

# L-triptofan kao inhibitor korozije cinka u vodenim otopinama

---

**Mezdić, Dražen**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:758089>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Dražen Mezić**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentori:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Dražen Mezdíć

Zagreb, 2017.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr.sc. Vesni Alar na pomoći i stručnim savjetima, te podršci pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na strpljenju, povjerenju i iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Dražan Mezdíć



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 te mehatronika i robotika

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

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Dražen Mezdíć** Mat. br.: 0035189491

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **L-triptofan kao inhibitor korozije cinka u vodenim otopinama**

Naslov rada na engleskom jeziku: **L-Tryptophan as an Inhibitor of Aqueous Zinc Corrosion**

Opis zadatka:

Cink je jedan od glavnih metala koji se koriste za zaštitu od korozije. Zbog svog negativnog elektrodnog potencijala ( $E=-0,76$  V) galvanski štiti čelik i druge materijale, a posjeduje i otpornost na napad korozivne atmosfere te slatke i morske vode. Pocičnani čelik najviše se upotrebljava za građevinske konstrukcije, u automobilskoj industriji, za kućne i industrijske vodne instalacije itd. U teorijskom dijelu potrebno je izučiti literaturu te ostale stručne izvore i opisati tehnologiju vrućeg pocičavanja. Detaljnije opisati metodu zaštite cinka primjenom inhibitora korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je pripremiti uzorke pocičanih vijaka te ispitati ponašanje u vodenim otopinama s i bez inhibitora L-triptofana. Analizirati rezultate, dati zaključak, navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. rujna 2017.

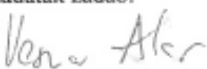
Datum predaje rada:

30. studenog 2017.

Predvideni datum obrane:

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednica Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. CINK.....	2
3. VRUĆE POCINČAVANJE ČELIKA .....	3
3.1. Kontinuirana metoda vrućeg pocinčavanja.....	4
3.2. Diskontinuirana (šaržna) metoda vrućeg pocinčavanja .....	4
3.3. Tehnologija pripreme metalnih površina kod postupka vrućeg pocinčavanja.....	7
3.3.1. Odmašćivanje.....	7
3.3.1.1. Odmašćivanje organskim otapalima .....	7
3.3.1.2. Odmašćivanje vodenim otopinama.....	8
3.3.2. Dekapiranje .....	8
3.3.3. Ispiranje.....	9
3.3.4. Fluksiranje.....	10
3.3.5. Uranjanje metala u talinu cinka .....	11
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST CINKA .....	13
4.1. Korozijska postojanost cinka u atmosferskim uvjetima .....	13
4.2. Korozijska postojanost cinka u neutralnim otopinama .....	14
4.3. Korozijska postojanost cinka u kiselinama.....	14
4.4. Korozijska postojanost cinka u lužinama .....	15
4.5. Korozijska postojanost cinka u organskim otopinama .....	15
5. ZAŠTITA CINKA INHIBITORIMA KOROZIJE.....	16
5.1. Inhibitori korozijske .....	16
5.2. Podjela inhibitora korozijske .....	17

5.2.1.	Anodni inhibitori korozije.....	17
5.2.2.	Katodni inhibitori korozije.....	18
5.2.3.	Mješoviti inhibitori korozije .....	18
5.2.4.	Imidazoli kao inhibitori korozije .....	18
5.2.5.	Hlapljivi inhibitori korozije .....	19
5.2.6.	Ekološki inhibitori korozije .....	19
5.2.7.	L-triptofan kao zeleni inhibitor korozije.....	21
6.	PREGLED LITERATURE.....	24
6.1.	L-Tryptophan kao „zeleni“ inhibitor korozije za zaštitu ugljičnih čelika u otopini klorovodične kiseline .....	24
6.2.	Utjecaj pH-vrijednosti na inhibiciju L-triptofana za zaštitu cinka u vodenim otopinama.....	25
7.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	26
7.1.	Priprema uzoraka .....	26
7.2.	Određivanje debljine pocinčanih prevlaka.....	27
7.3.	Inhibitori.....	28
7.3.1.	Hlapivi inhibitor korozije 377.....	29
7.3.2.	Inhibitor 1240.....	29
7.3.3.	Inhibitor 379/611 .....	29
7.3.4.	L-triptofan .....	30
7.4.	Gravimetrijska i vizualna metoda prije i nakon uranjanja uzoraka u vodene otopine.....	30
7.5.	Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	34
7.5.1.	Određivanje korozijskog potencijala $E_{cor}$ .....	35
7.5.2.	Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$ .....	38
7.5.3.	Određivanje brzine korozije $v_{cor}$ .....	39
7.6.	SEM i EDX analiza.....	41
7.7.	Analiza rezultata .....	56
8.	ZAKLJUČAK.....	58
	LITERATURA.....	59
	PRILOZI.....	62

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Metalne konstrukcije nakon postupka vrućeg pocinčavanja [9] .....	3
Slika 2.	Metalografski prikaz prevlake cinka na metalnoj žici [12].....	4
Slika 3.	Postupak vrućeg pocinčavanja [10].....	5
Slika 4.	Metalografski prikaz faza u prevlaci cinka dobivene postupkom vrućeg pocinčavanja [11] .....	6
Slika 5.	Proces vrućeg pocinčavanja mokrim postupkom [15] .....	10
Slika 6.	Proces vrućeg pocinčavanja suhim postupkom [15] .....	11
Slika 7.	Zaštita unutrašnjosti čeličnih cijevi tijekom skladištenja [19] .....	17
Slika 8.	Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [8] .....	19
Slika 9.	Shematski prikaz podjele fenola [29].....	20
Slika 10.	Listovi ružmarina kao zeleni inhibitori korozije [33] .....	21
Slika 11.	Griffonia simplicifolia [36] .....	22
Slika 12.	Molekularna struktura L- triptofana [37] .....	22
Slika 13.	Mjerenje debljine prevlake cinka uređajem ELCOMETER 456/4 .....	28
Slika 14.	Prikaz uzoraka nakon uranjanja u posudice vodovodne vode, destilirane vode, te otopine NaCl-a s inhibitorima korozije .....	30
Slika 16.	Prikaz uređaja Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E te elektrokemijske ćelije s elektrodama, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB.....	35
Slika 17.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi .....	36
Slika 18.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u destiliranoj vodi .....	36
Slika 19.	Usporedni dijagram korozijskog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u 1 %-tnoj otopini NaCl.....	37
Slika 20.	Dijagram korozijskog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi .....	39
Slika 21.	Dijagram korozijskog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u destiliranoj vodi .....	40
Slika 22.	Dijagram korozijskog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u 1 %-tnoj otopini NaCl.....	40



---

Slika 23.	Elektronski mikroskop Tescan VEGA 5136 MM, Laboratorij za materijalografiju, FSB.....	42
Slika 24.	Površinska analiza vijčanog uzorka 1 .....	43
Slika 25.	Površinska analiza vijčanog uzorka 1.1 .....	44
Slika 26.	Površinska analiza vijčanog uzorka 1.3 .....	45
Slika 27.	Površinska analiza vijčanog uzorka 4.1 .....	46
Slika 28.	Površinska analiza vijčanog uzorka 2 .....	47
Slika 29.	Površinska analiza vijčanog uzorka 1.2 .....	48
Slika 30.	Površinska analiza vijčanog uzorka 3.2 .....	49
Slika 31.	Površinska analiza vijčanog uzorka 4.2 .....	50
Slika 32.	Površinska analiza vijčanog uzorka 3 .....	51
Slika 33.	Površinska analiza vijčanog uzorka 1.3 .....	52
Slika 34.	Površinska analiza vijčanog uzorka 3.3 .....	53
Slika 35.	Površinska analiza vijčanog uzorka 4.3 .....	54
Slika 36.	Prikaz postojanosti slojeva cinka i udjela željeza u pojedinom sloju.....	55

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Debljine pocinčanih prevlaka .....	28
Tablica 2. Uzorci pocinčanih vijaka prije uranjanja i tretiranja inhibitorima .....	31
Tablica 3. Uzorci pocinčanih vijaka nakon 24 sata u otopinama tretiranim inhibitorima .....	32
Tablica 4. Prikaz rezultata vaganja prije i nakon tretiranja u vodenim otopinama .....	34
Tablica 5. Prikaz rezultata ispitivanja korozijskog potencijala <i>E<sub>cor</sub></i> .....	37
Tablica 6. Rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora <i>R<sub>p</sub></i> .....	38
Tablica 7. Rezultati ispitivanja Tafelove polarizacije uzoraka u vodovodnoj vodi sa i bez inhibitora .....	41
Tablica 8. Rezultati Tafelove polarizacije uzoraka u destiliranoj vodi sa i bez inhibitora ....	41
Tablica 9. Rezultati Tafelove polarizacije uzoraka u 1 %-tnoj otopini NaCl sa i bez inhibitora .....	41

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$v_{cor}$	mm/god	Brzina korozije
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$E_{cor}$	V	Korozijski potencijal
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura
$m_{prije}$	g	Masa uzoraka prije ispitivanja
$m_{nakon}$	g	Masa uzorak nakon ispitivanja
$\Delta m$	g	Gubitak mase
$I_{cor}$	A	Jakost korozijske struje
$j_{cor}$	$\text{A}/\text{cm}^2$	Gustoća korozijske struje
$t$	s	Vrijeme
DC	-	Direct current (istosmjerna struja)
ASTM	-	American society for testing and materials (Američko društvo za ispitivanje i materijale)
SVET	-	Scanning vibrating electrode technique (Tehnika skenirajućom vibrirajućom elektrodom)
SEM	-	Elektronski skenirajući mikroskop
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
EDX	-	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (Energijski disperzivni spektrometar)

## SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada dan je prikaz osnovnih svojstava cinka te njegova primjena. Detaljno je opisan postupak vrućeg pocinčavanja te korozijska otpornost cinka u atmosferskim uvjetima i vodenim otopinama. Također, opisane su metode zaštite prevlake cinka inhibitorima korozije, s posebnim naglaskom na zaštitu organskim inhibitorima.

U eksperimentalnom dijelu rada, provedena su istraživanja utjecaja inhibitora korozije na zaštitna svojstva pocinčanih vijaka u vodovodnoj vodi, 1 %-totnoj otopini NaCl, te destiliranoj vodi. Kao inhibitori koristili su se L-triptofan, VpCI-377, inhibitor 1240, te inhibitor 379/611. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim tehnikama, kao što su metode linearne polarizacije i metoda Tafelove ekstrapolacije. Iz elektrokemijskih mjerenja određena je otpornosti materijala  $R_p$ , brzina korozije  $v_{cor}$ , korozijski potencijal  $E_{cor}$  te je provedena analiza stvorenih filmova na uzorcima elektronskim skenirajućim mikroskopom (SEM).

Ključne riječi: *cinak, vruće pocinčavanje, inhibitori korozije, zeleni inhibitori korozije, L-triptofan, SEM*

## SUMMARY

The theoretical part of work shows basic properties of zinc and its application in practice. Hot dip galvanization and corrosion resistance of zinc in both, atmospheric condition and water solution, have been described. Methods of protecting layers of zinc with corrosion inhibitors have also been described, having in the main focus the protection with organic inhibitors.

In the experimental part of the thesis, influence of corrosion inhibitors on the protective properties of galvanized bolts in tap water, 1% solution of NaCl and distilled water was tested. L-tryptophan, VpCI-377, inhibitor 1240, and inhibitor 379/611 were used as inhibitors. With the electrochemical methods, few properties have been determined, such as polarization resistance  $R_p$ , corrosion speed  $v_{cor}$  and corrosion potential  $E_{cor}$ . Also, an analysis of samples has been conducted using scanning electron microscope (SEM).

*Key words: zinc, hot-dip galvanization, corrosion inhibitors, green inhibitors of corrosion, L-tryptophan, SEM*

## 1. UVOD

Svi metalni proizvodi izloženi su raznim kemijskim, biološkim i fizikalnim utjecajima koji različito djeluju na njihova mehanička svojstva i vijek trajanja. Kako bi se ostvarila inertnost, potrebno ih je zaštititi. Postoje različiti načini zaštite, a najviše se koriste metode zaštite nanošenjem prevlaka, zbog niske cijene i dobre otpornosti na koroziju. One osim zaštitnih svojstava mogu dati i toplinsku ili električnu izolaciju, zaštititi površine od trošenja, odgovoriti na estetske zahtjeve kupaca, itd. Također, postoje i različite vrste i načini nanošenja prevlaka, kao što su metalne (npr. prevlake cinka, nikla), nemetalne anorganske (npr. keramičke prevlake, prevlake emajla), organske (npr. premazi, polimerne prevlake) itd. U odnosu na druge, metalne prevlake kod većine zaštitnih postupaka kao rezultat imaju čvrsto prijanjanje na površinu tvoreći međusloj legure osnovnog i pokrivnog metala [1-3].

Jedan od načina nanošenja metalnih prevlaka je postupak vrućeg uranjanja, gdje se predmeti uranjaju u talinu metala pri čemu dolazi do difuzije rastaljenog metala s površinom osnovnog metala te formiranja čvrstog intermetalnog spoja. Ovim postupkom najčešće se nanose prevlake cinka, kositra, olova, aluminijske, najviše na ugljične čelike i lijevano željezo. Od svih metala koji se koriste kao prevlake, najbolja svojstva zaštite metala od korozije pokazuje cink. Zbog negativnog elektrodnog potencijala, galvanski štiti čelik i druge materijale, te pokazuje veliku otpornost na atmosfersku koroziju, kao i na koroziju u slatkoj i morskoj vodi. Vruće pocinčani čelik najviše se upotrebljava u građevinarstvu, automobilskoj industriji, za kućne i industrijske vodne instalacije, za krovove gdje se javlja potreba za oblikovanjem i otpornost na puzanje [3,4].

U ovom radu provedena su ispitivanja na četiri različita inhibitora u zaštiti pocinčanih vijaka.

## 2. CINK

Cink (Zincum, Zn), kemijski je element relativne atomske mase 65,39, gustoće 7,14 g/cm<sup>3</sup> i tališta 419,6 °C. Plavkasto-bijeli metal koji se dobiva iz cinkovih ruda, najviše iz sulfidne rude, sfalerita, (ZnS). Ima gustu heksagonsku kristalnu rešetku. Osim niskog tališta, ima loša mehanička svojstva pri sobnoj temperaturi, krhak je i lomljiv. Vrlo lako se obrađuje kovanjem jer već pri temperaturi od 100-150 °C omekša i postaje rastezljiv, a može se i valjati u tanke limove (do 0,05 mm), te izvlačiti u žicu. Zagrijavanjem na temperature iznad 200 °C dolazi do pojave još veće krhkosti i lošijih mehaničkih svojstava te se zbog toga ne koristi kao konstrukcijski materijal. Za tu svrhu upotrebljavaju se cinkove legure, najviše legure koje se koriste za tlačno lijevanje. Sastav cinka ovisi o zahtjevima proizvoda i njegove primjene. Tako se valjanom cinku dodaje mala količina bakra kako bi se povećala krutost. Da bi se postigla otpornost puzanju, osim bakra, dodaje se magnezij i titan. Cink visoke čistoće i cink s dodatkom kadmija, koristi se kod oblikovanja predmeta dubokim vučenjem [4-6].

Cink je vrlo neplemenit metal. Zbog svojeg negativnog elektrodnog potencijala koji iznosi  $E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0,76$  V, ne dolazi do reakcije vodom zbog stvaranja sloja bijelog oksida i karbonata cinka na površini koji ga štiti od atmosferske korozije i vodenih otopina.

Zbog loših mehaničkih, a dobrih zaštitnih svojstava cink se najviše koristi kao prevlaka i to najviše čelika i lijevanog željeza. Osim što stvara otpornost na korozivne atmosfere, slatku i morsku vodu, djeluje i kao galvanski protektor [4].

U atmosferskim uvjetima, na površini cinka dolazi do stvaranja produkata korozije koji se još nazivaju i *bijela hrđa*. Nastali produkti su slojevi bazičnih soli koji djeluju zaštitno na prevlake. Također, cink pokazuje dobru otpornost na vodu, kisele, neutralne i slabo lužnate otopine jer u tim otopinama dolazi do kemijske pasivacije.

Upotreba cinka je vrlo raširena zbog njegovi zaštitnih svojstava. Najviše se koristi za izradu dijelova motornih vozila, strojeva, kućanskih aparata. Velike se količine cinka troše za zaštitu metala od korozije pocinčavanjem (građevinsko željezo, krovni plaševi, oluci, vodovodne cijevi itd.) ili anodnu zaštitu (brodovi). U metalurgiji se koristi za izlučivanje drugih metala iz otopine i kao sastojak legura bakra, aluminija i magnezija. U kemijskoj industriji koristi se za izradu bijelog pigmenta, za čišćenje lužina u elektrolizi i kao redukcijska sredstvo [6].

### 3. VRUĆE POCINČAVANJE ČELIKA

Vruće pocinčavanje je jedna od najraširenijih metoda zaštite od korozije. To je postupak pri kojem se materijal kao što je čelik i lijevano željezo, uranja u rastaljeni metal niskog tališta, gdje nakon vađenja iz taline skrućivanjem filma zaostalog na obratku zbog kvašenja nastaje prevlaka [7].

Prednost vrućeg pocinčavanja je to što se u vrlo kratkom vremenu mogu zaštititi velike količine metalnih površina, čije su prevlake dobrih mehaničkih svojstava i dovoljne debljine. Debljina prevlake cinka je nejednolika po površini te iznosi između 40 i 100  $\mu\text{m}$ . Kao nedostatak mogu se navesti veliki gubici rastaljenog metala te mogućnost pojave izobličenja na metalnim površinama kao posljedica visokih temperatura u postupku [8].

Na slici 1 su prikazane različite čelične konstrukcije nakon postupka vrućeg pocinčavanja.



**Slika 1. Metalne konstrukcije nakon postupka vrućeg pocinčavanja [9]**

Kako bi cinkova prevlaka bila što kvalitetnija i estetski prihvatljivija važne su sve operacije koje se javljaju tijekom procesa vrućeg pocinčavanja. Svaka operacija na poseban način utječe na svojstva cinkove prevlake, od pripreme površine, nanošenja cinkove prevlake, do naknadne obrade prevlaka.

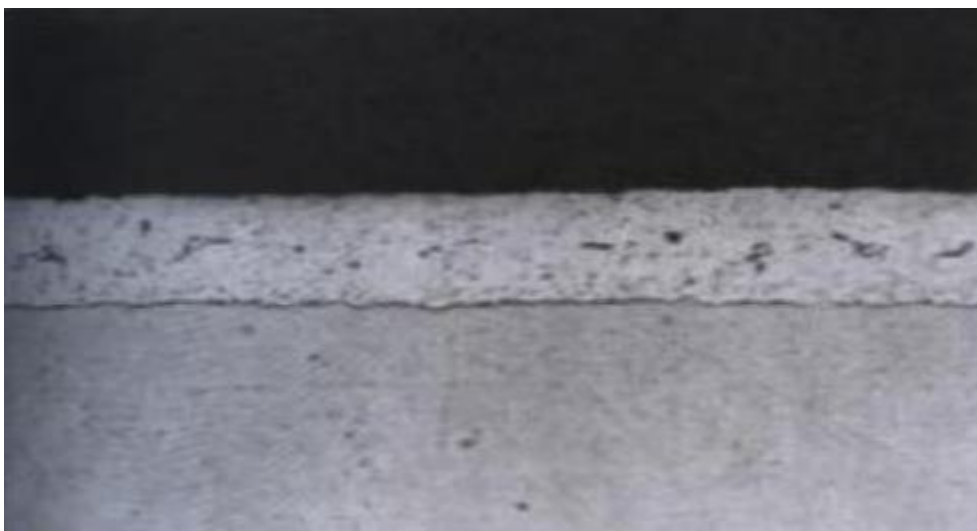
Postoje dvije metode nanošenja cinkove prevlake na metal kod vrućeg pocinčavanja, kontinuirana metoda i diskontinuirana (šaržna) metoda.



### 3.1. Kontinuirana metoda vrućeg pocinčavanja

Kod postupka vrućeg pocinčavanja kontinuiranom metodom čelična žica prolazi kroz talinu cinka brzinama većim od 200 m/min. Čelična žica se zbog velikih brzina zadržava u talini cinka manje od 2 sekunde, a u nekim slučajevima i manje od 1 sekunde. U vremenu dok se žica nalazi u talini, dolazi do difuzije između čelika i cinka te stvaranja čvrstog intermetalnog spoja cink-čelik. Kako je debljina prevlake kod kontinuirane metode od 1 do 2  $\mu\text{m}$ , potrebno je voditi računa da je intermetalni spoj između čelika i cinka dovoljno čvrst da ne dođe do pucanja prevlake prilikom upotrebe. Da bi se spriječilo pucanje prevlake cinka, potrebno je u talinu cinka dodati približno 0,15 do 0,20% Al te kontrolirati temperaturu čelične žice kod ulaska u talinu, te samu temperaturu rastaljenog cinka. Na taj način se povećava duktilnost i dobiva zadovoljavajući intermetalni spoj [10,11].

Na slici 2 dan je metalografski prikaz prevlake cinka na čeličnoj žici.

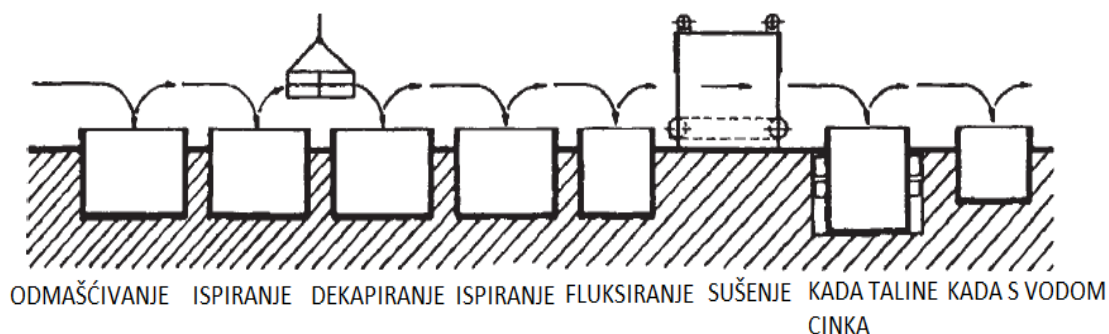


Slika 2. Metalografski prikaz prevlake cinka na metalnoj žici [12]

### 3.2. Diskontinuirana (šaržna) metoda vrućeg pocinčavanja

Šaržni postupak vrućeg pocinčavanja koristi se za stvaranje prevlake cinka na konačne čelične proizvode. To su najčešće čelične konstrukcije za građevinu, ograde, cijevi, stupovi, sitna komadna roba, itd. Za veće konstrukcije, proces pocinčavanja se vrši pojedinačno, dok se sitna komadna roba kao što su vijci, čavli i klinovi u velikoj seriji stavljaju u bubanj te uranjaju u talinu cinka.

Kod šaržnog postupka prije uranjanja u kupku rastaljenog cinka, metal je potrebno podvrgnuti postupku odmašćivanja, dekapiranja i fluksiranja. Na slici 3 prikazan je postupak vrućeg pocinčavanja šaržnom metodom.



**Slika 3. Postupak vrućeg pocinčavanja [10]**

Postupkom odmašćivanja uklanjaju se s površine metala sve nečistoće i masne tvari nastale sredstvima za hlađenje kod mehaničke obrade deformiranja ili odvajanja čestica. Slijedi ispiranje u vodi kako ne bi došlo do kontaminacije kiseline za dekapiranje. Kod postupka dekapiranja, kiselim otopinama se s površine metala uklanjaju produkti hrđe te oksidi željeza nastali pri visokim temperaturama kod postupka zavarivanja, žarenja ili vrućeg valjanja. Za ovaj postupak se najčešće koriste sumporna i klorovodična kiselina. Nakon dekapiranja je također potrebno provesti ispiranje u vodi kako ne bi došlo do kontaminacije otopine fluksa zaostalim metalnim ionima. Fluksiranjem se sprječava ponovna oksidacija željeza prije uranjanja u talinu cinka. U tu svrhu koristi se otopina cink-amonij klorida. Prisutnost željeza u otopini za fluksiranje negativno utječe na količinu tvrdog cinka koji nastaje u kadi za pocinčavanje, potrošnju cinka te na samu kvalitetu prevlake.

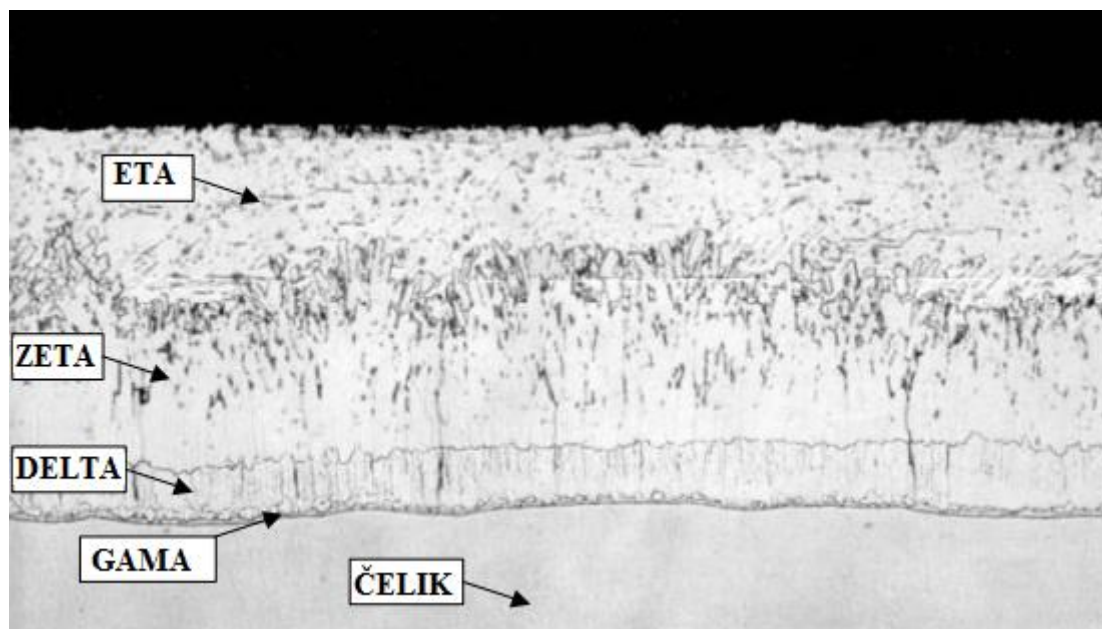
Razlikujemo dva postupka fluksiranja: suhi i mokri postupak. Kod mokrog postupka se predmeti nakon ispiranja uranjaju kroz otopinu fluksa u talinu, gdje sloj fluksa, debljine do 150 mm pliva na talini cinka u tekućem ili pjenušavom obliku. Suhi postupak se izvodi u kadi s otopinom fluksa kao posebni postupak obrade prije uranjanja u rastaljeni cink. Ovaj postupak još se naziva i predfluksiranje.

Za razliku od kontinuirane metode, gdje se čelična žica ili lim u talini cinka zadržava nekoliko sekunda, kod šaržnog uranjanja taj proces traje puno duže, obično mjereno u minutama. Postoje dva razloga zbog kojih je potrebno dulje vrijeme uranjanja. Jedan od

razloga je taj što prilikom uranjanja velikih metalnih komada, relativno hladnih površina u odnosu na talinu cinka, dolazi do prebrzog stvrdnjavanja te nemogućnosti stvaranja čvrstog intermetalnog spoja. Zbog toga je potrebno provesti zagrijavanje metala kako bi se smanjila prevelika temperaturna razlika između taline i metala.

Pocinčavanje se obično provodi pri temperaturama taline između 450-470 °C. Temperature ispod donje granice raspona se ne primjenjuju zbog opasnosti da uslijed uranjanja čeličnih predmeta i mogućeg sniženja temperature ne dođe do skrućivanja cinka i povremenog povećanja potrošnje energije potrebne za zagrijavanje. Cink difuzijskom reakcijom stvara deblji ili tanji sloj prevlake koja prianja na metalnu površinu. Kod šaržne metode dolazi do stvaranja čvrste intermetalne veze između čelika i cinka, a sastoji se od četiri sloja. Svaki sloj ima posve određenu količinu željeza i cinka. Sloj najbliži čeliku, odnosno gama sloj, sadrži najmanju količinu cinka, dok se prema površini ta koncentracija povećava do eta sloja, u kojemu se nalazi 100 % koncentracija cinka [3,10,11,13].

Slikom 4 prikazane su poželjne faze u prevlaci cinka dobivene šaržnim postupkom pocinčavanja.



Slika 4. Metalografski prikaz faza u prevlaci cinka dobivene postupkom vrućeg pocinčavanja [11]

### **3.3. Tehnologija pripreme metalnih površina kod postupka vrućeg pocinčavanja**

Da bi proces pocinčavanja bio uspješan, odnosno da se postigne što čvršće prijanjanje cinkove prevlake na čelik, potrebna je kvalitetna priprema površine. Površina za vruće pocinčavanje se izvodi metodama odmaščivanja i nagrivanja uz ispiranje, nakon čega slijedi fluksiranje, odnosno završna predobrada kojom se osigurava kvašenje osnovnog metala talinom [7,8].

#### **3.3.1. Odmaščivanje**

Odmaščivanje služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala. Masne tvari potječu od sredstava za hlađenje i podmazivanje pri mehaničkom oblikovanju obradaka plastičnom deformacijom ili odvajanjem čestica, od masnih prevlaka za privremenu zaštitu (za konzerviranje) ili od rukovanja golim rukama [3,7,8].

Razlikujemo fino i grubo odmaščivanje. Kod grubog odmaščivanja se uklanja većina masnih tvari s površine, nakon čega se finim odmaščivanjem potpuno odstranjuju sva onečišćenja te vrste. Postupak odmaščivanja provodi se u organskim otapalima, dispergiranjem i razgradnjom u vodenim otopinama itd. [3].

##### **3.3.1.1. Odmaščivanje organskim otapalima**

Sredstva za odmaščivanje, odnosno otapala moraju biti dovoljno snažna za odstranjivanje masnih tvari, a pri tome se mora voditi računa da ne budu otrovna ili zapaljiva, te da su kemijski postojana i da ne djeluju agresivno na materijale koji se odmaščuju. Vrlo je važno da se mogu regenerirati destilacijom, te da su dostupna na tržištu. Najčešće se koriste ugljikovodici i halogenirani ugljikovodici, odnosno njihove vodene emulzije.

Veliki nedostatak sredstava za odmaščivanje na bazi ugljikovodika (npr. benzin, petrolej i plinsko ulje) je taj što su to lako hlapive tekućine i brzo isparavaju te dolazi do pojave plamena, a u slučaju pojave benzinskih para u posudama i mogućnost stvaranja eksplozije. Zbog toga je njihova primjena ograničena, jer se ne smiju upotrebljavati pri povišenim temperaturama. Također, mogućnost regeneracije destilacijom ima velika ograničenja za njih zbog sigurnosnih zahtjeva te je potrebno instalirati skupe, potpuno zatvorene uređaje, što dovodi do neekonomičnosti postupka.

Klorirani ugljikovodici nisu zapaljivi, pa se odmašćivanje može provoditi pri povišenim temperaturama, dok se regeneracija provodi destilacijom u jednostavnim uređajima. Nedostaci kloridnih ugljikovodika je stvaranje otrovnih para, koje mogu djelovati i kao narkotici, a djeluju i agresivno na neke materijale kao što su termoplasti, pa se ne mogu upotrijebiti za njihovo odmašćivanje. Organska otapala se izbjegavaju kod procesa finog odmašćivanja zbog nastanka tankog filma otopina na površini materijala od ostataka masnih tvari [3,7].

### 3.3.1.2. *Odmašćivanje vodenim otopinama*

Kod odmašćivanja vodenim otopinama, kao sredstvo najviše se upotrebljavaju lužnate otopine, otopine površinski aktivnih tvari i kisele otopine jakih oksidansa.

Lužnate otopine za odmašćivanje nastaju otapanjem hidroksida, karbonata, fosfata, silikata, borata, cijanida, natrija i kalija. Njima se odstranjuju masne tvari mineralnog i biološkog porijekla. Te masne tvari se razgrađuju u sapune i glicerol, tj. spojeve koji su topljivi u vodi, ukoliko se postupak provodi na dovoljno visokim temperaturama i pH-vrijednostima. Otopine površinski aktivnih tvari, odnosno sredstva za kvašenje, organske su tvari čijim se djelovanjem smanjuje napetost površine vode i vodenih otopina, te znatno pospješuje dispergiranje masnih tvari u tekućinama povećavajući im sposobnost odmašćivanja. Sredstva za kvašenje koriste se za odmašćivanje obojenih metala i poliplasta. Dodavanjem sredstava za kvašenje lužnatim otopinama stvaraju se industrijski detergentsi. Primjena lužnatih otopina te otopina površinski aktivnih tvari najčešće se izvodi uranjanjem i prskanjem na temperaturama od 60–100 °C, rjeđe trljanjem spužvama ili četkama. Kod učestale upotrebe otopina za odmašćivanje potrebno je povremeno doziranje svježih kemikalija da se ne naruši kvaliteta čišćenja površina. Nakon odmašćivanja vrši se ispiranje vodom uranjanjem u posebne kade ili prskanjem [3,7,8].

### 3.3.2. *Dekapiranje*

Postupak dekapiranja služi za odstranjivanje korozivskih produkata hrđe i okujine s ugljičnih i niskolegiranih čelika, gdje se oksidi i hidroksidi željeza otapaju kao soli uz nastajanje vode kao nusprodukta. Oksidi željeza su željezni oksid FeO, hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i

magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Postupak dekapiranja ima vrlo važnu ulogu te je potrebno voditi računa prilikom odabira najboljeg postupka za korodiranu površinu koja se prerađuje. Ako je čelična površina prekrivena hrđom, tada se koristi kloridno dekapiranje, dok pojavom ostalih oksida dekapiranje postaje složenije.

Najčešće se koriste dvije vrste kiselih otopina za dekapiranje i to:

- kloridna kiselina
- sulfatna kiselina.

Dekapiranje kloridnom kiselinom vrši se na 20- 35 °C kako bi se spriječilo stvaranje otrovnih para. Kloridno dekapiranje vrši se u kadi s otopinom koja sadrži 50% vol. kloridne kiseline i 50% vol. vode. Kod uranjanja predmeta u otopinu, veliku ulogu ima vrijeme zadržavanja u otopini te stupanj oksidacije površine. Također, čim kiselina dođe u dodir sa željezom, prodiranjem kroz porozni sloj korozivskih produkata ili lokalnim otapanjem tog sloja, dolazi do stvaranja reakcija koje troše kiselinu, uzrokuju vodikovu bolest te stvaraju oštećenja na površinama uzoraka smanjujući im dimenzije i povećavajući hrapavost. Kako su ove reakcije neizbježne, otopinama se dodaju različiti inhibitori korozije, kako bi se što više usporile reakcije. Inhibitori već u niskim koncentracijama (obično  $< 5 \text{ gL}^{-1}$ ) usporavaju koroziju 5 do 25 puta, čime se smanjuje i zagađenost zraka u radionici jer se koči razvijanje mjehurića  $\text{H}_2$  koji za sobom povlače kapljice kiseline. Primjenom inhibitora može se uštedjeti do 35% kiseline, a najviše se koriste organski inhibitori (tiokarbamid, butindiol, urotropin, dekstrin, želatina), te neki anorganski ( $\text{As}_2\text{O}_3$  za  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$  i  $\text{SnCl}_2$  za  $\text{HCl}$ ). Kade koje se upotrebljavaju za postupak dekapiranja obložene su olovnim limom, plastičnom masom ili gumom ili su od drveta. Djelovanje sulfatne kiseline pri sobnoj temperaturi je presporo, pa se sulfatno dekapiranje izvodi na temperaturama od 40 - 80 °C. Postupak se izvodi u kadi s otopinom sulfatne kiseline koncentracije od 10 do 15% pri temperaturi između 70 i 90 °C. Kade su obložene olovnim limom ili su zidane od kiselo-otporne opeke. Po završetku procesa, kao i nakon odmašćivanja vrši se ispiranje vodom uranjanjem u posebnoj kadi [3,13].

### 3.3.3. Ispiranje

Ispiranje metala kod kemijske predobrade u procesu vrućeg pocinčavanja ima ulogu sprječavanja kontaminacije otopina za dekapiranje i fluksiranje. Ispiranje se vrši uranjanjem i

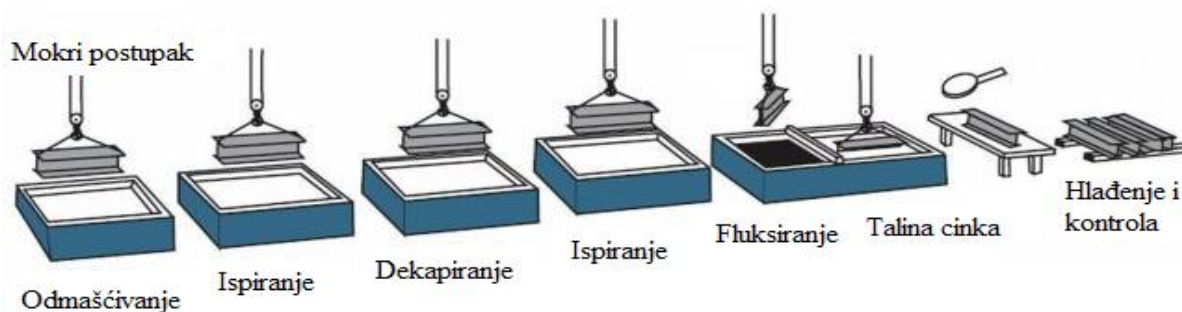
izranjanjem metala u vodi sobne temperature nakon postupka odmašćivanja, te dekapiranja. Veliki ekonomski i ekološki značaj kod procesa ispiranja je proces cirkulacije vode čime se smanjuje potrošnja vode, a samim time i koncentracija otpadnih voda u okoliš. Također, voda za ispiranje može se koristiti kod pripreme otopina za dekapiranje [14].

### 3.3.4. Fluksiranje

Fluksiranje je postupak kemijske obrade metalnih površina prije postupka vrućeg pocinčavanja, čime se sprječava oksidacija željeza do uranjanja u talinu cinka. Razlikuju se dva postupka fluksiranja, to su:

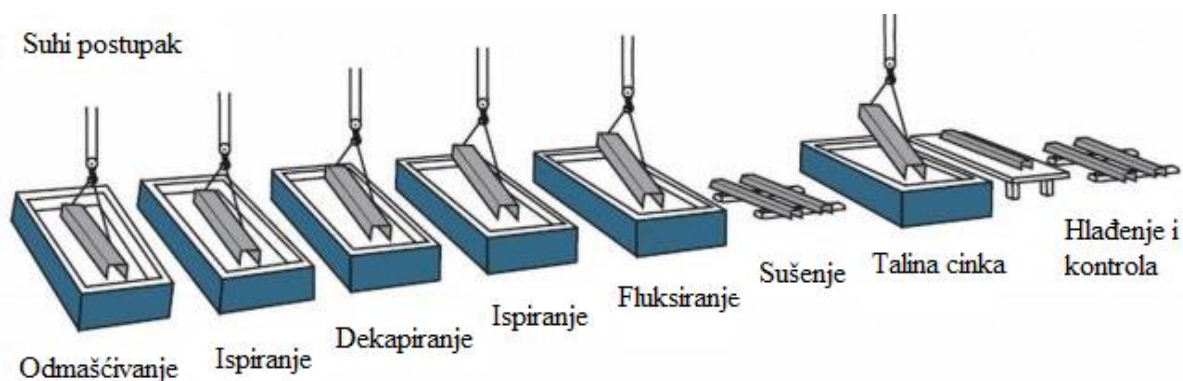
- mokri postupak
- suhi postupak.

Mokri postupak (slika 5) podrazumijeva fluksiranje i vruće uranjanje u jednoj operaciji, gdje se metalne površine nakon dekapiranja i ispiranja uranjaju kroz tekući sloj fluksa direktno u talinu. Sloj fluksa se nalazi na površini taline u tekućem ili pjenušavom stanju, debljine do 150 mm. Kao kemijska sredstva najviše se koriste kloridni te fluoridni fluksovi. Osnovni sastojak kloridnih fluksova je cink-klorid i amonij-klorid. Fluoridni fluksovi sadrže fluoride kao što su kriolit, natrij-fluorid, litij-fluorid itd. Glavna uloga mokrog fluksiranja je otapanje oksida i hidroksida s površine metala, te sprječavanje oksidacije taline na mjestu uranjanja. Metalne površine je potrebno polagano uranjati kroz sloj fluksa brzinom od 1 do 3 m/min u rastaljeni cink, kako bi se one potpuno osušile čime bi se spriječilo stvaranje vodene pare i prskanja taline [3].



Slika 5. Proces vrućeg pocinčavanja mokrim postupkom [15]

Suhi postupak (slika 6) se provodi u posebnoj kadi, nakon što metalna površina prođe proces dekapiranja i ispiranja. Ovakav postupak fluksiranja još se naziva pretfluksiranje. Kod suhog postupka, nakon fluksiranja, potrebno je sušenje u sušarama gdje se na metalnim površinama stvara suhi fluks. Otopine za suho fluksiranje otklanjaju s površine metala oksidne filmove, te sprječavaju njihov nastanak prije uranjanja u talinu cinka. Sušenje u sušarama se izvodi nekoliko minuta na temperaturama od 120 do 150 °C. Za postupak pretfluksiranja najviše se koristi kloridna kiselina u koncentraciji od 3-5 % pri temperaturi od 30 - 40 °C [3,10].



Slika 6. Proces vrućeg pocinčavanja suhim postupkom [15]

### 3.3.5. Uranjanje metala u talinu cinka

Postupak pocinčavanja provodi se uranjanjem metala u talinu rastaljenog cinka na temperaturi od 450-470 °C. Dolazi do difuzijske reakcije između željeza i cinka, te formiranja intermetalnih veza i transformacije faza prevlake, gdje se sadržaj cinka povećava prema površini metala. Nastali slojevi prevlake cinka mogu se promatrati pomoću faznog Fe-Zn dijagrama. Cink difuzijskom reakcijom stvara tanji ili deblji sloj prevlake na površini metala ovisno o sastavu čelika, temperaturi, stanju površine, brzini hlađenja i vremenu zadržavanja metala u talini [13,16].

Zaštitna prevlaka sastoji se od četiri međufazna sloja  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$  i  $\eta$ -faze, gdje je [13]:

- $\gamma$ -sloj ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ) sloj koji sadrži od 21 do 28 % Fe debljine od 1 do 2  $\mu\text{m}$ ; kubično kristalizira



- $\delta$ - ( $\text{FeZn}_7$ ), sa 7 do 12% Fe i debljine između 30 i 40  $\mu\text{m}$ ; kristalizira heksagonalno i veoma je lomljiv
- $\zeta$ - sloj ( $\text{FeZn}_{13}$ ) sadrži do 5,2 do 6,2 % Fe debljine između 7 i 20  $\mu\text{m}$ ; romboidno kristalizira i također je lomljiv
- $\eta$ - sloj ili sloj čistog cinka koji odgovara sadržaju kade za pocinčavanje, sadrži od 0,03-0,05% Fe; debljina ovog sloja je od 8 do 12  $\mu\text{m}$ , kristalizira heksagonalno, te je visoke žilavosti i niske tvrdoće.

Najvažniji je  $\gamma$ -sloj jer on stvara osnovna adhezijska svojstva između čelika i cinka. Male je debljine, teško uočljiv, te se zbog jakog reaktivnog djelovanja brzo pretvara u  $\delta$ -sloj. Sloj  $\zeta$  je najdeblji, dok je najtanji sloj  $\eta$ . Kristali koji se talože na dnu kade dolaze od najdebljeg  $\zeta$ -sloja, što predstavlja veliki problem u procesu vrućeg pocinčavanja, koji se rješava indukcijskim zagrijavanjem i taljenjem cinka u kadi. Čim se pojave indikacije tvrdog cinka u kadi, potrebno je pristupiti čišćenju [13,16].

Talinu cinka potrebno je održavati na temperaturi ne manjoj od 450 °C, zbog opasnosti da uslijed uranjanja čeličnih konstrukcija ne dođe do skrućivanja cinka, a samim time i do povećanja potrošnje energije potrebne za zagrijavanje. Također, na površinama metala može doći do stvaranja predebelog sloja zbog vrlo velike viskoznosti i napetosti površine, dok bi se intermetalni sloj puno sporije oblikovao čime bi se produljilo vrijeme postupka. No, ako bi se čelični predmeti prebrzo izvadili iz nedovoljno zagrijane taline, također može doći do stvaranja predebelog sloja, bez intermetalnog sloja, što ima za rezultat prevlaku izrazito loše kvalitete. Pocinčavanje na temperaturama iznad 460 °C izaziva nagrivanje čelika, stvaranje tvrdog sloja cinka na dnu te šljake na površini kade, te može doći do pojave izvijanja lima uslijed djelovanja previsokih temperatura itd. Također, može doći do prebrze difuzijske reakcije i stvaranje intermetalnih slojeva te bi prevlake bile sastavljene od vrlo krhkih legura. Kod povišenih temperatura talina postaje reaktivnija te dolazi do povećanja gubitaka u pepelu tvrdim legurama i fluksu, te se smanjuje sam vijek trajanja metalnih alata i opreme, a najviše radnih kada [3,13,16].

## 4. KOROZIJSKA POSTOJANOST CINKA

Upotreba cinka kao metala otpornog na koroziju ograničena je u velikoj mjeri na atmosfersku koroziju, koroziju u neutralnim otopinama, kiselinama, lužinama i organskim otapalima. Navise se koriste cinkove prevlake zbog dobrih zaštitnih svojstava te relativno niske cijene u odnosu na druge prevlake. Cinkove prevlake ponekad je potrebno i premazivati kako bi se postigao dulji vijek trajanja u nekim agresivnim sredinama. Brzina korozije cinka je vrlo mala i iznosi manje od 0,05 milimetara na godinu.

Cinkove prevlake u atmosferi zagađenoj kloridima je vrlo nestabilan, zbog higroskopnosti kloridne hrđe, čime se smanjuje njihova sposobnost zaštite. Prevlake cinka debljine oko 25 µm štite čelik od korozije 10 do 30 godina u seoskoj, 8 do 16 godina u primorskoj te 4 do 6 godina u industrijskoj atmosferi. U vodi, slabo kiselim, slabo lužnatim i neutralnim otopinama dolazi do pasivacije cinka te se povećava njegova korozijska otpornost.

Cink i prevlake cinka ne smiju se koristiti u prehrambenoj industriji, zbog ispuštanja cink-iona. Taloženjem u hrani, cink u većim koncentracijama izaziva jak osip, pa čak i smrt.

U gotovo svim kiselim otopinama povećava se brzina korozije cinka uz vodikovu depolarizaciju. Korodira i u lužinama, također uz vodikovu depolarizaciju, pri čemu nastaju cinkati koji daju lako topive soli.

Elementi koji pogoršavaju korozijsko ponašanje cinka su kadmij, bakar te željezo. Rafinacijom se uklanjaju željezo i bakar te dolazi do usporavanja korozije u kiselinama. Također, rafinacijom se ubrzava korozija cinka ako je on u kontaktu s plemenitijim metalima jer se tada gubi mogućnost kemijskog pasiviranja. Vodikova depolarizacija te proces korozije u kiselinama, usporava se legiranjem cinka s metalima visokog prenapona vodika [1,4].

### 4.1. Korozijska postojanost cinka u atmosferskim uvjetima

Izlaganjem prevlaka cinka vanjskoj atmosferi dolazi do stvaranja produkata korozije po površini u obliku tankog sivog filma. Kondenzacijom vlage po prevlakama cinka, uz nedovoljno brzo sušenje, dolazi do stvaranja slojeva bazičnih soli (smjese hidroksida, karbonata, sulfata ili klorida) koji se često nazivaju i *bijelom hrđom*. U atmosferama zagađenim kloridima, cink je vrlo nestabilan kao što su industrijska ili morska atmosfera, zbog higroskopnosti kloridne hrđe, čime se smanjuje njihova sposobnost zaštite. Na suhom zraku, prevlake cinka podložne su utjecaju kisika. Dolazi do stvaranja tankog oksidnog sloja,

pri čemu vanjski sloj ponekad puca, a unutarnji sloj štiti metal ograničavajući njegovu reakciju s kisikom. Pod tim uvjetima koji nastaju u nekim tropskim klimama cink oksidira vrlo polako. Atmosferska korozija je definirana tako da uključuje koroziju u zraku na temperaturama između -18 do 70 °C na otvorenim i zatvorenim prostorima svih vrsta [1,4,17].

#### **4.2. Korozijska postojanost cinka u neutralnim otopinama**

U vodi cink ima dobru otpornost na koroziju u relativno uskom rasponu pH vrijednosti oko točke neutralnosti, što je rezultat zaštitnog filma. Zaštitu koju pruža ovaj film u neutralnim otopinama pojačavaju i kemijski spojevi koji se talože iz otopina. najveći utjecaj na ovu vrstu korozije imaju pH- vrijednost, temperatura, tvrdoća vode, otopljene soli, prisutnost sumpora, otopljeni kisik i/ili drugi plinovi te prisutnost mikro i makroorganizama.

Prirodna voda sadrži dušik, kisik, ugljikov dioksid i ostale plinove, također i razne nečistoće. Voda koja prolazi kroz tlo prenosi sa sobom različite vrste mikroorganizama, razgrađene soli itd. Voda koja se cijedi iz zemlje sadrži razgrađeni ugljikov dioksid i postaje kisela. Također, podzemne vode sadrže kalcijeve, magnezijeve, željezne i manganove soli.

Kao i u atmosferi, korozijska otpornost cinkove prevlake u vodi ovisi o inicijalnoj sposobnosti da stvori zaštitni sloj reagirajući s okolišem.

U destiliranoj vodi koja ne može stvoriti zaštitni sloj da smanji pristup kisika cinkovoj površini, napad je mnogo ozbiljniji nego u raznim vrstama vodovodne ili riječne vode koja sadrži neke soli za formiranje sloja. Aeracija destilirane vode jako povećava koroziju cinka, pogotovo ako se u njima nalazi visok sadržaj ugljikovog dioksida. Ako je pH vrijednost ispod razine u kojoj je voda u ravnoteži sa kalcijevim karbonatom, voda više teži disocijaciji taloženju sloja [4,17].

#### **4.3. Korozija cinka u kiselinama**

Dovoljne su vrlo male koncentracije kiselina kako bi se povećala brzina korozije cinka. Tako klorovodična kiselina pri pH-vrijednosti 4 izaziva brzinu korozije od oko 1 mm/god, pri čemu bi prevlaka cinka debljine 50 μm nestala za manje od 19 dana. Zbog toga se u kiselim otopinama korištenjem inhibitora kao što je natrijev kromat želi pH vrijednost dovesti do srednje lužnatog područja. U gotovo svim kiselim otopinama uz vodikovu depolarizaciju dolazi do povećanja brzine korozije. Kako bi se proces usporio, osim inhibitorima, cinku se mogu dodati legirni elementi visokog prenapona vodika. Primjerice

dodavanjem 0,1 % žive smanjuje se brzina otapanja u 10 %-tnoj vodenoj otopini sulfatne kiseline ( $H_2SO_4$ ) za 91 %, a dodavanjem 0,1 % olova za 80 %, dok male količine aluminija (manje od 0,4 %) usporavaju oksidaciju cinka u zraku oko 100 puta [1,4,17].

#### **4.4. Korozijska cinka u lužinama**

U lužnatim otopinama dolazi do otapanja zaštitnog filma od cink hidroksida koji ako pH vrijednost otopine prijeđe 12. Reakcijom između lužina i cink hidroksida dolazi do stvaranja lako topljivog cinka, a prisutnost kisika povećava ovu reakciju, ali nije neophodno za velike brzine korozijske, bar pri višim pH vrijednostima. U vodenoj otopini amonijaka proizvod reakcije je jedan topljivi složeni hidrat cinka i amonijaka [4,17].

#### **4.5. Korozijska cinka u organskim otopinama**

U organskim otopinama cink djeluje zaštitno te ne dolazi do pojave korozijske. Te otopine ne smiju sadržavati vodu i moraju biti neutralne, kao što su: benzin, različita ulja za podmazivanje, glicerol itd. Prisutnost vode u organskim otopinama dovodi do pojave lokalne korozijske, a kako bi se to spriječilo, potrebna je upotreba inhibitora [17].

## 5. ZAŠTITA CINKA INHIBITORIMA KOROZIJE

Korozija cinka u vodi i vodenim otopinama može se smanjiti do tehnološki prihvatljivih granica odgovarajućom upotrebom inhibitora. Odlična svojstva u zaštiti inhibitora pokazali su natrij-dikromat, boraks, natrij-silikat, te natrij-heksametafosfat. Sve je veća primjena i adsorpcijskih inhibitora koji stvaraju na površini metala tanki monomolekularni film te sprječavaju kontakt metala s vodenim otopinama [4].

U novije vrijeme sve se više istražuje utjecaj organskih ekološki prihvatljivih inhibitora korozije na zaštitu cinka. Jedan od njih je L-triptofan, aminokiselina iz skupine indola, koja je pokazala dobra svojstva u zaštiti cinka u otopini natrijevog klorida, u koncentraciji od  $1 \times 10^{-2}$  mol/L.

### 5.1. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije se definiraju kao kemijske tvari čija prisutnost u korozijskom okruženju u odgovarajućoj koncentraciji smanjuje brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti [8,18].

Inhibitori obično djeluju već u niskim koncentracijama gdje je stupanj inhibicije od 80 – 98 %, čime se usporava proces korozije 5 do 50 puta. Potrebna koncentracija inhibitora u korozivnoj atmosferi ovisi o vrsti materijala, sastavu i koncentraciju elektrolita, vrsti inhibitora, o pH-vrijednosti te temperaturi elektrolita. Miješanjem dva ili više inhibitora dolazi do povećanja stupnja inhibicije zbog njihovog sinergijskog djelovanja, čime se uz jednake koncentracije postiže puno bolja zaštita od korozije nego u odvojenoj uporabi pojedinog inhibitora [8,19].

Primjena inhibitora ima vrlo široku primjenu u gotovo svim tehničkim područjima. Najviše se koriste se u kemijskoj industriji, kod sustava prerade nafte i plina, kod sustava grijanja i hlađenja, tijekom obrade odvajanjem čestica, za zaštitu čelične armature u betonu, za zaštitu unutrašnjosti čeličnih cijevi i drugih šupljih predmeta tijekom rada ili skladištenja, te za zaštitu brodskih konstrukcija. Na slici 7 prikazana je zaštita unutrašnjosti čeličnih cijevi tijekom skladištenja [19].



**Slika 7.    Zaštita unutrašnjosti čeličnih cijevi tijekom skladištenja [19]**

## **5.2.    Podjela inhibitora korozije**

Inhibitori korozije dijele se prema kemijskom sastavu na organske i anorganske, prema mehanizmu djelovanja na anodne, katodne i mješovite, prema sastavu i svojstvima na hlapljive i nehlapljive, te oksidirajuće i neoksidirajuće [20].

### **5.2.1.    Anodni inhibitori korozije**

Anodni inhibitori su kemijske tvari koje reagiraju s metalnim ionima nastalim na anodi, pri čemu dolazi do taloženja hidroksida na površini metala u obliku tankog filma koji je netopiv u vodi. Koncentracije anodnih inhibitora u otopini moraju biti dovoljno visoke kako ne bi došlo do stvaranja neravnomjernog sloja na površini metala, a samim time i mogućnosti stvaranja lokalne korozije na pojedinim dijelovima metala. Ako su vrijednosti manje od kritičnih, dolazi do smanjenja pasivnosti površine, odnosno povećava se brzina korozije. Najrašireniji anodni inhibitori u praksi su nitrati, molibdati, fosfati, hidroksidi i silikati [21-23].

Također, postoje i anodni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastali na lokalnim anodama, stvaraju netopljive slojeve korozijskih produkata. Takvi anodni inhibitori još se nazivaju i taložni anodni inhibitori, a najpoznatiji je vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [19].

### **5.2.2. Katodni inhibitori korozije**

Katodni inhibitori koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili pak djeluju kao taložni inhibitori koji na površini metala stvaraju tanki netopljivi film, te na taj način sprečavaju pojavu korozije. Kod postupka dekapiranja ili kod kemijskog čišćenja postrojenja i uređaja najviše se upotrebljavaju inhibitori čije djelovanje povećava prednapon redukcije i izlučivanja vodika. U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama koriste se taložni inhibitori gdje je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka. Katodni inhibitori dodani u bilo kojoj koncentraciji smanjuju brzinu korozije te nemaju štetno djelovanje na površine koje štite, čime su znatno sigurniji u odnosu na anodne inhibitore korozije [8,19,21,24].

### **5.2.3. Mješoviti inhibitori korozije**

Mješoviti ili adsorpcijski inhibitori su organski spojevi koji na površini metala stvaraju zaštitni monomolekularni film. Ova vrsta inhibitora štiti metal anodno i katodno, odnosno usporava anodnu i katodnu reakciju, a njihova djelotvornost ovisi o veličini i vrsti metalne površine na koju adsorbiraju, o veličini adsorbirane molekule, te sastavu i strukturi spoja. Na površinu adsorbiraju fizikalnom adsorpcijom ili kemisorpcijom, pri čemu je razlika između ta dva načina u stvaranju veza koje čini adsorbirana molekula s metalnom površinom.

Najrašireniji mješoviti inhibitori su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat, spojevi s dušikom (amini) te njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, soli organskih kiselina, sulfidi [19,25].

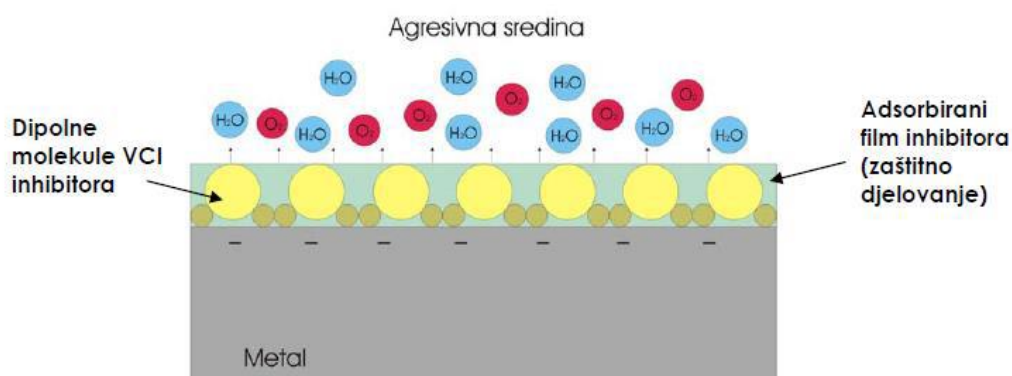
### **5.2.4. Imidazoli kao inhibitori korozije**

Imidazoli na površinu metala adsorbiraju kemisorpcijom. To su planarni peteročlani heterociklični spojevi na čijoj se molekuli nalaze tri ugljikova i dva dušikova atoma, u 1 i 3 položaju, pa se još nazivaju i 1,3-diazoli. Imidazoli imaju vrlo dobra inhibicijska svojstva na atmosfersku koroziju te koroziju u kiselom okolišu. Derivati imidazola ne djeluju štetno na okoliš, a koriste se i u medicinskoj industriji kao lijekovi. Dosadašnja istraživanja pokazala su kako derivati imidazola u velikoj mjeri usporavaju brzinu korozije bakra u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini [26,27].

### 5.2.5. Hlapljivi inhibitori korozije

Hlapljivi inhibitori korozije (VCI, eng. volatile corrosion inhibitor) su organske tvari koje štite metal od atmosferske korozije u zatvorenim prostorima na način da sublimiraju i isparavaju na površini stvarajući tanki monomolekularni film. VCI imaju dipolne molekule, gdje se pozitivni dio molekule veže za metalnu površinu (-), dok je negativni dio okrenut prema mediju te djeluje kao izolator ne dopuštajući prolazak vode i kisika iz okoline na predmet. Nakon što se formira, tanki film se održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. Zaštitni sloj hlapljivih inhibitora zadržava se i štiti kod niskih pH-vrijednosti, a pokazuju i dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Najčešće su u obliku praha ili su u obliku natopljenog papira, spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti) ili se impregniraju u polietilenskim vrećicama za konzerviranje robe. Hlapljivi inhibitori se najviše primjenjuju za zaštitu od korozije kod skladištenja i transporta metalnih predmeta kao što su npr. elektroničke komponente, dijelovi za automobilsku industriju, a nalaze i primjenu kod procesa obrade vode, u industrijskoj proizvodnji sirove nafte i zemnog plina, kod premaza, te zaštiti dijelova u brodogradnji i zrakoplovnoj industriji [8,19,28].

Na slici 8 je prikazan mehanizam zaštite od korozije stvaranjem tankog monomolekularnog filma nakon isparavanja hlapljivog inhibitora korozije.



Slika 8. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [8]

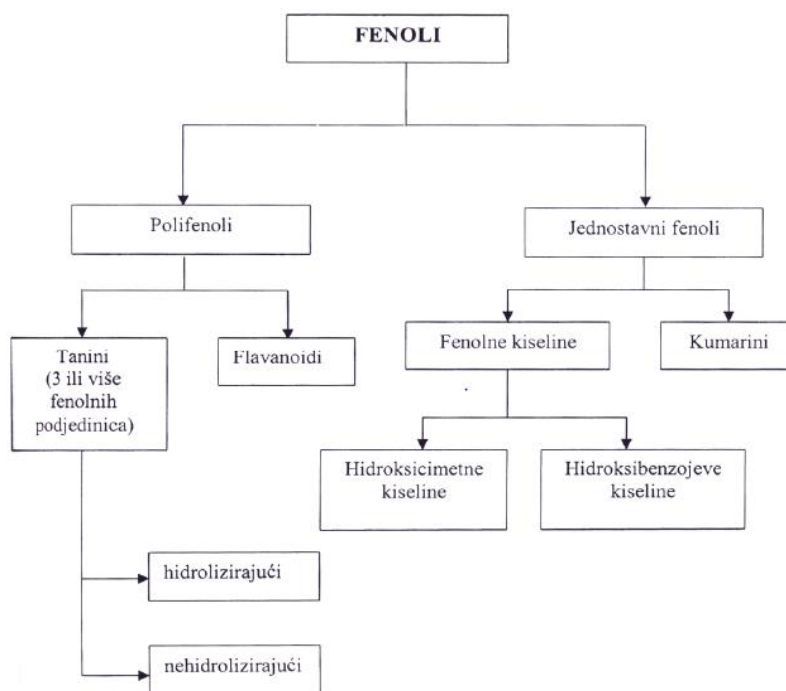
### 5.2.6. Ekološki inhibitori korozije

Sve rigorozniji zahtjevi za upotrebom netoksičnih i ekološki prihvatljivih inhibitora korozije u proizvodnji i skladištenju proizvoda, doveli su do potrebe za razvojem zelenih



inhibitora korozije. Organski spojevi s funkcionalnim skupinama koje sadrže dušik (N), sumpor (S) i atome kisika (O) koji su aktivni centri za proces adsorpcije spojeva na metalnu površinu te imaju veliku djelotvornost kao inhibitori korozije. U privredi se koriste inhibitori čija je djelotvornost zaštite jako visoka, no neki od njih su zabranjeni zbog toksičnosti npr. kromati, dok je upotreba polifosfata smanjena zbog utjecaja na razvoj algi u prirodnim vodotokovima. Istraživanja su pokazala kako je velik broj biljnih materijala te nekih organskih spojeva bogat izvor ekološki prihvatljivih inhibitora korozije [18,29].

Kako biljni ekstrati sadrže veliki broj organskih spojeva, od kojih su najzanimljiviji fenolni spojevi. Fenoli su aromatski spojevi s jednom ili više hidroksilnih skupina (-OH) koji se izravno vežu na atom ugljika benzenskog prstena ( $C_6H_5OH$ ). Oni sudjeluju u stvaranju boje, gorčine, arome voća i njihovih prerađevina, a zbog odličnih dezinfekcijskih svojstava nalaze primjenu u farmaceutskoj industriji, gdje se u malim količinama mogu naći u kapima za oči ili nos, tekućinama za ispiranje usta, te kremama protiv herpesa. Jedna od najvažnijih skupina fenola su flavonoidi, koji se nalaze u svim dijelovima biljke. Flavonoidi su prirodni heterociklički spojevi s kisikom. Najčešće se nalaze u biljkama poput paprati kao slobodna frakcija ili udruženi sa glikonskim komponentama te tvoriti glikozide [29-31]. Na slici 9 prikazan je shematski prikaz podjele fenola.



Slika 9. Shematski prikaz podjele fenola [29]

Jedno od istraživanja provedenih fenolnim spojevima primjenom listova ružmarina (slika 10) kao katodnog inhibitora korozije provedeno je na uzorcima legure aluminija ( $AlMg_3$ ) u 3%-tnoj otopini NaCl-a [29,32].



**Slika 10. Listovi ružmarina kao zeleni inhibitori korozije [33]**

Određeni biljni ekstrakti pokazali su se kao odlični mješoviti inhibitori korozije ugljičnog čelika, a to su lišće eukaliptusa, te cvjetovi hibiskusa. Dobra inhibicijska svojstva pokazuje i prirodni med koji štiti ugljični čelik od korozije. Također, odlična svojstva u zaštiti metala ekološkim inhibitorima pokazali su se češnjak, mrkva, sjeme ricinusa, sjemenke kave itd. Npr. češnjak sadrži alilpropildisulfid, odnosno sinterirane spojeve koji sadrže sumpor (S), čije djelovanje ima veliki utjecaj na katodni proces čelika. Biljni ekstrakti su netoksični, biorazgradivi i jeftini, a što je najvažnije i ekološki prihvatljivi. Jedini nedostatak ekoloških inhibitora je potreba za posebnim uvjetima skladištenja te njihov rok trajanja [32,34,35].

Netoksičnim su se pokazale i različite aminokiseline, karbokseline, saharidi, te derivati imidazola kao potencijalni zeleni inhibitori korozije u budućnosti [32].

#### **5.2.7. *L*-triptofan kao zeleni inhibitor korozije**

Aminokiseline su netoksične, relativno jeftine te je moguće proizvesti otopine čistoće i više od 99%. Laboratorijskim ispitivanjima je utvrđeno kako aminokiseline imaju odlična inhibicijska svojstva na različite vrste metala, te su ekološki prihvatljivi za primjenu u industrijskim postrojenjima. Široka primjena aminokiselina kao što su asparaginska kiselina

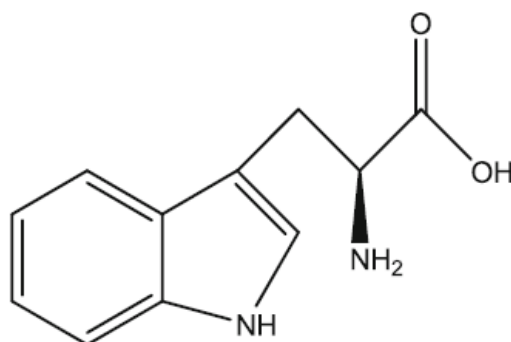
te epoksi sukcininska kiselina je implementirana u zaštiti recirkulirajućih rashladnih sustava vode u industrijskim poduzećima.

L-triptofan je aromatska aminokiselina iz skupine indola, a nalazi se u hrani bogatoj proteinima kao što su govedina, piletina, ribe i mliječni proizvodi. Također ta aminokiselina se nalazi i u sjemenkama biljke *Griffonia simplicifolia* (slika 11), iz koje se proizvodi kao dodatak prehrani. L-triptofan se često naziva i “prirodnim prozacom“ jer njegovo djelovanje na ljudski organizam kao posljedicu ima povećanje razine serotonina u mozgu, zbog čega se provode različita medicinska istraživanja u liječenju depresije, anksioznosti, nesanice, zatim kod ublažavanja predmenstrualnih tegoba, osjetljivosti na klimatske promjene, razdražljivosti, kod sindroma kroničnog umora, glavobolja i migrena, ali i kod mršavljenja [36-42].



Slika 11. *Griffonia simplicifolia* [36]

Zbog svoje molekularne strukture, L-triptofan je od posebnog značaja u području istraživanja ekološki prihvatljivih inhibitora korozije. Molekularna struktura se sastoji od indolnog prstena te atoma dušika i kisika koji su ključni za proces adsorpcije spoja na metalnu površinu [37,38]. Slikom 12 dan je prikaz molekularne strukture L-triptofana.



Slika 12. Molekularna struktura L- triptofana [37]

Ispitivanjima je dokazano kako L-triptofan djelotvorno štiti čelik i bakar u kiselim otopinama. Također, istraživanjima se utvrdilo kako ionizacija aminokiselina iznimno ovisi o pH-vrijednosti vodenih otopina, te je vrlo važno provesti daljnja istraživanja u promjenjivim pH kako bi se dokazao inhibicijski učinak L-triptofana. Najnovija istraživanja provedena su na uzorcima čistog cinka u otopinama natrijevog klorida promjenjive pH-vrijednosti, gdje su rezultati pokazali dobra zaštitna svojstva na cinku, čime se L-triptofan pokazao kao ekološki prihvatljiv inhibitor korozije [38].

## 6. PREGLED LITERATURE

### 6.1. L-Tryptophan kao „zeleni“ inhibitor korozije za zaštitu ugljičnih čelika u otopini klorovodične kiseline

Primjena tradicionalnih inhibitora, kao što su kromati, nitriti, polifosfati i organski fosfonati je zabranjena ili ograničena u mnogim zemljama. Kao rezultat tomu, trenutna su istraživanja usmjerena prema zaštiti okoliša upotrebom „zelenih“ inhibitora. Aminokiseline su netoksične, relativno jeftine i jednostavne za proizvesti s čistoćom većom od 99%.

Moretti i Guidi otkrili su kako je jedna od aminokiselina (triptofan) bila učinkovita u inhibiranju korozije bakra u aeriranoj 0,5 M sumpornoj kiselini u temperaturnom području od 20-50 °C, gdje se brzina korozije nije drastično povećala s povećanjem temperature u prostoriji [43].

Ashassi-Sorkhabi je, uspoređujući triptofan s drugim aminokiselinama uključujući alanin, leucin, valin, prolin i metionin, dokazao kako triptofan ima najbolju učinkovitost inhibicije prema koroziji aluminija u 1 M HCl + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [44].

Inhibicijsko ponašanje čelika s niskom razinom ugljika u 1 M HCl pomoću L-triptofana daljnje je ispitano eksperimentom gubitkom težine i Tafelovom krivuljom polarizacije u temperaturnom području od 298 do 328 K. Rezultati su pokazali kako je L-triptofan izvrstan inhibitor korozije i da je najučinkovitija koncentracija inhibitora  $1 \times 9 \times 10^{-2}$  mol/L. Rezultati Tafelove krivulje polarizacije pokazale su da L-triptofan djeluje više kao katodni nego anodni inhibitor. Daljnjim istraživanjem pokazano je kako apsorpcija L-triptofana na površini niskougljičnog čelika prati Langmuirevu adsorpcijsku izotermu, i termodinamički parametri su pokazali da adsorpcija L-triptofana na površinu čelika s niskim udjelom ugljika može uključivati fizičku i kemijsku adsorpciju. Ponašanje apsorpcije L-triptofana na površini željeza također je bilo istraživano metodom simulacije dinamike molekula i teorijom funkcionalne gustoće. Rezultati su pokazali da su molekule L-triptofana zauzele gotovo ravnu orijentaciju u pogledu Fe (1 1 0) površine te da bi L-triptofan mogao čvrsto adsorbirati na Fe površini kroz indolni prsten s p-elektronima i atomom dušika/kisika u njegovoj molekuli. Energija apsorpcije izračunata za apsorpciju L-triptofana na Fe površini u prisutnosti molekula vode iznosi -29,5 kJ mol<sup>-1</sup>, što podrazumijeva da je interakcija između molekula L-triptofana i Fe površine jaka te potvrđuje L-triptofan kao dobar „zeleni“ inhibitor [37].

## 6.2. Utjecaj pH-vrijednosti na inhibiciju L-triptofana za zaštitu cinka u vodenim otopinama

L-triptofan se dokazao da djelotvorno djeluje kao inhibitor koroziju na niskougljičnom čeliku i bakru u kiselim uvjetima gdje se provodi čišćenje industrijske kiseline. U vodenim otopinama ionizacija aminokiselina ovisi o pH, te je od velike važnosti da se inhibicijski učinak L-triptofana dokaže u elektrolitima različitih pH. Zwitter ionska struktura L-triptofana je dominantna u rasponu između pH 2,38 i pH 9,3814. Kombinacijom skeniranja tehnike vibrirajuće elektrode (SVET), fotografiranja u vremenu i tehnike karakterizacije površine, proučavao se inhibitorski učinak L-triptofana na čisti Zn, dok slobodno korodira u vodenoj otopini natrijevog klorida promjenjive pH-vrijednosti. Smatra se da je od vitalnog značaja razumjeti ponašanje L-triptofana, koji se koristi zajedno sa čistim cinkom, za daljnje razumijevanje složenijih, tehnološki važnih, cinkovih premaza. SVET je tehnika koja ima prednosti nad konvencionalnim elektrokemijskim mjerenjima jer pruža uvid u dinamičke promjene u korozijskoj aktivnosti u prisutnosti inhibitora. SVET tehnika je opsežno korištena za ispitivanje korozije na oštrim rubovima Zn obloženih čelika. Ispitivanje je započeto uranjanjem nepolaziranih cinkovih uzoraka u 0,17 M otopinu natrijevog klorida promjenjivog pH. Početak značajne inhibicije korozije postignut je pri koncentraciji od  $1 \times 10^{-2}$  M dodataka L-triptofana na svim razinama pH. Pri pH 2 dodavanje je rezultiralo smanjenjem masenog udjela od 88%, pokazano u rezultatima metode gravimetrijskog gubitka mase i SVET, pokazujući veliki potencijal L-triptofana kao inhibitora za ovaj materijal u kiselom okruženju. Niže inhibicijske učinkovitosti od 80% i 64% su zabilježene na pH od 11 i 7, kao što je izvedeno iz SVET mjerenja gubitka mase. Predložen je mehanizam inhibicije pri čemu se L-triptofan apsorbira na površinu Zn kao što je opaženo kroz eksperimente zabilježavanja kroz vrijeme pod mikroskopom. Adsorpcija protoniranog L-triptofana u kiselim otopinama s pH = 2 može se pojaviti preko kloridnih iona. Kod pH 7 adsorpcija zwitter ionskog oblika L-triptofana može biti izravno na metalnoj površini ili preko kloridnih iona. Formiranje zaštitnog kompleksa između  $Zn^{2+}$  i anionskog L-triptofana zbog lokalnog povećanja pH također je moguć. To se očituje mehanističkim promjenama promatranim na pH 11 kroz vremensko zapažanje pod mikroskopom pri čemu se opažanje taloženja produkta podudara s lokaliziranom korozijskim mjestom. Rezultati pokazuju potencijalnu upotrebu aminokiselina L-triptofana kao ekološki prihvatljivog inhibitora korozije na Zn, ali ističu značajan učinak pH na učinkovitost inhibicije [38].

## 7. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio diplomskog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanja su provedena na uzorcima vijaka u vodovodnoj, destiliranoj vodi, te 1 % otopini NaCl primjenom četiri vrste inhibitora korozije kako bi se ispitala zaštitna djelotvornost na prevlaku cinka. Izmjerene su debljine prevlaka, te mase uzoraka prije i nakon uranjanja u vodene otopine. Uzorci pocinčanih vijaka su bili izloženi otopinama inhibitora u trajanju od 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon vađenja provedena je vizualna metoda te je određen gubitak mase. Ispitivanja su provedena korištenjem inhibitora VpCI-377, inhibitora 1240, inhibitora 379/611, te organskog inhibitora L-triptofana, u koncentracijama od 50 ppm-a na 100 ml vodene otopine.

Elektrokemijskim ispitivanjima određeni su korozijski potencijali  $E_{cor}$ , polarizacijski otpori  $R_p$  te brzine korozije  $v_{cor}$  metodama linearne polarizacije, Tafelove ekstrapolacije te su snimljene krivulje za svaku od tri metode.

Provedeno je snimanje površine skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) te je određen kemijski sastav korištenjem EDX metode. Također, provedena je metalografska analiza pocinčanog sloja na osnovnom uzorku, kako bi se utvrdila postojanost svih slojeva cinka.

Cilj ispitivanja bio je istražiti djelotvornost inhibicije na prevlaci cinka u vodenoj otopini.

### 7.1. Priprema uzoraka

Priprema uzoraka (vijaka) obavljena je u poduzeću DIV d.o.o., Knin. Proces vrućeg pocinčavanja vijaka proveden je prema sljedećem postupku:

- **Odmašćivanje** u 10 % otopini natrijevog hidroksida (NaOH), pri temperaturi  $T = 50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u trajanju od 20 min
- **Ispiranje** u protočnoj kadi; hlađenje s 50 na  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$
- **Defosfatiranje** je provedeno u otopini 7 % SurTec 198, 1 % SurTec 089 i natrijevog hidroksidu, pri temperaturi  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 20 min

- **Ispiranje** u protočnoj kadi 3 – 4 puta, pri temperaturi  $T = 20\text{ °C}$
- **Dekapiranje** u otopini klorovodične kiseline (HCl) u koncentraciji od 10-16 %; i 5 % KEMASOL Zn 30 L Na, u trajanju od 15 min u otopini 1500 L
- **Dekapiranje** u klorovodičnoj kiselini (HCl) u koncentraciji od 16 % - kratko uranjanje
- **Ispiranje** u protočnoj kadi
- **Fluksiranje**: u 60-70 %  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$
- **Sušenje** pri temperaturi od  $T = 80\text{ °C}$
- **Pocinčavanje** u talini cinka, u trajanju dok ne dođe do stvaranja pepela na površini
- **Hlađenje** u protočnoj vodovodnoj vodi s 50 na  $30\text{ °C}$

Uzorci vijaka podijeljeni su prema vrsti inhibitora u 4 skupine:

- Uzorci tretirani inhibitorom VpCI-377 (1.1, 1.2, 1.3)
- Uzorci tretirani inhibitorom 1240 (2.1, 2.2, 2.3)
- Uzorci tretirani inhibitorom 379/611 (3.1, 3.2, 3.3)
- Uzorci tretirani organskim inhibitorom L-triptofanom (4.1, 4.2, 4.3)

Svaka od navedenih skupina dodatno je podijeljena prema vrsti vodenih otopina u kojima se provode ispitivanja, u tri podskupine:

- Uzorci uronjeni u vodovodnoj vodi (1.1, 2.1, 3.1, 4.1)
- Uzorci uronjeni u destiliranoj vodi (1.2, 2.2, 3.2, 4.2)
- Uzorci uronjeni u 1 %-totnoj otopini NaCl-a (1.3, 2.3, 3.3, 4.3)

## 7.2. Određivanje debljine pocinčanih prevlaka

Određivanje debljine pocinčanih prevlaka provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 2808-2007. Pomoću uređaja ELCOMETER 456/4 (slika 13) provedeno je ispitivanje debljine prevlake na uzorcima pocinčanih vijaka.





Slika 13. Mjerenje debljine prevlake cinka uređajem ELCOMETER 456/4

Prije ispitivanja prevlake, uređaj je umjeren pomoću kalibriranih folija na približnu debljinu koja odgovara debljini pocinčane prevlake. Minimalna debljina prevlake postupkom vrućeg pocinčavanja za sitnu komadnu robu iznosi 40  $\mu\text{m}$ . Rezultati mjerenja debljina pocinčanih prevlaka i aritmetičke sredine prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Debljine pocinčanih prevlaka

Uzorak	Debljina prevlake, $\mu\text{m}$					
	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1.1	48,4	57,3	53,7	54,9	51	53,06
1.2	52,8	58,5	55,9	50,5	47,5	53,04
1.3	43,8	54,1	44,6	51,5	46	48
2.1	54,4	44,7	44,1	41,6	48,3	46,62
2.2	48,8	47,6	50,5	48,5	50,2	49,12
2.3	42,5	38,8	39	41,1	39,9	40,26
3.1	44,1	42,5	44,6	41,4	36,5	41,82
3.2	38,9	44,7	44,1	34,8	42,5	41
3.3	36,9	43,7	43	40,8	43,5	41,58
4.1	37,8	36,9	41,7	39,8	42,5	39,74
4.2	38,9	39,4	42,6	40,3	38,2	39,88
4.3	39,4	42,3	41,8	41,2	43,1	41,56

### 7.3. Inhibitori

Ispitivanja su provedena korištenjem inhibitora VpCI-377, inhibitora 1240, inhibitora 379/611, te organskog inhibitora L-triptofana, u koncentracijama od 50 ppm-a na 100 ml vodene otopine.

### **7.3.1. Hlapivi inhibitor korozije 377**

VpCI-377 je koncentrat na bazi vode koji štiti metalnu opremu i komponente u zatvorenim i natkrivenim skladištima. VpCI-377 spada u vrstu antikorozijskih tekućina, koje zadovoljavaju i najoštrije uvjete zaštite okoline. Veliki raspon razrjeđivanja s vodom (između 0,5 i 20 %) omogućuje fleksibilnost podešavanja duljine potrebne zaštite i troškova po jedinici površine (m<sup>2</sup>). Vodena otopina VpCI-377 nanosi se na površine metala prskanjem ili uranjanjem. Također, prihvatljiv je za okolinu i bezopasan u primjeni, bez opasnih amina, sprječava stvaranje površinske korozije na hladno valjanim čelicima, vrlo je stabilan u tvrdoj vodi, produžuje vijek trajanja proizvoda. Stvara prozirni, suhi, hidrofobni film koji poboljšava izgled zaštićenih dijelova, a njegovo parno djelovanje štiti od korozije i nepremazane dijelove i teško dostupna područja.

### **7.3.2. Inhibitor 1240**

Inhibitor 1240 otapa i uklanja produkte korozije i oksidne taloge (kamenac) sa površina metala, čisti i kondicionira površinu za kasnije obrade. Efikasno uklanja hrđu i taloge s čelika, galvaniziranog i alumiziranog čelika, željeza, bakra, kao i s većine postojećih metala i legura uključujući i aluminijski. Inhibitori 1240 lakoćom oslobađaju čvrsto vezane komponente hrđe. Proizvodi su mnogo učinkovitiji od penetrirajućih ulja. Brzo uklanja hrđu i okside (kamenac) s crnih i obojenih metala, skida čvrsto vezanu hrđu, uklanja nakupine hrđe sa obojenih, drvenih i drugih ne-metalnih površina, nema štetnog djelovanja na većinu premaza, plastične mase, gumu itd. Siguran je za rukovanje, na bazi vode i nezapaljiv.

### **7.3.3. Inhibitor 379/611**

Inhibitor 379/611 je vodena formulacija u obliku koncentrata za hidrotestiranje. Neotrovni, ekološki prihvatljiv proizvod bez nitritnih ili fosfatnih skupina. Proizvod je siguran i ekonomičan za upotrebu. Doprema se kao koncentrat koji se razrjeđuje sa vodom, čime se štedi na transportu i skladištenju. Inhibitor 379/611 sadrži hlapive inhibitore korozije koji omogućuju zaštitu od korozije nepremazane površine. Skidanje stvorenog filma na površini metala provodi se sa vodom ili uobičajenim postupcima pranja. U većini slučajeva

film nastao inhibitorom 379/611 nije potrebno uklanjati prije bojanja ili premazivanja. Nije zapaljiv ni otrovan, ne sadrži nitritne ili fosfatne skupine te je ekološki prihvatljiv, a može služiti i kao osnovni premaz.

#### 7.3.4. L-triptofan

L-triptofan je aminokiselina čija se molekularna struktura sastoji od indolnog prstena, koji je od posebnog značaja u području istraživanja ekološki prihvatljivih inhibitora korozije. U otopinama u kojima se nalazi dušik i kisik, stvara jaki proces adsorpcije na površinu metala, te ih štiti od korozije.

#### 7.4. Gravimetrijska i vizualna metoda prije i nakon uranjanja uzoraka u vodene otopine

Ispitivanje je provedeno na četiri skupine vijaka, gdje je svaka vrsta bila uronjena u jednu od tri vodene otopine tretirane inhibitorima korozije. Korištene otopine su vodovodna voda, destilirana voda te 1 %-tna otopina NaCl. Ispitni uzorci uranjali su se u 100 ml vodenih otopina koje su bile tretirane inhibitorima u koncentracijama od 50 ppm-a. Korišteni su inhibitori VpCI-377, INHIBITOR 1240, INHIBITOR 379/611, te L-triptofan kao organski inhibitor. Gravimetrijska ispitivanja provedena su mjerenjem mase uzoraka prije ( $m_{prije}$ ) i nakon ( $m_{nakon}$ ) uranjanja u vodene otopine sa i bez inhibitora.



Prije samog postupka uranjanja, uzorci su odmašćeni, u otopini etanola, te sušeni papirnatim ručnicima. Kako bi se spriječilo djelovanje drugih vanjskih utjecaja na ispitivanje, posudice se izoliraju parafinskom trakom. Na slici 14. prikazani su uzorci uronjeni u otopine sa inhibitorima korozije.



**Slika 14. Prikaz uzoraka nakon uranjanja u posudice vodovodne vode, destilirane vode, te otopine NaCl-a s inhibitorima korozije**

U tablici 2 prikazani su uzorci pocinčanih vijaka prije uranjanja u različite otopine.


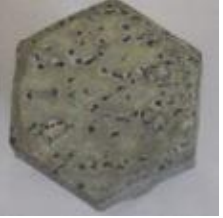










**Tablica 2. Uzorci pocinčanih vijaka prije uranjanja i tretiranja inhibitorima**

		
Uzorak 1.1	Uzorak 1.2	Uzorak 1.3
		
Uzorak 2.1	Uzorak 2.2	Uzorak 2.3
		
Uzorak 3.1	Uzorak 3.2	Uzorak 3.3
		
Uzorak 4.1	Uzorak 4.2	Uzorak 4.3

Ispitivanje je trajalo 24 sata nakon čega je provedena vizualna kontrola vijaka usporedbom uzoraka sa inhibitorima u vodovodnoj vodi, destiliranoj vodi, te u 1 %-tnoj otopini NaCl-a, u odnosu na bazne uzorke bez inhibitora ( uzorci 1-vodovodna voda, 2-destilirana voda, 3- 1 % NaCl).

Na uzorcima 1.1, 1.2 i 1.3 tretiranim VpCI-377, najmanje su vidljiva oštećenja, dok su kod uzoraka tretiranim organskim inhibitorom L-triptofanom (4.1, 4.2, 4.3) stvorile bijele naslage po cijeloj površini. U tablici 3 prikazani su uzorci pocinčanih vijaka tretiranih različitim inhibitorima u vodenim otopinama nakon 24 sata.

**Tablica 3. Uzorci pocinčanih vijaka nakon 24 sata u otopinama tretiranim inhibitorima**

		
		
Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
		
		
Uzorak 1.1	Uzorak 1.2	Uzorak 1.3

		
		
<p>Uzorak 2.1</p>	<p>Uzorak 2.2</p>	<p>Uzorak 2.3</p>
		
		
<p>Uzorak 3.1</p>	<p>Uzorak 3.2</p>	<p>Uzorak 3.3</p>
		
		
<p>Uzorak 4.1</p>	<p>Uzorak 4.2</p>	<p>Uzorak 4.3</p>

U tablici 4 dan je prikaz rezultata vaganja prije i nakon tretiranja u vodenim otopinama.

**Tablica 4. Prikaz rezultata vaganja prije i nakon tretiranja u vodenim otopinama**

Uzorak	$m_{prije}$ [g]	$m_{nakon}$ [g]	$\Delta m$ [g]
1	21,836	21,7580	0,078
2	21,5806	21,5313	0,0493
3	21,7563	21,5850	0,1713
1.1	21,8906	21,8901	0,0005
1.2	21,8549	21,7988	0,0561
1.3	21,8738	21,5759	0,2979
2.1	21,7975	21,7567	0,0408
2.2	21,7603	21,7583	0,002
2.3	21,7815	21,7749	0,0066
3.1	21,5766	21,5683	0,0083
3.2	21,5298	21,5131	0,0167
3.3	21,7823	21,7807	0,0016
4.1	21,8018	21,7993	0,0025
4.2	21,7393	21,7464	-0,0071
4.3	21,8077	21,8070	0,0007

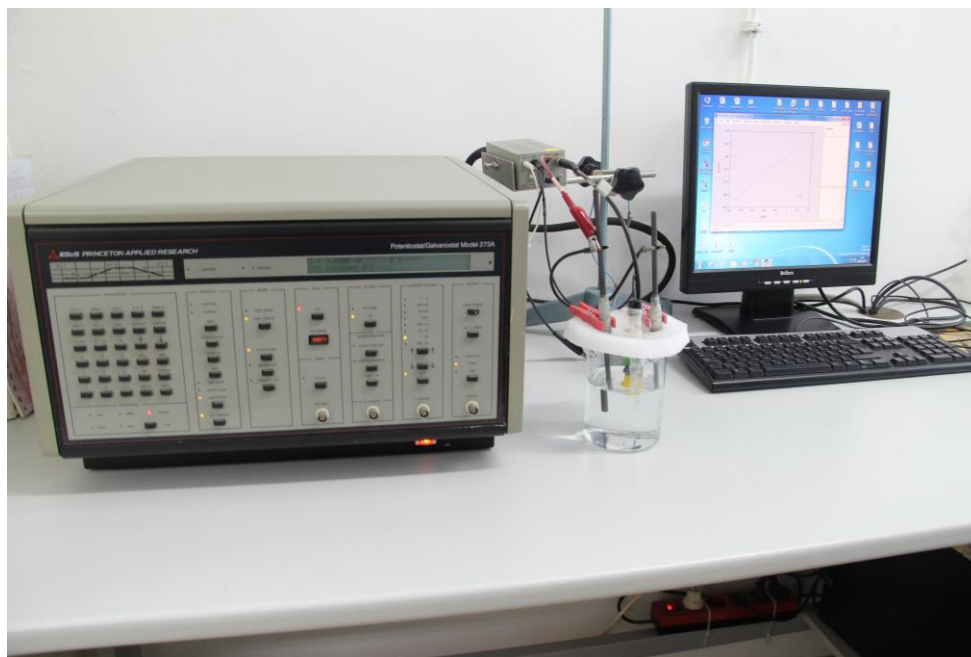
## 7.5. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC) provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivanje je provedeno sukladno normi ASTM G5-94, na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E. Analizom podataka u računalnom programu SoftCorr III dobivene su tražene vrijednosti prikazane grafički i analitički.

Elektrokemijskim ispitivanjem provedenim na uzorcima određeni su korozijski potencijal ( $E_{cor}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p$ ), korozijska struja ( $I_{cor}$ ), te brzina korozije ( $v_{cor}$ ). Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) standardnog elektronskog potencijala od +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Cilj provedbe ispitivanja je utvrđivanje utjecaja pojedinog inhibitora

korozije jednake koncentracije na korozijsku otpornost prevlake od pocinčanih vijaka ovisno o elektrolitu u kojem se nalaze.

Slikom 15 dan je prikaz uređaja Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E te elektrokemijska ćelija sa zasićenom kalomel elektrodom, dvije grafitne protuelektrode, te uronjenim ispitnom uzorkom.



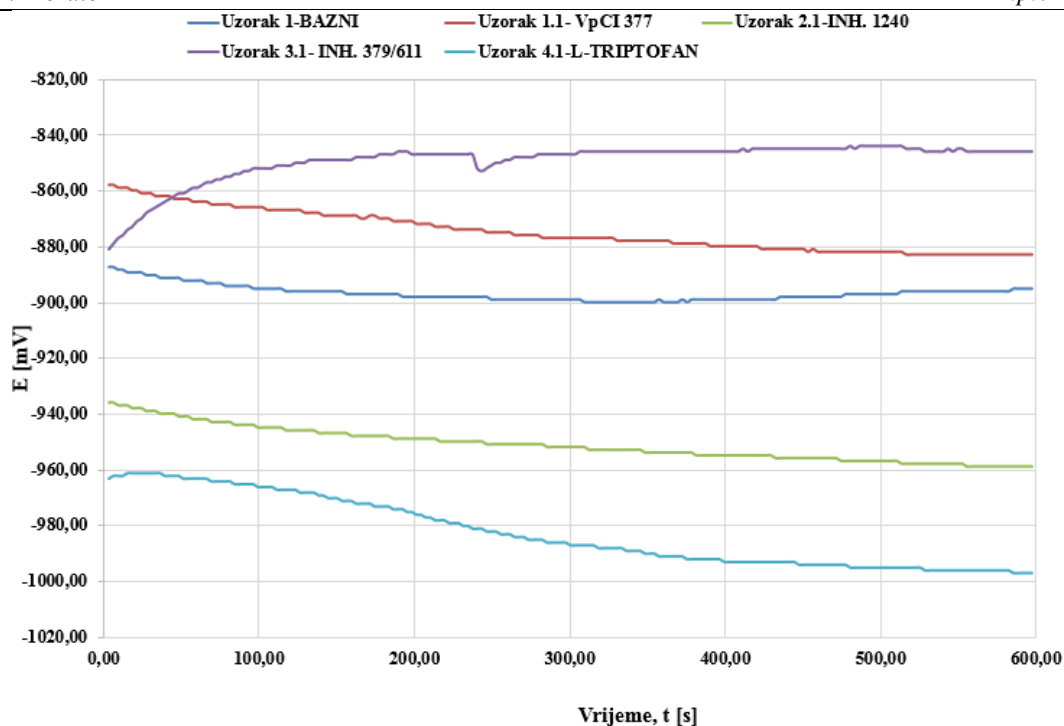
**Slika 15. Prikaz uređaja Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E te elektrokemijske ćelije s elektrodama, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB**

### **7.5.1. Određivanje korozijskog potencijala $E_{cor}$**

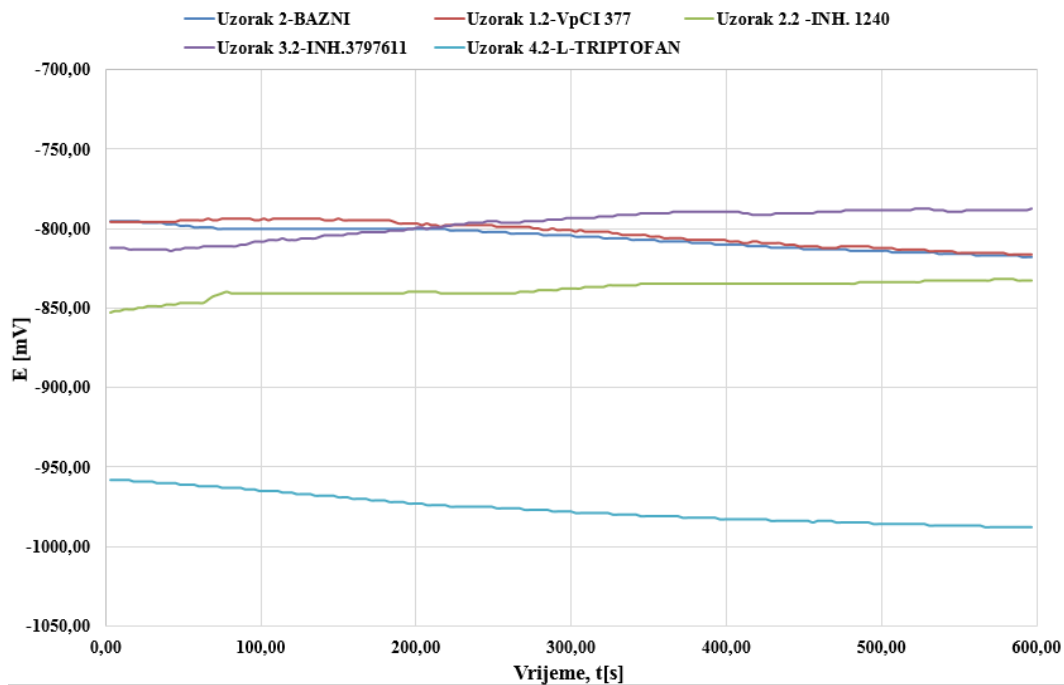
Korozijski potencijal se određuje na način da se električni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim, te se prati razlika potencijala između radne i referentne elektrode u vremenu [45].

Elektrodni korozijski potencijal određen je u odnosu na referentnu elektrodu u trajanju od 600 sekunda, ovisno o vodenim otopinama i vrsti inhibitora. Ispitivanje je provedeno u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu na površini od  $1 \text{ cm}^2$  u 400 ml vodovodne vode, destilirane vode, te 1%-tne otopine NaCl. Dodana koncentracija svakog od inhibitora iznosi 200 ppm-a, dok je dodana koncentracija L-triptofana iznosila 0,816 g. Na slikama od 16 do 18 dan je prikaz usporednih dijagrama korozijskog potencijala  $E_{cor}$  provedenih elektrokemijskih ispitivanja, te prikaz analize rezultata u tablici 5.

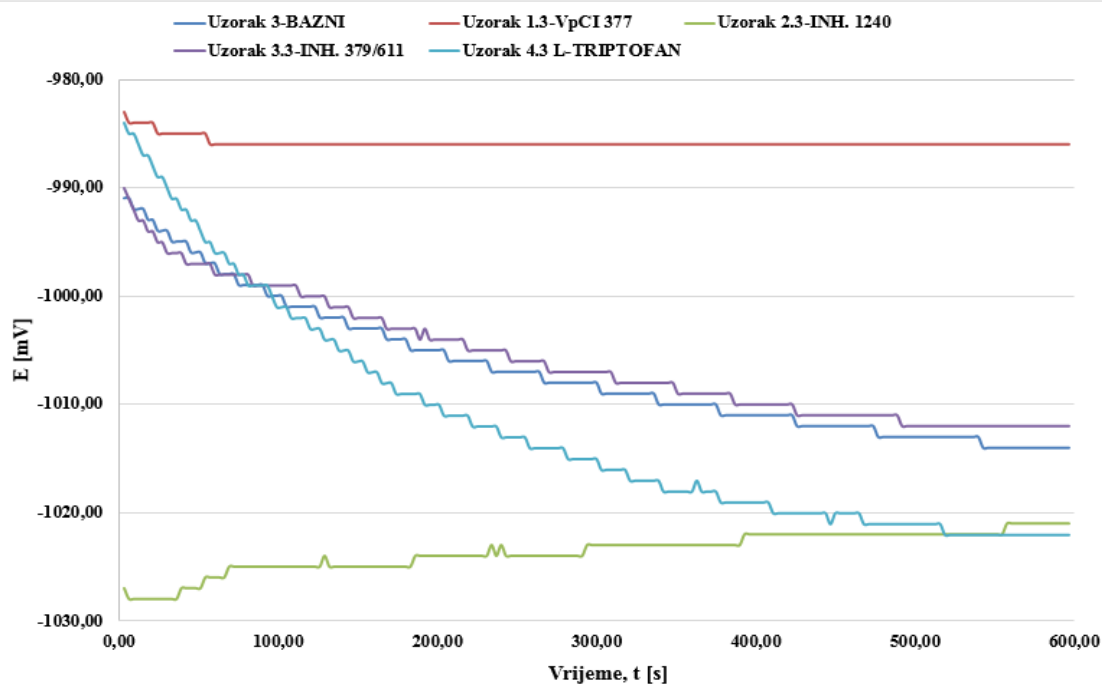




Slika 16. Usporedni dijagram korozivnog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi



Slika 17. Usporedni dijagram korozivnog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u destiliranoj vodi



Slika 18. Usporedni dijagram korozivnog potencijala uzoraka sa i bez koncentracije inhibitora u 1 %-tnoj otopini NaCl

Tablica 5. Prikaz rezultata ispitivanja korozivnog potencijala  $E_{cor}$

Uzorci pocinčanih vijaka u vodovodnoj vodi	
Uzorak	Korozivni potencijal, $E_{cor}$ [mV]
1	-895
1.1	-883
2.1	-959
3.1	-846
4.1	-997
Uzorci pocinčanih vijaka u destiliranoj vodi	
Uzorak	Korozivni potencijal, $E_{cor}$ [mV]
2	-818
1.2	-816
2.2	-833
3.2	-787
4.2	-988
Uzorci pocinčanih vijaka u 1 %-tnoj otopini NaCl	
Uzorak	Korozivni potencijal, $E_{cor}$ [mV]
3	-1014
1.3	-986
2.3	-1021
3.3	-1012
4.3	-1022

Najnegativnije vrijednosti korozijskog potencijala izmjerene su u 1 %-tnoj otopini NaCl bez i s inhibitorima korozije.

### 7.5.2. Određivanje polarizacijskog otpora $R_p$

Ispitivanje polarizacijskog otpora određeno je metodom linearne polarizacije gdje se polarizacijski otpor određuje prema potencijalu otvorenog strujnog kruga za +/- 20 mV. Također, ova metoda ne uzrokuje nikakva oštećenja na ispitivanoj površini te spada u nedestruktivne metode. Što su veće vrijednosti polarizacijskog otpora, veća je otpornost materijala prema mediju u kojem se nalazi [45].

Postupak linearne polarizacije proveden je na uzorcima pocinčanih vijaka u 400 ml vodovodne vode, destilirane vode, te 1 %-tne otopine NaCl-a. Koncentracije inhibitora za svaki uzorak ovisno o elektrolitu iznosile su 200 ppm-a, dok je koncentracija organskog inhibitora L-triptofana iznosila 0,816 g. Rezultati linearne polarizacije  $R_p$ , odnosno otpori metala prikazani su u tablici 6.

**Tablica 6. Rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora  $R_p$**

<b>Uzorci pocinčanih vijaka u vodovodnoj vodi</b>	
<b>Uzorak</b>	<b>Polarizacijski otpor, <math>R_p</math> [<math>k\Omega cm^2</math>]</b>
1	4,721
1.1	11,32
2.1	9,289
3.1	17,90
4.1	8,659
<b>Uzorci pocinčanih vijaka u destiliranoj vodi</b>	
<b>Uzorak</b>	<b>Polarizacijski otpor, <math>R_p</math> [<math>k\Omega cm^2</math>]</b>
2	26,42
1.2	60,55
2.2	9,421
3.2	29,70
4.2	19,34
<b>Uzorci pocinčanih vijaka u 1 %-totnoj otopini NaCl</b>	
<b>Uzorak</b>	<b>Polarizacijski otpor, <math>R_p</math> [<math>k\Omega cm^2</math>]</b>
3	0,456
1.3	0,585
2.3	0,984
3.3	0,411
4.3	1,001

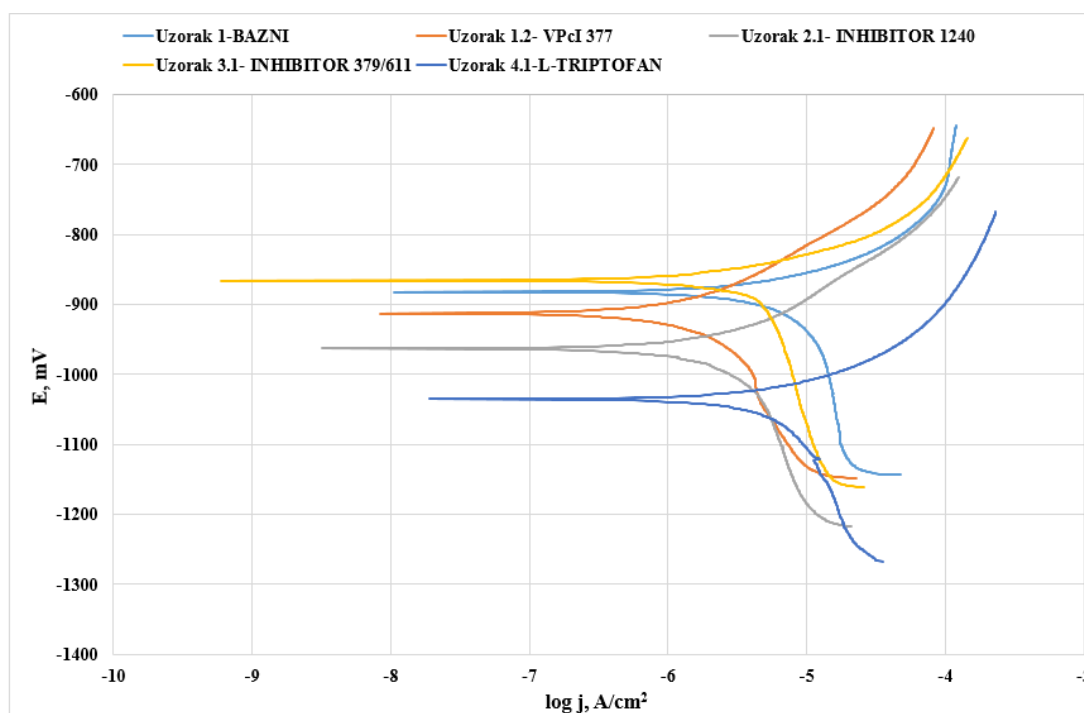
Najveći otpor metala izmjeren je u destiliranoj vodi sa i bez inhibitora, dok su najmanji otpori koroziji izmjereni u 1 %-tnoj otopini NaCl.

### 7.5.3. Određivanje brzine korozije $v_{cor}$

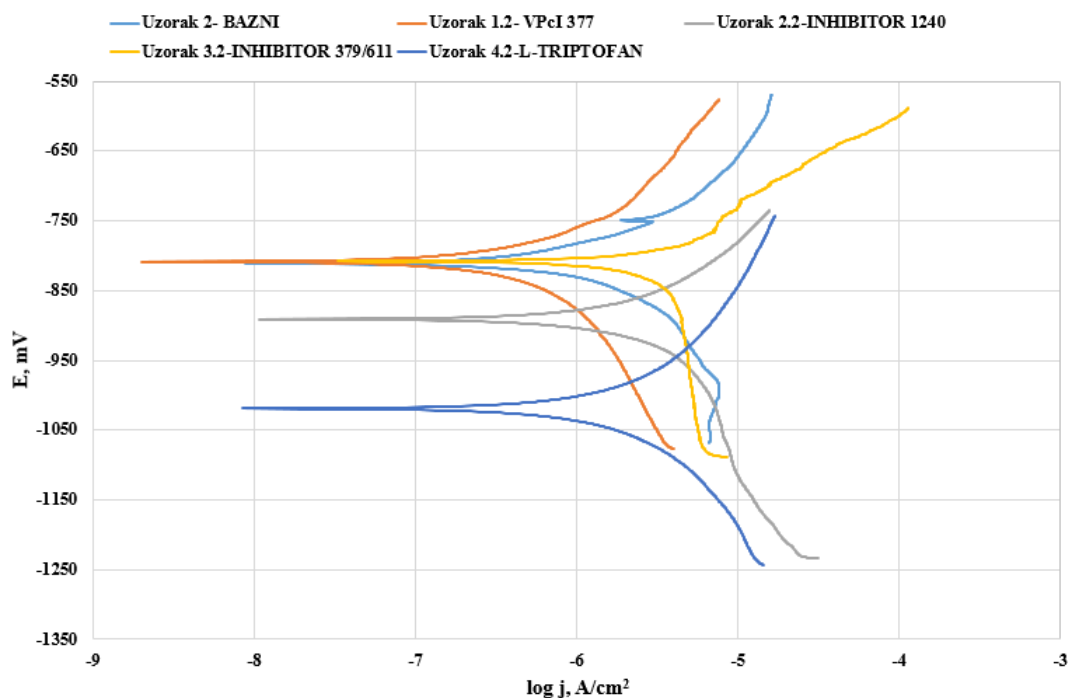
Brzina korozije određuje se metodom Tafelove ekstrapolacije. Kao i za prethodne metode, mjerenje se provodi na potenciostatu, gdje se radna elektroda polarizira na potencijal  $\pm 250$  mV, te se snima krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivaju se rezultati korozijskog ponašanja određenog materijala ovisno o mediju u kojem se nalazi [45][46].

Postupak Tafelove ekstrapolacije proveden je na uzorcima pocinčanih vijaka u 400 ml vodovodne vode, destilirane vode, te 1 %-tne otopine NaCl-a. Koncentracije inhibitora za svaki uzorak ovisno o elektrolitu iznosile su 200 ppm-a, dok je koncentracija organskog inhibitora L-triptofana iznosila 0,816 g. Površina uronjenog uzorka iznosila je 1 cm<sup>2</sup>.

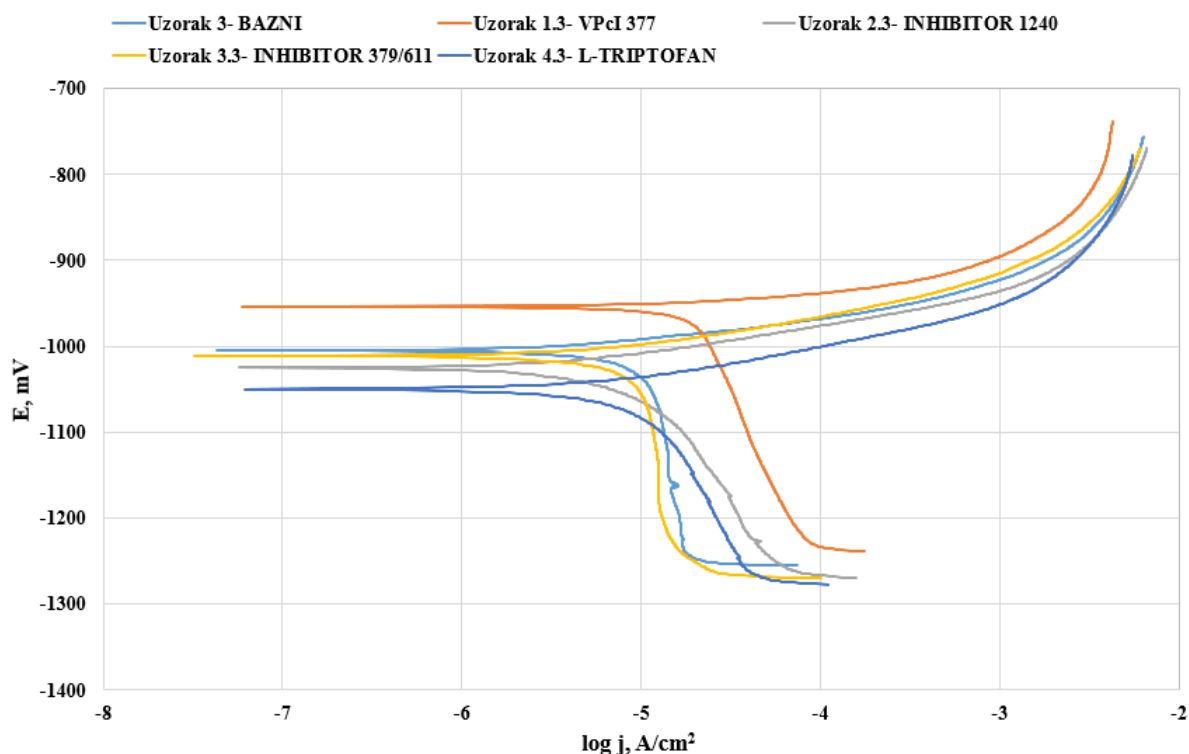
Na slikama 19, 20 i 21 dan je prikaz usporednih dijagrama Tafelove polarizacije, te prikaz rezultata analize korozijskih parametara u tablicama 7, 8 i 9.



Slika 19. Dijagram korozijskog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi



Slika 20. Dijagram korozivnog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u destiliranoj vodi



Slika 21. Dijagram korozivnog potencijala pocinčanih vijaka sa i bez koncentracije inhibitora u 1 %-tnoj otopini NaCl

**Tablica 7. Rezultati ispitivanja Tafelove polarizacije uzoraka u vodovodnoj vodi sa i bez inhibitora**

Uzorak	$E$ [mV]	$j_{cor}$ [ $\mu$ A]	$v_{cor}$ [mm/god]
1	-882,1	21,06	315,3 x 10 <sup>-3</sup>
1.1	-912,5	3,477	52,05 x 10 <sup>-3</sup>
2.1	-963	5,795	86,75 x 10 <sup>-3</sup>
3.1	-865,5	10,56	158,1 x 10 <sup>-3</sup>
4.1	-1035	22,84	341,9 x 10 <sup>-3</sup>

**Tablica 8. Rezultati Tafelove polarizacije uzoraka u destiliranoj vodi sa i bez inhibitora**

Uzorak	$E$ [mV]	$j_{cor}$ [ $\mu$ A]	$v_{cor}$ [mm/god]
2	-810,8	3,221	48,21 x 10 <sup>-3</sup>
1.2	-808,8	2,178	32,61 x 10 <sup>-3</sup>
2.2	-891	17,06	255,4 x 10 <sup>-3</sup>
3.2	-808,2	6,978	104,5 x 10 <sup>-3</sup>
4.2	-1019	11,26	168,5 x 10 <sup>-3</sup>

**Tablica 9. Rezultati Tafelove polarizacije uzoraka u 1 %-tnoj otopini NaCl sa i bez inhibitora**

Uzorak	$E$ [mV]	$j_{cor}$ [ $\mu$ A]	$v_{cor}$ [mm/god]
3	-1005	17,99	269,3 x 10 <sup>-3</sup>
1.3	-954	32,84	491,6 x 10 <sup>-3</sup>
2.3	-1025	13,31	199,3 x 10 <sup>-3</sup>
3.3	-1011	16,23	243 x 10 <sup>-3</sup>
4.3	-1050	12	179,6 x 10 <sup>-3</sup>

Najveće brzine korozije izmjerene su u 1 %-tnoj otopini NaCl, dok su najmanje vrijednosti izmjerene u destiliranoj vodi sa i bez inhibitora.

## 7.6. SEM i EDX analiza

U Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedena je analiza prevlaka pocinčanih vijaka na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM, engl. Scanning Electron Microscope) Tescan VEGA 5136 MM, Oxford Instruments, uz analizu kemijskog sastava energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX, engl. Energy Dispersive X-Ray). Provedena je i analiza prevlake s ciljem provjere postojanosti svih slojeva cinka odnosno gama ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), zeta ( $\zeta$ ) i eta ( $\eta$ ) sloja. Ispitivanje slojeva prevlake cinka izvršeno je na osnovnom uzorku nakon pripreme, koji nije bio uronjen u elektrolit te bio tretiran

inhibitorima korozije. Uzorak je brušen i poliran te nagrižen u 3% otopini nitala. Priprema uzorka provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Na slici 22 dan je prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa te opreme za analizu rezultata.



**Slika 22. Elektronski mikroskop Tescan VEGA 5136 MM, Laboratorij za materijalografiju, FSB**

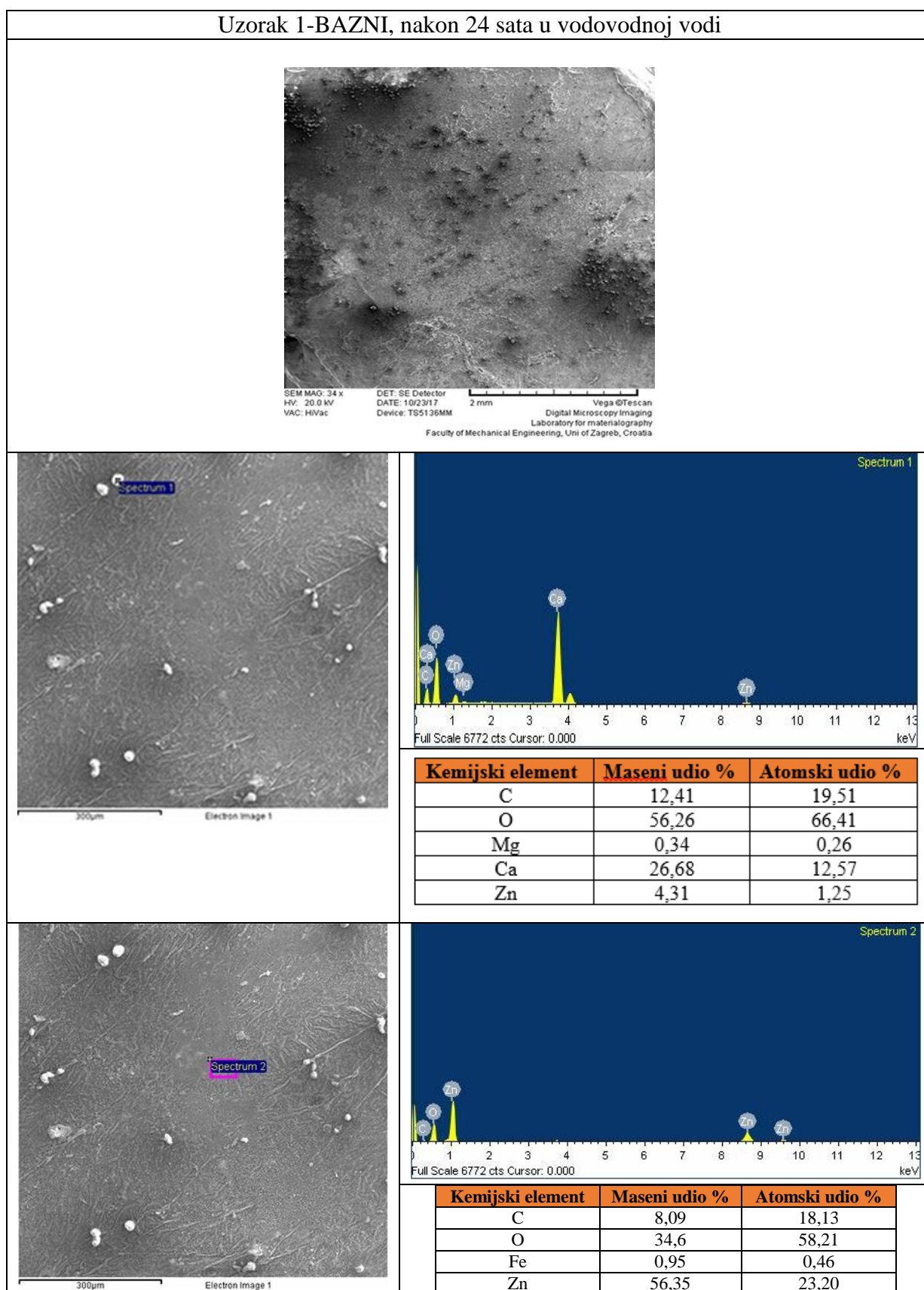
Rezultati SEM analize te kemijskog sastava dobivenog EDX analizom prikazani su slikama od 23 do 34.

Analiza prevlake cinka s ciljem provjere postojanosti svih slojeva cinka odnosno gama ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), zeta ( $\zeta$ ) i eta ( $\eta$ ) sloja provedena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) uz određivanje kemijskog sastava EDX analizom.

Pri kontaktu čelika sa rastaljenim cinkom, na površini čelika koja se štiti, dolazi do kemijske reakcije i stvaranja legure željeza i cinka. Prevlaka se sastoji od više slojeva u kojima se udio željeza u pojedinom sloju smanjuje prema vanjskoj površini.

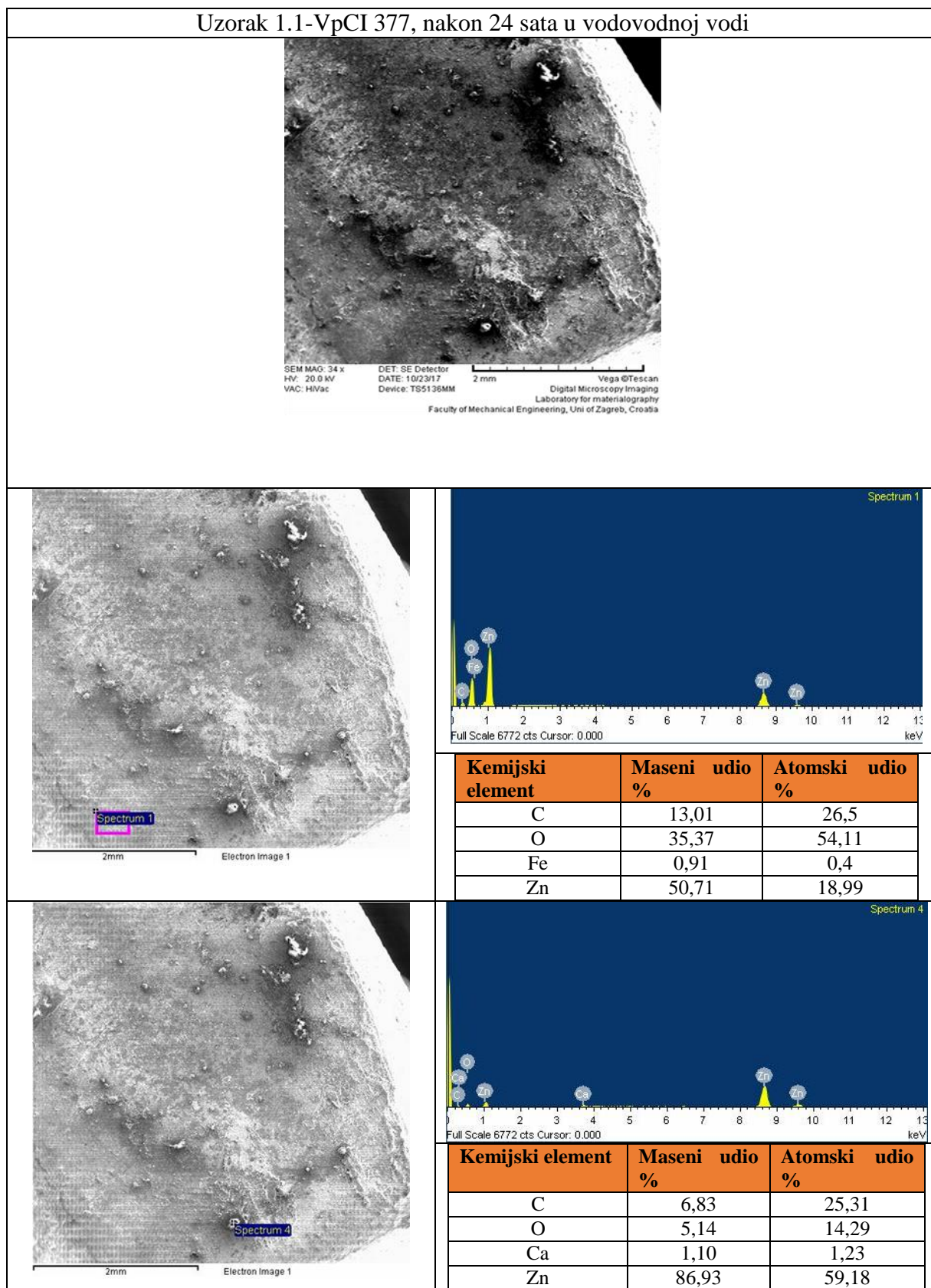
Vanjski sloj eta ( $\eta$ ) je sloj prevlake koji se sastoji od čistog cinka koji je ujedno i najmekši sloj. Iza njega se nalaze slojevi koji se sastoje od legure cinka i željeza: zeta sloj ( $\zeta$ ) (oko 6% željeza), delta sloj ( $\delta$ ) (oko 7-12% željeza), gama sloj ( $\gamma$ ) (oko 21-28% željeza). Ispod tih slojeva nalazi se čisti čelik. Slojevi su međusobno kompaktni i dobro povezani.

Rezultati postojanosti slojeva cinka i udjela željeza u pojedinom sloju prikazani na slici 35.

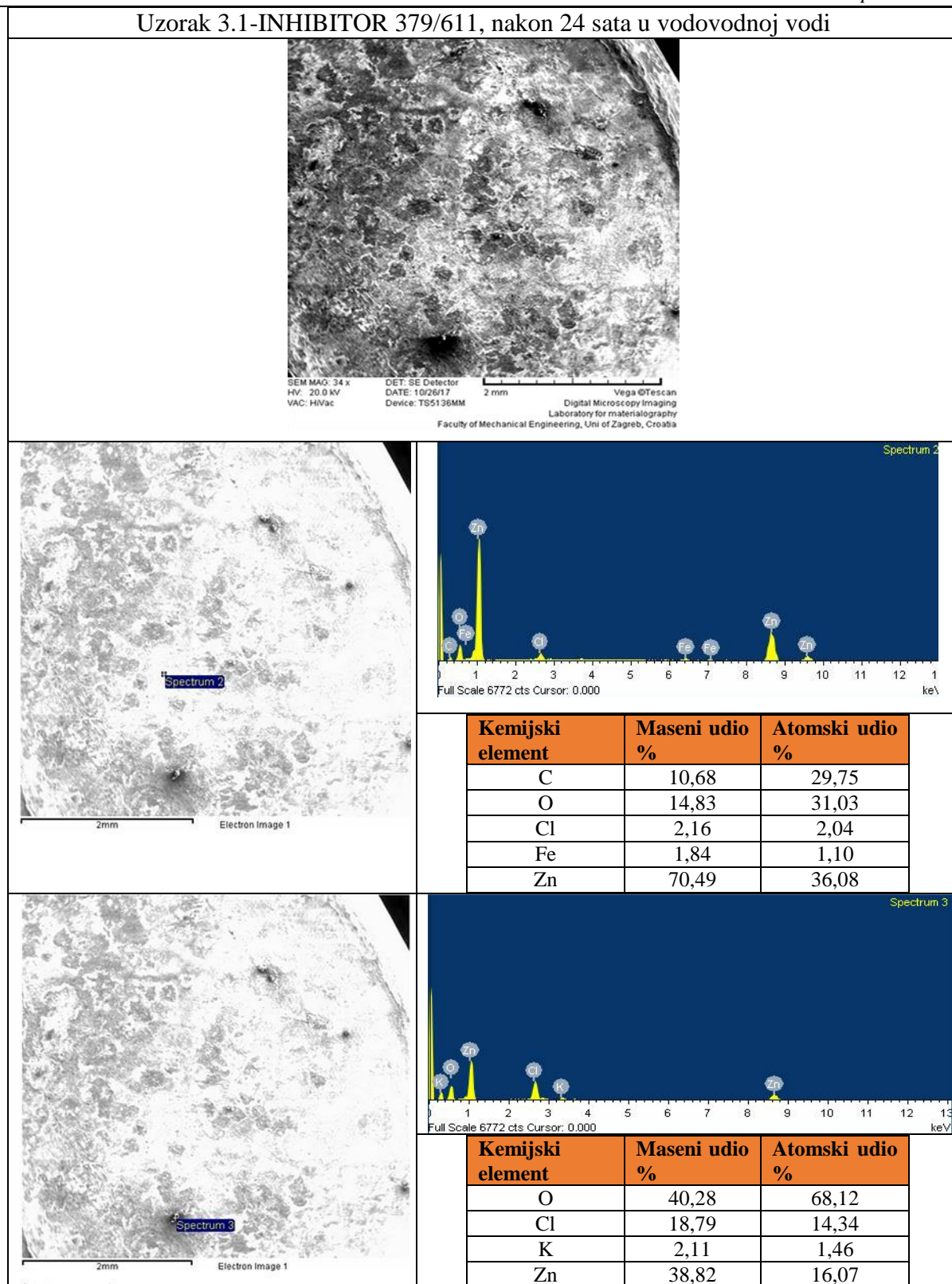


**Slika 23. Površinska analiza vijčanog uzorka 1**

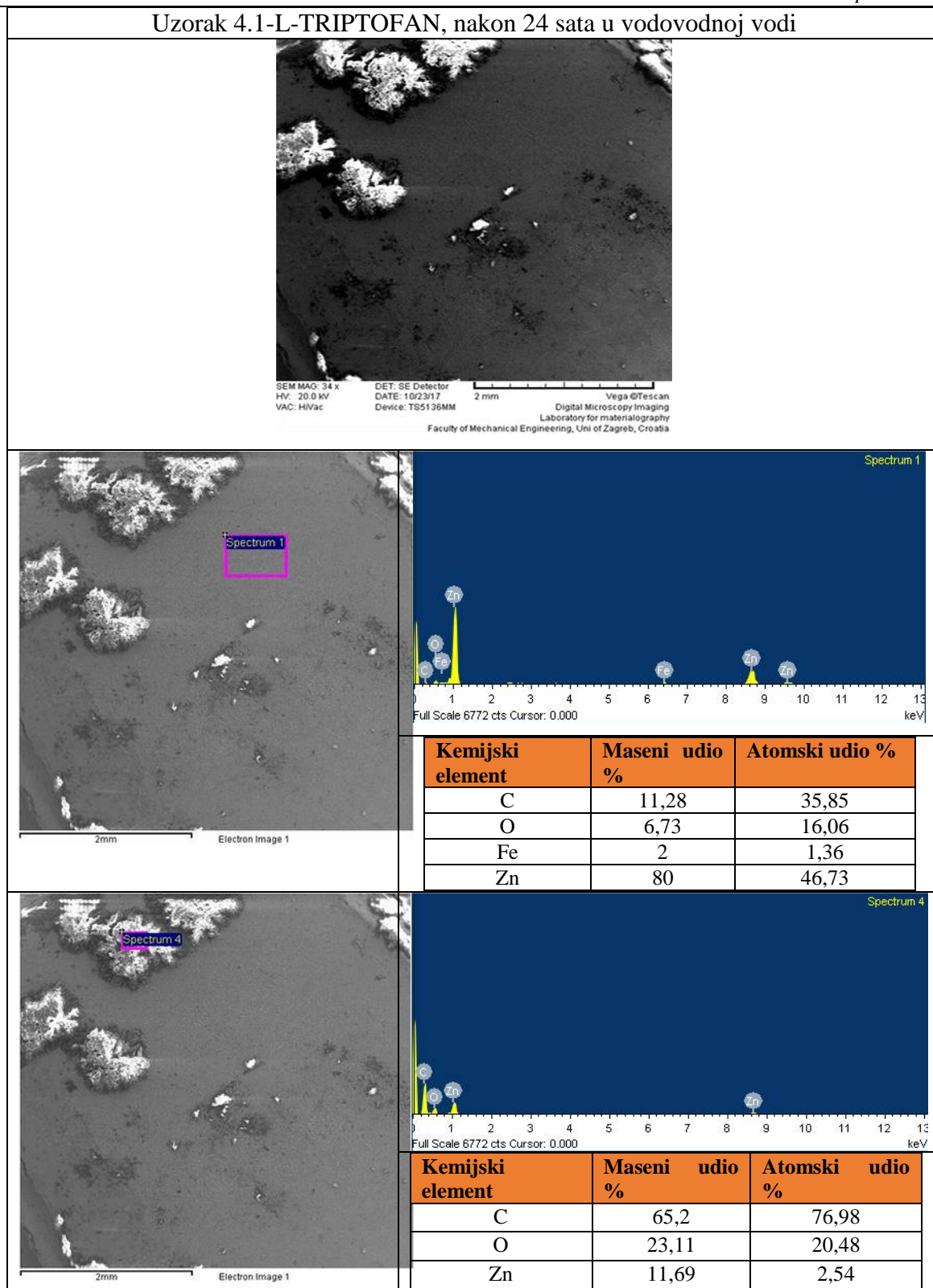




**Slika 24. Površinska analiza vijčanog uzorka 1.1**

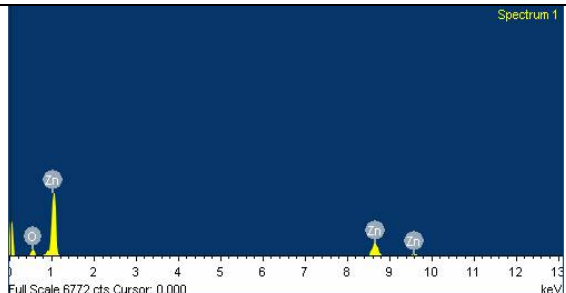
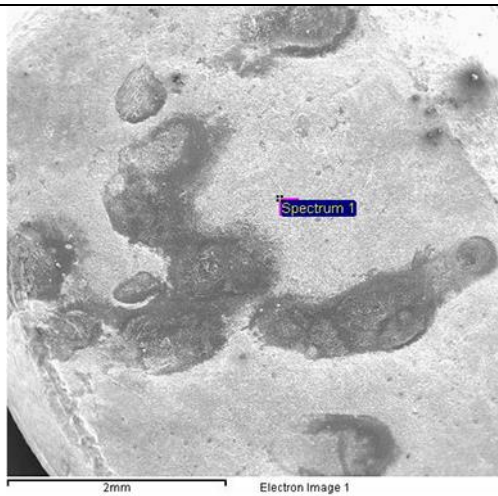
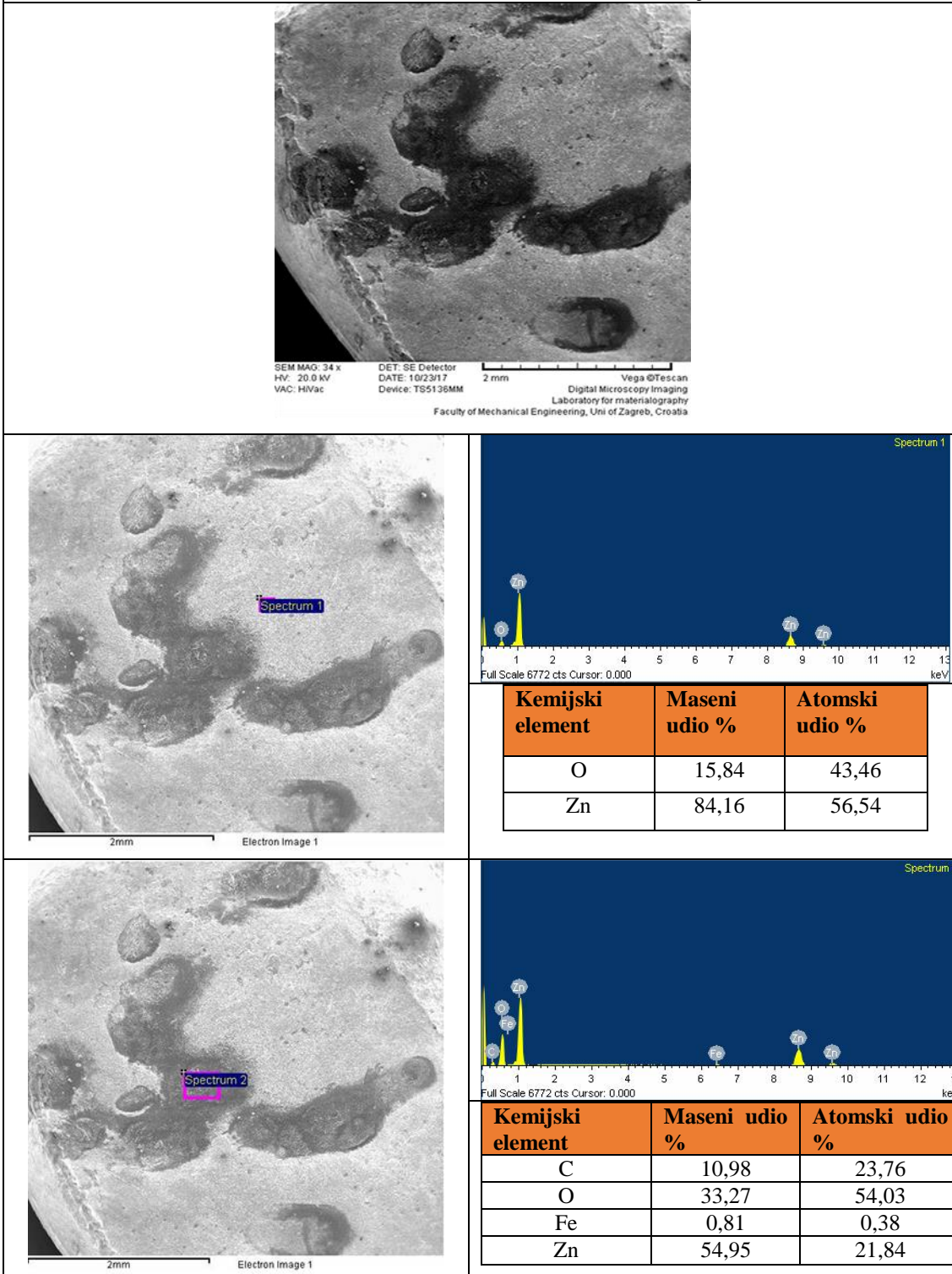


**Slika 25. Površinska analiza vijčanog uzorka 1.3**

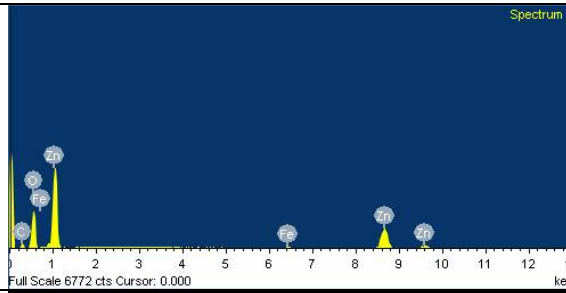
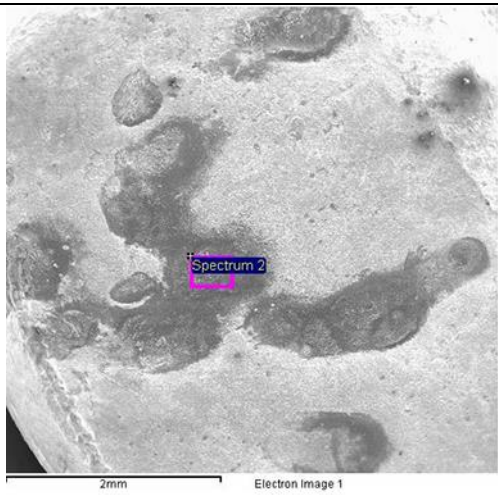


**Slika 26. Površinska analiza vijčanog uzorka 4.1**

Uzorak 2-BAZNI, nakon 24 sata u destiliranoj vodi



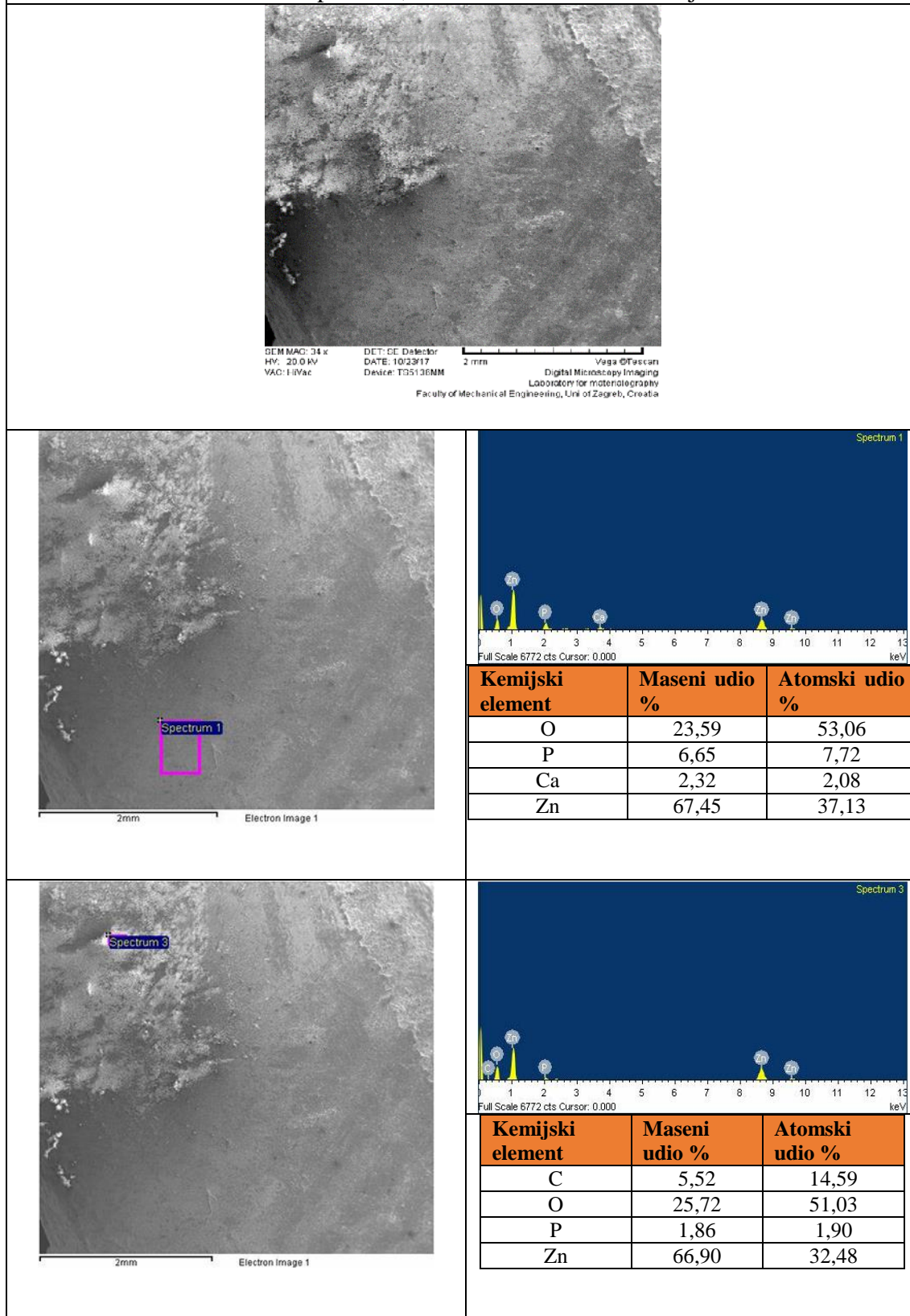
Kemijski element	Maseni udio %	Atomski udio %
O	15,84	43,46
Zn	84,16	56,54



Kemijski element	Maseni udio %	Atomski udio %
C	10,98	23,76
O	33,27	54,03
Fe	0,81	0,38
Zn	54,95	21,84

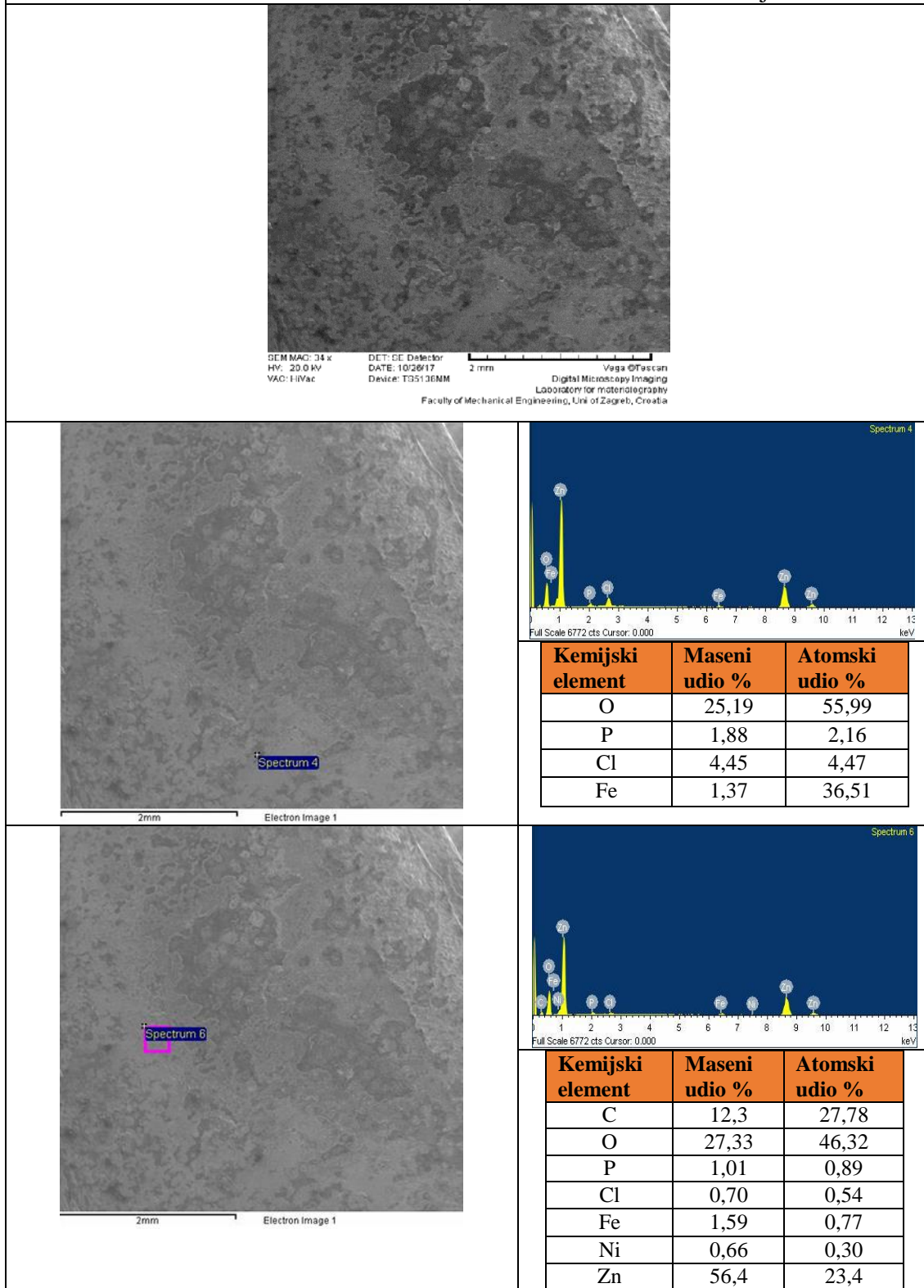
Slika 27. Površinska analiza vijčanog uzorka 2

## Uzorak 1.2-VpCI 377, nakon 24 sata u destiliranoj vodi

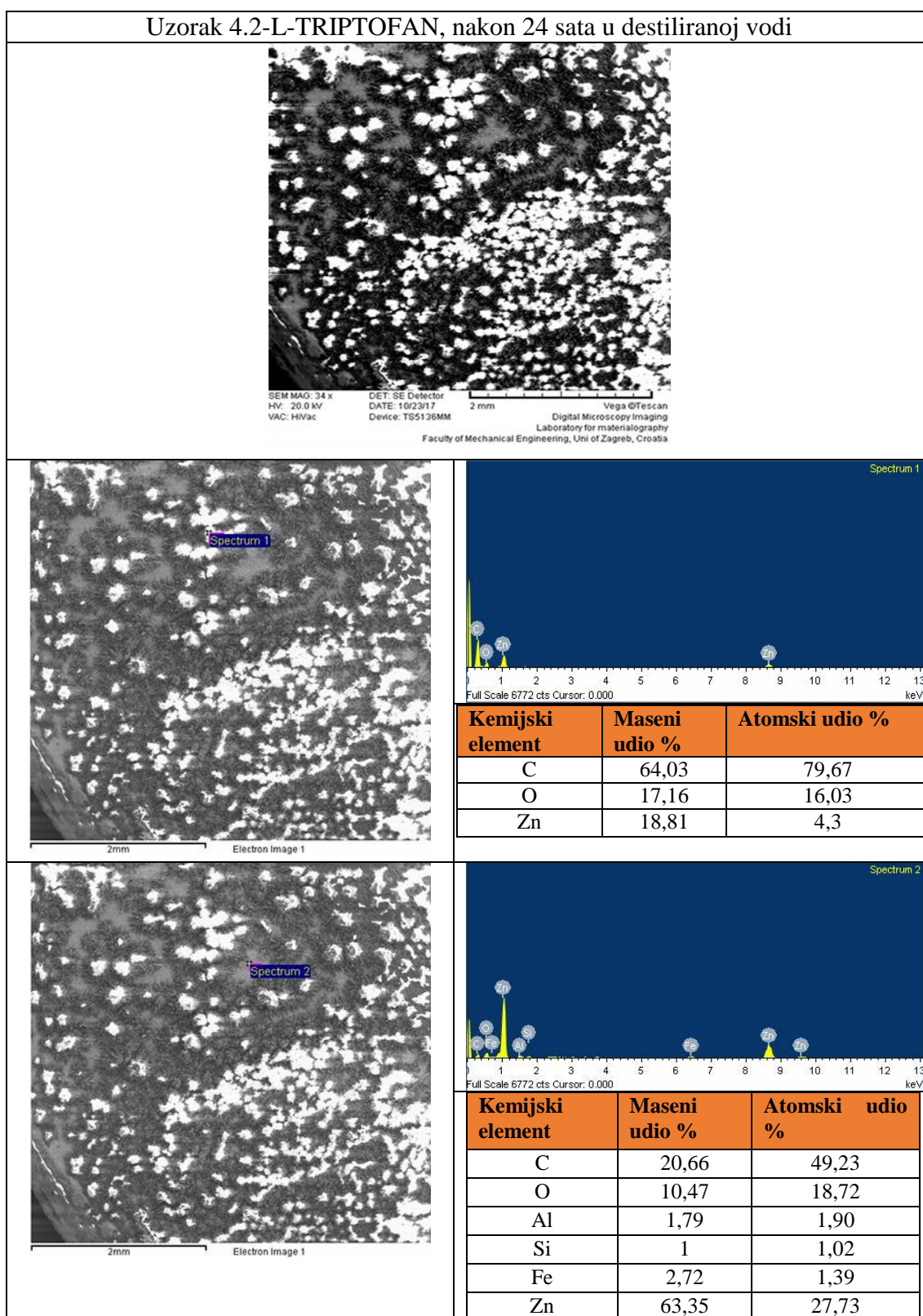


Slika 28. Površinska analiza vijčanog uzorka 1.2

Uzorak 3.2-INHIBITOR 379/611, nakon 24 sata u destiliranoj vodi

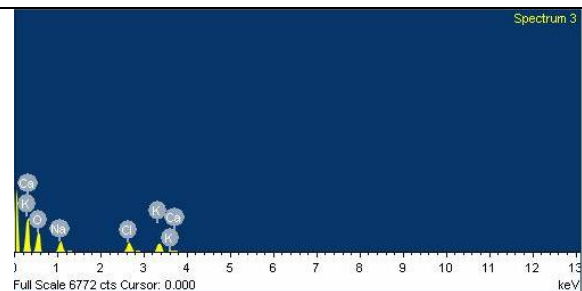
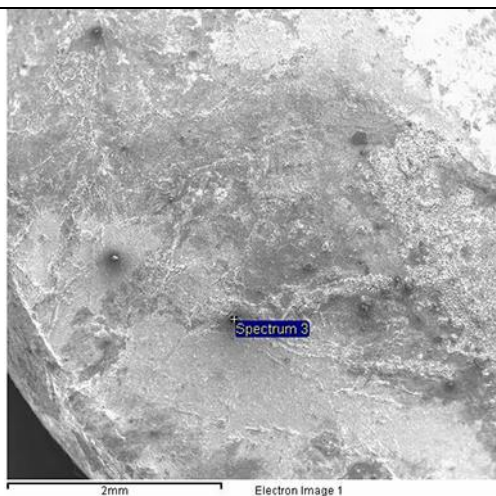
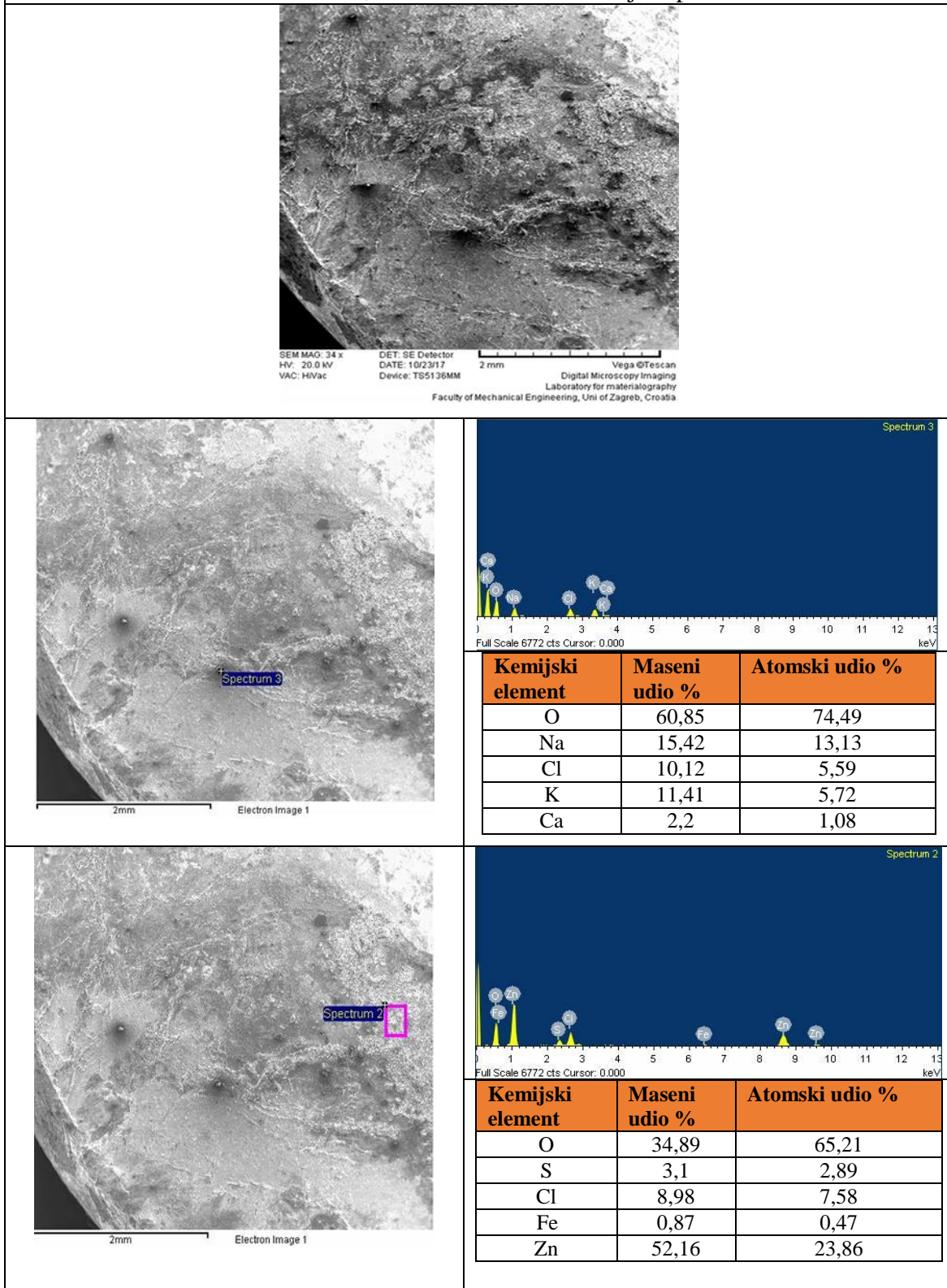


Slika 29. Površinska analiza vijčanog uzorka 3.2

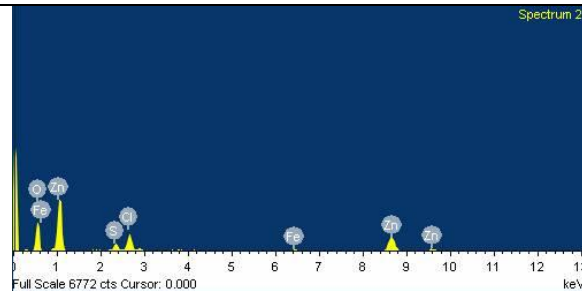
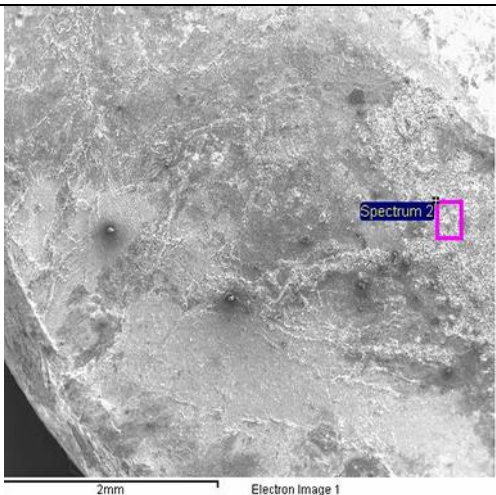


**Slika 30. Površinska analiza vijčanog uzorka 4.2**

Uzorak 3-BAZNI, nakon 24 sata u 1 %-tnoj otopini NaCl



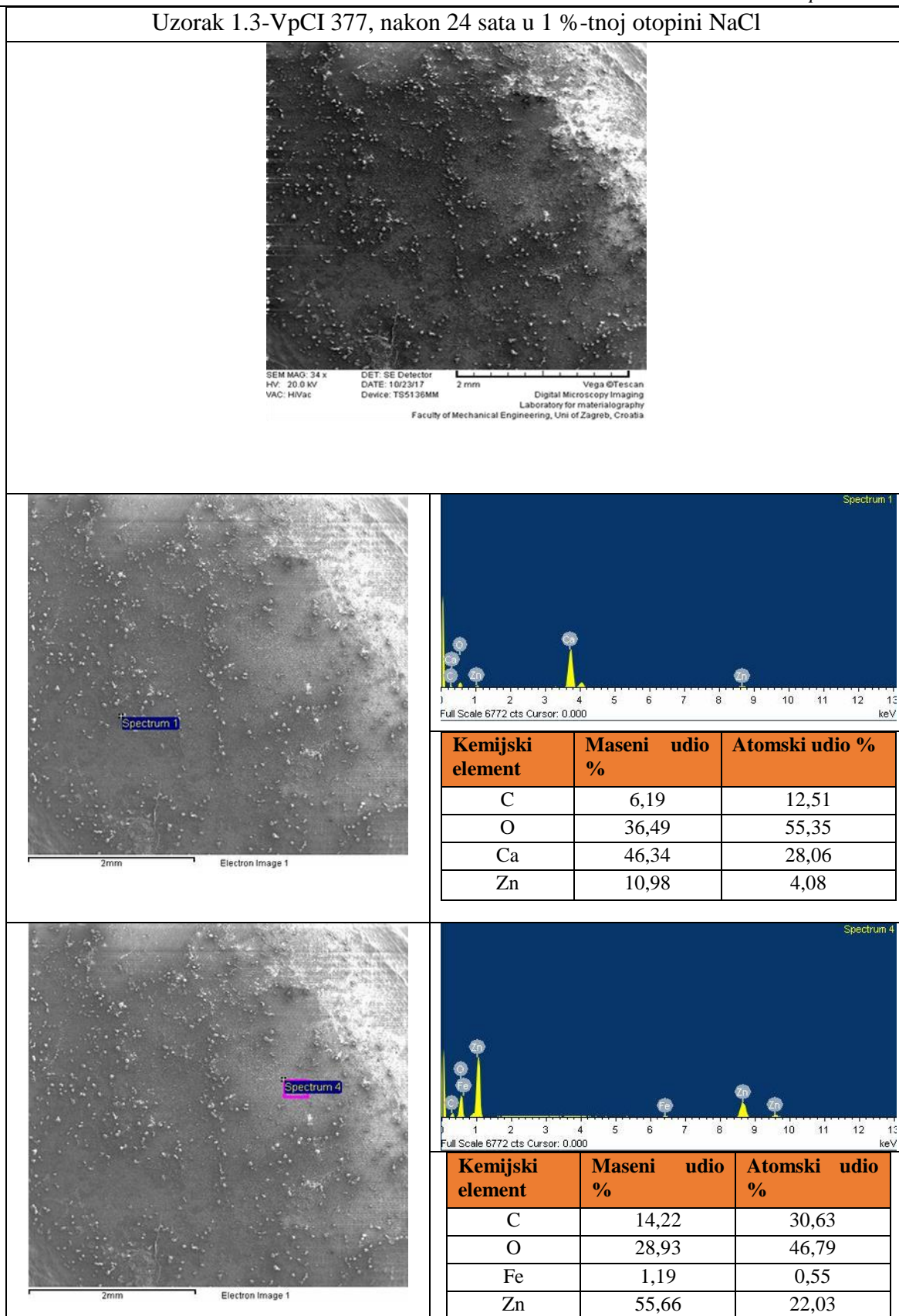
Kemijski element	Maseni udio %	Atomski udio %
O	60,85	74,49
Na	15,42	13,13
Cl	10,12	5,59
K	11,41	5,72
Ca	2,2	1,08



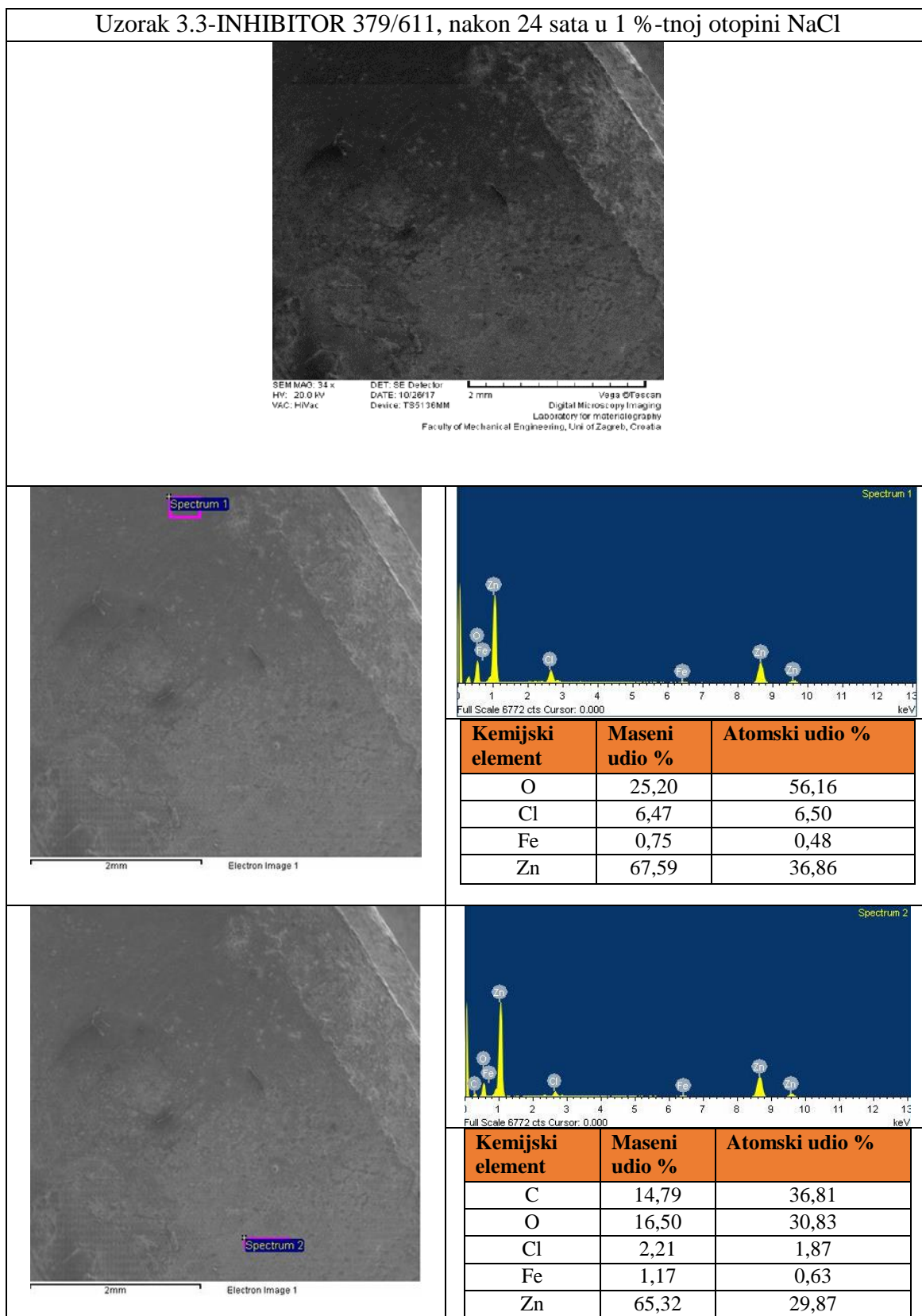
Kemijski element	Maseni udio %	Atomski udio %
O	34,89	65,21
S	3,1	2,89
Cl	8,98	7,58
Fe	0,87	0,47
Zn	52,16	23,86

Slika 31. Površinska analiza vijčanog uzorka 3

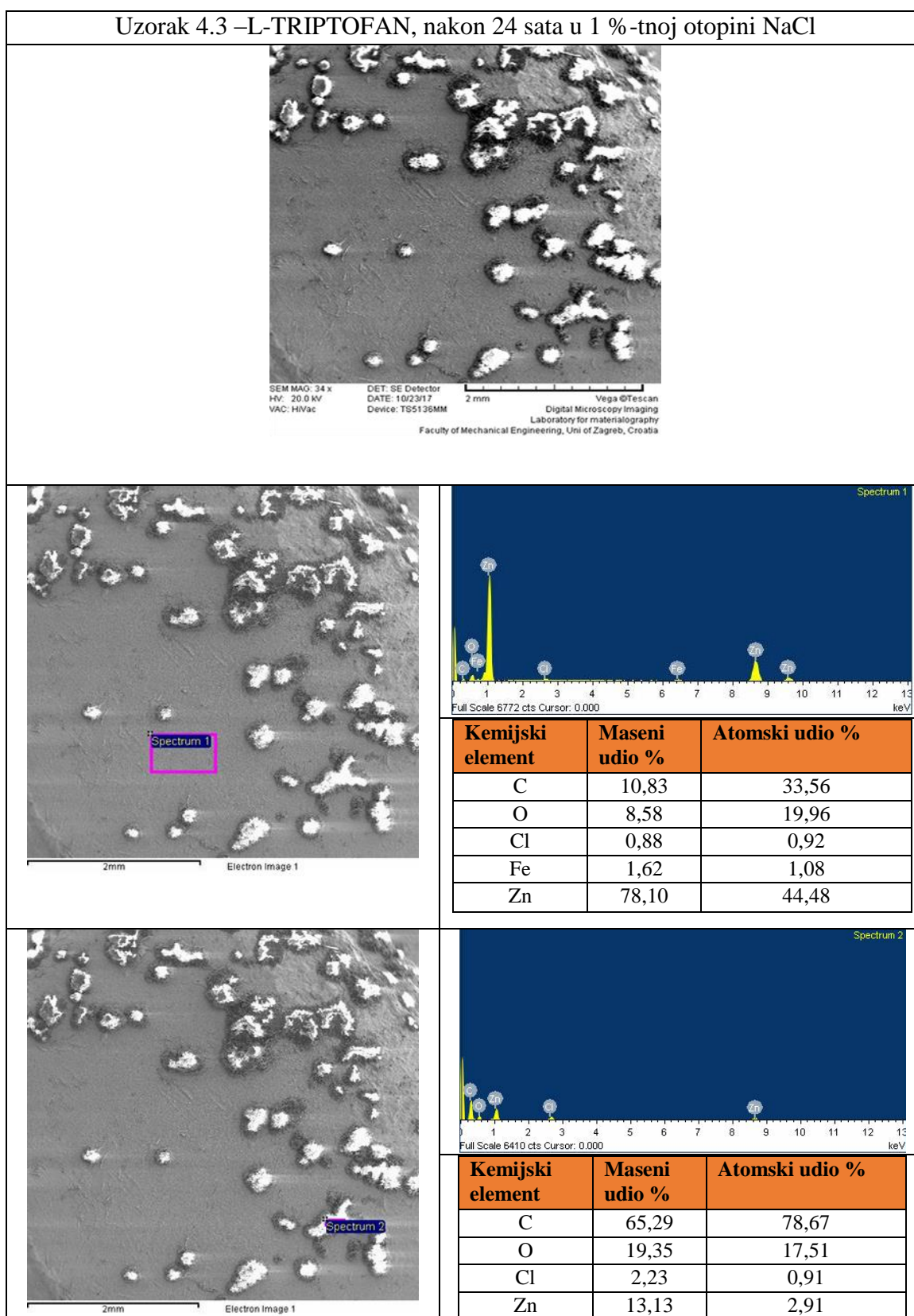




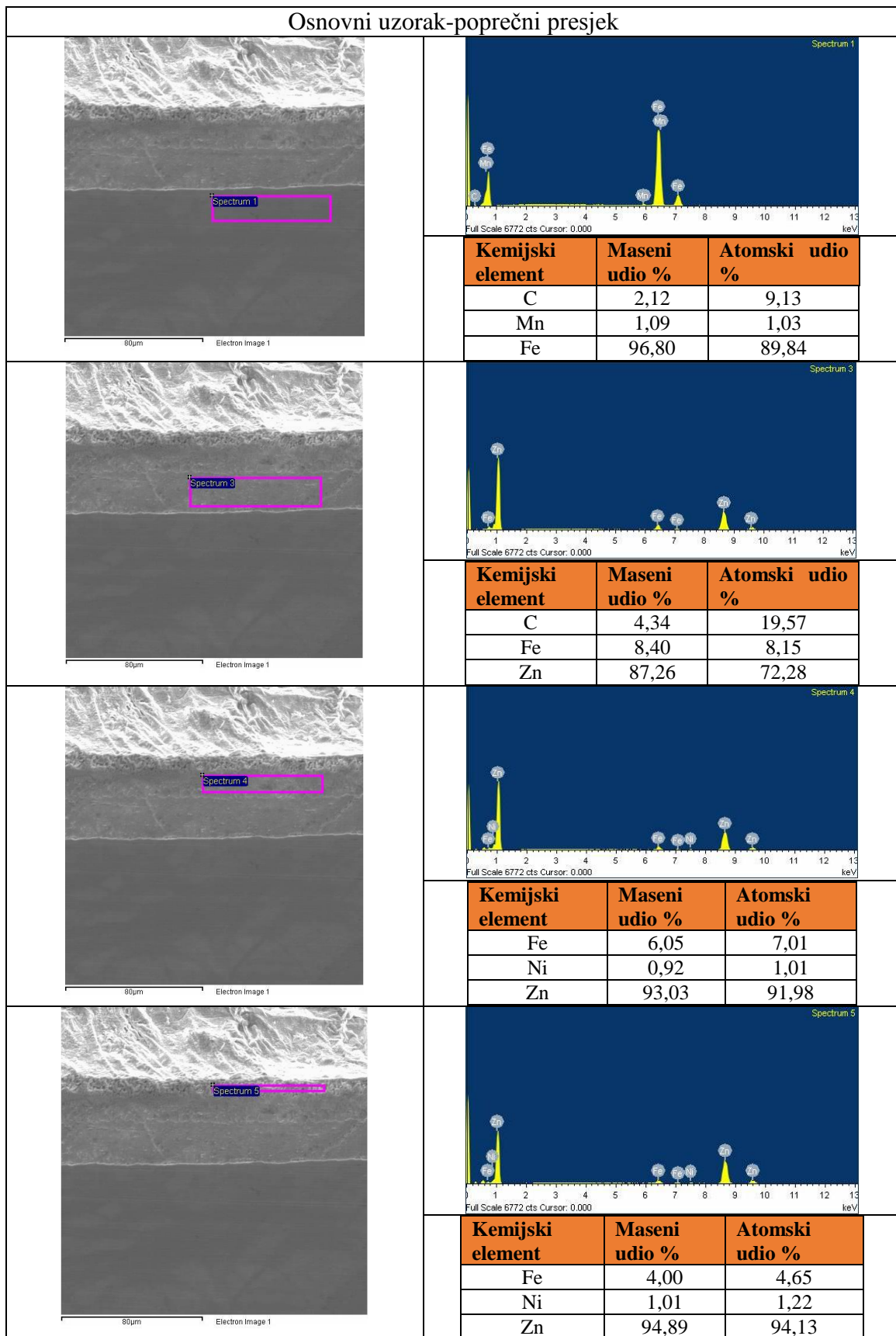
**Slika 32. Površinska analiza vijčanog uzorka 1.3**



**Slika 33. Površinska analiza vijčanog uzorka 3.3**



Slika 34. Površinska analiza vijčanog uzorka 4.3



**Slika 35. Prikaz postojanosti slojeva cinka i udjela željeza u pojedinom sloju**

## 7.7. Analiza rezultata

Iz rezultata dobivenih nakon uranjanja uzoraka u vodene otopine sa i bez inhibitora u trajanju od 24 sata vidljivo je da na uzorcima u vodovodnoj i destiliranoj vodi tretiranim inhibitorom VpCI 377 (uzorci 1.1 i 1.2) nema vidljivih oštećenja po površini, dok u 1 %-tnoj otopini NaCl su oštećenja izraženija. Kod inhibitora 124 i 379/611 vidljiva su oštećenja u svim otopinama, dok je kod L-triptofana došlo do stvaranja bijelih naslaga po površini uzoraka. Najveća količina naslaga stvorena je na uzorku 4.2 u destiliranoj vodi, gdje je obložena gotovo cijela površna vijka.

Gravimetrijskom metodom kod gotovo svih uzoraka uočen je gubitak mase. Najveći gubitak mase dogodio se na uzorku uronjenom u 1 %-tnoj otopini NaCl tretiran inhibitorom VpCI 377 (uzorak 1.3). Također, na uzorku tretiranom L-triptofanom u destiliranoj vodi došlo je prirasta mase, što ima za posljedicu stvaranje bijelih naslaga na površini vijka.

Nakon provedbe elektrokemijskog ispitivanja elektrodnog potencijala *E<sub>cor</sub>*, analizom rezultata iz pripadajućih dijagrama i numeričkih podataka ustanovljeno je da najbolja svojstva u vodovodnoj i destiliranoj vodi daje inhibitor 379/611, gdje dolazi do spontane pasivacije. Najlošija svojstva pokazali su inhibitori 1240, te L-triptofan kod koji dolazi do otapanja, odnosno korozije. U 1 %-tnoj otopini NaCl u odnosu na ostale inhibitora, najbolja svojstva zaštite pokazao je VpCI 377.

Rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora *R<sub>p</sub>* pokazali su svi analizirani inhibitori u vodovodnoj vodi dobru otpornost prema koroziji, gdje je najveći otpor pokazao inhibitor 379/611 koji iznosi 17,90 kΩcm<sup>2</sup>. Kod uzoraka ispitivanih u destiliranoj vodi najveći otpor koroziji pokazuje VpCI 377 u iznosu od 60,55 kΩcm<sup>2</sup>, dok su najlošija svojstva otpornosti pokazali inhibitor 1240 te L-triptofan. Na uzorcima ispitivanim u 1 %-tnoj otopini NaCl najveći otpor koroziji pokazao je L-triptofan u iznosu od 1,001 kΩcm<sup>2</sup>, a najlošija svojstva dao je inhibitor 379/611.

Metodom Tafelove ekstrapolacije, uspoređujući najvažniji parametar otpornosti na koroziju odnosno brzinu korozije (*v<sub>cor</sub>*) ustanovljeno je kako najbolju otpornost u vodovodnoj

i destiliranoj vodi pokazao inhibitor VpCI 377, dok je u 1 %-tnoj otopini NaCl najbolju zaštitu pokazao L-triptofan.

SEM analizom uočene su nepravilnosti na svim površinama ispitivanih uzoraka. Neke od nepravilnosti su neravnomjerni slojevi prevlake cinka po površini ili su to produkti taloga klora iz vodenih otopina. Kod uzoraka tretiranim L-triptofanom vidljivi su produkti bijelih naslaga nataloženih po površini u obliku pjegica. Također, dan je i prikaz postojanosti slojeva cinka poprečnog presjeka osnovnog uzorka cinka, gdje je ustanovljeno nepostojanje jedne faze, odnosno, gama sloja koji je ključan za stvaranje osnovnih adhezijskih svojstava između čelika i cinka.

EDX analizom ispitivanih uzoraka u vodenim otopinama s i bez inhibitora prikazan je njihov kemijski sastav. Ustanovljeno je da se u naslagama nastalih na uzorcima tretiranim L-triptofanom nalazi kisik koji je vrlo važan za proces adsorpcije spoja na metalnu površinu. Također, pojava kisika je utvrđena i kod hlapljivog inhibitora korozije VpCI 377.

Na poprečnom presjeku prevlake cinka osnovnog uzorka, kemijskim sastavom određen je delta sloj sa sadržajem željeza od 8,4 %, zeta sloj sadržaja željeza 6,05 %, te eta sloj sadržaja željeza od 4 %. Postojanost željeza u vanjskom sloju eta moguća je zbog kontaminacije prilikom pripreme uzorka postupkom brušenja i poliranja.

## 8. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja u Laboratoriju za zaštitu materijala te Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje može se zaključiti:

- Rezultati ispitivanja debljine pocinčanih prevlaka na uzorcima pocinčanih vijaka pokazuju da aritmetičke sredine nekih uzoraka nisu u dozvoljenim vrijednostima ( $\geq 50 \mu\text{m}$ ), te minimalne lokalne debljine prevlaka na nekim mjestima ne prelaze  $40 \mu\text{m}$ .
- Gravimetrijskom metodom utvrđen je gubitak mase kod gotovo svih uzoraka u vodenim otopinama tretiranim sa i bez inhibitora, samo je kod uzorka tretiranog L-triptofanom u destiliranoj vodi došlo do prirasta mase, čija je posljedica stvaranje bijelih naslaga na površini uzoraka
- Elektrokemijskim ispitivanjima se pokazalo da je najbolja korozijska otpornost u vodovodnoj i destiliranoj vodi ostvarena inhibitorom VpCI 377, dok u 1 % otopini natrijevog klorida najboljim se pokazao L-triptofan.
- SEM i EDX analizom pocinčanih prevlaka vijčanih uzoraka utvrđeno je kako se u naslagama uzoraka tretiranih L-triptofanom nalazi kisik koji je vrlo važan za proces adsorpcije i stvaranja zaštitnog sloja na prevlaku cinka
- Na temelju provedenog ispitivanja poprečnog presjeka prevlake cinka, na osnovnom uzorku uočene su nepravilnosti u obliku izostanka jednog od četiriju slojeva odnosno, gama sloja.

## LITERATURA

- [1] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije I, Zagreb, FSB, 1989.
- [2] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Alar, V.: Autorizirana predavanja: Mehanizmi zaštite od korozije, FSB, Zagreb, 2012.
- [3] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije II, Zagreb, FSB, 1992.
- [4] Laque, L., F., Copson, H., R.: Otpornost metala i legura na koroziju, Beograd, 1975.
- [5] [www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=11896](http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=11896), dostupno 20.11.2017.
- [6] [www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html](http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html), dostupno 20.11.2017.
- [7] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, Zagreb, FSB, 2003.
- [8] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: Korozija i zaštita premazima, Zagreb, FSB, 2014.
- [9] [www.cincaonahelena.hr/galerija/](http://www.cincaonahelena.hr/galerija/), dostupno 10.11.2017.
- [10] Maass, P., Peißker, P.: Handbook of Hot-dip Galvanization, Weinheim, Germany, 2011.
- [11] [www.steelmillsoftheworld.com/activities/datacenter/GNote9.pdf](http://www.steelmillsoftheworld.com/activities/datacenter/GNote9.pdf), dostupno 10.11.2017.
- [12] Juraga, I., Šimunović, V., Alar, V., Stojanovic, I.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, Zagreb, 2011.
- [13] Kroneisl, F.: Perspektive razvoja vrućeg pocinčavanja čelične trake, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 1993.
- [14] [www.dalekovod-proizvodnja.com/EasyEdit/UserFiles/pdf/sazetak-analize-stanja-cincaonica.pdf](http://www.dalekovod-proizvodnja.com/EasyEdit/UserFiles/pdf/sazetak-analize-stanja-cincaonica.pdf), dostupno 14.11.2017.
- [15] Petrović, B., Gardić, V.: Nanošenje prevlake cinka toplim postupkom na gvožđe i čelik, Deo 1: zaštita od korozije, ZAŠTITA MATERIJALA 50 (2009), 1
- [16] Pokorny, P., Kolisko, J., Balik, L., Novak, P.: Description of structure of Fe-Zn intermetallic compounds present in Hot-dip galvanized coatings on steel, METABK 54(4) 707-710 (2015)
- [17] Bakotić, I.: Elektrokemijsko pocinčavanje ugljičnog čelika, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2010.
- [18] Boris A. Mikšić, A., B.: FNACE , VpCI Technology Handbook, USA 2014.
- [19] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, FSB, Zagreb, 2006.



- [20] Štigler, V.: Kontrola efikasnosti korozivne zaštite lako hlapljivih inhibitora, Diplomski rad, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
- [21] Gentil, V.: Corrosão, 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [22] Dutra, A., Nunes, L.: Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5 ed., Rio de Janeiro: Interciências, 2011.
- [23] Bardal, E.: Corrosion and protection, London: Springer, 2004.
- [24] Ramanathan, L. V.: Corrosão e seu controle, São Paulo: Hemus, 1988.
- [25] Winston Revie, R. (Ed.): Uhling's Corrosion Handbook, Third Edition, 2000.
- [26] Grimmet, M. R.: Imidazoles and their Benzo Derivates: (i) Structures, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, (A. R. Katritzky, C. W. Rees, ed.), Volume 5/4.06 Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [27] Otmačić, H., Stupnišek – Lisac, E.: Electrochim. Acta, 48 (2003) 985.
- [28] Granić, A.: Inhibitori korozije bronze, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb, 2009.
- [29] Radođević, J: Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra, ZAŠTITA MATERIJALA 53 (2012), broj 4
- [30] [www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=19233](http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=19233), dostupno 10.11.2017.
- [31] [hr.wikipedia.org/wiki/Flavonoidi](http://hr.wikipedia.org/wiki/Flavonoidi), dostupno 10.11.2017.
- [32] B. E. Amitha Rani, B., E. and Bharathi Bai J. Basu: Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview; Surface Engineering Division, CSIR-National Aerospace Laboratories, Bangalore 560037, India, 2011.
- [33] [spicepicableme.com/2017/02/28/ruzmarin/](http://spicepicableme.com/2017/02/28/ruzmarin/), dostupno 16.11.2017.
- [34] Sangeetha, M., Rajendran, S., Muthumegala, S., Krishnaveni, A.: Udc: Green corrosion inhibitors-An Overview, Zaštita materijala 52, (2011), 3
- [35] El-Etre, A. Y., Abdallah, M.: Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water, Corrosion Science 42, (2000.)
- [36] [nootriment.com/griffonia-seed-extract/](http://nootriment.com/griffonia-seed-extract/), dostupno 16.11.2017.
- [37] Jia-Jun Fu, Su-Ning Li, Lin-Hua Cao, Ying Wang, Lian-He Yan, Lu-De Lu: L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution, J Mater Sci (2010) 45:979–986
- [38] N. Wint, J. H. Sullivan, and D. J. Penney: The Role of pH on the Inhibition of Aqueous Zinc Corrosion by L-tryptophan, Journal of The Electrochemical Society, 164 (7) C356-C366 (2017)
- [39] [www.zdravstveni.com/ostalo/dodaci-prehrani/triptofan-5-htp/](http://www.zdravstveni.com/ostalo/dodaci-prehrani/triptofan-5-htp/), dostupno 16.11.2017.

- [40] [www.terra-organica.hr/l-triptofan](http://www.terra-organica.hr/l-triptofan), dostupno 16.11.2017.
- [41] [nutricionizam.com/1162-2/](http://nutricionizam.com/1162-2/), dostupno 16.11.2017.
- [42] M. Mobin,\* Mosarrat Parveen, M. Alam Khan: Inhibition of Mild Steel Corrosion Using L-tryptophan and Synergistic Surfactant Additives, Portugaliae Electrochimica Acta 2011, 29(6), 391-403
- [43] Moretti, G., Guidi, F.: Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0,5 M aerated sulfuric acid, 44, 9, 2002., 1995-2011
- [44] Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D.: The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, ScienceDirect, 249, 1-4, 2005., 408-418
- [45] Stupnišek – Lisac, E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [46] Stojanović, I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza - Doktorski rad, Zagreb, FSB, 2011.
- [47] Schubert, G., Alar, V., Živko-Babić, J., Turina, S.: Determination of chromium and nickel in high-alloy steel by thin-layerchromatography with anodic sampling, J. Planar Chromatogr. 11, 460-462 (1998).

## **PRILOZI**

I. CD-R disc