sup>   | 20...120  |
| Vlačna čvrstoća*        | N/mm <sup>2</sup>   | 40...180  |
| Istezljivost*           | %                   | 50...4    |

\*ovisno o stanju

## 2. KOROZIJA

Korozija je nepoželjno trošenje materijala kemijskim djelovanjem okoline. Prema definiciji korozije, osim metala, korodirati mogu i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Međutim kad se govori o koroziji, a ne spominje se posebno materijal, misli se na koroziju metala. Koroziju nemetalnih materijala teško je samostalno proučavati jer je taj proces redovito vrlo usko povezan s drugim razornim pojavama kao što su drobljenje, bubrenje, mekšanje, otvrdnjavanje, truljenje itd. Skup tih pojava i korozije naziva se degradacijom ili razgradnjom nemetala.

Koroziju se definiše kao nepoželjno ili nenamjerno trošenje materijala zato što je korozija spontani proces koji je posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali). Pri tomu je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanje niže energije. To smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije.

Ta pokretačka sila je uzrok štetnoj pojavi ili procesu pa je brzina oštećivanja razmjerna pokretačkoj sili te se njezinom djelovanju opiru fizikalni i kemijski otpori kojima je brzina oštećivanja obrnuto razmjerna [3].

Veličine pokretačke sile i njeni otpori ovise o unutarnjim i vanjskim čimbenicima.

Najvažniji unutrašnji čimbenici su [3] :

- Sastav materijala
- Prostorni raspored
- Veličina i oblik kristala
- Učestalost i vrsta defekata kristalne rešetke
- Zaostala naprezanja
- Oblik predmeta
- Stanje površine.

Vanjski čimbenici se dijele na:

## 1. Kemijske čimbenike

U skupinu kemijskih čimbenika spadaju otopljeni plinovi ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ), ravnoteža karbonata, sadržaj soli i pH- vrijednost. Veća koncentracija otopljenoga kisika u mediju povećava njegovu korozivnost jer kisik u neutralnim, lužnatim i slabo kiselim otopinama djeluje kao oksidans (depolarizator), dok taloženje kalcij karbonata ( $CaCO_3$ ) na katodnim dijelovima površine koja korodira može poslužiti kao izolator od daljnjega korozivna djelovanja medija.

## 2. Fizikalne čimbenike

Značajke medija kao što su brzina strujanja, prisutnost zračnih mjehurića, temperature i tlak pripadaju skupini fizikalnih čimbenika. Pri prevelikim brzinama strujanja može doći do pojave trubulencije medija što za posljedicu ima udare medija o stijenu i njezino trošenje, dok stagnirajući mediji pridonose razmnožavanju mikroorganizma i iniciranju mikrobiološki poticane korozije.

## 3. Biološke čimbenike

Skupini bioloških čimbenika pripadaju obraštanje, mikrobiološka potrošnja kisika i potrošnja ugljičnog dioksida. Većina je metala uronjenih u vodu podložna obraštanju, koje je posebno izraženo u toplim morima i pri maloj brzini strujanja vodenog sloja uz brodsku oplatu.

## 4. Električne čimbenike

Od električnih čimbenika najveću važnost treba pridati pojavama stvaranja galvanskih struja i njihovom utjecaju na brzinu korozije. U praksi je gotovo nemoguće izbjeći kontakt različitih materijala u elektrolitu. U takvim primjerima manje plemeniti materijal poprima ulogu anode i dolazi do njegova otapanja.

Pojava korozije klasificiraju se prema mehanizmu procesa, mediju u kojemu se nalazi, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja. Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku koroziju [3].

### 3.1. Kemijska korozija

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

Kemijska korozija u vrućim plinovima nastaje pri obradi metala na visokim temperaturama (kovanje, valjanje, kaljenje, zavarivanje), u kotlovskim postrojenjima, u industrijskim pećima, ispušnim cijevima brodskih motora, itd.

Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine nafta i njezini derivati (tekuća goriva i maziva) te otapala na bazi ugljikovodika za odmašćivanje i razrjeđivanje boja.

Kemijski afinitet ili kemijska pokretačka sila je sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno kemijski reagiraju. Kemijski afinitet mijenja se ovisno o:

- Temperature
- Vrsti tvari
- Koncentraciji tvari koje međusobno reagiraju
- Agresivnosti tvari iz okoline

Pokretna sila kemijske korozije je promjenjiva te je imaju samo one reakcije u kojima se oslobađa energija ( u kojima je energija produkata manja od energije reaktanata), tj. one koje se mogu zbivati spontano.

Tok i intenzitet kemijske korozije ovise o:

- Metalu koji korodira (sastav, struktura)
- Fizikalnim uvjetima (temperature, hrapavost površine, naprezanja, brzina gibanja okoline)
- Agresivnoj okolini koja okružuje metal (sastav i koncentracija okoline)
- Korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije)



Tok i intenzitet kemijske korozije može se usporiti sa:

- Izborom proizvoda ili materijala s glađom površinom
- Izbjegavanjem pojave onečišćenja na površini materijala
- Legiranjem s komponentama koje lako oksidiraju
- Snižavanjem temperature

Zaštitni sloj smanjuje koroziju uz uvjete:

- Da su korozijski produkti kompaktni i fizikalno-kemijsko stabilni (ne otapaju se, ne razgrađuju niti kemijski reagiraju) pod određenim uvjetima
- Da je volumen korozijskih produkata jednak ili veći od volumena metala koji korodira, tj. zaštitni sloj mora potpuno prekriti metalnu površinu.

Sloj nastaje obično na onim dijelovima površine metala na kojima agens izravno reagira s metalom. Daljni prirast debljine usporava proces korozije pa ona teče sve sporije zbog otežanja prodiranja agensa kroz sloj. Za čelik i lijevove na bazi željeza taj sloj je vrlo krhak te pri malim naprezanjima puca, što dovodi do vrlo opasna lokalnog raspada metala [3].

Na slici 1. prikazana je kemijska reakcija aluminija sa zrakom te stvaranja produkta kemijske korozije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na površini aluminija.



Slika 1. Produkti kemijske korozije na aluminiju [4]

### 3.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera (ugljični čelik korodira pri relativnoj vlazi  $RV > 60\%$ ). Njezin je uzrok također afinitet, ali on se manifestira kao električni napon, kao tzv. razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita.

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

Ta dva parcijalna elektrokemijska procesa daju sumarni redoks proces u kojemu ne sudjeluju električni naboji, što znači da se redukcijom vežu svi elektroni oslobođeni oksidacijom. Broj elektrona koji se oslobađa u anodnoj reakciji mora biti jednak broju elektrona koji se troše u katodnoj reakciji, odnosno anodna struja mora biti jednaka katodnoj struji. Reakcije se moraju zbivati istodobno da bi anodna reakcija stvorila koroziju. U protivnom reakcije postaju reverzibilne i uspostavlja se ravnoteža. Tijekom elektrokemijske korozije na površini metala se uspostavlja korozijski potencijal, pri čemu je brzina anodnog procesa jedna brzina katodnog procesa.

#### Anodni proces

Ionizacija metala (otapanje) i stvaranje elektrona, reakcija:



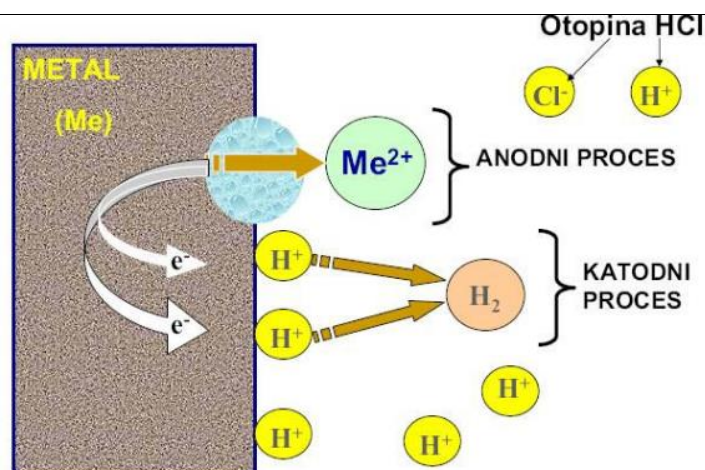
#### Katodni proces

Trošenje elektrona

1. Vodikova redukcija, reakcija:



Vodikova redukcija je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama bez jakoga oksidacijskog djelovanja. Pri toj se katodnoj reakciji reducira lokalna katoda koju su elektroni s anode katodno polarizirali. Elektroni koji dolazi na lokalnu katodu privlače suprotno nabijene vodikove ione, tvoreći mjehuriće. U slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo lužnatoj sredini ne može doći do trajne vodikove redukcije jer je koncentracija vodikovih iona preniska. U slici 2. shematski je prikazana elektrokemijska korozija u kiseljoj otopini.



Slika 2. Shematski prikaz elektrokemijske korozije u kiseljoj otopini [3]

## 2. Kisikova redukcija, reakcija:



Do kisikove redukcije najčešće dolazi zato što elektroliti sadržavaju u većoj ili manjoj mjeri otopljen kisik, jer se nalaze u kontaktu s atmosferom. Kisikova redukcija nastupa kod najvažnijih tehničkih metala (željezo, cink i olovo) u neutralnim, slabo kiselim i slabo alkalnim otopinama, tj. u kontaktu s prirodnim vodama zbog toga što se vodik nemože odstraniti pod uvjetima koji vladaju jer agresivna tekućina nije dovoljno kisela

Pokretna sila elektrokemijske korozije je razlika ravnotežnih potencijala lokalne anode i katode, a naziva se elektromotornom silom galvanskog odnosno korozivnog elementa [3].

Razlika potencijala može nastati zbog [3]:

- Vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacije
- Kristalografske nehomogenosti metalne površine
- Nehomogenih filmova i prevlaka na metalnoj površini
- Nejednake pristupačnosti kisika koji je otopljen u elektrolitu
- Utjecaja elektrolita nejednolikog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature
- Utjecaja mikroorganizama koji u vodi reduciraju npr. sulfate u sulfide
- Nejednoličnog osvjetljenja i
- Lutajućih struja na podzemnim i podvodnim cjevovodima.

Elektrokemijska korozija nastaje stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita. Ako se u elektrolit urone dva komada metala različita potencijala i izvana povežu nekim vodičem, dobiva se sustav koji je izvor električne energije. Taj se sustav naziva galvanski članak, a uronjeni se komadi metala nazivaju elektrode. Razlika njihovih potencijala stvorit će napon koji će proizvesti struju elektrona.

Koji će metal u galvanskom članku biti anoda, a koji katoda ovisi upravo o njihovom standardnom elektrodnom potencijalu, odnosno svojstvu pojedinog metala da otpušta elektrone kad je uronjen u neki elektrolit. Aktivniji metal bit će onaj nižeg potencijala, tj. anoda (pozitivna elektroda). On će davati elektrone (oskidirati se) i njegovi ioni će izlaziti u otopinu. Anoda je ona koja korodira (troši se). Elektron s anode vanjskom vezom odlazi do katode (negativna elektroda) nastojeći uspostaviti jednakost naboja u sustavu. Na katodi se elektroni vezuju za pozitivne ione elektrolita (katione) čime dolazi do redukcije [3].

Elektrokemijska korozija nastaje na dva načina [3]:

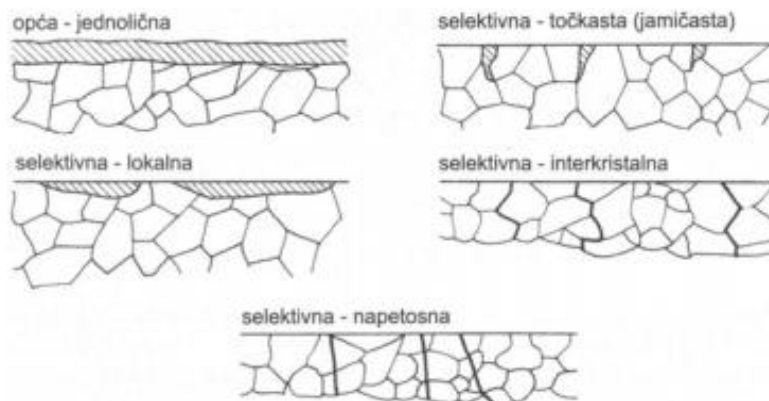
1. stvaranjem mikro-elemenata kada je jedan metal uronjen u elektrolit zbog lokalne razlika potencijala na površini istog metala. Odnosno isti metal može biti i anoda i katoda. Do otapanja metala na anodnim mjestima, i izlučivanja sastojaka vode na katodnim (molekula vodika ili kisika), dolazi zbog toga što tehnički metali nisu potpuno čisti, već predstavljaju legure pa je njihova površina elektrokemijski nehomogena.
2. stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita.

Tok i intenzitet procesa elektrokemijske korozije ovise o [3]:

- Sastav, struktura i stanje površinske obrade nekog materijala
- Temperature
- Koncentracija vodikovih iona i kisika u elektrolitu.

## 4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE

Osnovni pojavni oblici korozije prikazani su na slijedećoj slici 3.



Slika 3. Pojavni oblici korozije [1]

### 3.1. Opća korozija

Ovo je najčešći i najrašireniji, ali i najmanje opasan oblik korozije, a nastupa jednolično po cijeloj površini dijela. Opća korozija je prikazana na slici broj 4.



Slika 4. Opća korozija cijevi [5]

Opća korozija karakterizira se kao korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala, kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Brzina odvijanja ovog vida korozije se predstavlja dubinom prodiranja procesa korozije u metal u određenom vremenskom periodu. Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti

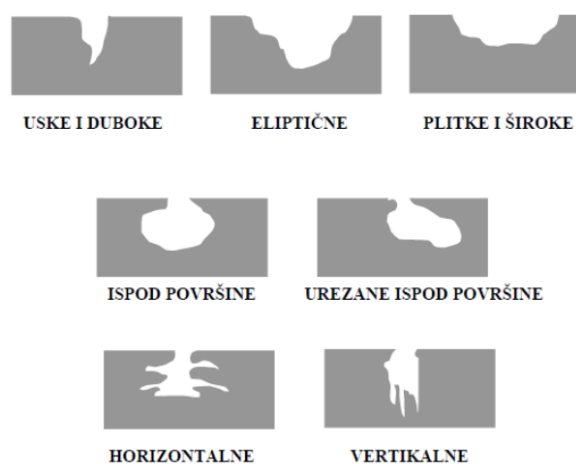
kada određeni dio materijala treba popraviti ili ga zamijeniti novim. Nije svuda jednako brza, pa uz nju glatka površina materijala postaje hrapavija [1,6]. Tablica 2. prikazuje stupnjeve postojanosti na opću koroziju materijala.

Tablica 2. Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [1]

| Stupanj | Opis postojanosti   | Gubitak mase, g/m <sup>2</sup> h | Smanje debljine lima, mm/god |
|---------|---------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0       | Potpuna             | <0,1                             | <0,11                        |
| 1       | Praktički postojana | 0,1...1,0                        | 0,11...1,1                   |
| 2       | Slabo postojana     | 1,0...10                         | 1,1...11                     |
| 3       | Nepostojana         | >10                              | >11                          |

### 3.2. Točkasta – jamičasta korozija

Nastupa na brojnim nepredvidivim lokalitetima, a ne po cijeloj površini, a očituje se malim jamicama koje s vremenom prerastaju u rupice (slika 6.) te se one pojavljuju u nekoliko karakterističnih oblika kao što je prikazana na slici 5. Uzrok koroziji je u lokalnim nehomogenostima u strukturi ili kemijskom sastavu materijala. Uz postojanje elektrolita (vodene otopine, vlažni plinovi sl.) doći će do mikroelektrolize zbog razlike potencijala pojedinih područja u strukturi ili materijala u spoju. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim đepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina. Odnosnje materijala je uvijek s onog dijela koji se ponaša kao anoda. Točkasta korozija nastupa ponajprije u otopinama halogenida i često zajedno s napetosnom korozijom. Otpornost materijala povisuje se legiranjem s Mo i uz povišen %Cr (oko 30 %) kod feritnih čelika, povišenjem pH-vrijednosti na 10 i sniženjem temperature medija. Opasnost od pojave točkaste korozije smanjuje se i pasiviranjem površine od 10 do 12%-noj nitratnoj HNO<sub>3</sub> (dušičnoj) kiselini. Vrlo je učinkovita i katodna zaštita konstrukcije [1,8].



Slika 5. Tipovi rupičaste „pitting“ korozije [1]



Slika 6. Rupičasta korozija prirubnice [7]

### 3.3. Kontaktna korozija

Ako se u agresivnom mediju (elektrolitu) nalaze u dodiru dva različita metala, doći će do stvaranja galvanskog članka, pri čemu će više korodirati onaj element koji se ponaša kao anoda kao što je prikazano na slici 7. Ova vrsta korozije nastupa zbog razlike elektropotencijala ta dva metala, a ta vrijednost ovisi o vrsti materijala i vrsti agresivnog medija. Na slici 9. prikazana je kontaktna korozija aluminija u dodiru sa čelikom. Kao što je poznato, postoje općenito više ili manje plemeniti metali, ali stupanj plemenitosti se mijenja u ovisnosti o karakteristikama medija. Tako npr. u uobičajenim uvjetima vlažne atmosfere u spoju bakra ili nikla i čelika korodirati će čelik, a u spoju s cinkom korodirati će cink. S druge strane u oksidirajućoj otopini koja djeluje pasivirajuće, u spoju korozijski postojanog čelika i bakra bit će oštećen bakar. Mogućnost zaštite od kontaktne korozije su katodna zaštita (uz objekt se učvršćuju ploče manje plemenitog metala od npr. cinka koje kao anode brže korodiraju od čelika koji se ponaša kao

katoda. Također je moguće izbjegavanje spojeva metala različitih potencija te izoliranje elemenata u spoju. Može se i izbjegnuti nepovoljni omjeri veličine površina u kontaktu (povoljno je da površina anode bude što veća nego površina katode). Dodavanjem inhibitora u elektrolit također je moguće zaštititi materijal od kontaktne korozije [1].



Slika 7. Kontaktna korozija aluminija u dodiru s čelikom [9]

### 3.4. Interkristalna korozija

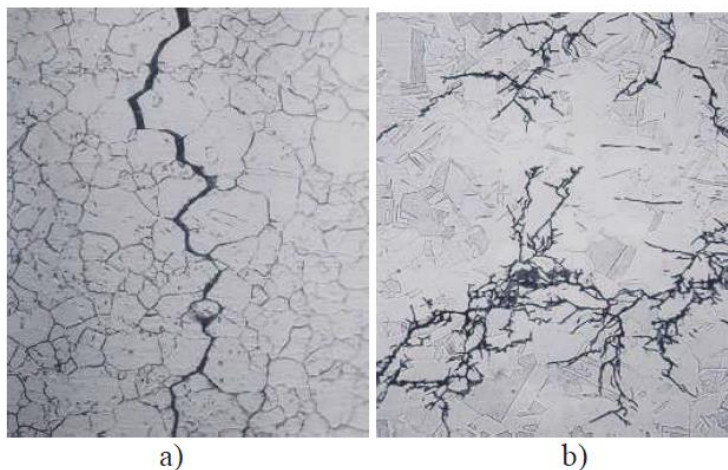
Predstavlja posebno opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad cijelog dijela. Po granicama zrna izlučuju se nečistoće i različiti spojevi legiranih elemenata (npr. karbidi ili oksidi) različitog potencijala u odnosu na okolna zrna (čvrstu otopinu). Ovom tipu korozije su podložni i austenitni Cr-Ni čelici i feritni Cr čelici, koje inače smatramo potpuno korozijski postojanim te legure na bazi nikla i aluminija.



### 3.5. Napetosna korozija

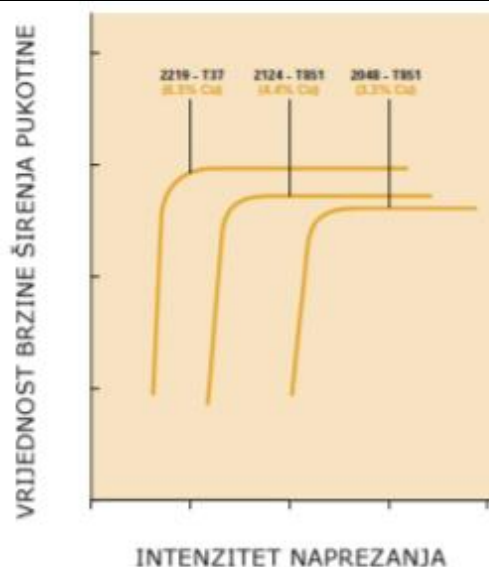
Napetosna korozija nastupa kada je dio istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog napreznja. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šite se interkristalno ili transkristalno (slika 8.), a ne po granicama zrna.

Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napetosti (zaostala napreznja).



Slika 8. a) Interkristalna korozija b) Transkristalna [10]

Sastav materijala (legure), mikrostruktura i toplinska obrada također utječe na razvoj napetosne korozije. Postoji nekoliko općih pravila koja određuju utjecaj čvrstoće materijala na napetosnu koroziju. Kada je mehanizam nastanka napetosne korozije vodikova krhkost, tada s povećanjem čvrstoće materijala raste i osjetljivost na napetosnu koroziju. Sasvim male promjene u kemijskom sastavu materijala mogu imati značajan utjecaj na osjetljivost prema napetosnoj koroziji. Posebice su opasne otopine koje sadrže halogenide, kloride alkalnih i zemnoalkalnih metala uz povišenu temperaturu i tlak. Slika 9. prikazuje utjecaj bakra na vrijednost rasta pukotine u Al-Cu-Mg leguri. Isto tako, primjena pojedinih legirnih elemenata ne znači nužno bolju otpornost na koroziju jer dodavanje pojedinih elemenata može povećati osjetljivost prema nekom drugom obliku korozije [1,11].



Slika 9. Utjecaj bakra na vrijednost rasta pukotine u leguri [11]

### 3.6. Korozija u slanoj vodi

U različitim industrijama kao što su brodogradnja, naftne platforme te priobalne industrijske tvornice mnoge konstrukcije su direktno uronjene u morsku vodu ili indirektno podložne utjecaju morske vode. Morska voda se upotrebljava u različitim procesima kao što su npr. procesi hlađenja, gašenje požara i postrojenja za desalinizaciju vode, što direktno ili posredno dovodi slanu vodu u kontakt sa materijalom. Morska voda ima slična svojstva diljem svijeta kao što je visoka koncentracija soli (NaCl), visoka električna vodljivost, relativno visoka te stalna pH vrijednost te puferska svojstva. Otopljeni kisik je vrlo važan faktor za koroziju metala uronjenog u morsku vodu. Medij je pogodan za otapanje plinova od koji najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Sadrži velik broj organskih spojeva, živih organizama, posebice onih zaslužnih za stvaranje mikronaslaga i makronaslaga. Važan faktor za brzinu korozije je i električni potencijal metala u morskoj vodi. Ovo je naročito važno onda kad su dva ili više metala međusobno spojeni u istom sustavu. Potencijal većine metala uronjenih u morsku vodu nije konstantan i ovisi o sadržaju kisika, brzini vode, temperaturi te o metalurškim osobinama metala [12].

## 5. INHIBITORI KOROZIJE

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracija smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1mm/god). Inhibitori se u praksi često koriste kako bi se spriječilo korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu.

Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a po pravilu se radi o stvaranju barijere (tankoga filma ili sloja korozijskih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Inhibitori najčešće koče koroziju u elektrolitima ali se rabe i u zaštiti od atmosferske korozije.

Podjela inhibitora prema načinu djelovanja vrši se na slijedeći način:

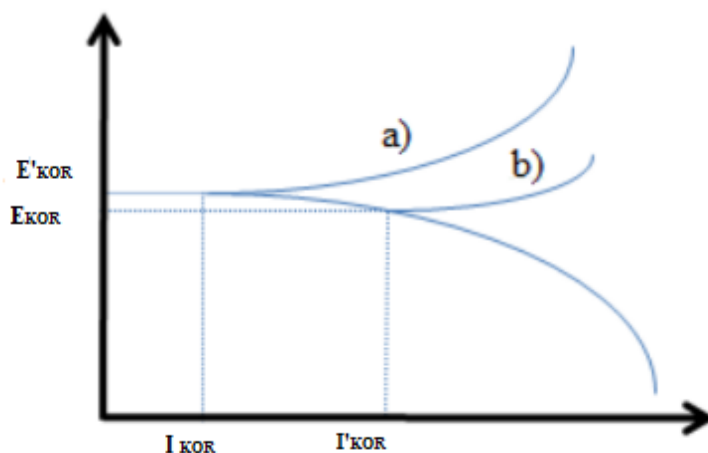
- Anodni inhibitori
- Katodni inhibitori
- Mješoviti inhibitori

Također postoje i hlapivi inhibitori korozije koji čine posebnu vrstu [3].

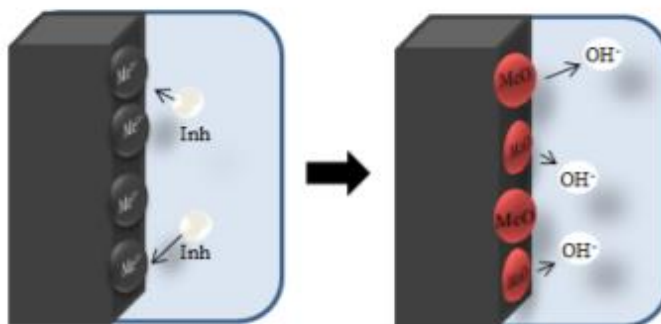
### 4.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori, zvani i pasivacijski, koče ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona kakvi su kromati ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ), molibdati ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), volframati ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) i vandati ( $\text{VO}_3^-$ ) koji u otopinama pH 5-9 prevode Fe, Ni, CO i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije usporava koroziju). Takvi se inhibitori često nazivaju „opasnima“ jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu, što izaziva rupičastu 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. Neki primjeri anodnih inhibitora su nitridi, molibdidi, natrijevi kromati, fosfati, hidroksidi i silikat.

Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [3,13]. Na slici 10. prikazan je primer polarizacijske krivulje metala u otopini zaštićenju sa anodnim inhibitorima. Kada se provede katodna reakcija, korozijski potencijal se mijenja prema pozitivnijim vrijednostima, a na slici 11. je prikazan mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [3,13].



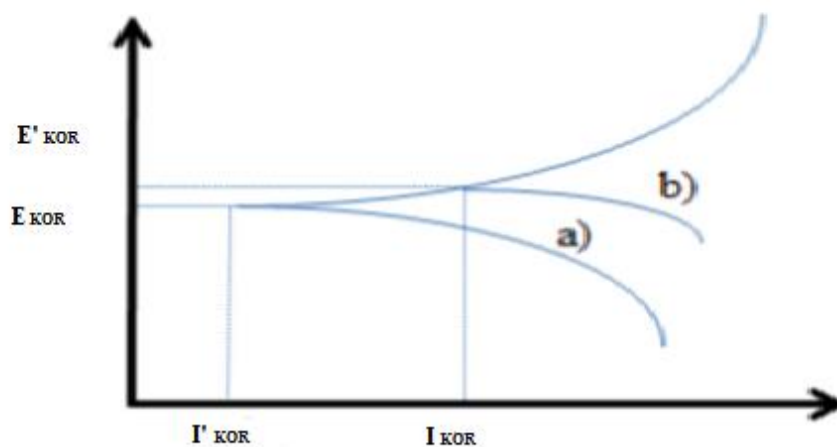
Slika 10. Utjecaj anodnih inhibitora [13]  
a) sa inhibitorima b) bez inhibitora



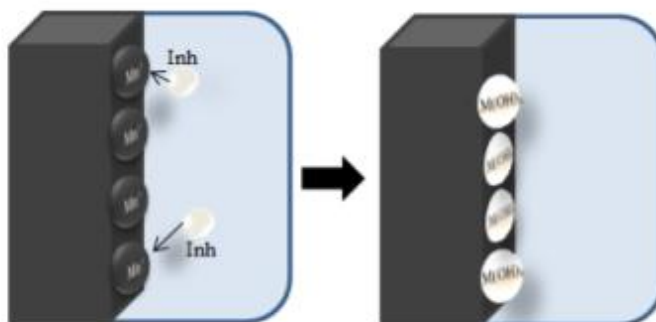
Slika 11. Djelovanje anodnih inhibitora [13]

## 4.2. 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 aposrbiranog 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. Na slici 12. prikazana je katodna reakcija gdje se korozijski potencijal mijenja prema negativnijim vrijednostima, a na slici 13. Prikazano je mehaničko djelovanje katodnih inhibitora na korozijski proces [3,13].



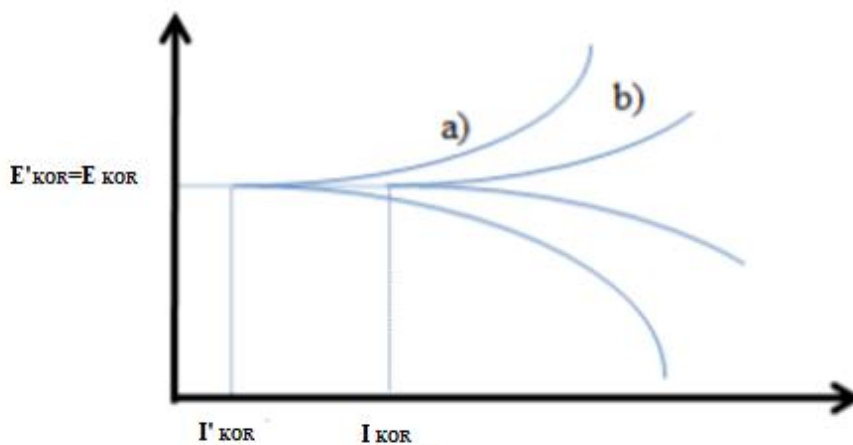
Slika 12. Utjecaj katodnih inhibitora na korozijski proces [13]



Slika 13. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [13]

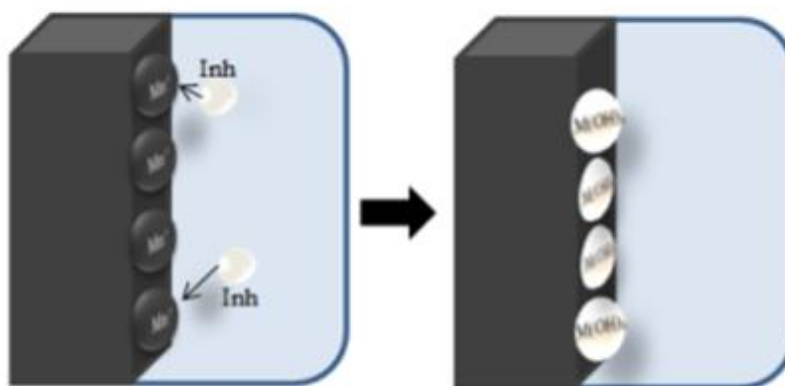
### 4.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje – i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji 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 tu skupinu inhibitora pripadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi. Na slici 14. je prikazana teoretska potenciostatska polarizacijska krivulja koja pokazuje utjecaj organskih inhibitora na metal. Primjetno je smanjenje gustoće struje, uz konstantan potencijal. Na slici 15. prikazan je mehanizam djelovanja mješovitih inhibitora [3,13].



Slika 14. Utjecaj anodnih i katodnih inhibitora [13]

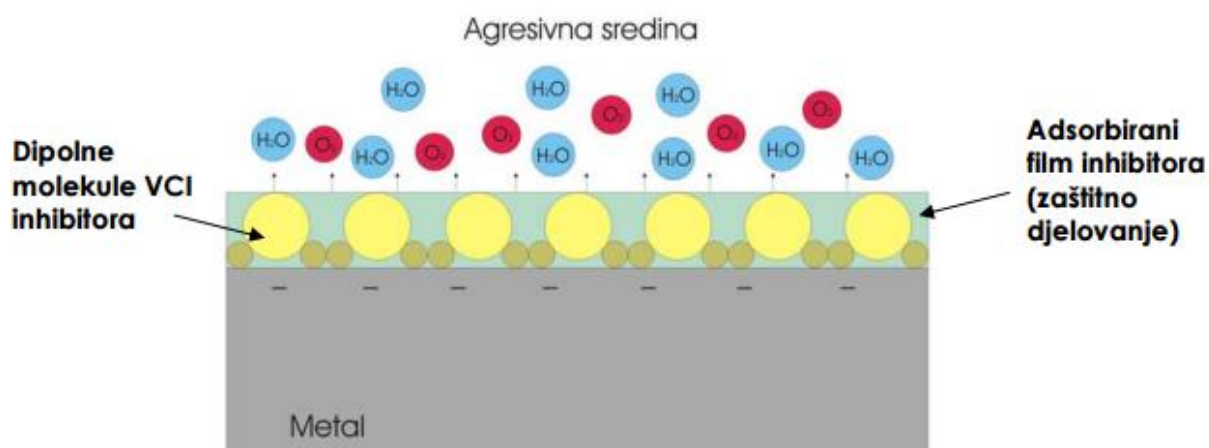
a) sa inhibitorima b) bez inhibitora



Slika 15. Mehanizam djelovanja mješovitih inhibitora [13]

#### 4.4. Hlapivi inhibitori korozije

Hlapivi inhibitori korozije 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, inhibitori putuju prema svim dijelovima metalne površine gdje se adsorbiraju kao što je prikazano na slici 16. Pri dodiru s metalnom površinom para hlapivih inhibitora se kondenzira u takni monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. 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 [3].



Slika 16. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [3]

## 4.5. Djelotvornost inhibitora

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

$$f_u = \frac{(\vartheta_{kor})_{ni}}{(\vartheta_{kor})_i} \quad (6)$$

Odnosno stupnjem inhibicije  $\eta_i$  jednakim:

$$\eta_i = \frac{(\vartheta_{kor})_{ni} - (\vartheta_{kor})_i}{(\vartheta_{kor})_{ni}} \times 100\% \quad (7)$$

Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da  $\eta_i$  bude 80-98% što odgovara  $f_u$  između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu metala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednost i temperaturu kao i vrstu inhibitora.

Vrlo je raširena primjena inhibitorских smjesa jer dva pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski.

Sinergijsko djelovanje manifestira se pojavom povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak nego u odvojenoj uporabi pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju [3].

## 4.6. Primjena inhibitora

Primjena inhibitora se potvrdila na mnogim tehničkim područjima gdje se druge metode zaštite od korozije nisu pokazale uspješnima. Primjenjuju se 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, pri kiselinskom nagrivanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd., čime se postižu zamjetne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Inhibitori služe i za sprječavanje nastajanja pukotina zbog napetosne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora. Praktična primjena hlapivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još iz 19. stoljeća u Švedskoj gdje se upotrebljavao kamfor za zaštitu oružja. Poslije su korišteni prahovi organskoga i anorganskoga nitrita, a danas su to uglavnom organske soli.

Zbog svojega specifičnoga djelovanja, tj. jednolikog ispunjavanja prostora i stvaranja zaštitnoga filma na površini metala čime se sprječava dodir s okolinom i medijem, hlapivi



inhibitori nalaze primjenu za zaštitu nepristupačnih mjesta brodskih konstrukcija kao što su npr. kobilica, list kormila iznutra, rog kormila, bokoštitnik. Inhibitori hlape i adsorbiraju se na svim površinama metala, pri čemu se inhibirani sloj kontinuirano obnavlja tako da nije potrebna regeneracija sustava u vrijeme njegove trajnosti. Inhibitori se mogu primijeniti i za privremenu zaštitu cjevovoda, pakiranje i skladištenje brodske opreme prije ugradnje, u pripremi površine, za zaštitu električnih kontakata, itd.

Veliku primjenu inhibitori su našli u skladištenju oružja i vojne opreme; njihovom se uporabom u tu svrhu postigla kvalitetnija zaštita i trenutačna spremnost takve opreme za uporabu. Prostoru u kojima se skladišti oružje i oprema često se nalaze pod zemljom ili u šumi gdje je temperatura i relativna vlažnost izrazito nepogodna za materijal. Zbog tih je razloga zaštita od korozije nužna kako bi se osigurala funkcionalnost opreme i izbjegli troškovi popravaka. Pješačko oružje se očisti i zapakira u vrećice u koje su u postupku proizvodnje impregnirani hlapivi inhibitori korozije kao što je prikazano na slici 17.



Slika 17. Primjena zaštite inhibitora za naoružanje [3]

Tako zapakirano oružje skladišti se u sanducima u koje se dodatno postavljaju emiteri inhibitora koji u slučaju oštećenja vrećica štite opremu od korozije. Inhibitori korozije primjenjuju se i za dugoročnu konzervaciju topničkoga oružja, okopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te za zaštitu borbenih letjelica i plovila. Inhibitori korozije dodaju se i u temeljne zaštitne premaze kako bi spriječili iniciranje korozijskih procesa sprječavajući ionizaciju metala. Njihova se primjena danas posebno ističe u vodorazrjedivim premazima. Primjena vode kao otpala u boji može prouzročiti koroziju metalne površine. Inhibitori korozije štite površinu sve dok voda pri sušenju ne ispari iz premaza [3].

U tablici 3. su navedeni najnoviji razvijeni ekološki inhibitori, mediji i pH vrijednost u kojima se koriste te njihova koncentracija.

Tablica 3. Inhibitori i njihove koncentracije ovisno o materijalu i mediju [13]

| Legura             | Medij                                | pH  | Inhibitor   | Koncentracija      | Efikasnost |
|--------------------|--------------------------------------|-----|---|--------------------|------------|
| AA2024-T3          | 0,1 M NaCl                           | 7   | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                           | 10 <sup>-4</sup> M | 97,31      |
|                    |                                      | 7   | (Ce(dpb) <sub>3</sub> )   | 10 <sup>-4</sup> M | 94,10      |
|                    |                                      | 7   | CeCl <sub>3</sub>   | 10 <sup>-4</sup> M | 73,90      |
| AA5754             | 3% NaCl                              | 6,3 | Laurus nobilis ulje   | 0,05%              | 84,3       |
| AI                 | 3% NaCl                              | 6,3 | Laurus nobilis ulje   | 0,05%              | 89,9       |
| AA5083             | 3,5% NaCl                            | 5,5 | CeCl <sub>3</sub>   | 0,5%               | 297        |
|                    |                                      |     | LaCl <sub>3</sub>   | 0,5%               | 113        |
| Čelik              | 1M HCl                               | -   | Ekstrakt kore N. Cadamba (drvo)   | 5mgL <sup>-1</sup> | 91         |
| Čelik              | 1M HCl                               | -   | VSBH (C <sub>31</sub> H <sub>47</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Br) | 0,4%               | 95         |
| Čelik              | 88% fosforna kiselina                | -   | Sušeni plodovi voća   | 2,4%               | 98         |
| Čelik              | 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -   | Poliakrilamid   | 0,1%               | 94,4       |
| Bakar              | 0,5M HCl                             | -   | Kitozan   | 8x10 <sup>-6</sup> | 92         |
| Cu-10Al-5Ni legura | 3-5% NaCl                            | -   | Cistein   | 6mM/L              | 96         |
|                    |                                      |     | N-acetilstein   | 6mM/L              | 76,7       |
| Cu                 | 0,6M NaCl                            |     | Cistein   | 16mM               | 76,5       |
| Cu                 | 1M HCl                               |     | Cistein   | 18mM               | 84.13      |
| AZ91D              | 0,05 wt.% NaCl                       | 9   | Paeonol   | 0,05% sa wt        | 90         |
| AZ91D              | ASTM D1384-87                        | 8,2 | 8-hidroksikinolin   | Zasićeno sa 8 HQ   | 82         |
| AZ91D              | 0,05 wt. % NaCl                      | 6,8 | 5,10,15,20-TTP  | 0,005%             | 84         |

## 6. ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE KOROZIJE

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta.

Postoje dvije vrste ispitivanja, a dijele se na:

- Elektrokemijsko ispitivanje korozije s istosmjernom strujom (DC-tehnike, eng. direct current technics)
- Elektrokemijsko ispitivanje korozije s izmjeničnom strujom (AC-tehnike, engl. alternating current technics).

### 6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC-tehnike)

Kod elektrokemijskih ispitivanja korozije istosmjernom strujom koriste polarizacijske metode mjerenja kao što su potenciostatska i galvanostatska polarizacija.

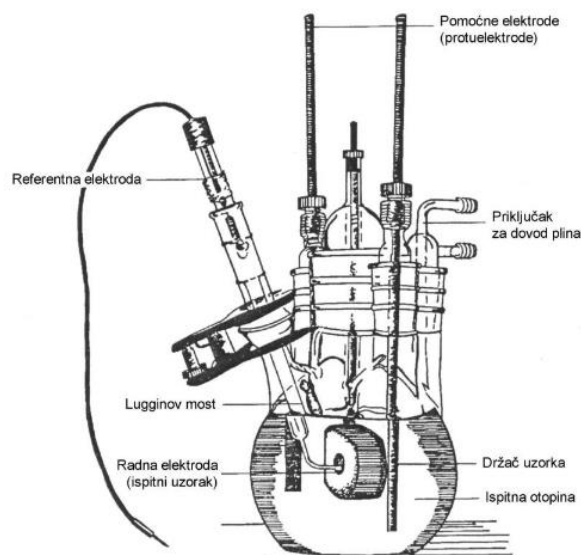
Potenciostatska polarizacija koristi poseban uređaj, potenciostat, koji postavlja određeni potencijalna na mjernoj elektrodi, a mjeri se struja odziva sustava. Za razliku od potenciostatske polarizacije, kod galvanostatske se na mjerno elektrodi uspostavlja određene struja te se mjeri napon odziva sustava. Za takvo mjerenje rabi se uređaj naziva galvanostat.

Potencijal, tj. struju moguće je postepeno 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 18.) koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat.

Slik 19. Prikazuje tipičan raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [3].



Slik 18. Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [3]

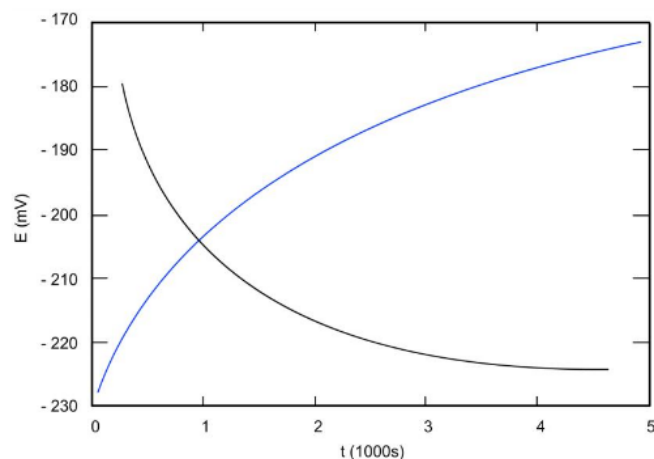
Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera  $\varnothing 16$  mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od  $1 \text{ cm}^2$ .

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  $+0,242 \text{ V}$  s obzirom 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 [3].

### 6.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, $E_{ok}$

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav se treba stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena. Na slici 19. je prikazano kako mogu izgledati krivulje u dijagramu  $E-t$  te one ovise o vrsti materijala koji se ispituje.



Slika 19. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  [3]

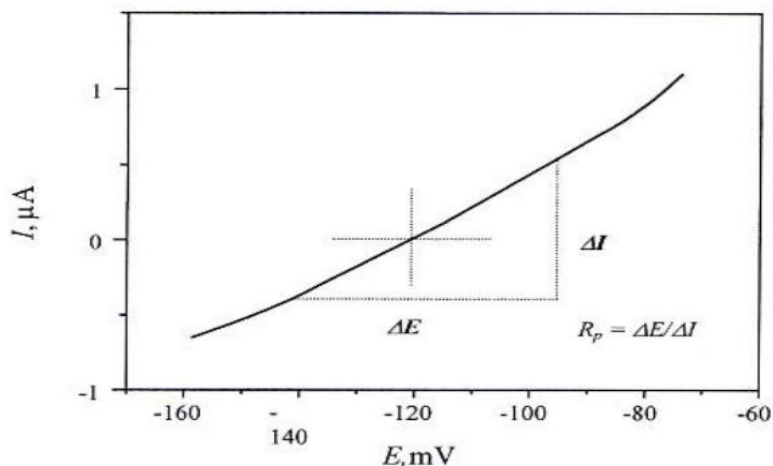
Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera.

Praćenjem promjena stacionarnoga potencijala otvorenog kruga u vremenu, dobiva se podatak o korozijskom ponašanju ispitivanoga materijala u tom mediju.

Ako je  $E_{ok}$  pozitivne vrijednosti onda je elektroda stabilna što znači da je uzorak imun u ispitanoj vodenoj otopini. Ako je  $E_{ok}$  negativne vrijednosti, upućuje na nestabilnost odnosno na otapanje, tj. koroziju. Ako se uoči mijenjanje vrijednosti od negativne prema pozitivnoj, dolazi do spontane pasivacije[3].

### 6.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora, $R_p$

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji ( $R_p$ ) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze metala ili legure u drugu tj. elektrolit ili obrnuto. Uzima se u obzir potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{ok}$ ) u području polarizacije  $\pm 20\text{mV}$ . Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojem se nalazi. Primjer postupka naveden je na slici 20.



Slika 20. Određivanje polarizacijskog otpora [3]

### 6.1.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija

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

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \times z \times F \times \eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

Gdje je:  $j$  – gustoća struje

$j_0$  – gustoća struje izmjene

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314$

$\eta$  – prenapon,  $\eta = E - E_0 \text{ [mV]}$

$T$  – Termodinamička temperatura [K]

$z$  – broj elektrona

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

Povećanjem prenapona usporava se reakcija redukcije, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kad je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednačba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (9)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (10)$$

i može se pisati u sljedećem obliku

$$\eta = a + b \times \log j - \text{Tafelova jednadžba} \quad (11)$$

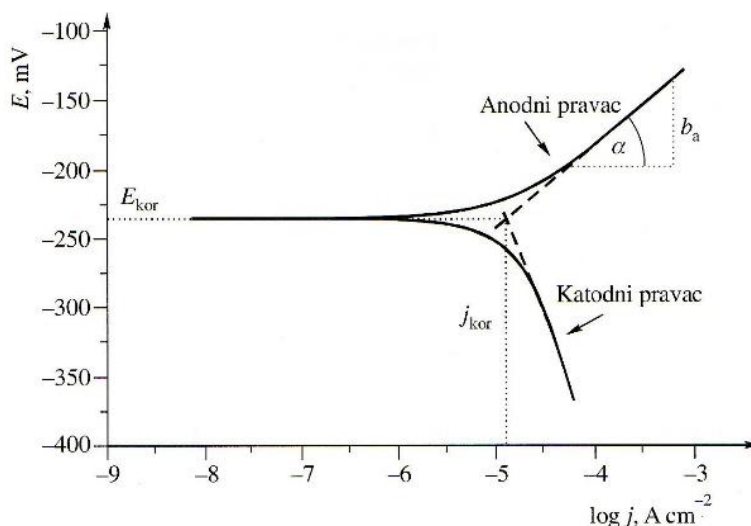
gdje su:  $a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0$  – odsječak na osi y anodnoga pravca (12)

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0$$
 – odsječak na osi y katodnoga pravca (13)

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}$$
 – nagib anodnoga Tafelova pravca (14)

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF}$$
 – nagib katodnoga Tafelova pravca (15)

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala u odnosu na korozijski potencijal ( $E=E_{kor} \pm 250\text{mV}$ ) prikazuju se grafički (slika 21.) u polualgoritamskom obliku ( $E - \log j$ ). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala  $E_{kor}$  [3].



Slika 21. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [3]

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ ) te poznate ekvivalentne mase materijala  $EW$  i gustoće materijala  $\rho$  ( $\text{gcm}^{-3}$ ) izračunava se brzina korozije  $v_{kor}$ , prema izrazu:

$$v_{kor} = \frac{3.3 \times 10^{-3} \times j_{kor} \times EW}{\rho} \text{ [mm/god]} \quad (16)$$

#### 6.1.4. Metoda cikličke polarizacije

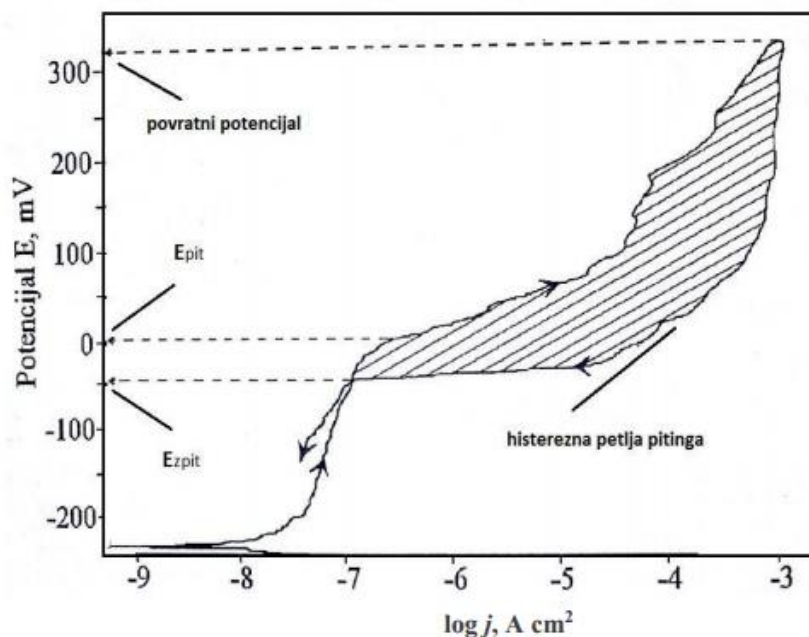
Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primjenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se uspoređuju efekti zaštite metala od korozije kao što su inhibitori. Metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično,  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se izrađuje kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode.

Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga  $E_{pit}$  (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerežno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju,  $E_{zpit}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primjenjenoj sredini.

Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal ( $E_{zpit}$ ), pozitivniji od potencijala pitinga ( $E_{pit}$ ), tendencija ka pitu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće



histerežno odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost ka piting koroziji uzorka u datom elektrolitu.



Slika 22. Dijagram cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [14]

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti ka piting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak piting korozije, odnosno korozije u procjepu. Na slici 22. prikazan je izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog pitingu [14].

## 7. GRAVIMETRIJA

Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije svakako je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije takozvana gravimetrijska metoda.

Gubitak mase, sveden na jedinicu početne geometrijske ploštine izloženog materijala (površinski gubitak mase), prava je mjera za napredovanje korozije. Na temelju dobivenih podataka izračunava se prava prosječna brzina korozije u razdoblju između vremena  $t_1$  i  $t_2$  formulom

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (17)$$

U kojoj je  $m_1$  masa uzorka (predmeta) prije ispitivanja,  $m_2$  njegova masa nakon ispitivanja i skidanja čvrstih produkata korozija, a  $\Delta t$  pokusno vrijeme.

Metoda gubitka mase prikladna je za ispitivanje opće korozije i one lokalne korozije za koju je moguće odrediti faktor ograničenosti  $k_0$ , tj. omjer ukupne geometrijske ploštine izloženog materijala i korodiranje geometrijske ploštine  $S$ :

$$k_0 = \frac{S}{S'} \quad (18)$$

Tim faktorom treba pomnožiti prividni površinski gubitak mase  $\Delta m/S$  da bi se dobila realna vrijednost  $\Delta m/S'$ :

$$\frac{\Delta m}{S'} = k_0 \frac{\Delta m}{S} \quad (19)$$

Metodom gubitka mase ne mogu se ispitivati pojave selektivne korozije, interkristlane korozije, niti napetosne korozije uz nastajanje pukotina. Nadalje, ta je metoda neupotrebljiva za ispitivanje korozije organskih materijala praćene pojavom bubrenja.

Točnost metode gubitka mase ovisi prije svega o načinu uklanjanja čvrstih produkata korozije, tj. o čišćenju površine korodiranog materijala. Za čišćenje služe mehanički, kemijski i elektrolitički postupci koji se također primjenjuju prije završnoga vizualnog ili mikroskopskog pregleda očišćenog materijala.

Kada je pri korozijskim ispitivanjima uzorak zahvaćen samo općom korozijom, i kada se tok korozije unutar dugog razdoblja može aproksimirati pravcem, metodom gubitka mase dobivaju se brzine korozije koje su mjerodavne za ocjenu konstrukcijskog materijala. To također u određenoj mjeri vrijedi za istodobnu pojavu opće i pjegaste korozije, pa čak i onda ako su

usporedo pojavljuje i plitka rupičasta korozija. Brzine korozije koje su izračunate na temelju gubitka mase donekle su mjerodavne i za ocjenu materijala na kojima se pri ispitivanju pojavljuje samo pjegasta korozija ili plitka rupičasta ako je moguće odrediti faktor ograničenosti.

Što je korozija vremenski i lokalno ne ravnomjernija, manje je pouzdana ocjena upotrebljivosti materijala na temelju mjerenja gubitka mase [6].

## 8. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment je proveden u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a. Kao ispitni uzorak upotrebljavala se Al-legura, koje se je koristila u zrakoplovstvu. Ispitni uzorak je izvađen iz trupa hidroaviona na kojemu se je pojavila korozija. U eksperimentalnom dijelu rada ispitivalo se elektrokemijskim i gravimetrijskim metodama, djelotvornost inhibitora u zaštiti aluminijske legure u 0,9% NaCl (fiziološkoj otopini) i 3.5% NaCl (umjetna morska voda). Koncentracija inhibitora u otopinu bili je 0,1% tj, 1mL u 1L otopine. Kao inhibitori izabrani su slijedeći materijali:

- VpCI 649 (sintetski, hlapivi inhibitor)
- Eterično ulje ružmarina (ekološki inhibitor)
- Natrijev benzoat (kemijska tvar)
- Med (ekološki inhibitor)

### 8.1. Priprema uzorka

Na slikama 23. i 24. prikazani su dijelovi Al-legure hidroaviona.



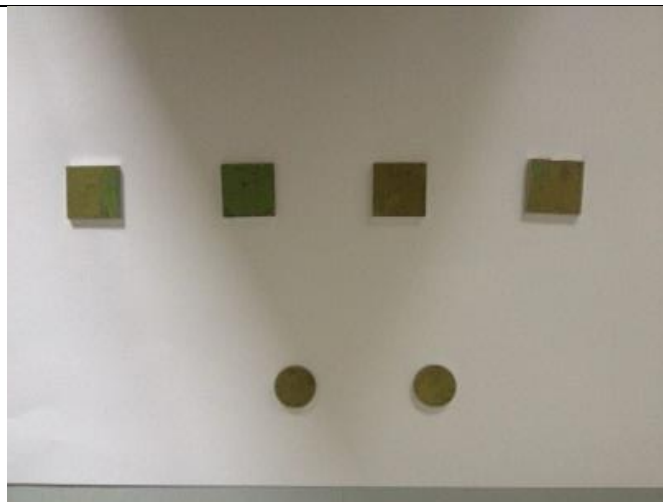
Slika 23. Prednja strana uzorka



Slika 24. Stražnja strana uzorka

Izrezani ispitni uzorci dimenzija  $\varnothing 16\text{mm}$  te  $20 \times 20\text{mm}$  zaliveni su u masu epoksidne smole, te su bili podloženi brušenju u Laboratoriju za materijalografiju radi otklanjanja zaštitnog premaza te nečistoća.

Na slici 25. prikazani su izrezani ispitni uzorci na odgovarajuće veličine.



Slika 25. Izrezani ispitni uzorci

Uzorci su brušeni sa SiC brusnim papirima, te su korištene sljedeće gradacije:

- P320
- P500
- P1000
- P2000.

Brzina brušenja je bila 3000 o/min te se je primjenjivalo vodeno hlađenje. Uzorci nakon brušenja prikazani su na slikama 26. i 27.



Slika 26. Uzorci Ø16 mm nakon brušenja



Slika 27. Uzorci 20x20mm nakon brušenja

U tablici 4. dan je kemijski sastav uzorka ispitan nerazornom metodom sa Olympus Innov-X DELTA Premium XRF analizatorom prikazanim na slici 28.



Slika 28. Olympus Innov-X DELTA Premium XRF analyzer

Tablica 4. Kemijski sastav ispitnog uzorka

| Element | Al      | Zn   | Mg   | Si   | Cr   | Mn    | Fe   | Cu   | Zr    | Pb   |
|---------|---------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|
| Udio %  | ostatak | 4.82 | 3.23 | 0.81 | 0.21 | 0.024 | 0.35 | 1.19 | 0.002 | 0.80 |

Na temelju kemijske analize analizirani ispitni uzorak odgovara Al –leguri 7075, opisanoj ISO normom Al-Zn6MgCu i DIN normom AlZnMgCu1,5.

## 8.2. Inhibitori

### 8.2.1. Hlapivi inhibitor korozije 649 (Volatile Corrosion Inhibitor – VpCI 649)

VpCI-649 (slika 29.) je koncentrirana tekuća formulacija koja je namijenjena za zaštitu čeličnih i ostalih metala od korozivnih otopina. Dizajnirana je da pruža dugotrajnu zaštitu u slatkoj vodi, pari i glikolnim zatvorenim sustavima. Efektivna je zamjena za formulacije na nitridno-kromatskoj bazi. VpCI-649 hlapive inhibitore korozije sa netoksičnim formulacijama koje ne sadrže nitrite, fosfate, kromate ili teške metale. Zbog toga što je VpCI 649 ekološki inhibitor ne predstavlja problem kod odlaganja u velikim količinama. Efektivan je za široku primjenu usporenja ili zaustavljanja agresivne korozije u sustavima sa slatkom vodom, glikolnim hladilima itd. Ekonomičan je i u malim koncentracijama te štiti područja koje ostale korozijske zaštite ne mogu. Sadrži akrilni polimer kako bi zaustavio ljuštenje površine te je topiv u vodi i ne sadrži slobodne amine [16].



Slika 29. Hlapivi inhibitor VpCI 649

### 8.2.2. Natrijev benzoat

Natrijev benzoat ( $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ ) prikazan na slici 30. je bezbojna kristalna higroskopna čvrsta tvar, visoke zapaljivosti koja nema mirisa. Natrijev benzoat je sol natrija benzenove kiseline. Kao dodatak prehranbenim namirnicama kao konzervans ima oznaku E211. Sprječava rast bakterija i gljivica te ima široku primjenu u prehrambenoj industriji (često se dodaje kiseloj hrani kao što su preljevi za saltu, voćno sokovi i džemovi, jer u kiseloj sredini ima tražena svojstva. Najčešće se proizvodi reakcijom natrijevog hidroksida s benzenovom kiselinom. Pri sobnoj temperaturi dolazi u obliku bijele krutine bez mirisa. Koristi se i u pirotehnici kao gorivo u kombinaciji s određenim oksidansom [17].



Slika 30. Natrijev benzoat

### 8.2.3. Eterično ulje ružmarina

Ružmarin je grmolika zimzelena biljka igličastih listova i krhkih svjetlo plavih cvjetova. Igličasti listovi intenzivnog su mirisa, te pikantno ljutog, oporog i gorkog okusa. Koriste se za aromatiziranje povrća i mesnih jela. Ružmarin potiče cirkulaciju i tok krvi prema mozgu, te na taj način poboljšava koncentraciju i liječi glavobolju.

Eterično ulje ružmarina dobiva se destilacijom vodenom parom biljke u cvatu (*Rosmarinus officinalis*). Postoje četiri kemotipa eteričnog ulja [18,19]:

- Kemotip cineol (Slika 31.)
- Kemotip verbenon/bornil acetat
- Kemotip kamfor
- Kemotip  $\beta$ -mircen/kamfor.



Slika 31. Eterično ulje ružmarina

### 8.2.4. Med

Med (slika 32.) je slatka i gusta hrana kojeg proizvode pčele medarice skupljanjem nektara sa cvjetova. Nektar koji pčele skupljaju iz cvijeća glavni je izvor ugljikohidrata koje pčele pretvaraju u lako probavljivi slador tj. glukozu i fruktozu koji je glavni sastojak meda. U medu se nalaze minerali, aminokiselina, visoko vrijedne organske kiseline kao što su mravlja, jabučna, limunska, octena, jantarna kiselina, pigmenti, razni derivati klorofila, vosak, inulin te elementi kompleksa vitamina B.





Slika 32. Med

### 8.3. Gravimetrijska ispitivanja

Gravimetrijska ispitivanja provedena su mjerenjem mase uzorka prije ( $m_1$ ) i mase uzorka nakon uranjanja uzorka ( $m_2$ ) u inhibitor u trajanju od 120 sati. Ispitni uzorci dimenzija 20x20 mm uranjali su se u 1L elektrolita koji je sadržavao 1 mL inhibitora, tj. 0,1%. Ispitivanje je trajalo 120 sati tj, 5 dana pri temperaturi  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Dobivene vrijednosti tj, gubitak ili prirast mase prikazan je u tablicama 5. i 6.:

Tablica 5. Promjena mase uzoraka u 3,5 % NaCl otopini

|                         | $m_1$  | $m_2$  | $\Delta m$ |
|-------------------------|--------|--------|------------|
| VpCI 649                | 1,2629 | 1,2651 | - 0,0022   |
| Eterično ulje ružmarina | 1,1579 | 1,1613 | + 0,0034   |
| Natrijev benzoat        | 1,2709 | 1,2708 | + 0,0001   |
| Med                     | 1,2395 | 1,2399 | + 0,0004   |

Tablica 6. Promjena mase uzoraka u 0,9 % NaCl otopini

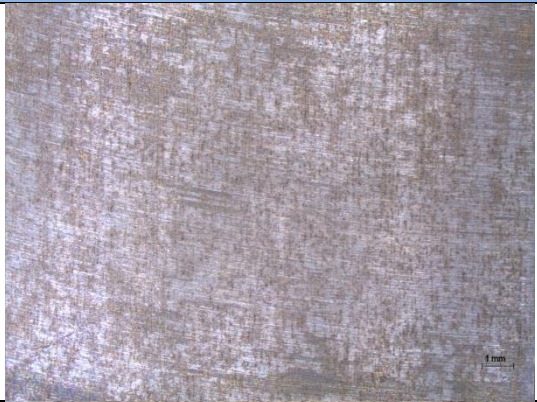







|                         | $m_1$  | $m_2$  | $\Delta m$ |
|-------------------------|--------|--------|------------|
| VpCI 649                | 0,7617 | 0,7607 | -0,0010    |
| Eterično ulje ružmarina | 0,6573 | 0,6674 | +0,0001    |
| Natrijev benzoat        | 0,3940 | 0,3957 | +0,0017    |
| Med                     | 0,3686 | 0,3686 | 0          |

Nakon vađenja uzoraka iz otopine, te njegovom vaganju, uzorci su se snimali stereomikroskopom .U tablici 7. data su snimke površina uzorka nakon petodnevnog izlaganja uzorka otopini 0.9% i 3.5% NaCl sa inhibitorima. Snimke su slikane na stereomikroskopu Leica MZ6 (slika 34.), pomoću software-a Leica Application Suite V3.2.0



Slika 33. Stereomikroskop Leica MZ6

Tablica 7. Snimka površina uzoraka nakon gravimetrijskog eksperimenta

| Medij                   | NaCl 3,5 %  | NaCl 0,9 %   |
|-------------------------|---|--|
| VpCI 649                |    |    |
| Eterično ulje ružmarina |   |   |
| Natrijev benzoat        |  |  |
| Med                     |  |  |

#### 8.4. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja aluminijske legure 7075 provela su se na uređaju za elektrokemijski ispitivanje Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E prikazanim na slici 34. Sva mjerenja provedena su u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu s poznatim potencijalom +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Mjerenja su se provodila u troelektrodnim ispitnim ćelijama (slika 35.) prim temperaturi od  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  s pomoću programa SoftCorr III.



Slika 34. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E



Slika 35. Ispitna ćelija

Korozijski potencijal je određen snimanjem  $E-t$  dijagrama, a pomoću polarizacijske krivulje određena je otpornost materijala  $R_p$ . Metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije, a metodom cikličke polarizacije odredilo se područje pasivacije te podložnost pitingu.

### 8.4.1. Određivanje korozijskog potencijala

Korozijski potencijal je određen u odnosu na referentnu elektrodu tijekom ispitivanja od 90 minuta pri temperaturi od  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Nakon završetka ispitivanja uzeta je konačna vrijednost korozijskog potencijala.

Rezultati  $E-t$  ispitivanja dati su za 3,5% NaCl i 0,9% NaCl u tablicama 8. i 9.

Tablica 8. Elektrokemijski potencijal uzoraka u 3,5 % NaCl

| Inhibitor        | Koncentracija inhibitora | $E_{kor}$ [mV] |
|------------------|--------------------------|----------------|
| Bez inhibitora   | 0,1%                     | -730           |
| VpCI 649         | 0,1%                     | -792           |
| Ružmarin         | 0,1%                     | -782           |
| Natrijev benzoat | 0,1%                     | -785           |
| Med              | 0,1%                     | -759           |

Tablica 9. Elektrokemijski potencijal uzoraka u 0,9 % NaCl

| Inhibitor        | Koncentracija inhibitora | $E_{kor}$ [mV] |
|------------------|--------------------------|----------------|
| Bez inhibitora   | 0,1%                     | -743           |
| VpCI 649         | 0,1%                     | -720           |
| Ružmarin         | 0,1%                     | -741           |
| Natrijev benzoat | 0,1%                     | -719           |
| Med              | 0,1%                     | -726           |

Iz rezultata se zaključuje da inhibirane otopine sa 3.5% NaCl (umjetna morska voda) imaju negativniji korozijski potencijal, što upućuje na to da su ti inhibitori katodnog djelovanja.

### 8.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$

Nakon ispitivanja korozijskog potencijala za 0,9% NaCl te 3,5% NaCl, provedeno je određivanje polarizacijskog otpora pri temperaturi  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Polarizacijski otpor se određuje kao mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora

upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojem se nalazi. U tablicama 10. i 11.

prikazane su vrijednosti polarizacijskog otpora.

Tablica 10. Polarizacijski otpor uzoraka u 3,5 % NaCl

| Inhibitor        | Koncentracija inhibitora | $R_p$ [k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> ] |
|------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Bez inhibitora   | 0,1%                     | 14,51                                |
| VpCI 649         | 0,1%                     | 106,5                                |
| Ružmarin         | 0,1%                     | 25,46                                |
| Natrijev benzoat | 0,1%                     | 9700                                 |
| Med              | 0,1%                     | 9,25                                 |

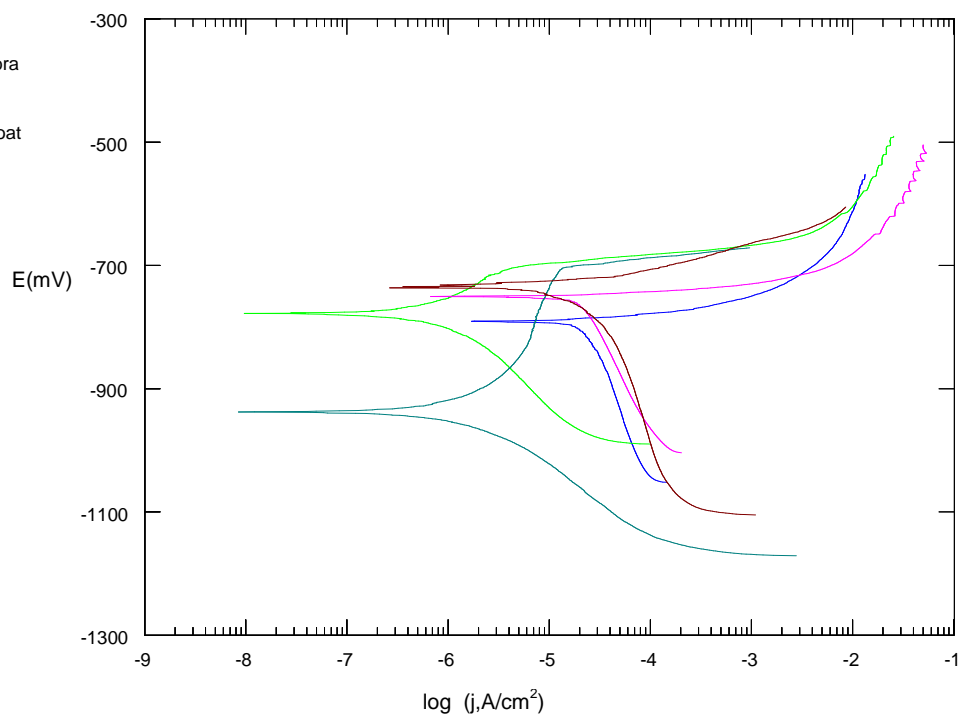
Tablica 11. Polarizacijski otpor uzoraka u 0,9 % NaCl

| Inhibitor        | Koncentracija inhibitora | $R_p$ [k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> ] |
|------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Bez inhibitora   | 0,1%                     | 32,36                                |
| VpCI 649         | 0,1%                     | 25,3                                 |
| Ružmarin         | 0,1%                     | 60,93                                |
| Natrijev benzoat | 0,1%                     | 20,56                                |
| Med              | 0,1%                     | 22,87                                |

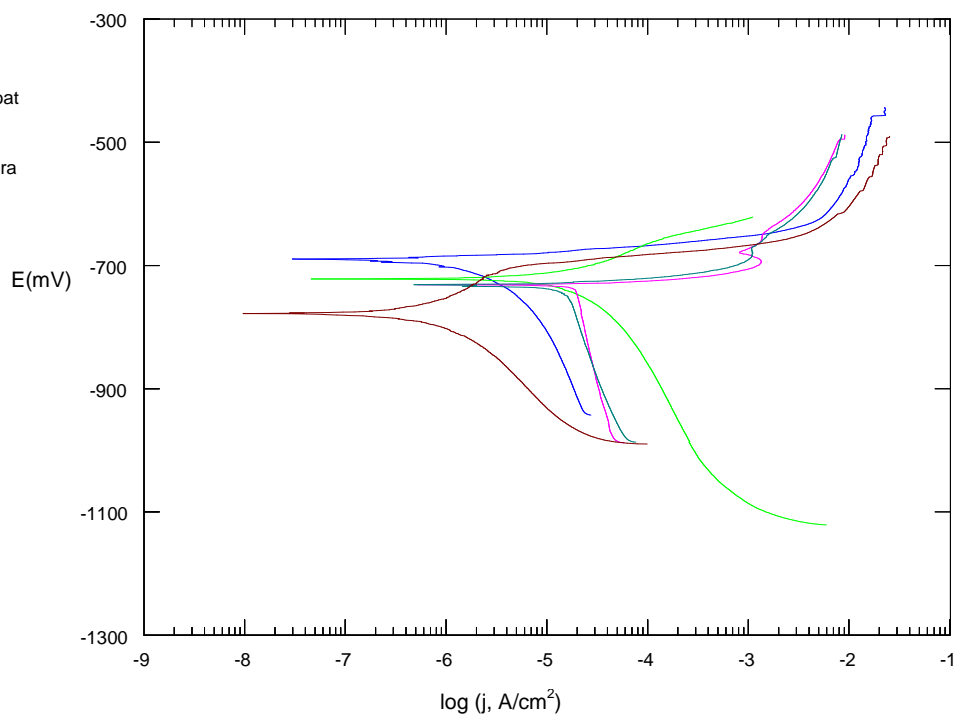
### 8.4.3. Analiza rezultata Tafelove metoda

Kod Tafelove metode rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozivnog 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 korozivne struje  $j_{kor}$  i korozivnog potencijala.

Ispitivanje je provedeno na temperaturi od  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  u 0.9% i 3.5% NaCl otopini, sa 0,1% koncentracijom inhibitora. Nakon očitavanja rezultata, računao se je faktor retardacije  $f_u$  i stupanj inhibicije  $\eta_i$  za pojedine inhibitore prema formulama (4) i (5). Njihovi rezultati također su prikazani u tablicama 12. i 13. Prikaz rezultata različitih inhibitora prikazan je u slici 36. i 37.



Slika 36. Prikaz rezultata Tafelove metode u 3,5 % NaCl otopini



Slika 37. Prikaz rezultata Tafelove metode u 0,9 % NaCl otopini

Tablica 12. Prikaz faktora usporenja i stupnja inhibicije u 3,5 % NaCl

| Inhibitor      | Konc. | $v_{kor}$ [mm/god]     | $f_u$ | $\eta_i$ [%] | $\beta_a$ [V/dek] | $\beta_k$ [V/dek] |
|----------------|-------|------------------------|-------|--------------|-------------------|-------------------|
| -              | -     | $158,3 \times 10^{-3}$ | -     | -            | 27,24             | 856,1             |
| VpCI 649       | 0,1%  | $269,7 \times 10^{-3}$ | 0,586 | -70,37       | 353,7             | 465,1             |
| Ružmarin       | 0,1%  | $147,8 \times 10^{-3}$ | 1,071 | -60,6        | 20,75             | 451,6             |
| Natrij benzoat | 0,1%  | $29,75 \times 10^{-3}$ | 5,323 | 81,2         | 303               | 54,20             |
| Med            | 0,1%  | $253 \times 10^{-3}$   | 0,625 | -59,8        | 99,06             | 277               |

Tablica 13. Prikaz faktora usporenja i stupnja inhibicije u 0,9 % NaCl

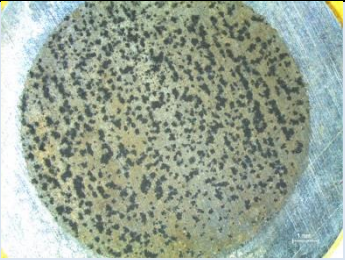
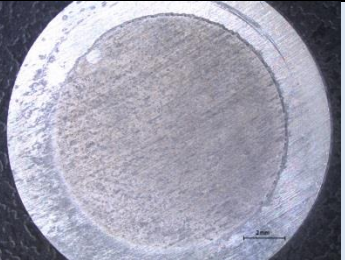
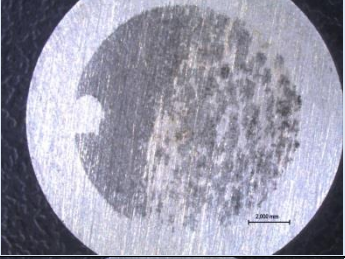
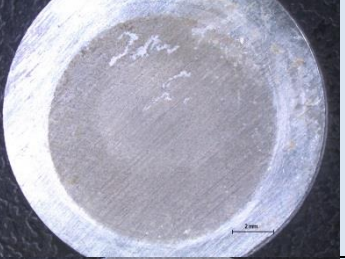



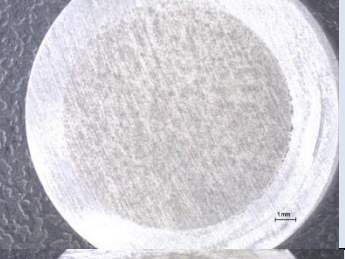


| Inhibitor      | Konc. | $v_{kor}$ [mm/god]      | $f_u$ | $\eta_i$ [%] | $\beta_a$ [V/dek] | $\beta_k$ [V/dek] |
|----------------|-------|-------------------------|-------|--------------|-------------------|-------------------|
| -              | -     | $231,5 \times 10^{-3}$  | -     | -            | 178               | 182               |
| VpCI 649       | 0,1%  | $89,63 \times 10^{-3}$  | 2,588 | 61,28        | 23,53             | 506               |
| Ružmarin       | 0,1%  | $289,61 \times 10^{-3}$ | 0,133 | -4,23        | 35,8              | 211,3             |
| Natrij benzoat | 0,1%  | $369,7 \times 10^{-3}$  | 0,626 | -59,69       | 347,5             | 138,4             |
| Med            | 0,1%  | $303,86 \times 10^{-3}$ | 0,761 | -31,25       | 16,32             | 336,9             |



### 8.4.4. Snimke površine uzoraka $\Phi$ 16 mm

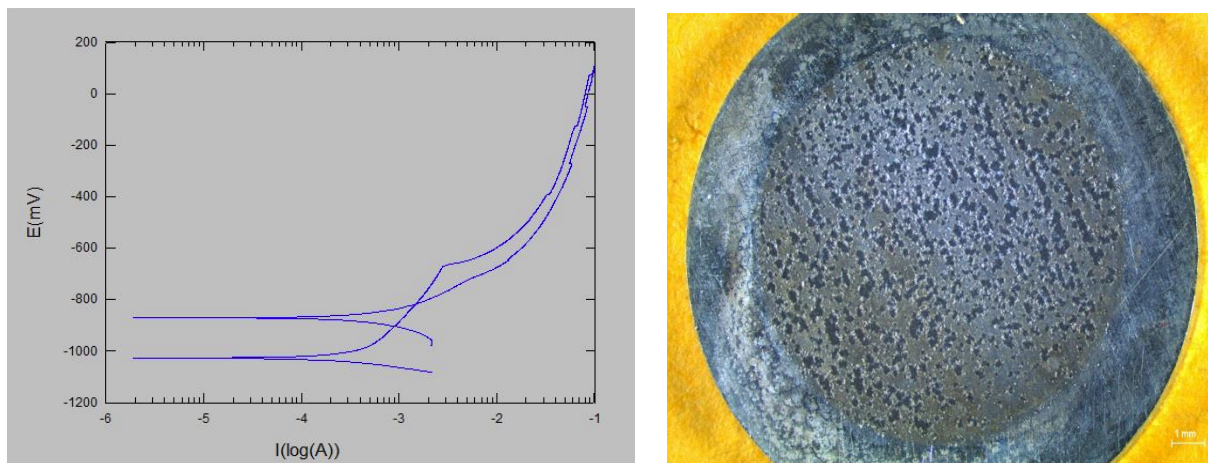
U slijedećoj su tablici 13. prikazani izgledi površine uzorka promatrani stereomikroskopom poslije Tafelove metode ispitivanja.

Tablica 13. Izgled površine uzoraka poslije Tafelove metode ispitivanja

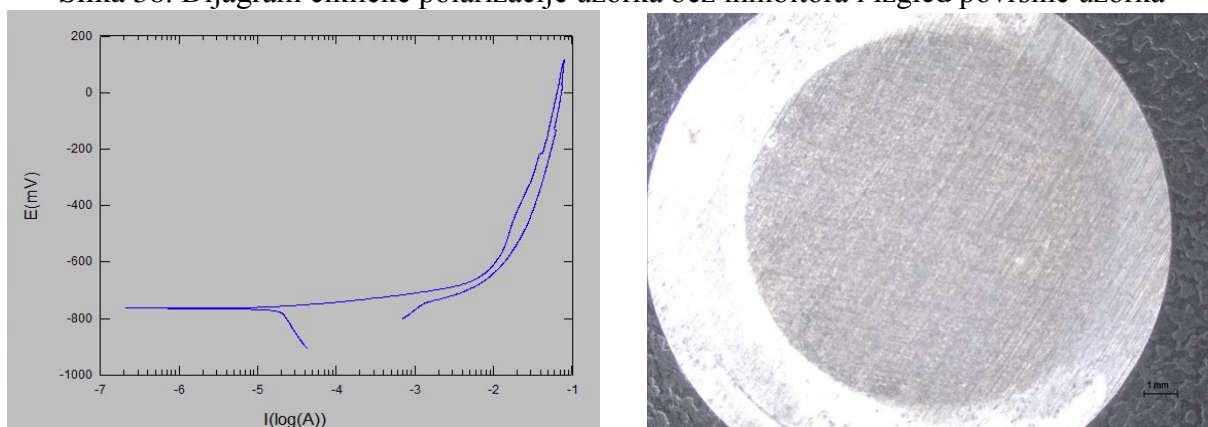
|                  | 3,5 % NaCl  | 0,9 % NaCl   |
|------------------|---|--|
| Baza             |    |    |
| VpCI 649         |    |    |
| Ružmarin         |   |   |
| Natrijev benzoat |  |  |
| Med              |  |  |

### 8.4.5. Korozijsko ispitivanje metodom cikličke polarizacije

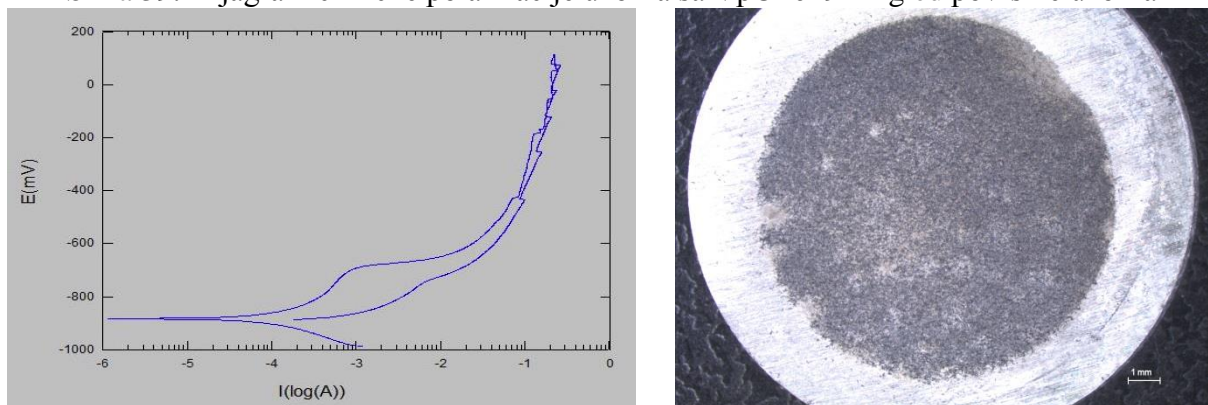
Ispitivanje je provedeno u 0,9% i 3,5% NaCl inhibiranoj otopini s koncentracijom 0,1% pri temperaturi od  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ , Na slijedećim slikama prikazani su dijagrami cikličke polarizacije uzoraka uronjenih u 3,5% NaCl, a u tablici 14. i 15. dati su rezultati piting potencijala  $E_{\text{pit}}$ , zaštitnog potencijala  $E_{\text{zpit}}$  te površina  $A$ .



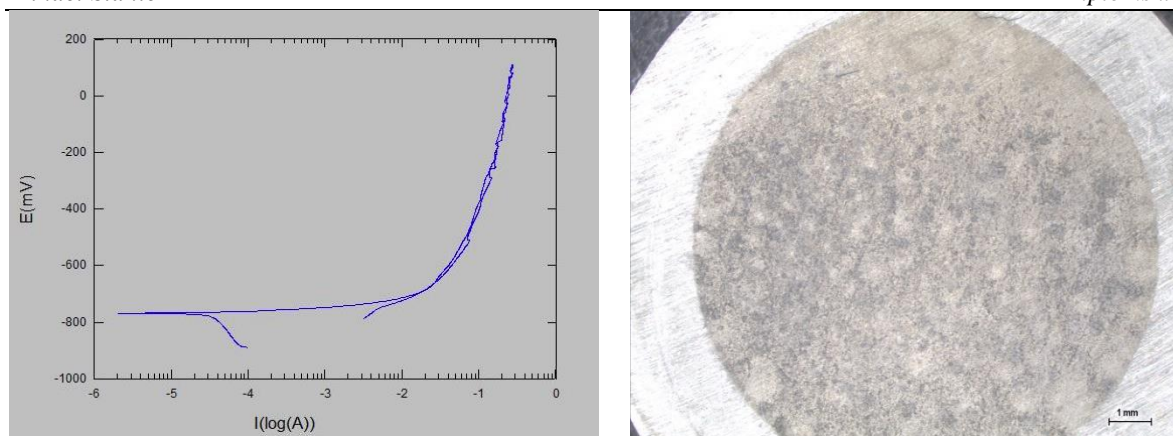
Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije uzorka bez inhibitora i izgled površine uzorka



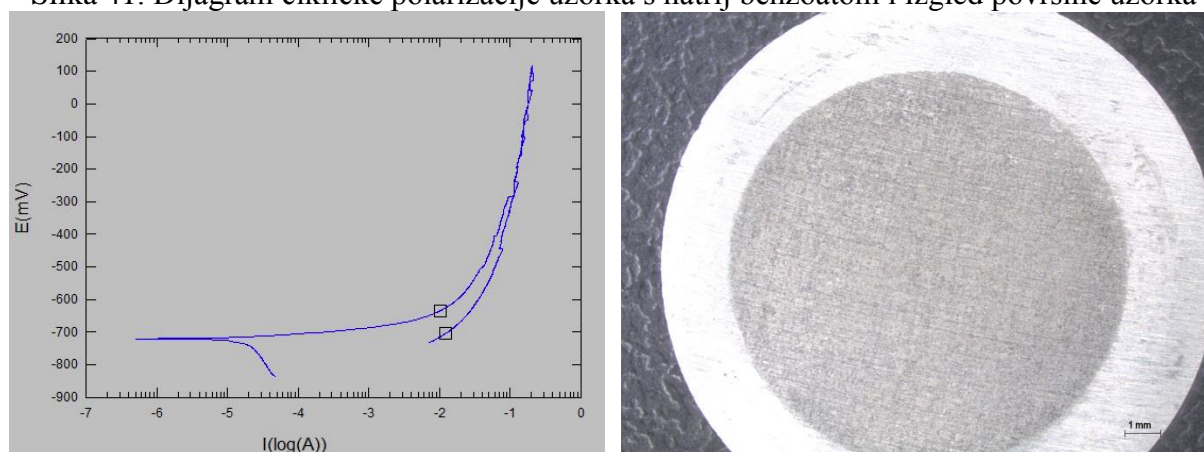
Slika 39. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa VpCI 649 i izgled površine uzorka



Slika 40. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa ružmarinom i izgled površine uzorka



Slika 41. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s natrij benzoatom i izgled površine uzorka

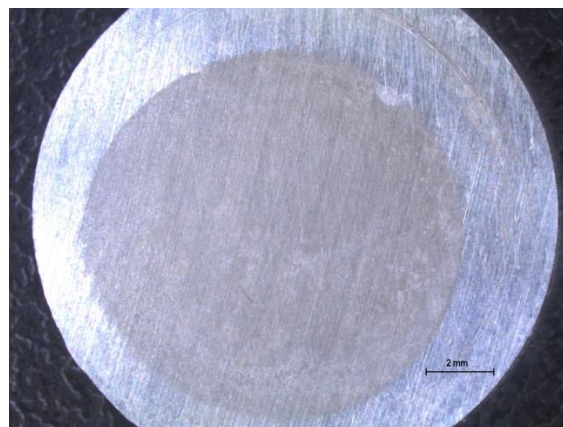
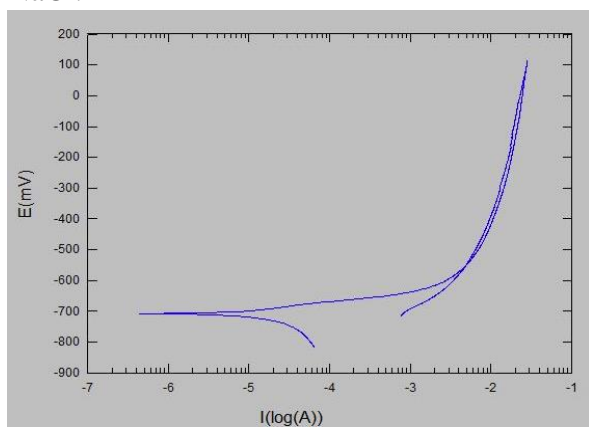


Slika 42. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s medom i izgled površine uzorka

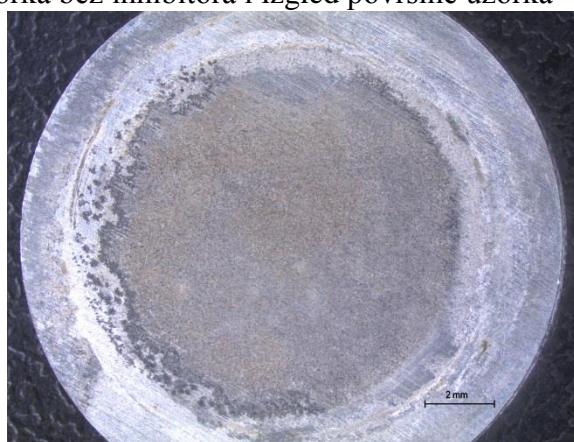
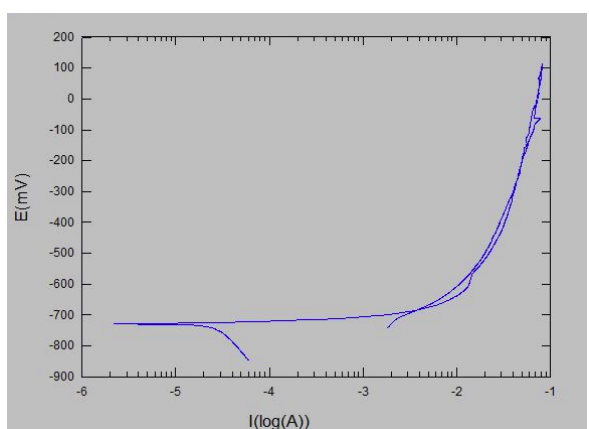
Tablica 14. Prikaz rezultata ispitivanja cikličke polarizacije u 3,5 % NaCl otopini

| Inhibitor               | $E_{pit}$ | $E_{zpit}$ | A [C] |
|-------------------------|-----------|------------|-------|
| Baza                    | -670      | -810       | 16,39 |
| VpCI 649                | -640      | -          | 12,77 |
| Eterično ulje ružmarina | -800      | -          | 5,384 |
| Natrijev benzoat        | -730      | -          | 44,11 |
| Med                     | -680      | -          | 33,25 |

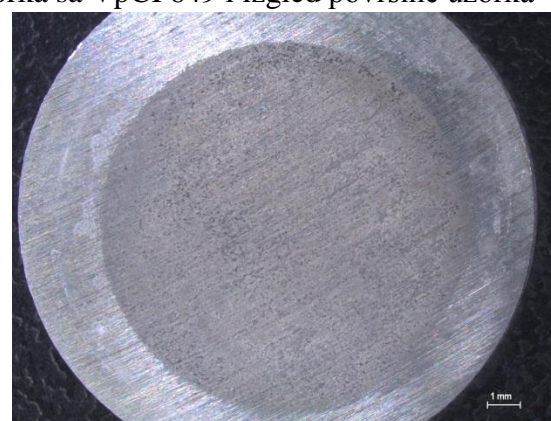
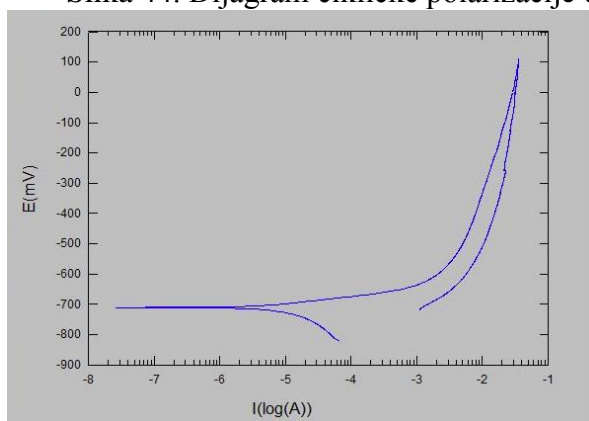
Na sljedećim slikama prikazani su dijagrami cikličke polarizacije uzoraka uronjenih u 0.9% NaCl.



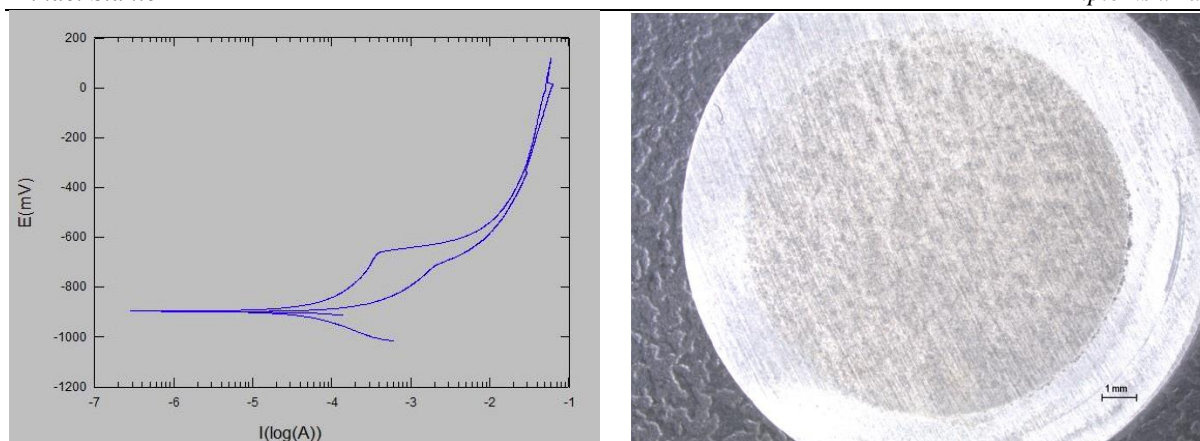
Slika 43. Dijagram cikličke polarizacije uzorka bez inhibitora i izgled površine uzorka



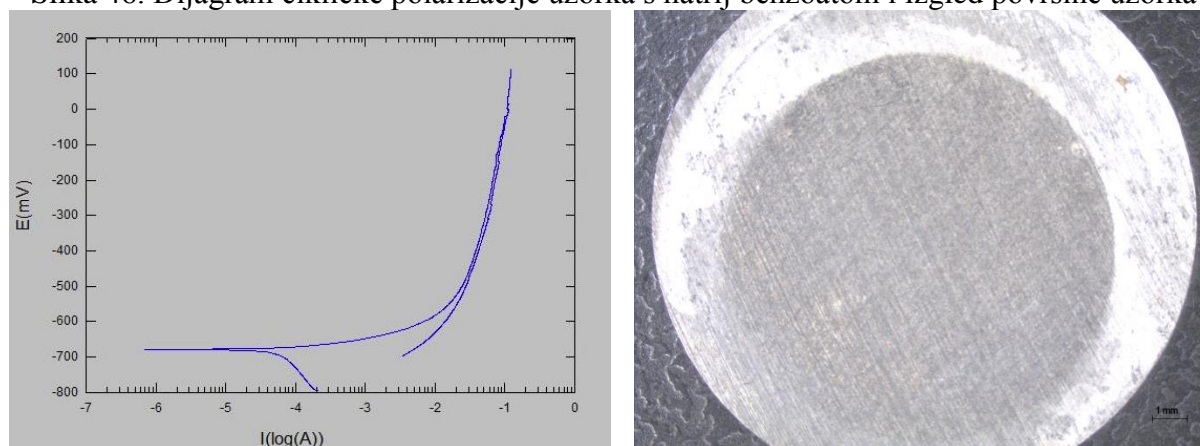
Slika 44. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa VpCI 649 i izgled površine uzorka



Slika 45. Dijagram cikličke polarizacije uzorka sa ružmarinom i izgled površine uzorka



Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s natrij benzoatom i izgled površine uzorka



Slika 47. Dijagram cikličke polarizacije uzorka s medom i izgled površine uzorka

Tablica 15. Prikaz rezultata ispitivanja cikličke polarizacije u 0,9 % NaCl otopini

| Inhibitor               | $E_{pit}$ | $E_{zpit}$ | A [C] |
|-------------------------|-----------|------------|-------|
| Baza                    | -600      | -          | 4,456 |
| VpCI 649                | -600      | -700       | 13,66 |
| Eterično ulje ružmarina | -660      | -          | 5,384 |
| Natrijev benzoat        | -810      | -900       | 9,813 |
| Med                     | -590      | -          | 18,62 |

## 9. REZULTATI I RASPRAVA

Vrijednosti rezultata eksperimentalnog dijela ovog rada su istaknuti u tablici 16. i 17.

Mjerenjem korozijsko potencijala uzoraka u 3,5% NaCl otopini uočeno je da naj negativniji korozijski potencijal ima sintetski hlapivi VpCI 649 inhibitor koji djeluje kao katodni inhibitor, dok je najpozitivniji potencijal izmjeren u otopini bez inhibitora. U fiziološkoj otopini naj negativniji potencijal ima otopini bez inhibitora. Mjerenjem polarizacijskog otpora uočeno je da je najveći otpor prema koroziji od svih skupina imao natrijev benzoat u 3.5% NaCl, dok je najmanji otpor izmjeren u otopini 3,5% NaCl (umjetna morska voda) koja nije bili inhibirana. Uočeno je da natrijev benzoat u otopini sa 3,5% NaCl ima najnižu vrijednost brzine korozije ( $v_{kor}=29,75 \times 10^{-3}$ ), te je djelotvornost ovog inhibitora bila 81,20%.

Mjerenjem korozijskog potencijala uzoraka u 0,9 % NaCl (fiziološkoj otopini) uočeno je da najnegativniji korozijski potencijal pripada neinhibiranoj otopini, dok najpozitivniji korozijski potencijal pripada natrijev benzoatu. Najniža brzina korozije je izmjerena kod sintetskog VpCI 649 inhibitora, te je njegova djelotvornost 61,20 %, što je nedovoljno da bude proglašen djelotvornim.

Tablica 16. Prikaz rezultata mjerenja u 3,5 % NaCl otopini

| Inhibitor                     | $E_{kor}$<br>[mV] | $R_p$<br>[ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $v_{kor}$<br>mm/god    | $j$ [ $\mu\text{A}$ ] | $E_{pit}$ | $E_{zpit}$ | A [C] | $\eta_i$ [%] |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------|------------|-------|--------------|
| Baza                          | -730              | 14,51                            | $158,3 \times 10^{-3}$ | 1,371                 | -670      | -810       | 16,39 | -            |
| VpCI 649                      | -792              | 106,5                            | $269,7 \times 10^{-3}$ | 24,20                 | -640      | -          | 12,77 | -70,37       |
| Eterično<br>ulje<br>ružmarina | -782              | 25,46                            | $147,8 \times 10^{-3}$ | 13,27                 | -800      | -          | 5,384 | -60,6        |
| Natrijev<br>benzoat           | -785              | 9700                             | $29,75 \times 10^{-3}$ | 2,67                  | -730      | -          | 44,11 | 81,2         |
| Med                           | -759              | 326                              | $253 \times 10^{-3}$   | 22,7                  | -680      | -          | 33,25 | -59,8        |

Tablica 17. Prikaz rezultata mjerenja u 0,9 % NaCl otopini

| Inhibitor                     | $E_{kor}$<br>[mV] | $R_p$<br>[ $\Omega\text{cm}^2$ ] | $v_{kor}$ mm/god        | $j$ [ $\mu\text{A}$ ] | $E_{pit}$ | $E_{zpit}$ | A [C] | $\eta_i$ [%] |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|------------|-------|--------------|
| Baza                          | -743              | 32,36                            | $231,5 \times 10^{-3}$  | 20,78                 | -600      | -          | 4,456 | -            |
| VpCI 649                      | -720              | 25,3                             | $89,63 \times 10^{-3}$  | 8,004                 | -600      | -700       | 13,66 | 61,28        |
| Eterično<br>ulje<br>ružmarina | -741              | 60,93                            | $173,6 \times 10^{-3}$  | 15,56                 | -660      | -          | 5,384 | -47,23       |
| Natrijev<br>benzoat           | -719              | 20,56                            | $369,7 \times 10^{-3}$  | 33,18                 | -810      | -900       | 9,813 | -59,69       |
| Med                           | -726              | 22,87                            | $303,86 \times 10^{-3}$ | 27,26                 | -590      | -          | 18,62 | -31,25       |

---

## 10. ZAKLJUČAK

U eksperimentalnom radu ispitivana je djelotvornost hlapivih inhibitora korozije u zaštiti aluminijske legure. Ispitivala se zaštita Al-legure s različitim inhibitorima koji su se dijelili na katodne i anodne. Kao elektrolit koristila se otopina NaCl i to dvije koncentracije, 0,9 % (fiziološka) i 3,5 % (umjetna morska voda). U 3,5 % najveći faktor inhibicije je utvrđen kod natrijevog benzoata dok je najmanji utvrđen kod VpCI 649. Faktor inhibicije natrijevog benzoata u 3,5 % otopini bio je 81,2%, dok je kod VpCI dodatno ubrzao otapanje (70,37%) što se podudara sa najvećom izmjerenom gustoćom struje  $j=24,20 \mu\text{A}$ . Ostali inhibitori u otopini NaCl 3,5% također su ubrzavali otapanje (Ružmarin -60,6 %, Med -59,9%). Gravimetrijskom metodom utvrđeno je da je najmanju promjenu mase imao natrijev benzoat (prirast mase 0,0001), a najveću eterično ulje ružmarina (prirast mase 0,0034).

U 0,9 % NaCl otopini utvrđeno je da najveći stupanj inhibicije pripada VpCI 649 inhibitoru (61,28 %), dok najmanji pripada natrijevom benzoatu te taj inhibitor ubrzava otapanje. Ružmarin te med u 0,9% NaCl otopini također nisu djelotvorni.

Inhibitor da bi bio proglašen učinkovitim treba imati minimalno 80 % usporenje korozijskog procesa te se na temelj toga zaključuje da od ispitivanih inhibitora, jedino natrijev benzoat u 3,5 % NaCl otopini zadovoljava te uvjete.



## 10. LITERATURA

- [1] Filetin T., Kovačićek F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb 2011.
- [2] I. Esih, Z. Dugi; Tehnologija zaštite od korozije, Zagreb 1989.
- [3] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima: FSB Zagreb 2014.
- [4] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1333523750-0-im6\\_korozija\\_12.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523750-0-im6_korozija_12.pdf)  
Dostupno 28.11.2016.
- [5] <http://www.gradimo.hr/clanak/kako-izbjeci-koroziju-i-kamenac/25041>  
Dostupno 28.11.2016.
- [6] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1333523750-0-im6\\_korozija\\_12.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1333523750-0-im6_korozija_12.pdf)  
Dostupno 28.11.2016.
- [7] <http://highseashydraulics.com/category/pitting/>  
Dostupno 28.11.2016.
- [8] [www.pfst.unist.hr/uploads/KZMpredavanje\\_4.ppt](http://www.pfst.unist.hr/uploads/KZMpredavanje_4.ppt)  
Dostupno 28.11.2016.
- [9] [http://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/galvanic\\_corrosion.htm](http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/galvanic_corrosion.htm)  
Dostupno 28.11
- [10] Jones, R.H. (1992), *Stress corrosion cracking*, ASMInternational, Materials Park
- [11] Napetosna korozija; Horvat M., Samardžić I., Kondić V. 2008.
- [12] Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost konstrukcijskih materijala u morskoj vodi; Ekatarina Kristan, Karla Huljev; Zagreb, 2013.
- [13] Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications; Camila G. Dariva; Alexandre F. Galio; 2008.
- [14] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, doktorski rad, FSB Zagreb, 2011
- [15] Tehnologija zaštite od korozije; Ivan Esih, Zvonimir Dugi; Školska knjiga; 1989.
- [16] <http://www.cortecvci.com/Publications/PDS/649.pdf>  
Dostupno 28.11.2016.
- [17] <https://nutristo.com/sastojci/natrijev-benzoat/1477>  
Dostupno 28.11.2016.

---

[18] <http://recepci.com/savjeti/namirnice/zacini-i-zacinsko-bilje/>

Dostupno 28.11.2016

[19] <http://www.terra-organica.hr/ruzmarin-cineol-etericno-ulje-rosmarinus-officinalis.html>

Dostupno 28.11.2016.

---

## **11. PRILOG**