

Korozijska otpornost mjedi u atmosferskim uvjetima

Smrkulj, Viktor

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:609391>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Viktor Smrkulj

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Viktor Smrkulj

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na stručnoj pomoći, utrošenom vremenu i trudu, kao i na ukazanom povjerenju.

Hvala svim profesorima, asistentima i ostalim djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje na prenesenom znanju tijekom cjelokupnog studija.

I na kraju, hvala mojoj obitelji, Nataliji i mojim prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog studija.

Viktor Smrkulj



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove 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: **VIKTOR SMRKULJ**

Mat. br.: 0035198354

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozivna otpornost mjedi u atmosferskim uvjetima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion resistance of brass in atmospheric conditions**

Opis zadatka:

Legure bakra uobičajeno se klasificiraju na temelju vrste i udjela glavnih legiranih elemenata, a važnu skupinu tih legura čine mjedi, tj. legure bakra s cinkom. One imaju bolja svojstva korozivne otpornosti u različitim atmosferskim uvjetima od čistog bakra te se primjenjuju za izradu različitih konstrukcija izloženih djelovanju okoliša. Jedno od važnih područja primjene ovih materijala je i u izradi streljiva. Iako se ona skladište u kontroliranim okolišnim uvjetima, pri upotrebi streljiva na terenu uvjeti mogu biti izuzetno korozivni, a to može imati negativan utjecaj na njihovu iskoristivost.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati podjelu i svojstva legura bakra. Detaljno izučiti njihovu korozivnu postojanost te opisati moguće oblike korozivnog oštećivanja. Detaljno obraditi legure bakra s cinkom i njihovu otpornost te područja primjene s naglaskom na primjenu u izradi streljiva.

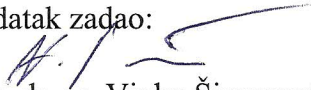
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijsko korozivno ispitivanje svojstava korozivne postojanosti mjedi koja se koristi u izradi streljiva u atmosferskim uvjetima te analizirati rezultate i izvesti zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
07. ožujka 2019.

Rok predaje rada:
09. svibnja 2019.

Predviđeni datum obrane:
15. svibnja 2019.
16. svibnja 2019.
17. svibnja 2019.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović

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. POVIJEST RAZVOJA STRJELJIVA.....	2
2.1. Opis metka pješačkog naoružanja.....	4
2.1.1. Dijelovi metka za pješačko naoružanje.....	4
2.1.1.1. Zrno.....	4
2.1.1.2. Čahura.....	5
2.1.1.3. Barutno punjenje.....	7
2.1.1.4. Inicijalna kapsula	8
2.2. Podjela strjeljiva.....	10
2.2.1. Strjeljivo 9 X 19 mm.....	11
3. BAKAR I NJEGOVE LEGURE	13
3.1. Legure bakra	14
3.1.1. Legure bakra s cinkom.....	14
3.1.2. Standardizirane vrste legura bakra sa cinkom i primjena	17
3.1.3. Deformacija legura bakra sa cinkom	18
4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE	19
4.1. Galvanska korozija.....	20
4.1.1. Atmosferska korozija bakra	21
4.2. Rupičasta (pitting) korozija.....	24
4.3. Selektivna korozija.....	24
4.3.1. Decinkacija mjedi	25
4.4. Napetosna korozija.....	29
4.4.1. Napetosna korozija legura na bazi bakra	30
5. NOVI MATERIJALI U PROIZVODNJI ČAHURA	32
6. ZAŠTITA OD KOROZIJE.....	34
6.1. Zaštita promjenom okolnosti–inhibitori korozije	35
6.1.1. Podjela inhibitora	35
6.1.2. Djelotvornost inhibitora	38
7. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE.....	39
7.1. Kontrola površine metala	39
7.2. Gravimetrijske metode.....	40
7.2.1. Metoda mjerenja gubitka mase	40
7.2.2. Metoda mjerenja prirasta mase	40

7.3. Ubrzane metode	41
8. EKSPERIMENTALNI DIO	44
8.1. Ispitni uzorci	44
8.2. Kemijski sastav uzoraka.....	44
8.3. Mikrostruktura uzoraka.....	46
8.4. Provedba ispitivanja	47
8.4.1. Priprema uzoraka	47
8.4.2. Nanošenje antikorozivne zaštite na uzorke.....	48
8.5. Ispitivanje u vlažnoj komori	51
8.6. Ispitivanje u slanoj komori.....	52
8.7. Rezultati ispitivanja u vlažnoj komori	53
8.7.1. Stereomikroskopska analiza uzoraka nakon ispitivanja u vlažnoj komori	59
8.8. Rezultati ispitivanja u slanoj komori	65
8.8.1. Stereomikroskopska analiza uzoraka nakon ispitivanja u slanoj komori	71
8.9. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela	77
9. ZAKLJUČAK.....	81
10. LITERATURA	83
PRILOZI.....	85

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz metka kroz povijest	2
Slika 2. Metak 9x19 mm s običnim zrnem za pištolje i automate tipa "Parabellum"	4
Slika 3. Čahura pješačkog metka	6
Slika 4. Različiti oblici barutnih zrnca	8
Slika 5. Samokres HS 2000	11
Slika 6. Kratka strojnica H&K MP5.....	11
Slika 7. Metak 9 x 19 mm „Parabellum“	12
Slika 8. Dijagram stanja CuZn (a) i prikaz utjecaja cinka na mehanička svojstva (b).....	15
Slika 9. Puščani metak sa mjedenom čahuricom	16
Slika 10. Shematski prikaz galvanskog članka mjedi u kiselj otopeni.	20
Slika 11. Pourbaixov dijagram (potencijal prema pH vrijednosti).....	22
Slika 12. Patina na bakrenim vratima	23
Slika 13. Utjecajni čimbenici napetostne korozije i prikaz mehanizma procesa	29
Slika 14. Načini širenja pukotina kod napetostne korozije	29
Slika 15. Napetostna korozija čahura strjeljiva nastala u agresivnom okruženju amonijaka....	30
Slika 16. Čahura NAS ³ proizvedena od strane tvrtke Shell Shock Tehnologies	32
Slika 17. Nehrdajući dio koji nije korodirao	33
Slika 18. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije	36
Slika 19. Vlažna komora C&W, Humidity Cabinet Model AB6 - Laboratorij za zaštitu materijala.	41
Slika 20. Shema slane komore	42
Slika 21. Slana komora Ascot S450 - Laboratorij za zaštitu materijala.....	43
Slika 22. Ispitni uzorci mjedenih čahura kalibra 9 x 19 mm „Parabellum“.....	44
Slika 23. Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu spektrometrijsku analizu (XRF).....	45
Slika 24. Mikrostruktura α-mjedi CuZn30.....	46
Slika 25. Prikaz dijela korištenih sredstava za zaštitu ispitivanih uzoraka.	47
Slika 26. Hlapivi inhibitor korozije Cortec VCI-316.	48
Slika 27. Nanošenje hlapivog inhibitora korozije Cortec VCI-369.	48
Slika 28. Nanošenje sredstva za zaštitu oružja Gun Protect-Chemisol.....	48
Slika 29. Nanošenje sredstva za podmazivanje i zaštitu od korozije Fluid Film.	49

Slika 30. Zaštitna folija VCI-126.	49
Slika 31. BioCorr® Rust Preventive.	50
Slika 32. Nanošenje hlapivog inhibitora korozije Cortec VCI 316.....	50
Slika 33. Prikaz uzoraka postavljenih u vlažnoj komori.....	51
Slika 34. Prikaz uzoraka postavljenih u slanu komoru	52
Slika 35. Bakrov oksid na nezaštićenju čahuri (lijevo) i decinkacija (desno).....	77
Slika 36. Uzorci čahura zaštićeni hlapivim inhibitorom VCI-369 nakon ispitivanja.	77
Slika 37. Bakrov oksid na čahuri zaštićenju Gun Protectom (lijevo) i decinkacija (desno). ...	78
Slika 38. Čahura na koju je nanešeno sredstvo Fluid Film (lijevo) i nakon ispitivanja u slanoj komori i čišćenja (desno).	78
Slika 39. Uzorci u zaštitnoj foliji tijekom (lijevo) i nakon ispitivanja(desno) u slanoj komori	79
Slika 40. Bakrov oksid na čahuri zaštićenju BioCorr® Rust Preventiveom (lijevo) i blaga decinkacija (desno).....	79
Slika 41. Nekorodirana čahura zaštićena VCI-316 (lijevo) i blaga decinkacija (desno).	80

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela zrna po obliku	5
Tablica 2. Vrste inicijalnih kapsula	9
Tablica 3. Mjesto nekih metala prema njihovom standardnom elektrokorozijskom potencijalu u vodenim otopinama na 25°C	21
Tablica 4. Lokalna decinkacija	27
Tablica 5. Opća decinkacija	28
Tablica 6. Kemijski sastav uzoraka.....	45
Tablica 7. Prikaz nezaštićenih uzoraka tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.....	53
Tablica 8. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-369 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.....	54
Tablica 9. Prikaz uzoraka zaštićenih Gun Protectom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori. ..	55
Tablica 10. Prikaz uzoraka zaštićenih Fluid Filmom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori....	56
Tablica 11. Prikaz uzoraka zaštićenih BioCorr® Rust Preventivom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.....	57
Tablica 12. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-316 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.....	58
Tablica 13. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u vlažnoj komori.....	59
Tablica 14. Prikaz površine uzoraka iz vlažne komore nakon čišćenja korozivskih produkata.....	62
Tablica 15. Prikaz nezaštićenih uzoraka tijekom ispitivanja u slanoj komori.....	65
Tablica 16. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-369 tijekom ispitivanja u slanoj komori.....	66
Tablica 17. Prikaz uzoraka zaštićenih Gun Protectom tijekom ispitivanja u slanoj komori....	67
Tablica 18. Prikaz uzoraka zaštićenih Fluid Filmom tijekom ispitivanja u slanoj komori.....	68
Tablica 19. Prikaz uzoraka zaštićenih BioCorr® Rust Preventivom tijekom ispitivanja u slanoj komori.....	69
Tablica 20. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-316 tijekom ispitivanja u slanoj komori.....	70
Tablica 21. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u slanoj komori.....	71
Tablica 22. Prikaz površine uzoraka iz slane komore nakon čišćenja korozivskih produkata.	74

POPIS OZNAKA

STANAG – (engl. Standardization Agreement) - Standardizacijski sporazum

SCC – (engl. Stress Corrosion cracking) – napetosna korozija

NAB (engl. Nickel-aluminium bronze) – aluminijska bronca legirana niklom

STT – američka tvrtka Shell Shock Technologies

NAS³ – (engl. Nickel alloy shell) – čahura od legure nikla

VCI – (engl. volatile corrosion inhibitor) – hlapivi inhibitor korozije

f_u – faktor usporenja

η_i – stupanj inhibicije

v – brzina korozije

$(v_{kor})_{ni}$ – brzina korozije u neinhibiranom stanju

$(v_{kor})_i$ – brzina korozije u inhibiranom stanju

Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa

S – površina uzorka

Δt – vrijeme trajanja pokusa

SAŽETAK

Mjedi su legure bakra i cinka, koje mogu sadržavati i manje količine drugih metala. Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, lake obradivosti i otpornosti na koroziju mjedi su prepoznate i u vojnoj industriji, gdje se masovno koriste u proizvodnji strjeljiva, najčešće za izradu čahura različitih kalibara. U teorijskom dijelu rada opisana je podjela i svojstva legure bakra, njegova upotreba u izradi strjeljiva, te korozijski fenomeni tipični za leguru bakra i cinka, mjedi. U eksperimentalnome dijelu detaljno je prikazano provedeno laboratorijsko ispitivanje svojstava korozijske postojanosti mjedi s i bez zaštite inhibitorima korozije u različitim atmosferskim uvjetima. Ispitivanja su provedena na uzorcima mjedenih čahura u slanoj i vlažnoj komori u trajanju od 624 sata te su analizirani rezultati i izvedeni zaključci.

Ključne riječi: mjed, CuZn30, strjeljivo, atmosferska korozija, inhibitori korozije

SUMMARY

Brass is an alloy of copper and zinc, which may contain lesser amounts of other metals. Due to its good mechanical properties, light processing and corrosion resistance, brass are also recognized in the military industry, where they are used massively in the production of ammunition, most commonly for making cartridge cases of different calibers. The paper is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part of the paper describes the division and properties of copper alloys, their use in making the ammunition, and the corrosion phenomena typical of copper and zinc alloys, brass. In the experimental part, a detailed laboratory test of the properties of corrosion resistance of brass with or without protection at various atmospheric conditions is presented. Tests were performed on specimen of brass cartridge cases in salt and humid chamber for 624 hours, and results and conclusions were analyzed.

Key words: brass, CuZn30, ammunition, atmospheric corrosion, corrosion inhibitor

1. UVOD

Kada je riječ o razvoju strjeljačkog naoružanja, nerijetko se u drugi plan potiskuje razvoj strjeljiva, koje se prihvaća i podrazumijeva kao sastavni dio koji ide uz oružje. Ali, činjenice su prilično drugačije, jer svako oružje je izgrađeno ponajprije kao platforma za izbacivanje projektila, pa njegova djelotvornost zapravo ovisi u velikoj mjeri od strjeljiva koji ispaljuje. Jednostavnije rečeno, bez strjeljiva vatreno oružje je bezvrijedno, a bez kvalitetnog strjeljiva loše [1].

Da bi se samo strjeljivo što duže očuvalo i bilo spremno upotrijebiti u svakom trenutku treba biti pravilo skladišteno. Međutim, kada se strjeljivo nalazi na terenu te ne postoji mogućnost kontroliranog skladištenja, ono je izloženo raznim atmosferskim uvjetima koji nisu idealni, i koji mogu dovesti do različitih oblika korozijskog oštećivanja što može nepovoljno djelovati na samo strjeljivo.

2. POVIJEST RAZVOJA STRJELJIVA

Da bi se koliko-toliko zaštitio barut od vlage, vojnici ga počinju umatati u masni papir (s vanjske strane bio je premazan lojem ili voskom, da bi postao nepropustan za vlagu). Vrlo brzo došli su na zamisao da se zajedno s odgovarajućom količinom baruta potrebnog za jedno ispaljenje zapakira i zrno, čime je stvorena preteča metka - ili naboj. Naboji su u velikoj mjeri povećali i brzinu gađanja, jer je načelo punjenja oružja postalo znatno jednostavnije. Strijelac je prije gađanja morao samo rastrgnuti dno naboja, dio baruta usipati u barutnu komoru za pripalu, a ostatak šipkom potisnuti do dna cijevi [1].

Papirnati ili platneni naboji bili su prilično nespretni za rukovanje u stresnim uvjetima borbe, te još uvijek vrlo osjetljivi na transport i vlagu, zbog čega je prvi sjedinjeni metak s metalnom čahurom od bakrenog lima i inicijalnom smjesom utisnutom u rubu njezina šupljeg dna konstruirao francuski puškar Louis Nicolas Auguste Flobert 1841. godine. Na slici 1 vide se primjeri košuljice od papira i metalnog materijala [1].



Slika 1. Prikaz metka kroz povijest [2].

Prava revolucija u razvoju strjeljiva nastala je pronalaskom i uvođenjem malodimnih baruta u operativnu uporabu, za što su posebno zaslužni francuski kemičar Paul Vieille koji je želatinizacijom nitriranog pamuka 1884. godine dobio nitrocelulozni barut i Alfred Nobel koji je četiri godine poslije stvorio nitroglicerinski barut balistit. Malodimni baruti imaju znatno veću energetska moć od crnog, a kalorična vrijednost im se može prilagođavati raznim dodacima. Kako u znatno kraćem vremenu razvijaju veću količinu plinova, malodimni baruti

su znatno kvalitetnije potisno punjenje koje omogućava veće polazne brzine zrna, nego što je to mogao crni barut i u mnogo većoj količini punjenja [1].

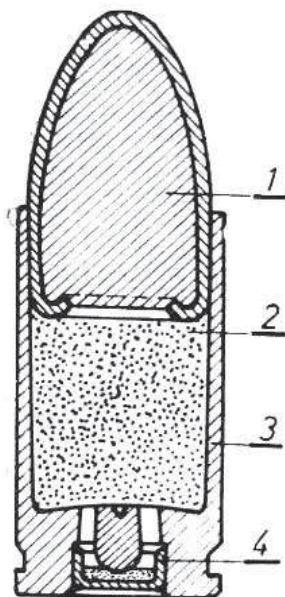
Otpribliže u isto vrijeme uočen je problem koji se javljao kod užljebljenog oružja - tzv. poolovljavanje cijevi, odnosno nakupljanje olova sa zrna u žljebovima cijevi, koje se nije moglo odstraniti uobičajenim čišćenjem. Te nakupine su postupno smanjivale urezivanje zrna u žljebove i skraćivale njegovo okretanje oko uzdužne osi, zbog čega je postajalo nestabilno na svojoj balističkoj putanji. S vremenom bi cijev oružja postala gotovo potpuno glatka, a samim time oružje bi postalo neupotrebljivo (moglo je pucati, ali je bilo krajnje neprecizno). Poolovljavanje cijevi bilo je izraženo već pri uporabi crnog baruta, a s energetski znatno jačim malodimnim barutima vrlo brzo bi postalo ozbiljan problem. Drugim riječima, bilo je potrebno potražiti neki novi metal, koji bi imao pozitivna svojstva olovno-antimonove legure (široko rabljene za strjeljačka zrna), a ne bi se nakupljao u žljebovima cijevi. Rješenje je bilo u stvaranju tzv. košuljice zrna - tankog bakrenog (ili od legure bakra) sloja oko olovno-antimonovog zrna. Prvu košuljicu zrna izradio je švicarski pukovnik Edward Rubin još 1882., međutim u širu uporabu uvedena je 1886. u francuskim oružanim snagama za pušku Lebel M1886. Od tada je strjeljivo za pješачko naoružanje poprimilo oblik koji se manje-više nepromijenjen zadržao do današnjih dana u najširoj uporabi [1].

2.1. Opis metka pješačkog naoružanja

Metak, ubojito sredstvo vatrenog oružja sastavljeno od zrna i čahure s barutnim punjenjem i kapsulom. U trenutku aktiviranja oružja (okidanja), kapsula izaziva eksploziju barutnoga punjenja koja zrnju daje početnu brzinu, odn. kinetičku energiju kojom se u trenutku udara razara cilj. Kod vatrenoga pješačkog oružja (pištolji, revolveri, puške, puškostrojnice i strojnice) i većine topničkih oružja metak je cjelina, a njezini su dijelovi povezani čahurom. Kod nekih topničkih oružja barutno je punjenje odvojeno pa se metak izrađuje bez čahure [3].

2.1.1. Dijelovi metka za pješačko naoružanje

Dijelovi metka za pješačko naoružanje prikazani su na slici 2.



Slika 2. Metak 9x19 mm s običnim zrnjom za pištolje i automate tipa "Parabellum" [13].

- 1 – zrnje; 2 – barutno punjenje; 3 – čahura;
4 – inicijalna kapsula

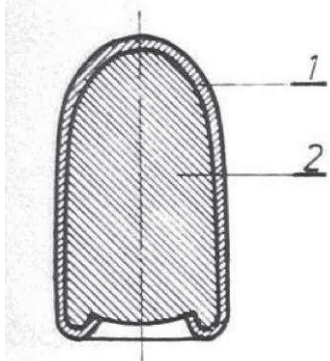
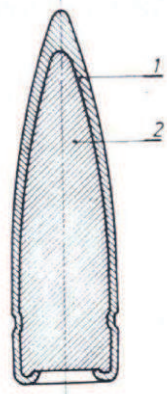
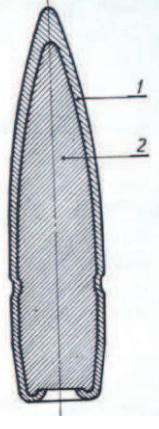
2.1.1.1. Zrnje

Zrnje je najvažniji element pješačkog metka. Ono je nositelj kinetičke energije i služi da ovisno od konstrukcije (tablica 1), djelovanjem na cilju proizvede određeni efekt. Zrnje se

sastoji od košuljice i jezgre. Košuljica zrna je najčešće izrađena od tombaka, a može biti i od čelika. Čelična košuljica je u cilju zaštite od korozije prevučena nekom metalnom prevlakom.

Jezgra zrna ispunjena je olovom, kojem se dodaje do 10% antimona, radi njegovog očvršćivanja. Kod određenih konstrukcija, jezgra se izrađuje od ugljičnog čelika. Zrna specijalne namjene imaju pored olovno-antimonske legure i jezgru od visokolegirano čelika, kao i pirotehničke smjese različitog sastava [13].

Tablica 1. Podjela zrna po obliku [13].

 <p><i>Zrno s ovalnim vrhom i donjim cilindričnim dijelom</i></p>	 <p><i>Zrno sa šiljatim vrhom i donjim cilindričnim dijelom</i></p>	 <p><i>Zrno sa šiljatim vrhom, cilindričnim srednjim i konusnim zadnjim dijelom</i></p>
<p>1 – Košuljica zrna 2 – Olovna jezgra</p>	<p>1 – Košuljica zrna 2 – Olovna jezgra</p>	<p>1 – Košuljica zrna 2 – Olovna jezgra</p>

2.1.1.2. Čahura

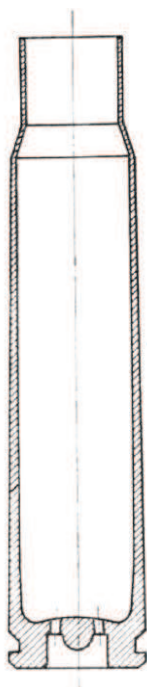
Čahura (slika 3) kod pješačkog strjeljiva ima tri osnovne funkcije i to su [13]:

- Objediniti sve dijelove metka u jednu cjelinu
- Zaštititi barutno punjenje od štetnih vanjskih utjecaja (vlaga, svjetlost, temperaturne promjene i dr.) za vrijeme čuvanja – skladištenja i
- Zaštititi ležište metka od posljedica djelovanja barutnih plinova za vrijeme opaljenja metka (toplinskog i kemijskog).

Na čahuri razlikujemo plašt i dance. **Plašt** je kod svih blago konusan. Kod najvećeg dijela, plašt završava grličem. Debljina stijenke plašta je promjenljiva, tj. od danceta ka ustima se smanjuje [13].

Dance čahure je masivno, jer to zahtijeva njegova funkcija. Na dancetu imamo tri bitna elementa: vijenac (obod), ležište za kapsulu i otvor za prolaz plamena od kapsule ka barutnom punjenju. Zavisno od konstrukcije izvlakača (na zatvaraču), na dancetu se izrađuje vijenac ili obod. Vijenac je u stvari kanal određenog profila u koji ulazi zub izvlakača, a obod je ispust na dancetu za koji zapinje zub izvlakača. Inicijalna kapsula se smješta u udubljenje na dancetu, koje ima strogo definirane dimenzije. Na dnu ovog udubljenja (ležišta), izrađen je nakovanj u vidu ispupčenja/bradavice. Uloga nakovnja je u tome da se o njega vrši gnječenje (trenje) inicijalne kapsule i time ista dovede do djelovanja. Radi prolaza plamena od inicijalne kapsule ka barutnom punjenju, na dnu ležišta za kapsulu izrađuju se dva otvora promjera 1 mm [13].

Kod izvjesnih vrsta strjeljiva ne postoji nakovanj u ležištu za inicijalnu kapsulu, već je ovaj sastavni dio kapsule. U ovom slučaju se izrađuje samo jedan otvor za prolaz plamena od kapsule ka barutnom punjenju [13].



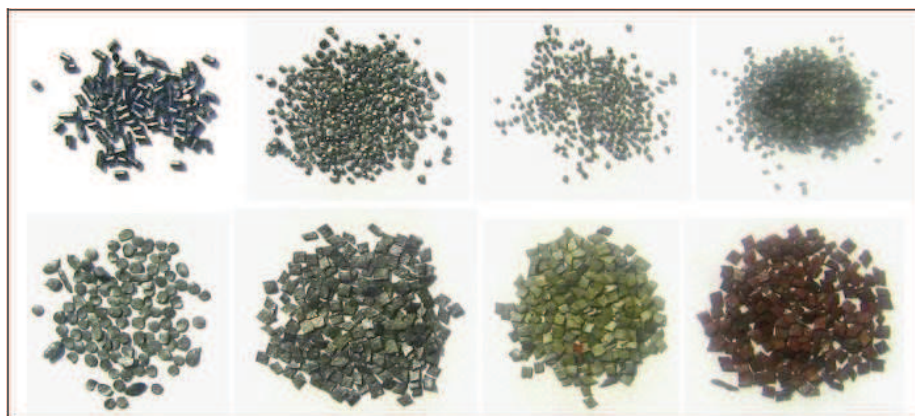
Slika 3. Čahura pješačkog metka [13].

Da bi čahura funkcionalno potpuno zadovoljila, ona mora biti izrađena od materijala koji je mehanički dovoljno otporan, a istovremeno i elastičan. Čahura se pri opaljenju metka širi, prenoseći pri tome pritisak barutnih plinova na stijenku ležišta metka, a poslije opaljenja se vrati na prvobitne dimenzije, kako bi je odgovarajući mehanizam mogao lako izbaciti van. Za izradu čahura upotrebljava se mjed ili čelik. Zbog strogih uvjeta koje treba zadovoljiti, materijal za izradu čahura mora biti određenog kemijskog sastava i visokih mehaničkih osobina. Za izradu čahura od mjedi, najviše se upotrebljava mjed CuZn30, a za izradu čeličnih čahura najpogodniji je niskougljični čelik C22. Čahure od mjedi se načelno ne zaštićuju od korozije, dok je kod čeličnih to obavezno. Kao zaštita primjenjuje se fosfatiranje u kombinaciji s lakiranjem, ili nanošenjem neke metalne prevlake, putem galvaniziranja (bakar ili mjed) [13].

2.1.1.3. Barutno punjenje

Barutno punjenje (slika 4) je strogo određena količina baruta odgovarajućeg oblika, kemijskih, fizičkih i balističkih karakteristika, koja je namijenjena da sagorijevanjem u barutnoj komori stvori potreban pritisak za izbacivanje zrna iz cijevi, određenom početnom brzinom. Osim ovog, kod automatskih i poluautomatskih oružja, pritisak barutnih plinova je iskorišten za vraćanje zatvarača u zadnji položaj, čime je omogućen automatski (poluautomatski) rad oružja. Kod metaka s obilježavajućim zrnom, temperatura koja se javlja pri sagorijevanju baruta, iskorištena je za potpaljivanje traserne smjese.

Barutno punjenje za pješačko strjeljivo izrađuje se uglavnom od nitroceluloznog baruta. Ovaj barut je najčešće u obliku pločica kvadratnog presjeka (debljine 0,1–0,3 mm), a ima ga i u vidu malih štapića. Ovaj drugi je primijenjen kod pištoljskog strjeljiva. Općenito, barut za pješačko strjeljivo je “življi” u odnosu na ostale (topničke) barute, jer je potrebno da se za kratko vrijeme pri opaljenju metka dobije odgovarajući pritisak u cijevi oružja. Inače, kod pješačkog strjeljiva barutno punjenje je slobodno nasuto u čahuri [13].



Slika 4. Različiti oblici barutnih zrnca [13].

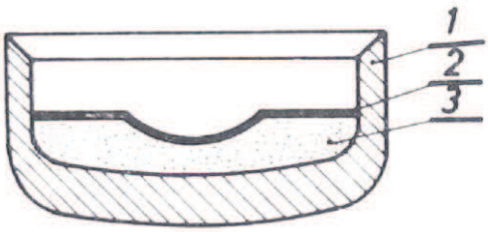
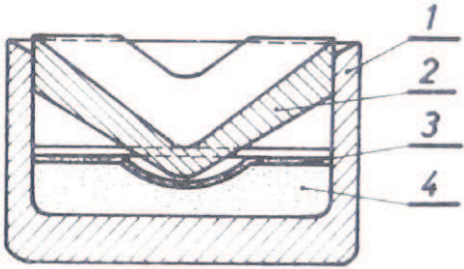
2.1.1.4. Inicijalna kapsula

Inicijalna kapsula (tablica 2) je namijenjena za pripaljivanje barutnog punjenja. Sastoji se od [13]:

- zdjelice
- inicijalne smjese
- folije.

Određene vrste inicijalnih kapsula (tablica 2) imaju u svom sklopu ugrađen nakovanj. Zdjelica se uglavnom izrađuje od mjedi. U cilju zaštite od korozije, lakira se po čitavoj površini. Inicijalna smjesa načelno se sastoji od slijedećih komponenti u točno propisanom odnosu: živinog fulminata, kalijeva klorata i antimontrisulfida. Ovakav sastav inicijalne smjese ima jedan nedostatak koji se negativno odražava na pješачko naoružanje. Naime, čvrsti produkti koji nastaju prilikom opaljenja (živa i kalijev klorid) talože se na unutarnje stijenke i cijevi ispoljavajući tu svoj štetan utjecaj. Živa otapa mjed, stvarajući amalgame bakra i cinka, te na taj način slabi otpornost i umanjuje mogućnost njene ponovne upotrebe. Kalijev klorid djelimično disocira pod utjecajem vlage, pri čemu se stvaraju ioni klorida, koji izazivaju intenzivnu koroziju unutrašnjosti cijevi oružja [13].

Tablica 2. Vrste inicijalnih kapsula [13].

 <p style="text-align: center;"><i>Inicijalna kapsula pješačkog metka</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>Inicijalna kapsula pješačkog metka s nakovnjem</i></p>
<p style="text-align: center;">1 – Zdjelica 2 – folija od staniola 3 – inicijalna smjesa</p>	<p style="text-align: center;">1 – Zdjelica 2 – nakovanj 3 – folija 4 – inicijalna smjesa</p>

Zbog navedenog nedostatka kod pojedinih vrsta strjeljiva, umjesto fulminatskih, upotrebljavaju se tzv. “sinoksid” (nekorodirajuće) smjese kod kojih je živin fulminat zamijenjen tricinatom, a kalijev klorat, barijevim nitratom. Radi poboljšanja osjetljivosti na udar, ovim se smjesama dodaje tetrazen, a u cilju povećanja intenziteta plamena, kalcijev-silicid. Načelno, jednu od takvih smjesa sačinjavaju slijedeće komponente: tricinat, barijev-nitrat, antimon-trisulfid, tetrazen i kalcijev-silicid. Folija je namijenjena da zaštiti inicijalno punjenje od vlage, a izrađena je od staniola, debljine 0,03–0,05 mm. Po završnoj obradi vrši se zaštita lakiranjem, kako bi se povećala otpornost kapsule prema vlazi i time osigurala njena funkcija [13].

Da bi inicijalna kapsula ispunila svoju namjenu, mora ispuniti sljedeće uvjete: mora biti dovoljno osjetljiva na gnječenje; mora dati mlaz plamena propisane dužine i dovoljno visoke temperature da pripali barutno punjenje te mora biti izdržljiva pri rukovanju i transportiranju, kao i otporna prema vlazi, vibracijama i temperaturi okoline [13].

2.2. Podjela strjeljiva

Strjeljivo, zajednički naziv za ubojna sredstva kojih se osnovni dio (projektil) izbacuje iz cijevi vatrenoga oružja radi uništavajućega djelovanja na ljude, naoružanje, sredstva i objekte. Svaka vrsta vatrenoga oružja, ovisno o kalibru, tehničkim i balističkim značajkama, ima i odgovarajuće strjeljivo koje čine metci, rakete, granate i mine, ili njihovi dijelovi: upaljači, čahure s kapsulom, barutna punjenja i dr. U širem smislu, u strjeljivo se ubrajaju i druga eksplozivna sredstva koja se ne ispaljuju iz vatrenoga oružja, npr. bombe ili torpeda [3].

Glavna je podjela strjeljiva prema namjeni. *Bojno strjeljivo* ima razarajući učinak, a rabi se u borbi ili vježbovnim gađanjima. Danas su u uporabi različite vrste nevođenoga, poluvođenoga, vođenoga i samonavođenoga strjeljiva koje se prema cilju kreće po balističkoj putanji ili se vodi žicom, radarom, laserom, unaprijed zadanim programom, satelitskom navigacijom i dr. U odnosu na vrstu zrna koje je u njega ugrađeno, strjeljivo može biti obično, pancirno, potkalibarno, kumulativno, zapaljivo, obilježavajuće, dimno i dr. *Manevarsko strjeljivo* rabi se za obuku, oponašanje strjeljačke ili topničke paljbe na vježbama, kao i za počasne paljbe. Metak nema ubojiti projektil, već samo izaziva prasak koji oponaša pucanj. Zrno je izrađeno od drva, prešanoga kartona, plastike, a često niti nema zrna, već je čahura na vrhu jednostavno zatvorena u obliku zvijezde. *Tromblonsko strjeljivo* pješačkoga oružja služi za izbacivanje tromblonskih mina. Te se mine natiču na nastavak koji se nalazi na vrhu cijevi oružja. Tromblonski metak po obliku nalikuje manevarskom, ali mu je čahura nešto dulja kako bi se u nju mogla smjestiti veća količina barutnoga punjenja. Vrh čahure zatvoren je radijalnim gnječenjem (pertlanjem) i zabrtvljen premazom. *Vježbovno strjeljivo* namijenjeno je izvođenju nastavnih gađanja, i služi kao zamjena za bojno strjeljivo, kako radi štednje, tako i radi sigurnosti. Vježbovni metci imaju znatno manje barutno punjenje, a zrna vrlo malu mehaničku otpornost, pa se pri udaru u bilo kakvu zapreku raspadaju. *Školsko strjeljivo* služi za obuku vojnika u punjenju i pražnjenju oružja, a po svojem vanjskom izgledu, izmjerama i masi ne razlikuje se od bojnoga. Školski metak nema barutnoga punjenja niti inicijalne kapsule, i potpuno je bezopasan. Radi lakšeg raspoznavanja, obično se na čahuri i zrnu takva metka nalaze nasuprotni otvori. Unutarnjost školskoga metka često je ispunjena plastikom kako bi se omogućila dugotrajna uporaba, te osigurala čvrsta veza između čahure i košuljice zrna. *Ispitno strjeljivo* rabi se za različita ispitivanja. Takvo je npr. tormentacijsko strjeljivo, kojim se nasilnom probom (tormentacija) ispituje ispravnost tek izrađenog oružja. Ono ima pojačano barutno punjenje kako bi se u cijevi dostigao tlak od 20% do 30% veći od

normalnoga radnoga tlaka koji ostvaruje uobičajeno strjeljivo. Cilj je takva ispitivanja otkrivanje mogućih pogrešaka u materijalu ili postupku izradbe oružja [3].

2.2.1. Strjeljivo 9 X 19 mm

Strjeljivom 9 x 19 mm gađa se različitim vrstama i modelima oružja kalibra 9 mm koje se proizvodi u različitim zemljama svijeta kao i u različitim inačicama i modelima izvedbe. Neki od njih su samokres HS 2000 (slika 5) i kratka strojica H&K MP5 (slika 6).



Slika 5. Samokres HS 2000 [4].



Slika 6. Kratka strojica H&K MP5 [5].

Metak kalibra 9x19 mm Parabellum je dizajniran od strane Georg Luger-a i uveden u upotrebu 1902. godine od strane njemačkog proizvođača oružja DWM za njihov Luger poluautomatski pištolj, zbog čega se ovaj kalibar često naziva i 9 mm Luger. Osnova za proizvodnju ovog metka koja je počela 1902. godine bio je također Lugerov 7,65 x 21 mm. Knjiga „Municija svijeta“ je 2006. godine objavila da je 9x19 mm Parabellum svjetski najpopularniji i najviše korišteni kalibar za vojno oružje. Nalazi se u upotrebi skoro svih vojski i policija svijeta kao službeno strjeljivo za poluautomatske pištolje. Ime Parabellum je izvedeno iz latinske poslovice: „Si vis pacem, para bellum“ („Ako tražite mir, pripremite se za rat“). STANAG normom 4090 ovaj metak je prihvaćen kao standardni metak NATO snaga sa službenom oznakom 9 mm NATO. Metak 9x19 mm ima promjer zrna 9 mm, a dužina čaure iznosi 19 mm (slika 7). Balističke osobine 9 mm Parabellum su: masa metka od 12,05 do 12,35 g, masa zrna od 8,00 g, dužina zrna od 15,44 mm, masa čaure od 3,70 do 4,00 g, masa baruta od 0,36 g i početna brzina zrna od 330 do 340 m/s. U proizvodnji se nalazi strjeljivo sa klasičnim zrnom, sa olovnim i strjeljivo sa šupljim vrhom (hollow point) [6].

Zrno je s ovalnim vrhom i cilindričnim stražnjim dijelom. Košuljica je izrađena od tombaka, a jezgra od olovno-antimonske legure. Čahura je blago konusna bez grlića i s vijencem na dancetu za izvlačenje iz ležišta metka cijevi. Barutno punjenje je od nitroceluloznog baruta. Inicijalna kapsula je fulminatska ili od nekorodirajuće smjese, tzv. „sinoksid“. [13].



Slika 7. Metak 9 x 19 mm „Parabellum“ [7].

3. BAKAR I NJEGOVE LEGURE

Čovjek koristi bakar i bakrove legure (bronce i mjedi) već od davnine (brončano doba) [8]. Bakar je jedini metal crvene boje. Točka tališta mu je 1083°C , dok je temperatura vrelišta $2360 - 2595^{\circ}\text{C}$. Atomska masa mu je 63.57 g , a gustoća 8.94 g/cm^3 . U prirodi se uglavnom nalazi u obliku sulfidnih ruda (halkopirit CuFeS_2 , kovelin CuS , halkozin Cu_2S , bornit Cu_3FeS_2), oksidnih ruda (kuprit Cu_2O) i karbonatnih ruda (malahit $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ i azurit $\text{Cu}(\text{OH})_2 \times 2\text{CuCO}_3$). Najvažniji spojevi bakra su. bakar(I)-oksid Cu_2O , bakar(II)-oksid CuO , bakar(II)-hidroksid $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bakar(II)-sulfat CuSO_4 , halkantit $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ [16].

Danas se bakar upotrebljava pretežito u elektrotehnici, dok se kao konstrukcijski materijali u strojogradnji i brodogradnji koriste uglavnom njegove legure.

Osnovna svojstva bakra su [8]:

- električna vodljivost čistog bakra bolja je od svih metala izuzev srebra na volunnoj osnovi i aluminijska na masenoj osnovi
- velika toplinska vodljivost
- svojstva čistog bakra kao: čvrstoća, otpornost na koroziju na oksidaciju, otpornost na puzanje, otpornost na umor, otpornost na koroziju i livljivost mogu se poboljšati legiranjem, ali se pri tome snižuju električna i toplinska vodljivost
- većina legura ima izvrsnu duktilnost u žarenom stanju i posebno su pogodne za proizvodnju cijevi, duboko vučenje, kovanje, oblikovanje u toplom stanju itd.
- dobra otpornost na koroziju u atmosferskim uvjetima i u morskoj sredini stvaranjem „patine“.

U nedostatke se može ubrojiti: visoka cijena, visoko talište, ne smije se koristiti u dodiru s hranom ili za preradu namirnica jer se prekrije otrovnom zelenom prevlakom (bakrov acetat) [8].

3.1. Legure bakra

Legure bakra obično se klasificiraju na temelju vrste i udjela glavnih legirnih elemenata, ali svaka pojedina vrsta može sadržavati i druge elemente koji imaju značajan utjecaj na specifična svojstva. Glavne vrste legura označene su tradicionalnim imenima: mjedi i bronce.

Mjedi su zapravo legure bakra s cinkom kojima mogu biti dodani i drugi elementi. Postoje osnovno dvije vrste mjedi: α -mjedi koje su oblikovljive deformiranjem u hladnom stanju i $(\alpha+\beta)$ -mjedi koje su oblikovljive deformiranjem u toplom stanju.

Tipične *bronce* su legure bakra s kositrom. Ostale vrste bronca pored bakra mogu sadržavati još cink, olovo, aluminij, željezo, mangan, berilij, silicij itd. Ime dobivaju po elementu koji je prisutan u najvećoj količini, npr. aluminijeva bronca, olovna bronca, berilijeva bronca itd. Dakle, glavne su skupine legure [8]:

1. Legure bakra s cinkom:

- a) legure bakra s cinkom ($>50\%Cu$ o $<44\%Zn$) – *mjedi*
- b) posebne mjedi (54...62%Cu, oko 7% drugih elemenata, ostatak Zn)
- c) legure bakra s niklom i cinkom (10...30% Ni) – *novo srebro*
- d) Cu–Zn–Sn–Pb; $>80\%Cu$ – *crveni metal, crveni lijev*

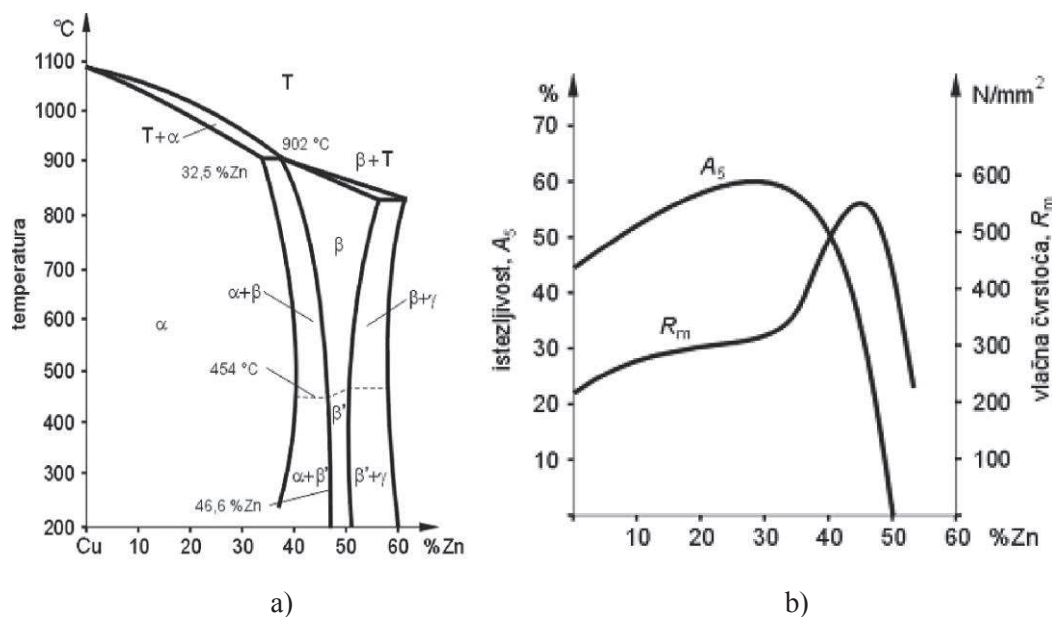
2. Legure bakra bez cinka:

- a) legure bakra s kositrom ($<15\% Sn$) – *kositrene bronce*
- b) legure bakra s aluminijem ($< 14\% Al$) – *aluminijeve bronce*
- c) legure bakra s kositrom i/ili olovom ($<10\% Sn$ i/ili $<25\% Pb$) – *olovno-kositrene i olovne bronce*
- d) legure bakra s berilijem ($<2\% Be$) – *berilijeve bronce*
- e) legure bakra s manganom te silicijem i manganom – *manganove i silicijeve bronce*
- f) legure bakra s nikolm ($<45\% Ni$).

3.1.1. Legure bakra s cinkom

Glavne legure bakra s cinkom, mjedi, najrasprostranjenije su legure bakra s vrlo raznolikom primjenom koja slijedi na osnovi sljedećih svojstava: dobre elektirčne i toplinske vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava, mogućnosti prerade u hladnom i toplom stanju i antikorozivnosti. Veza između mikrostrukture i mehaničkih svojstava mjedi može se pratiti

usporedbom ravnotežnog dijagrama stanja CuZn i dijagram u kojem je prikazana ovisnost vlačne čvrstoće i istezljivosti o udjelu cinka (slika 8) [8].



Slika 8. Dijagram stanja CuZn (a) i prikaz utjecaja cinka na mehanička svojstva (b) [8].

Pri peritektičkoj temperaturi od 902 °C bakar otapa do 32,5% Zn. Topljivost raste sa snižavanjem temperature do 39%, pri 454 °C. Uz vrlo sporo hlađenje, što omogućava postizanje ravnoteže, topljivost cinka u bakru opada do 35,2% pri 250 °C. Difuzija cinka je vrlo spora, tako da uz industrijske brzine ohlađivanja ostaje na sobnoj temperaturi oko 37% Zn otopljenog u kristalima mješancima bakra. Ta čvrsta otopina označena je kao α .

Porastom udjela cinka u leguri iznad 37% pojavljuje se u mikrostrukturi intermetalna faza β' (sređena struktura) koja odgovara sastavu CuZn. β' -faza je tvrda, ali prilično žilava na sobnoj temperaturi. Zagrijavanjem iznad 454 °C prelazi u oblik β (nesređena struktura) koja je oblikovljiva deformiranjem. Nasuprot bakru s FCC i cinku s HCP rešetkom, β' ima strukturu koja se može opisati kao BCC iako to nije potpuno korektno. Naime, tu se radi o dvije vrste atoma dok se pojam BCC odnosi na kristalnu strukturu u kojoj su svi atomi iste vrste. Ovdje se zapravo radi o dvije jednostavne rešetke koje se međusobno isprepliću. U jednoj rešetki je atom bakra, a na uglovima su atomi cinka, dok je u susjednoj rešetki obrnut slučaj. Kako atomi bakra i cinka zaposjedaju fiksne položaje u rešetki, ne dolazi kod skrućivanja do segregacija. Između 45 i 50% Zn legura je monofazna. Mikrostruktura se sastoji samo od intermetalne faze β' . Daljni porast udjela cinka iznad 50% dovodi do pojave γ - faze u

mikrostrukturi. Ona je vrlo krhka i zbog toga je legura nepovoljna za inženjersku primjenu. Zbog takvih svojstava pojedinih faza, tehničke legure ne sadrže više od 44% Zn [8].

Mjed (mesing), slitina bakra i cinka, može sadržavati i manje količine drugih metala. Različite vrste mjedi čine značajnu skupinu slitina zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, lake obradivosti i lijepe boje. Mjed je tvrđa od bakra i cinka i bolje se lijeva; mekša je od bronce, zbog čega se od nje bolje izvlači i valja. Može se dobro tokariti, valjati, savijati, izvlačiti i polirati. Ta povoljna svojstva mjedi posljedica su njezine kristalne strukture te fine i kompaktne mikrostrukture. Mjed s 10% cinka ima crvenozlatnu boju bronce, s 15% zlatnožutu, s 20 do 38% žutu boju; ako sadrži više od 45% cinka, postaje srebrnobijela, krhka i ne pokazuje više svoja karakteristična svojstva [3].

Mjed koja sadrži manje od 36% cinka naziva se *alfa-mjed*; lako se obrađuje u hladnom stanju, a najveću otpornost i žilavost ima kada sadrži 30% cinka. Tzv. (*alfa+beta*)-*mjed*, s udjelom cinka između 36 i 45%, lako se obrađuje u toplom stanju i vrlo je otporna na koroziju, a najbolju kombinaciju svojstava pokazuje kada je udjel cinka 40% (*Muntzov metal*). U pomorskoj strojogradnji upotrebljava se mjed kojoj se otpornost prema korozivnomu djelovanju morske vode povećava dodatkom od 1 do 1,5% kositra [3].

Mjed ima vrlo široku primjenu. Od nje se izrađuju limovi, cijevi i šipke potrebne u građevinarstvu i strojogradnji, armatura, različiti dijelovi strojeva (kućišta, poluge, ležišta i sl.), brodski vijci, ukrasni predmeti, bižuterija, a važna je i njezina upotreba u proizvodnji strjeljiva (slika 9). U Hrvatskoj se male količine mjedi proizvode u nekoliko specijaliziranih ljevaonica u Samoboru, Splitu i Rijeci [3].



Slika 9. Puščani metak sa mjedenom čahurom [9].

3.1.2. Standardizirane vrste legura bakra sa cinkom i primjena

Neke od osnovnih karakteristika i primjena legura bakra sa cinkom navedene su sljedećim redoslijedom [16]:

- Legure bakra sa cinkom CuZn4 i CuZn20 koriste se kao zamjena za bakar u elektronici zbog svoje mehaničke otpornosti, također se koriste za izradu dijelova kod izrade posuda pod pritiskom, za izradu savitljivih cijevi za manometre. Legura CuZn28 se vrlo dobro lemi i platinira.

- Legure bakra sa cinkom CuZn30 i CuZn32 predstavljaju kombinaciju mogućnosti najvećeg izduženja, za sve vrste mjedi, sa zadovoljavajućom čvrstoćom. Koriste se za izradu čahura, svih vrsta cijevi za kondenzatore i izmjenjivače topline, za izradu radijatora, u prehrambenoj industriji i za različite elektroničke komponente. Legura CuZn30 podliježe laganoj decinkaciji u morskoj vodi.

- Legura bakra sa cinkom CuZn37 je najčešće korištena legura bakra i cinka u rangu poluproizvoda. Koristi se za sve vrste vijaka i valjaka u tekstilnoj industriji, za trake hladnjaka, opruge i šuplje predmete. Dobro se deformira i u toplom i u hladnom stanju. Leguri se obično dodaje 1 - 2 % olova, radi poboljšanja mehaničkih osobina.

- Legura bakra sa cinkom CuZn42 dobro se izvlači i koristi se za izradu raznih okova, dijelova brava, dna kondenzatora i raznih dijelova koji se obrađuju kovanjem, rezanjem i struganjem. Morska (brodska) mjed CuZn42 u svom sastavu ima i 1% kositra. Najveća potrošnja legure bakra i cinka, u obliku mjedenih šipki i profila, je u proizvodnji armatura (sanitarna armatura, armatura za vodu, plinska armatura, armatura za razdjel tople vode, cijevni zatvarači, itd.). Na drugome mjestu po potrošnji je strojarska industrija, gdje se mjedene šipke, strojno obrađeni ili kovani dijelovi, koriste za izradu različitih dijelova.

3.1.3. *Deformacija legura bakra sa cinkom*

Procesom deformacije legura bakra sa cinkom, kao i kod drugih metala i legura, ostvaruje se povećanje mehaničke i korozijske otpornosti. Plastična deformacija je nepovratna promjena dimenzija uzrokovana djelovanjem sile. Deformacijsko očvršćivanje javlja se u svim postupcima hladno-plastične obrade, kao što su: hladno kovanje, valjanje, istiskivanje, savijanje, duboko vučenje i druge. Činjenica da materijal prilikom plastične obrade na hladno, ojačava, znači da se stvarno naprezanje za odvijanje plastične deformacije povećava logaritamski u funkciji deformacije. Efekt mehaničke deformacije na elektrokemijsko ponašanje površine metala intenzivno je proučavan. Općenito, korozijski potencijal metala može se mijenjati sa povećanjem korozijske struje izazvane deformacijom. Također, kako efekt deformacije utječe na brzinu korozije, posebno u pogledu mehanizma reakcije, još uvijek nije jasno. Dobiveni rezultati različitih autora, nisu u suglasnosti. Slučaj smanjena brzine korozije metala, sa povećanjem stupnja deformacije, može se objasniti uklanjanjem mikro pora ili otvora, nastalih tokom deformacije. Kod metala sklonog pasivaciji, situacija je mnogo složenija. Ranih pedesetih godina, dvadesetog stoljeća E. M. Zeretski je u teorijskoj studiji zaključio da je električni potencijal proporcionalan kvadratu produljenja, dok je L. N. Petrov zaključio da je promjena električnog potencijala proporcionalna produljenju. U radovima H. V. Karpenko i I. M. Dmytrakh pronađeno je da se teorijski rezultati razlikuju od eksperimentalnih. Npr. u radu Karpenka predloženo je da je odnos između električnog potencijala i produljenja približno linearan samo u području elastičnosti metala. Drugi eksperimentalni podaci, I. M. Dmytrakh, prikazuju dosta komplikacija u tom odnosu. Kasnije su eksperimentalne studije potvrdile da su odnosi električnog potencijala, korozijskih parametara i produljenja jako složeni. Duboko vučenje poželjna je metoda za legure bakra sa cinkom, $CuZn30$ i $CuZn42$, gdje se postiže optimalna kombinacija očvršćivanja i plastičnih osobina. Porast sadržaja cinka u legurama mjedi dovodi do porasta stupnja produljenja (deformacije). Najveći je stupanj izduženje kod mjedi $CuZn30$. U pravilu su čisti metali podložniji procesu izduženja od legura istih metala, dok su najznačajniji izuzetak mjedi, gdje stupanj očvršćivanja i stupanj produljenja rastu s porastom koncentracije cinka do 30%, u leguri $CuZn30$. Procesi decinkacije usporeni su procesom deformacije [16]

4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE

Korozija metala rezultat je kemijskih ili elektrokemijskih reakcija materijala s drugim metalom ili okolišem, a rezultira razaranjem materijala uzrokujući velike štete.

Metali se u prirodi nalaze u kemijskim spojevima (mineralima), a energija potrebna za njihovu ekstrakciju jednaka je količini energije koja se oslobađa kemijskim reakcijama korozije. Dakle, korozijski procesi vraćaju materijal u njihovo osnovno, energetske stabilnije stanje iz kojeg su i proizašli. Zato većina konstrukcijskih materijala "rado" korodira.

Korozijske pojave se na strojarским, ali i svim drugim konstrukcijama (brodograđevne, zrakoplovne, građevinske i sl.), kao i na različitim postrojenjima, nerijetko javljaju i u kombinaciji s drugim oblicima smanjivanja uporabne vrijednosti. Javljaju se u kombinaciji istodobnog djelovanja i mehaničkih, bioloških te električnih čimbenika [10].

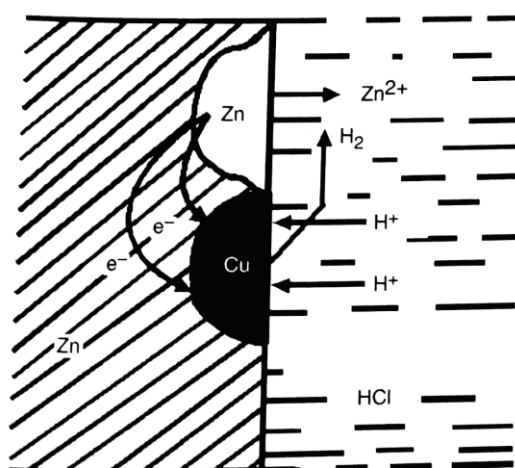
Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja materijala korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna, a nerijetko se korozijske pojave, uzimajući u obzir i međusobne interakcije s drugim najčešćim štetnim utjecajima klasificiraju u slijedećih osam osnovnih pojava oblika [10]:

- opća korozija
- galvanska korozija
- korozija u procjepu
- rupičasta (pitting) korozija
- interkristalna korozija
- selektivna korozija
- erozijska korozija
- napetosna korozija.

4.1. Galvanska korozija

Galvanska korozija (bimetalna korozija) pojavljuje se kada su u međusobnom električnom kontaktu u nekom elektrolitu spojeni materijali različitih elektrodnih potencijala (različite „plemenitosti“). Pri izradi najrazličitijih konstrukcija vrlo često nije uvijek moguće koristiti sve dijelove izrađene od istog konstrukcijskog materijala, a kao što je poznato, postoje općenito više ili manje "plemeniti" materijali, odnosno svaki metal u određenom elektrolitu ima različiti korozijski potencijal. Od dva spojena, po kemijskom sastavu i strukturi različita materijala (raznorodni materijali), manje plemeniti materijal, odnosno metal nižeg električnog potencijala, postati će anoda. Intenzitet galvanske korozije ovisit će o iznosu razlike potencijala između metala ili legura, o prirodi okoline u kojoj se nalazi spoj, o polarizaciji metala ili legura, o geometrijskom odnosu metala ili legura koji su u spoju kao dijelovi konstrukcije. Ukoliko se raznorodni materijali nalaze u elektrolitu i ukoliko su oni spojeni, a međusobno dobro izolirani, korozijski proces ne će nastupiti bez obzira na njihova svojstva i različite električne potencijale [10].

Korozijski mehanizmi i kemijske reakcije koje se pri tome odvijaju su vrlo složene. Pojednostavljeno gledano istovremeno se odvijaju dvije osnovne reakcije, oksidacija i redukcija, tj. anodna i katodna reakcija. Uranjanjem metala u otopinu, intenzivnije se odvija anodna reakcija, tj. dolazi do oksidacije manje plemenitog metala (slika 10). Proces oksidacije i redukcije traju sve dok se ne izjednače brzine anodnih i katodnih reakcija, tj. dok se ne postigne stanje tzv. dinamičke ravnoteže [10].



Slika 10. Shematski prikaz galvanskog članka mjedi u kiseljoj otopini. Katoda je faza bogata bakrom, a anoda faza bogata cinkom. Korozijski napad selektivan je na fazu bogatom cinkom [17].

4.1.1. Atmosferska korozija bakra

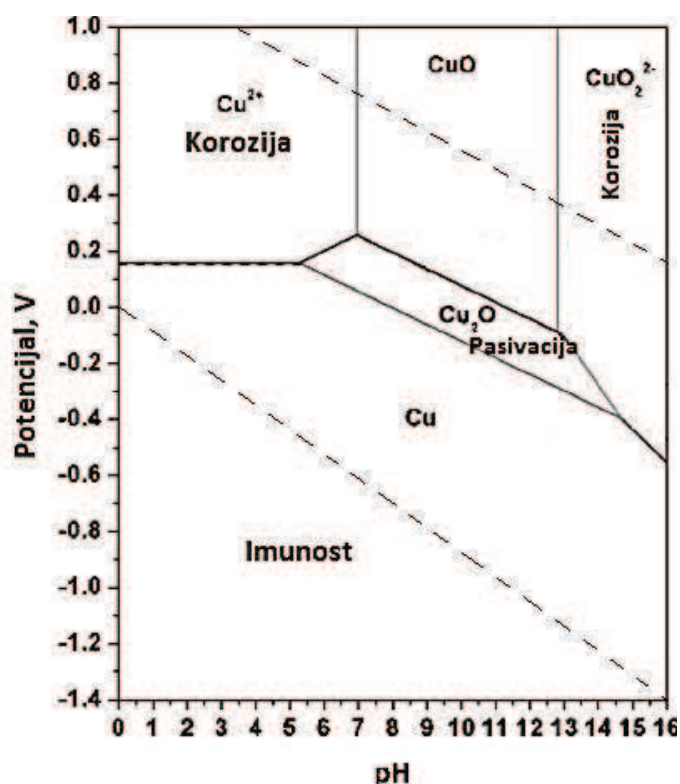
Bakar ima široku upotrebu zbog svoje otpornosti na koroziju u različitim atmosferama, visoku električnu i toplinsku provodljivost, privlačna mehanička svojstva dok je izložen niskim, srednjim i visokim temperaturama. Njegov elektrokorozijski potencijal je pozitivan (+0,34 V, tablica 3) u prirodnom okruženju, u usporedbi sa vrijednostima za željezo i aluminij, i blizak potencijalima plemenitih neaktivnih metala. Stoga, bakar nije jako kemijski aktivan i razina oksidacije, kada je izložen atmosferi, je jako niska [17].

Tablica 3. Mjesto nekih metala prema njihovom standardnom elektrokorozijskom potencijalu u vodenim otopinama na 25°C [17].

Metal	Standardni elektrokorozijski potencijal na 25°C (V)
Kalij	-2.92
Magnezij	-2.34
Berilij	-1.70
Aluminij	-1.67
Mangan	-1.05.
Cink	-0.76
Krom	-0.71
Željezo	-0.44
Kadium	-0.40
Kobalt	-0.34
Nikal	-0.27
Kositar	-0.25
Olovo	-0.14
Bakar	0.34
Srebro	0.80
Paladijum	0.83
Platina	1.20
Zlato	1.42

Potencijal otvorenog strujnog kruga bakra obično je ispod vrijednost standardne reakcije vodikova potencijala (0,00 V, tablica 3), i prema tome, ne postoji sudjelovanje vodikovog iona kao oksidirajućeg agensa u katodnoj reakciji korozije kada je atmosfera vrlo zagađena [17].

Prema Pourbaixovom dijagramu za bakar (slika 11), moguća su tri termodinamička stanja: korozija, pasivnost i imunost. Možemo vidjeti da u atmosferama neutralnim ili lužnatim pH, bakar je pasivan (na standardnom elektrokorozijskom potencijalu +0.34 V), zbog stvaranja sloja oksida kuprita (Cu_2O). Drugo pasivno stanje može se dobiti kada se potencijal metala pomakne prema višim vrijednostima, tvoreći bakrov oksid (CuO). Imuno stanje zahtijeva veće negativne vrijednosti potencijala (pomoću vanjskog električnog izvora), gdje metal ne korodira bez obzira na pH vrijednosti. Dijagram na slici 11 prikazuje dva područja korozijskog stanja metala: jedan pri niskim (kiselo) pH i drugi na visokim (lužnato) pH vrijednostima, kada tijekom anodne reakcije korozije nastaju metalni ioni (Cu^{2+}) i složeni anioni (CuO_2^{2-}) [17].



Slika 11. Pourbaixov dijagram (potencijal prema pH vrijednosti) bakra u vodi na 25°C [17].

Atmosfersko ponašanje i zaštita bakra protiv korozije je od interesa iz razloga što je konstrukcijski materijal u spomenicima, crkvama i arhitektonskim objektima. Pasivni sloj oksida (Cu_2O , kuprit) koji se formira u početnoj fazi bakrove korozije naziva se patina (slika 12), a opsežna su istraživanja posvećena ovoj pojavi, posebno kod restauracije spomenika. Sloj patine je proziran i mijenja boju od narančaste prema crvenkasto-smeđoj. Boja ovisi o tamno-smeđem kad se debljina ovog sloja povećava. Nedavna istraživanja otkrila su da se patina bakra sastoji od $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ ili $\text{CuO} \times \text{H}_2\text{O}$). U morsko-obalnom području i industrijskoj atmosferi, boja patine se može značajno promjeniti u više zelenkastu nijansu zbog formiranja bakrenih bazičnih soli, kao što su sulfati u gradskim ili seoskim sredinama, kloridi u morskoj atmosferi, nitrati i karbonati. Znanja o formiranju patine i njenom nastanku, također se koriste za izradu umjetne bakrene patine. Ovaj način tretiranja površine može se upotrijebiti i za davanje starinskog izgleda bakrenim objektima [17].



Slika 12. Patina na bakrenim vratima [18].

4.2. Rupičasta (pitting) korozija

Legure bakra općenito nisu osjetljive na rupičastu koroziju u čistoj vodi i u protočnim uvjetima, iako se rupičasta korozija može pojaviti zbog onečišćenja, kao i uslijed prisutnosti sulfida koji nastaju ako dođe do razvoja anaerobnih bakterija. Dok legure bakra nisu osjetljive na rupičastu koroziju uzrokovanu kloridima, cijevi izmjenjivača topline mogu razviti rupičastu koroziju u slučaju kad postoji prekomjerni sloj ugljika zaostao iz procesa proizvodnje; međutim, ovo se rijetko događa kod suvremenih metoda proizvodnje [14].

Procijepi mogu nastati na pokrivenim mjestima ispod naslaga i kontaktnim mjestima (metalna i/ili nemetalna) kao što su brtve, O-prsteni ili spojevi s prirubnicama. Kod bakrenih legura rijetko dolazi do korozije u procijepu. To je zbog utjecaja mehanizma „koncentracijskog članka metalnih iona“, pri čemu površina unutar procijepa postaje plemenitija od metala koji je okružuje. To je sasvim drugačiji mehanizam od onog koji se događa kod nehrđajućih čelika pa je svaka nastala korozija bakrenih legura umjerena i plitka, pojavljuje se izvan procijepa i nije ovisna o temperaturi. Legure aluminijske bronce mogu razviti koroziju unutar procijepa koja je zapravo selektivne fazne korozije, a stupanj korozije ovisi o prisutnim fazama. NAB, koji ima kompleksnu metaluršku strukturu postaje podložan u slučaju da pH vrijednost unutar procijepa padne, pri čemu se inače plemenita faza (κ III) mijenja u manje plemenitu fazu od alfa faze kojom je okružena. Ova pojava nije značajna, ako se na površini od početka nalazi zaštitni sloj i u aeriranim protočnim uvjetima, ili ako je legura katodno zaštićena, ili ako ima dovoljnu galvansku zaštitu od ostalih komponenti [14].

4.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija proces je koji razara samo jednu fazu ili samo jednu komponentu višefaznog ili višekomponentnog materijala. Najčešći primjeri ovakvog oštećivanja su decinkacija mjedi (komponentno selektivni proces) i grafitizacija sivog lijeva (fazno selektivni proces). U mjedi (leguri bakra s cinkom), cink je izuzetno aktivniji (elektrokemijski negativniji, tj. neplemenitiji) od bakra i lako se može izlučivati iz mjedi, što dovodi do nastanka relativno čistog poroznog (spužvastog) bakra s lošim mehaničkim svojstvima. Pritom proces decinkacije može biti općeg karaktera ili lokalnog koji je često povezan s nastankom različitih naslaga ispod kojih se onda lokalno odvija proces otapanja cinka dovodeći do nastanka približno kružnih područja decinkirane mjedi okružene zdravom legurom (tzv. čepovna decinkacija) što može biti izuzetno opasno ukoliko je na primjer

konstrukcija izložena razlici tlakova. Grafitizacija sivog lijeva proces je u kojem se selektivno otapa željezo iz sivog lijeva ostavljajući krhku i meku poroznu (spužvastu) smjesu inertnog grafita i korozijskim procesima nastale hrđe. Jasno je da se ovaj fenomen javlja uslijed nastanka korozijskih članaka s grafitnim katodama, dok je nelementije željezo anoda tih članaka. Selektivni oblici korozijskog razaranja mogu se na primjer pojaviti i na ostalim materijalima [10].

4.3.1. Decinkacija mjedi

Decinkacija predstavlja selektivno uklanjanje cinka iz legura mjedi, ostavljajući porozni ostatak bogat metalnim bakrom, slabe mehaničke čvrstoće. U nekim slučajevima decinkacija nastaje lokalno (tzv. čepovna decinkacija, tablica 4) i tada je vrlo opasna, jer može izazvati nagli prodor (npr. cjevovoda), a u drugim slučajevima nastaje ravnomjerno (uniformno) na većoj površini (slojeviti tip korozije, tablica 5). U slučaju ravnomjerne decinkacije, brzina korozije mjedi ne prelazi vrijednost od 1 mm/god, dok u slučaju lokalnog napada, vrijednost iznosi 4–5 mm/god. Legure bakar-cink koje sadrže više od 15% cinka osjetljive su na decinkaciju [16].

Cink je veoma reaktivan metal i kao takav napušta leguru i odlazi u otopinu. Opći uvjeti za odvijanje procesa decinkacije, uključuju [16]:

- vodu koja sadrži visoku razinu kisika i ugljičnog dioksida
- stajaće ili sporoprotodne vode
- slabo kisele vode, sa malim sadržajem soli i na sobnoj temperaturi
- meke vode, niske pH vrijednosti i sa malim sadržajem minerala, kombinirano sa kisikom, koji stvara cink-oksidi
- vode sa niskim sadržajem kolorida
- neutralne ili alkalne vode sa visokim sadržajem soli i na sobnoj temperaturi.

Zajednički znaci o postojanju procesa decinkacije [16]:

- prisutnost bijelog depozita cinkovog oksida
- prisustvo mineralnih mrlja na površini mjedi

Današnja saznanja upućuju na tri hipoteze mehanizma decinkacije mjedi [16]:

- 1) Teorija bakrenog ostatka, prema kojoj se cink prvenstveno otapa napuštajući bakar koji ostaje iza njega u kristalnoj rešetki
- 2) Teorija redepozicije bakra, prema kojoj se i bakar i cink istovremeno otapaju, praćeno redepozicijom bakra
- 3) Kombinacija prethodne dvije teorije.

Tablica 4. Lokalna decinkacija [19].

MATERIJAL	Mjed.
SUSTAV DIO	Kotao za skladištenje tople vode s bakrenim cijevima. Termometarski element.
FENOMEN	Selektivno otapanje (čepovna decinkacija).
	
POJAVA	Pitting ispod bijelog taloga.
VRIJEME U EKSPLOATACIJI	Nepoznato.
OKRUŽENJE	Tvrda vruća voda za piće (60°C).
UZROK	Decinkacija mjedi događa se ispod formiranog taloga i dodatno potiče razliku potencijala između bakra i cinka.
IZBJEGAVANJE	Uporaba elementa izrađenog od bakra.

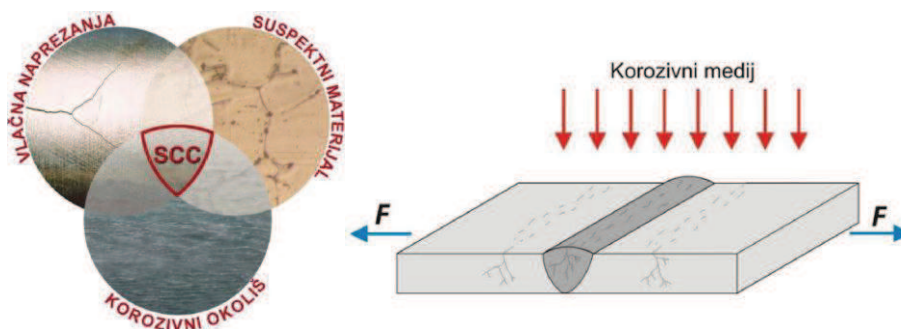
Tablica 5. Opća decinkacija [19].

MATERIJAL	Mjed (>20% Zn).
SUSTAV DIO	Sustav centralnog grijanja. Senzori temperature u cijevi.
FENOMEN	Selektivno otapanje (slojevita decinkacija).
	
POJAVA	Iznad: cijev prekrivena sa plavkasto-crnom prevlakom (1–1,5 mm). Sredina: slika cijevi bez plavkasto-crne prevlake. Ispod: plavkasto-crna prevlaka obložila je cijev poput ljuske.
VRIJEME U EKSPLOATACIJI	13 godina.
OKRUŽENJE	Centralno grijanje vode pri 70-90°C. Analiza: pH 9.4, provodljivost 46.4 mS/m, klorid 122 ppm. Talog: 87% CuO, 8,2% Fe ₃ O ₄ .
IZBJEGAVANJE	Taloženje više plemenitog magnetita na mjedenoj cijevi uzrokovalo je decinkaciju, pri čemu se na površini stvara neprijanjajući sloj bakrenog oksida i željezovog oksida. Magnetit nastaje korozijom cjevovoda.

4.4. Napetosna korozija

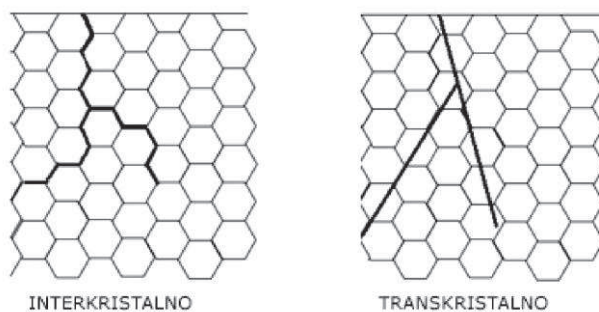
Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija osjetljivog materijala, prisutnih vlačnih napreznja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu (slika 13). Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina, a ponekad i samog loma, na konstrukciji nema nikakvih lako uočljivih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su havarije koji nastaju zbog ove vrste korozije neočekivane i nerijetko uzrokuju visoke troškove [10].

Posljedica napetosne korozije je krhki lom materijala koji su inače žilavi u okolišu koji uzrokuje minimalne opće korozijske pojave. Napreznja koja dovode do pojave napetosne korozije (engl. Stress Corrosion Cracking - SCC) redovito su mala, uobičajeno ispod granice razvlačenja te su vlačna i statična po svoj prirodi, a mogu biti bilo narinuta izvana ili pak posljedica unutrašnjih zaostalih napetosti za razliku od dinamičkih opterećenja koja uzrokuju pojavu raspucavanja uslijed korozijskog umora (engl. Corrosion Fatigue) [10].



Slika 13. Utjecajni čimbenici napetosne korozije (lijevo) i prikaz mehanizma procesa (desno) [10].

Napetosna korozija je vrlo složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno (slika 14). Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napreznja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala napreznja i strukturne promjene [10].



Slika 14. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [10].

4.4.1. Napetosna korozija legura na bazi bakra

Fenomen napetosne korozije prvi je put istraživana na bakrenoj leguri (mjedi – leguri bakra i cinka) prije više od 80 godina u Indiji. Napetosna korozija javljala se na uskladištenom strjeljivu (čahurama) tijekom sezone monsunskih kiša, koje je bilo uskladišteno blizu konjušnica (izvor amonijaka, slika 15) [11].



Slika 15. Napetosna korozija čahura strjeljiva nastala u agresivnom okruženju amonijaka [11].

Radilo se o hladno oblikovanim α -mjedima kod kojih se tijekom hladnog oblikovanja dislokacije nakupljaju na granicama zrna zbog čega ta mjesta poprimaju stanja s višom energijom. Korozija se može javiti u prisutnosti manjih količina amonijaka i vlage te prodići interkristalno budući da su područja uz granice zrna "anodna" prema njihovoj okolini. Zbog korozije oslabljuju veze po granicama zrna i pojavljuju se napukline zbog prisutnosti zaostalih naprezanja. Ovu vrstu napetosne korozije još nazivamo "season cracking" budući da se javljala u sezonama monsunskih kiša [11].

Ispitivanja sklonosti mjedi prema napetosnoj koroziji na različitim pH vrijednostima u otopini amonijaka uz dodatak bakar-sulfata kada je pH vrijednost veća ili jednaka 8, osjetljivost mjedi prema napetosnoj koroziji ima maksimalnu vrijednost. Također, kada je pH vrijednost manja ili jednaka 6, pri padajućim vrijednostima pH, sklonost mjedi prema napetosnoj koroziji naglo pada. Sklonost mjedi prema napetosnoj koroziji, pod ispitivanim uvjetima, iznosi [16]:

- za pH vrijednost 2, oko 5%
- za pH vrijednost 4, oko 30%
- za pH vrijednost 6, oko 72%
- za pH vrijednost 8, oko 80%, koliko i za pH vrijednosti veće od 8.

Mjed za čahure, koja sadrži 70% Cu i 30% Zn, pokazuje najbolja mehanička svojstva, no podložna je sezonskom pucanju, a očituje se u dugačkim pukotinama na hladno vučenim mjedenim predmetima. Uzrokovano je unutrašnjim naprezanjima, pogotovo u atmosferi ili elektrolitu koji sadrži amonijak ili amonijeve soli i kisik. Pukotine nastanu uz granicu zrna, ili transgranularno ako je podvrgnuto oštrim plastičnim deformacijama. Sezonsko pucanje može se smanjiti [12]:

- termičkom obradom pri temperaturi od 350°C u trajanju od 1 sata te se pritom gubi nešto mehaničke čvrstoće
- udaranjem drvenim čekićima ili obradom u rotacijskim bubnjevima
- izbjegavanjem kontakta s amonijakom
- katodnom zašitom ili protektorskom pomoću cinkovih anoda
- pomoću inhibitora.

5. NOVI MATERIJALI U PROIZVODNJI ČAHURA

Tvrtka Shell Shock Technologies (STT) je predstavila 2016. godine NAS³ čahuru 9 mm, prikazanu na slici 16, koja nudi inovativni pristup smanjenju mase i cijene. Umjesto jednodjelih čahura, konstrukcija od jednog materijala čahure, posjeduje dvodjelni dizajn [20].

Obilježja NAS³ 9 mm čahura [15]:

- čvršće, jeftinije i upola lakše od mjedenih
- bolja otpornost na koroziju
- veći unutarnji volumen
- veće brzine zrna bez većeg tlaka
- nema produljenja čahure
- podnose 40 i više punjenja
- lako sakupljanje magnetom
- anodizacija u svrhu bojenja radi estetike.



Slika 16. Čahura NAS³ proizvedena od strane tvrtke Shell Shock Technologies [15].

STT NAS³ može biti najveći napredak u proizvodnji čahura otkako je mjed zamjenila papir 1870. godine. Opcije poput čelika, aluminija i polimera za izradu čahure su odbačene [15].

Umjesto skupih „crvenih metala“ koji su subjekti nepredvidivih cjenovnih promjena, NAS³ čahure sastoje se od čvrste poniklane aluminijske glave u kombinaciji sa nehrđajućim plaštom. Ove dvije komponente mehanički su spojene kako bi oblikovale cjelokupnu čahuru. Niklanje aluminijske podloge sprječava nastanak galvanske korozije [20].

U prosjeku od deset NAS³ čahura svaka teži 1,93 grama, dok u usporedbi sa mjedenim čahurama, gdje u prosjeku od deset svaka teži 3,81 gram – točno upola manje od mjedenih. Usporedba nekoliko čahura na otpornost prema koroziji, provedena u slanoj vodi kroz 2 tjedna, i zatim nakon toga 2 tjedna na zraku, pokazuje sljedeće: tijelo NAS³ čahure od nehrđajućeg čelika pokazalo je dobru korozijsku postojanost (slika 17), ali je poniklana glava čahure od aluminija korodirala jednako, ili više od mjedi [15].



Slika 17. Nehrđajući dio koji nije korodirao [15].

6. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Od konstrukcijskih materijala se očekuje da uz što nižu cijenu imaju izvrsna mehanička svojstva i svojstva obradljivosti, a da u isto vrijeme osiguraju i korozivsku otpornost. Navedena svojstva, osim u slučaju korištenja npr. visokokorozivski postojanih materijala poput nehrđajućih čelika, legura nikla i sl., u praktičnom slučaju rijetko mogu ispuniti sam konstrukcijski materijal. Stoga se primjenjuju različite metode/tehnologije zaštite od korozije koje se u osnovi mogu podijeliti na [21]:

- zaštitu od korozije nanošenjem prevlaka
- primjenu korozivski postojanijih materijala
- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- električne metode zaštite i
- zaštita promjenom okolnosti (npr. inhibitorima korozije).

Metode sprječavanja korozije općenito se temelje na teoriji odnosno na mehanizmima zaštite od korozivskih pojava. Sprječavanje, odnosno usporavanje korozije zasniva se na dva osnovna načela [21]:

- smanjenje ili poništenje pokretne sile
- povećanje otpora pokretnoj sili.

Ova osnovna teorijska načela mogu se konkretno provesti na tri načina [21]:

- svrhovita ***promjena unutarnjih čimbenika*** oštećivanja (npr. odabrati postojaniji materijal koji ima određene legirne elemente kao npr. molibden (Mo) koji povećava korozivsku otpornost nehrđajućih čelika),
- svrhovita ***promjena vanjskih čimbenika*** oštećivanja (npr. smanjiti koncentraciju kisika, dodavanjem inhibitora, smanjiti tlak, temperaturu, radijaciju, naprezanja i sl.),
- ***odvajanje konstrukcijskog materijala od medija*** spontano ili namjerno (film, prevlaka, obloga).

6.1. Zaštita promjenom okolnosti–inhibitori korozije

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa [21].

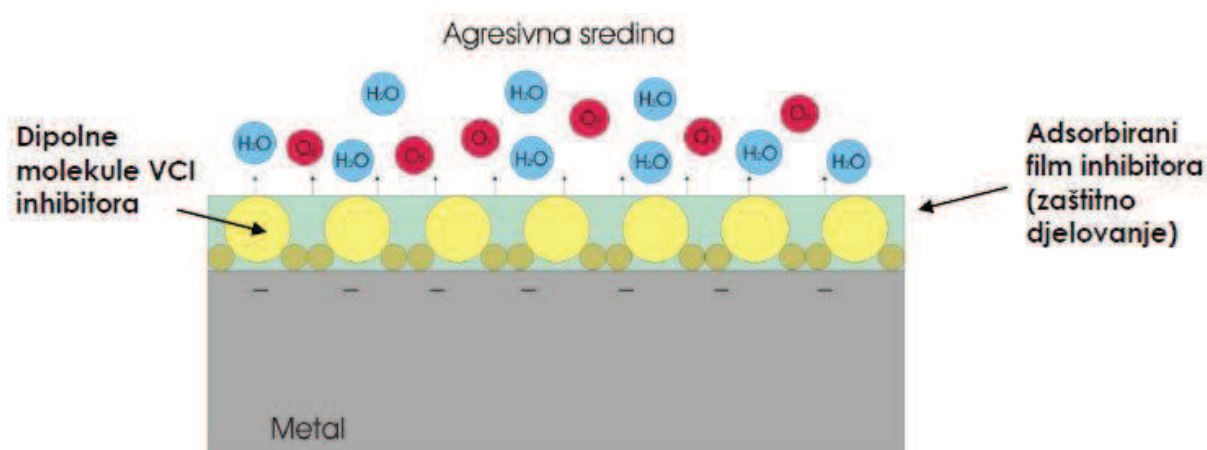
6.1.1. Podjela inhibitora

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, CrO_4^{2-} , nitriti, NO_2^- , molibdati, MoO_4^{2-} , volframati, WO_4^{2-} i vanadati, VO_3^- koji u otopinama s pH 5–9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [21].

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [21].

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani) i sulfidi [21].

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. volatile corrosion inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Koriste se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 18). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišnu ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije [21].



Slika 18. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [21].

Svojstva hlapivih inhibitora [21]:

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.

Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H₂S, kiseline, lužine, soli, itd.). Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala. Uz to zaštitni sloj inhibitora sprječava ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH vrijednosti.

- Dobra otpornost na temperaturu

Svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno. Praktična primjena hlapivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još iz 19. stoljeća iz Švedske, gdje su kamfor koristili za zaštitu oružja. Kasnije su korišteni prahovi organskoga i anorganskog nitrita, a danas su to uglavnom organske soli.

Oružje i vojnu opremu koja se kraće ili duže vrijeme nalazi izvan uporabe potrebno je štititi. Primjenom hlapivih inhibitora korozije kod skladištenja oružja i opreme izbjegava se dugotrajan postupak konzervacije i naknadne dekonzervacije prije uporabe. Oružje se npr. očisti i zapakira u folije u koje su u postupku proizvodnje impregnirani hlapivi inhibitori korozije. Oni isparavaju i popunjavaju prostor u foliji i na taj način čine okoliš nekoroziivnim. Tako zapakirano oružje skladišti se u sanducima u koje se dodatno postavljaju emiteri koji u slučaju oštećenja folija štite opremu od korozije. U slučaju ratne ugroze, oružje se vadi iz folija i odmah je spremno za uporabu [21].

6.1.2. Djelotvornost inhibitora

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

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

odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim:

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

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da η_i bude 80–98%, što odgovara f_u između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu metala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH vrijednost i temperaturu kao i vrstu inhibitora. Vrlo je raširena primjena inhibitorских smjesa jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju [21].

Međutim, mnoge inhibirajuće supstance ubrzavaju koroziju, posebno rupičastu koroziju, ako su dodate u nedovoljnoj količini. Zbog toga inhibitor treba dodavati u višku i periodično provjeravati njegovu koncentraciju. Poznat je slučaj da supstance koje se koriste kao inhibitori jedne vrste korozije, mogu prouzročiti neku drugu vrstu korozije. Na primjer, karbonati, hidroksidi, nitrati i fosfati, koji se koriste za zaštitu od opće korozije, pod nekim drugim uvjetima, mogu uzrokovati napetosnu koroziju. Inhibitori se najčešće koriste u zatvorenim sustavima [16].

7. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

Na temelju teorije, ni u najjednostavnijim slučajevima nije moguće pouzdano proračunati brzinu i tok procesa korozije. Stoga su potrebna eksperimentalna ispitivanja koja se prema mjestu izvođenja dijele na *laboratorijska*, *terenska* i *eksploatacijska*.

Terenska i eksploatacijska ispitivanja izvode se u uvjetima koji vladaju u praksi. To su obična ili neubrzana ispitivanja koja redovito dugo traju, a provode se na predmetima upotrebne vrijednosti, na njihovim dijelovima ili na posebnim uzorcima. Suprotno tome, laboratorijska ispitivanja gotovo se isključivo vrše na uzorcima i najčešće su ubrzana pa kraće traju.

Svrha ispitivanja korozije može biti izbor optimalnih konstrukcijskih materijala, zaštitnih postupaka ili sustava, razvoj novih konstrukcijskih materijala, osvajanje i određivanje djelotvornosti novih zaštitnih postupaka i sustava, utvrđivanje korozijskog ponašanja određenoga konstrukcijskog materijala, tj. njegova područja upotrebljivosti, određivanje agresivnosti neke sredine, kontrola kvalitete konstrukcijskih materijala ili provođenja zaštitnih postupaka, dijagnostika oštećenja opreme te istraživanje mehanizma korozije i zaštite [22].

Metode ispitivanja korozije su brojne. Među njima su [23]:

- kontrola površine metala
- gravimetrijske metode
- volumetrijske metode
- analitičke metode
- konduktometrijska metoda
- mjerenje dubine pittinga
- ubrzane metode
- elektrokemijske metode.

7.1. Kontrola površine metala

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

Površina i poprečni presjek korodiranog materijala pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosnooptički i elektronski mikroskop), što zbog povećanja daje bolji uvid u korozijske procese (makro i mikrokoroziju) [23].

7.2. Gravimetrijske metode

Gravimetrijske metode se temelje na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljava se metoda mjerenja gubitka mase i metoda mjerenja prirasta mase [23].

7.2.1. Metoda mjerenja gubitka mase

Promjena mase tijekom pokusa mjeri se vaganjem uzorka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

Brzina korozije dobije se prema izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \text{ kgm}^{-2} \text{ d}^{-1} \quad (3)$$

Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa

S – površina uzorka

Δt – vrijeme trajanja pokusa.

Prva metoda vrijedi za jednoliku opću koroziju uz primjenu otopina za dekapiranje kojima se prije vaganja uklanjaju korozijski produkti s površine uzorka metala [23].

7.2.2. Metoda mjerenja prirasta mase

Kod ove metode uzorak se važe zajedno s korozijskim produktima. Količina korodiranog metala računa se iz prirasta mase, a brzina korozije se određuje na isti način kao i kod metode mjerenja gubitka mase. U ovom slučaju Δm predstavlja prirast mase uslijed nastalih produkata korozije. Za primjenu ove metode značajno je poznavanje točnog sastava korozijskih produkata, koji trebaju dobro prijanjati uz metal. Metoda se primjenjuje najčešće kod korozije u vrućim plinovima i kod atmosferske korozije [23].

7.3. Ubrzane metode

Ubrzane metode su laboratorijske metode u kojima odabrani uvjeti pokusa ubrzavaju koroziju. Pri tome se ne smije promijeniti karakter korozijskog procesa. Najčešće se, u specijalno konstruiranim komorama simuliraju uvjeti atmosferske korozije [23].

Ispitivanja u korozivnim komorama gotovo su uvijek ubrzana, što se postiže povišenjem temperature i relativne vlažnosti, uvođenjem agresivnih plinova (obično SO₂) ili kvašenjem (najčešće otopinom NaCl).

Najjednostavniji uređaj za laboratorijsko ispitivanje atmosferske korozije tzv. **vlažna komora**, prikazana na slici 19, u kojoj se uzorci vješaju u vertikalnom položaju iznad vode ili vodene otopine. U toku ispitivanja ta se komora hermetički zatvara vratima ili poklopcem. Ona se obično grije električnim grijačima tijelom uronjenim u probnu otopinu ili ugrađenim u dno i spojenim s termostatskim uređajem. Rezultati ispitivanja donekle ovise o položaju uzoraka u komori pa se stoga u njezin radni prostor često ugrađuje ventilator koji izjednačava relativnu vlažnost i temperaturu. Nalazi li se u radnom prostoru čista voda, uspostavlja se gotovo 100%-tna relativna vlažnost. Ako se žele postići manje relativne vlažnosti, primjenjuju se otopine soli različitih koncentracija, razrijeđena sulfatna kiselina ili smjese glicerola i vode. Kondenzacija u vlažnoj komori ostvaruje se isključivanjem grijača ili naglim hlađenjem uzoraka. Kao primitivna vlažna komora može poslužiti običan eksikator s vodom (otopinom) u donjem dijelu [22].

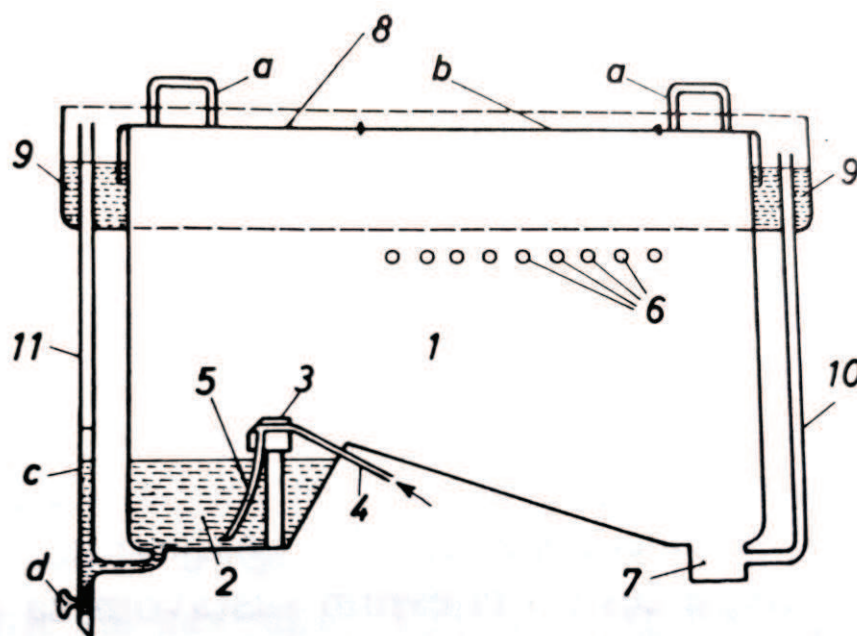


Slika 19. Vlažna komora C&W, Humidity Cabinet Model AB6 - Laboratorij za zaštitu materijala.

Klima komora je termostatsko–higrostatski uređaj koji omogućuje programiranje promjene vlage i temperature u ciklusima. Klima komore pružaju velike mogućnosti ispitivanja ubrzane atmosferske korozije jer se u njima može odabrati mikroklima širokog raspona temperatura (od -50 do + 80°C) i relativne vlažnosti (od 10 do 100%), dakle, mogu se simulirati uvjeti pustinjske, tropske i polarne klime [23].

Industrijska komora omogućuje simuliranje uvjeta industrijske atmosfere uvođenjem agresivnih plinova (SO₂, SO₃, CO₂, itd.) [23].

Laboratorijska se ispitivanja korozije u *primorskoj atmosferi* izvode se u tzv. **slanim komorama** (slika 21) u kojima se raspršuju otopine NaCl ili nekih drugih soli tako da u radnom prostoru nastaje vrlo agresivna magla. Postoje mnoge varijante izvedbi slanih komora od kojih je jedna shematski prikazana na prikazana na slici 20 [22].



Slika 20. Shema slane komore: 1–radni prostor, 2–spremnik slane otopine, 3–uređaj za raspršivanje, 4–dovod komprimiranog zraka, 5–dovod slane otopine, 6–vješalice za uzorke, 7–ispušna cijev, 8–poklopac s ručicama (a) i prozorom (b), 9–žlijeb sa slanom otopinom, 10–preljevna cijev, 11–cijev za punjenje i pražnjenje s vodokazom (c) i pipcem (d) [22].

Slana se otopina raspršuje pomoću dviju sapnica. Kroz jednu od njih se propušta čisti komprimirani zrak koji nasisava otopinu kroz drugu sapnicu dajući mlaz usmjeren na stijenku komore ili na neku pregradu. Time se odvajaju grube kapi pa se tako dobiva fina magla koja prolazi duž radnog prostora i izlazi iz komore kroz otvor na suprotnom kraju. Uzorci vise

vertikalno iznad kosog dijela dna komore, a njihova je mjerodavna ploha usporedna sa smjerom kretanja magle. Katkad se uzorci stavljaju na stalke smještene na kosi dio dna tako da mjerodavne plohe budu nagnute, primjerice pod kutom 75° , prema horizontali. Otopina za raspršivanje priprema se od kuhinjske soli i destilirane (deionizirane) vode. Primjenjuju se otopine NaCl ($w = 3$ ili 5 ili 20%) s pH vrijednosti od $6,5$ do $7,2$. Radi ubrzanja korozije i stabilizacije pH-vrijednosti katkada se slanoj otopini dodaje octena kiselina, čime se ta vrijednost smanjuje na $3,1$ do $3,5$. U slanoj se komori, naravno mogu raspršivati i druge vodene otopine, kao što je npr. umjetna morska voda koja se priređuje prema standardnim propisima otapanjem NaCl, $MgCl_2 \times 6H_2O$, $MgSO_4 \times 7H_2O$, $CaCl_2 \times 6H_2O$, $NaHCO_3$, a eventualno i drugih soli. Pokusi se najčešće provode pri $35^\circ C$, a radni se prostor zagrijava preko vodenog plašta između dvostrukih stijenki komora, predgrijavanjem zraka za raspršivanje ili izravnim grijanjem tog prostora, odnosno sobe u kojoj je smještena komora. Otopina se raspršuje stalno ili povremeno (npr. $10 \text{ min} \times h^{-1}$), ali redovito tako da se uzorci u toku cijelog pokusa ne osuše. Slana se komora može modificirati na taj način da se otopina ne raspršuje sapnicama, nego centrifugalnom silom na rotirajućem disku [22].

Pokusno vrijeme u korozijskim komorama obično se kreće između 25 i 720 h , a određuje se unaprijed ili se pokus prekida nakon pojave prvog žarišta korozije. Uzorci se poslije izlaganja ispiru, suše i ispituju na različite načine [22].



Slika 21. Slana komora Ascot S450 - Laboratorij za zaštitu materijala.

8. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu provedena su laboratorijska ispitivanja korozije u *vlažnoj* i *slanoj* komori. Kao ispitni uzorci, korištene su čahure metka pištoljskog naoružanja kalibra 9 x 19 mm „Parabellum“ izrađene od mjedi. Ispitivanja su provedena na nezaštićenim uzorcima čahura te na uzorcima zaštićenim različitim vrstama inhibitora korozije.

8.1. Ispitni uzorci

Ispitivanja su provedena na uzorcima mjedenih čahura (slika 22) te su sva ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 22. Ispitni uzorci mjedenih čahura kalibra 9 x 19 mm „Parabellum“.

8.2. Kemijski sastav uzoraka

Kemijski sastav uzoraka (tablica 6) određen je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF-Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C (slika 23).

XRF je metoda koja se bazira na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rentgenskim zračenjem, što rezultira emisijom fluorescentnoga zračenja iz materijala, karakterističnog za

elementni sastav. Te informacije daju nam i kvalitativnu i kvantitativnu sliku o elementnom sastavu uzorka [24].



Slika 23. Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu spektrometrijsku analizu (XRF).

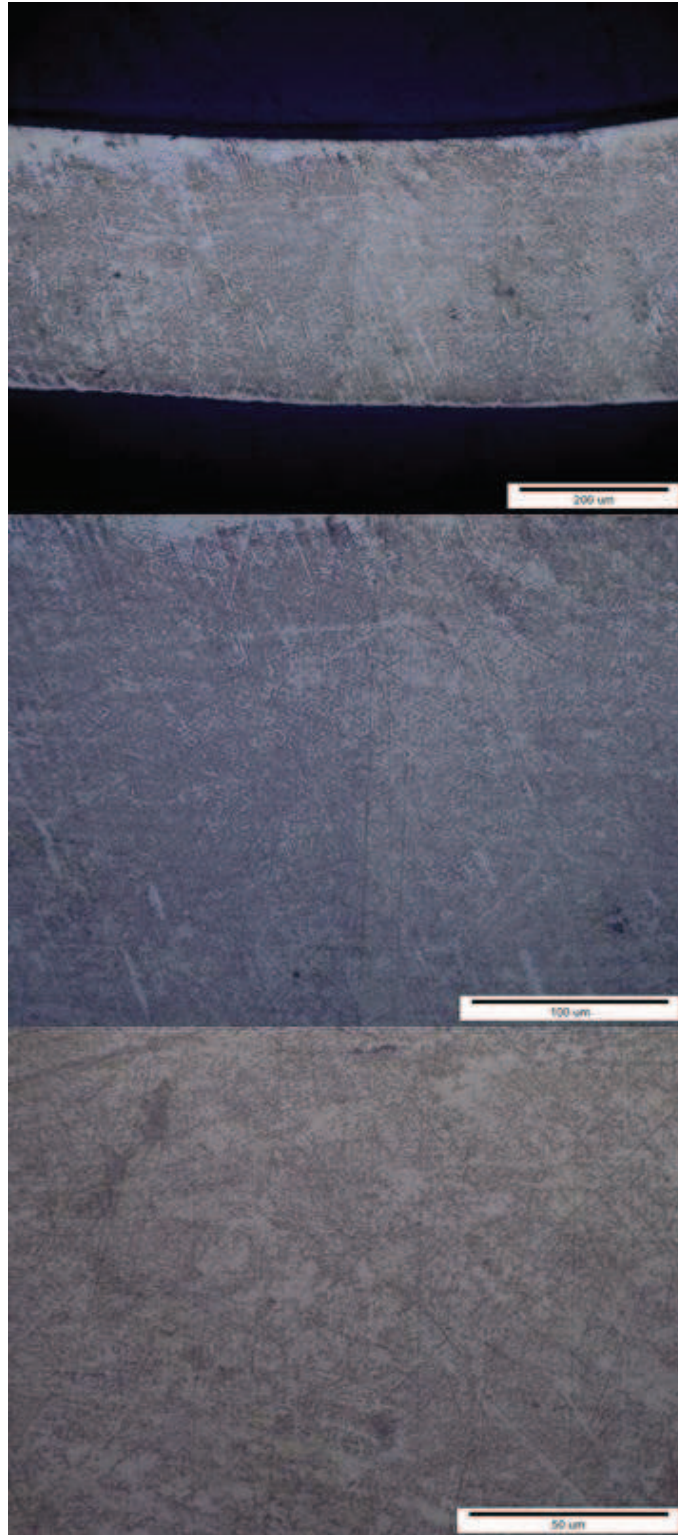
Tablica 6. Kemijski sastav uzoraka.

%Cu	%Zn	%Ni	%ostali
71,30	28,50	0,042	< 0,158

Iz rezultata ispitivanja kemijskog sastava, vidljivo je da su čahure pištoljskog strjeljiva izrađene od karakteristične legure (mjedi CuZn30) za izradu istih.

8.3. Mikrostruktura uzoraka

Mikrostruktura ispitanih čahura prikazana je na slici 24, a snimljena je svjetlosnim mikroskopom u Laboratoriju za materijalografiju FSB-a pri različitim povećanjima.



Slika 24. Mikrostruktura α -mjedi CuZn30.

8.4. Provedba ispitivanja

8.4.1. Priprema uzoraka

Prije samog ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori, uzorci su zaštićeni antikorozivnim sredstvima (slika 25). Svaka serija uzoraka, za vlažnu i slanu komoru, podijeljena je u 7 grupa:

1. nezaštićeni uzorci (nije nanešena nikakava zaštita)
2. uzorci zaštićeni hlapivim inhibitorom korozije Cortec VCI-369,
3. uzorci zaštićeni sredstvom za zaštitu oružja Gun Protect–Chemisol
4. uzorci zaštićeni sredstvom za podmazivanje i zaštitu od korozije Fluid Film
5. uzorci upakirani u zaštitnu foliju VCI-126, polietilenski (PE) film (antikorozivni filmovi i vrećice visoke tehnologije s hlapivim inhibitorima korozije)
6. uzorci zaštićeni inhibitorom BioCorr® Rust Preventive (BioCorr je biorazgradivi proizvod za spječavanje korozije na bazi vode koji je namjenjen za zaštitu metala pri skladištenju i tijekom transporta.)
7. uzorci zaštićeni hlapivim inhibitorom korozije Cortec VCI-316 (slika 26).

Svaka grupa sastoji se od tri uzorka (čahure 9x19 mm).



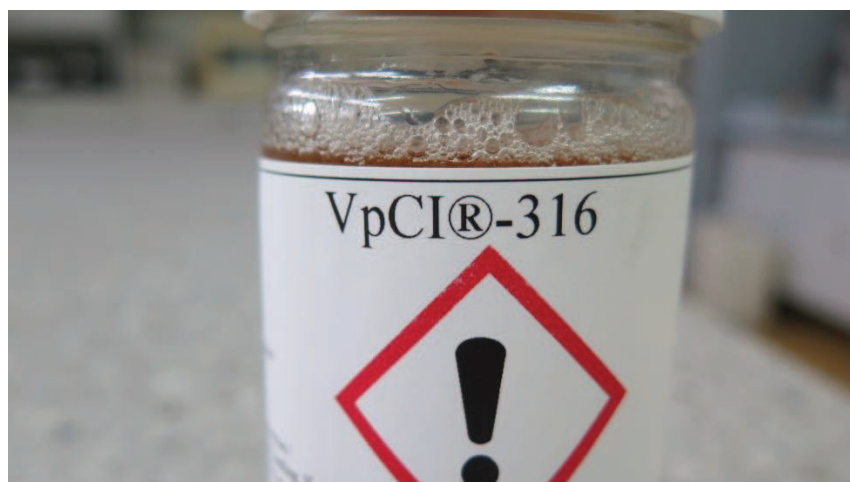
Cortec VCI-369
hlapivi inhibitor korozije

Fluid film

**Gun Protect -
Chemisol**

**BioCorr®
Rust Preventive**

Slika 25. Prikaz dijela korištenih sredstava za zaštitu ispitivanih uzoraka.



Slika 26. Hlapivi inhibitor korozije Cortec VCI-316.

8.4.2. Nanošenje antikorozivne zaštite na uzorke

Nanošenje inhibitora VCI 369 prskanjem prikazano je na slici 27.



Slika 27. Nanošenje hlapivog inhibitora korozije Cortec VCI-369.

Nanošenje sredstva za zaštitu oružja Gun Protect prskanjem prikazano je na slici 28.



Slika 28. Nanošenje sredstva za zaštitu oružja Gun Protect-Chemisol.

Nanošenje sredstva za podmazivanje i zaštitu od korozije Fluid Film prskanjem prikazano je na slici 29.



Slika 29. Nanošenje sredstva za podmazivanje i zaštitu od korozije Fluid Film.

Stavljanje uzoraka u zaštitnu foliju VCI-126 s hlapivim inhibitorom korozije prikazano je na slici 30.



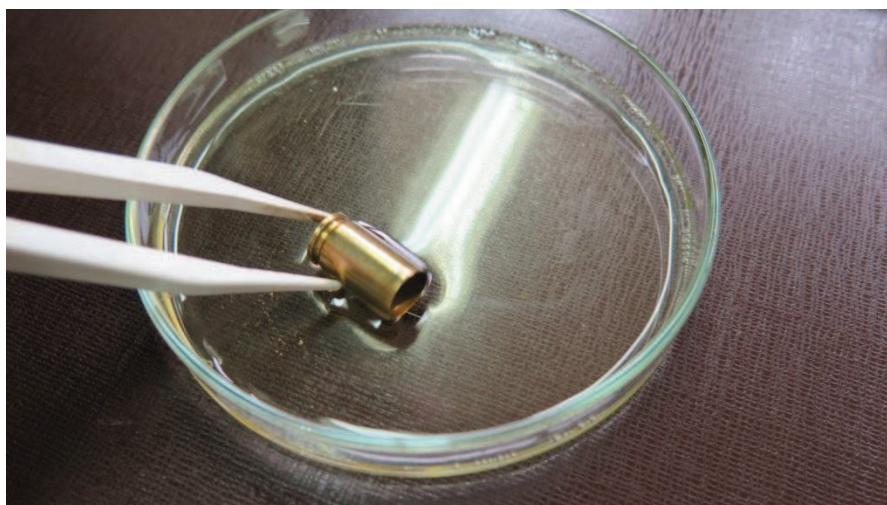
Slika 30. Zaštitna folija VCI-126.

Nanošenje biorazgradivog BioCorr® Rust Preventive-a uranjanjem prikazano je na slici 31.



Slika 31. BioCorr® Rust Preventive.

Nanošenje inhibitora VCI-316 uranjanjem prikazano je na slici 32.

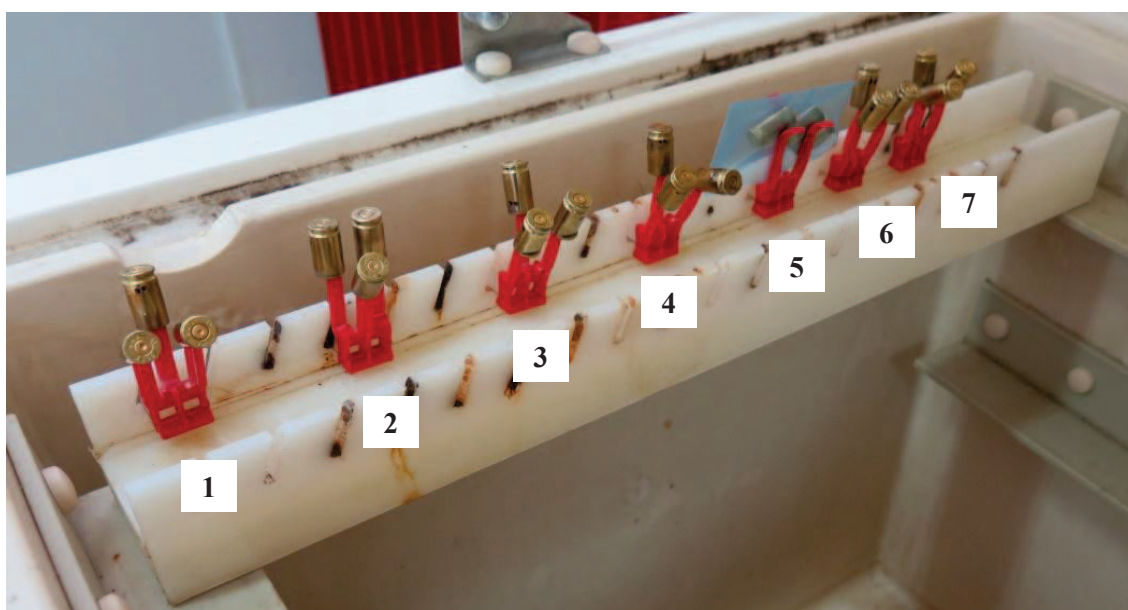


Slika 32. Nanošenje hlapivog inhibitora korozije Cortec VCI 316.

8.5. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanje u vlažnoj komori provedeno je prema normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Temperatura ispitivanja u komori je iznosila 40 ± 3 °C, a vlažnost komore je iznosila 100%. Ispitivanje je trajalo 624 sata. Za ispitivanje je korištena vlažna komora C&W, Humidity Cabinet Model AB6, prikazana ranije na slici 20.

Uzorci u komori nalaze se na poprečnom stalku za uzorke (slika 33), postavljeni tako da je svaka grupa uzoraka udaljena 3–5 cm na svome nosaču od polimernog materijala. Na svakom nosaču nalaze se po tri uzorka, iz iste grupe (vidi poglavlje 8.4.1.).

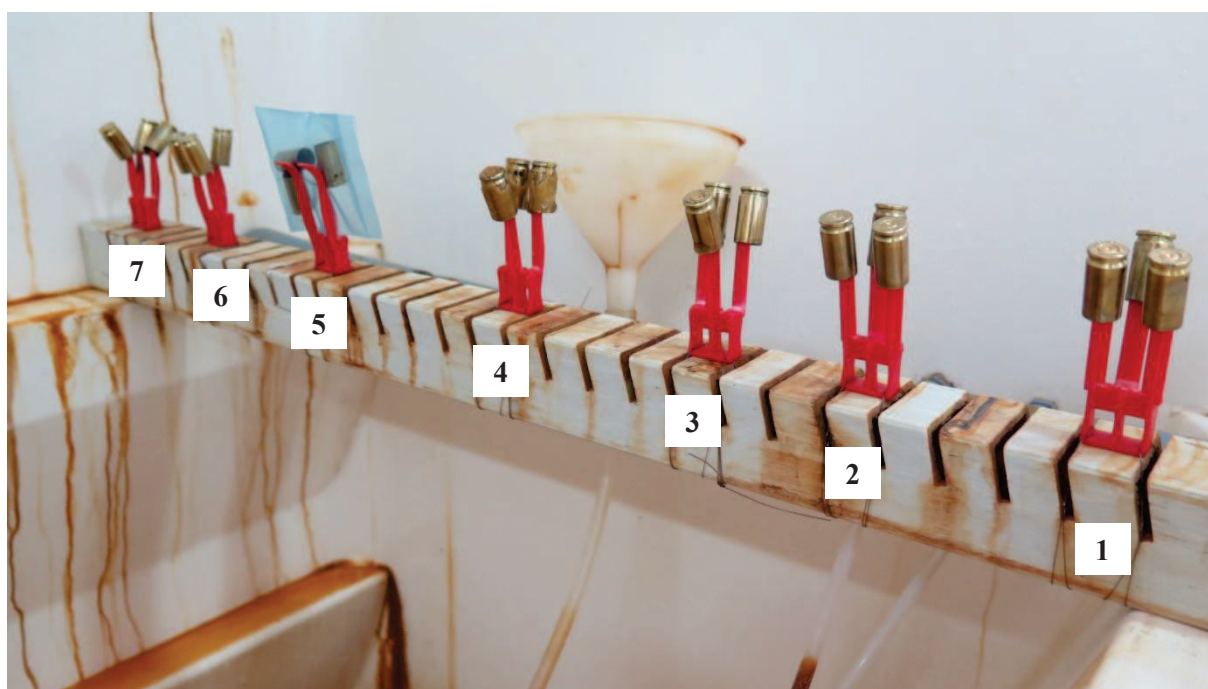


Slika 33. Prikaz uzoraka postavljenih u vlažnoj komori: 1-nezaštićeni, 2- VCI-369, 3-Gun Protect-Chemisol, 4-Fluid Film, 5-zaštitna folija VCI 126, 6- BioCorr® Rust Preventive, 7-VCI-316.

8.6. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori provedeno je prema normi HRN ISO 9227:2012. Za ispitivanje se koristila 5%-tna otopina NaCl, a temperatura u slanoj komori je iznosila 35 ± 2 °C. Ispitivanje je trajalo 624 sata. Za ispitivanje je korištena slana komora proizvođača Ascott, model S450, prikazana ranije na slici 21. Tlak komprimiranog zraka u komori iznosio je 1.4 bara.

Uzorci u komori nalaze se na poprečnom stalku za uzorke (slika 34), postavljeni tako da je svaka grupa uzoraka udaljena 3–5 cm na svome nosaču od polimernog materijala. Na svakom nosaču nalaze se po tri uzorka, iz iste grupe (vidi poglavlje 8.4.1.).









Slika 34. Prikaz uzoraka postavljenih u slanu komoru : 1-nezaštićeni, 2- VCI-369, 3-Gun Protect-Chemisol, 4-Fluid Film, 5-zaštitna folija VCI-126, 6- BioCorr® Rust Preventive, 7-VCI-316.







8.7. Rezultati ispitivanja u vlažnoj komori

Ispitani uzorci su tijekom provedbe ispitivanja vizualno pregledavani u različitim vremenskim intervalima. Pregled stanja uzoraka tokom ispitivanja u **vlažnoj komori** dani su u tablicama 7 do 12.


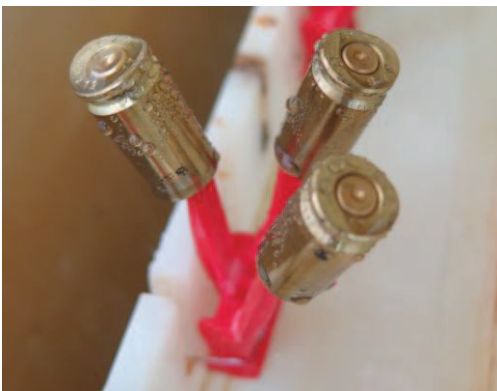
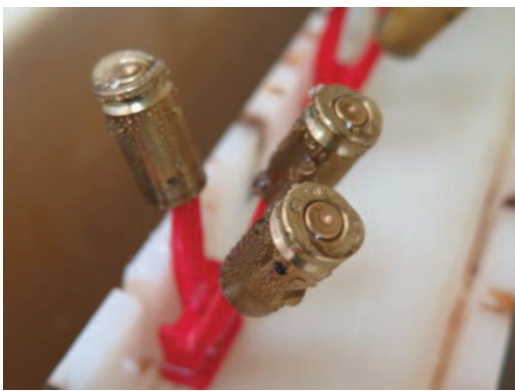


Tablica 7. Prikaz nezaštićenih uzoraka tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		




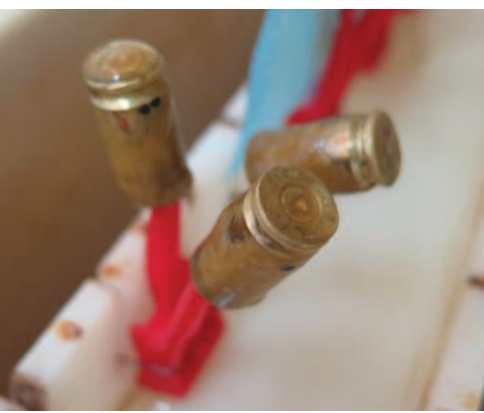


Tablica 8. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-369 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije		







Tablica 9. Prikaz uzoraka zaštićenih Gun Protectom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
<p>Grupa 3 Gun Protect Chemisol</p>		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
<p>Grupa 3 Gun Protect Chemisol</p>		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
<p>Grupa 3 Gun Protect Chemisol</p>		






Tablica 10. Prikaz uzoraka zaštićenih Fluid Filmom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 4 Fluid Film		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 4 Fluid Film		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 4 Fluid Film		

Tablica 11. Prikaz uzoraka zaštićenih BioCorr® Rust Preventivom tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive		

Tablica 12. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-316 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		

S obzirom da su uzorci grupe 5 bili omotani zaštitnom folijom ispod koje se teško uočavaju promjene rezultati ispitivanja tih uzoraka prikazani su poglavlju 8. 7 .1.

8.7.1. Stereomikroskopska analiza uzoraka nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u vlažnoj komori dana je u tablici 13, a u tablici 14 prikazana je površina uzoraka nakon čišćenja korozijskih produkata. Sve slike su snimljene stereomikroskopom Leica MZ6 (povećanje 10x).

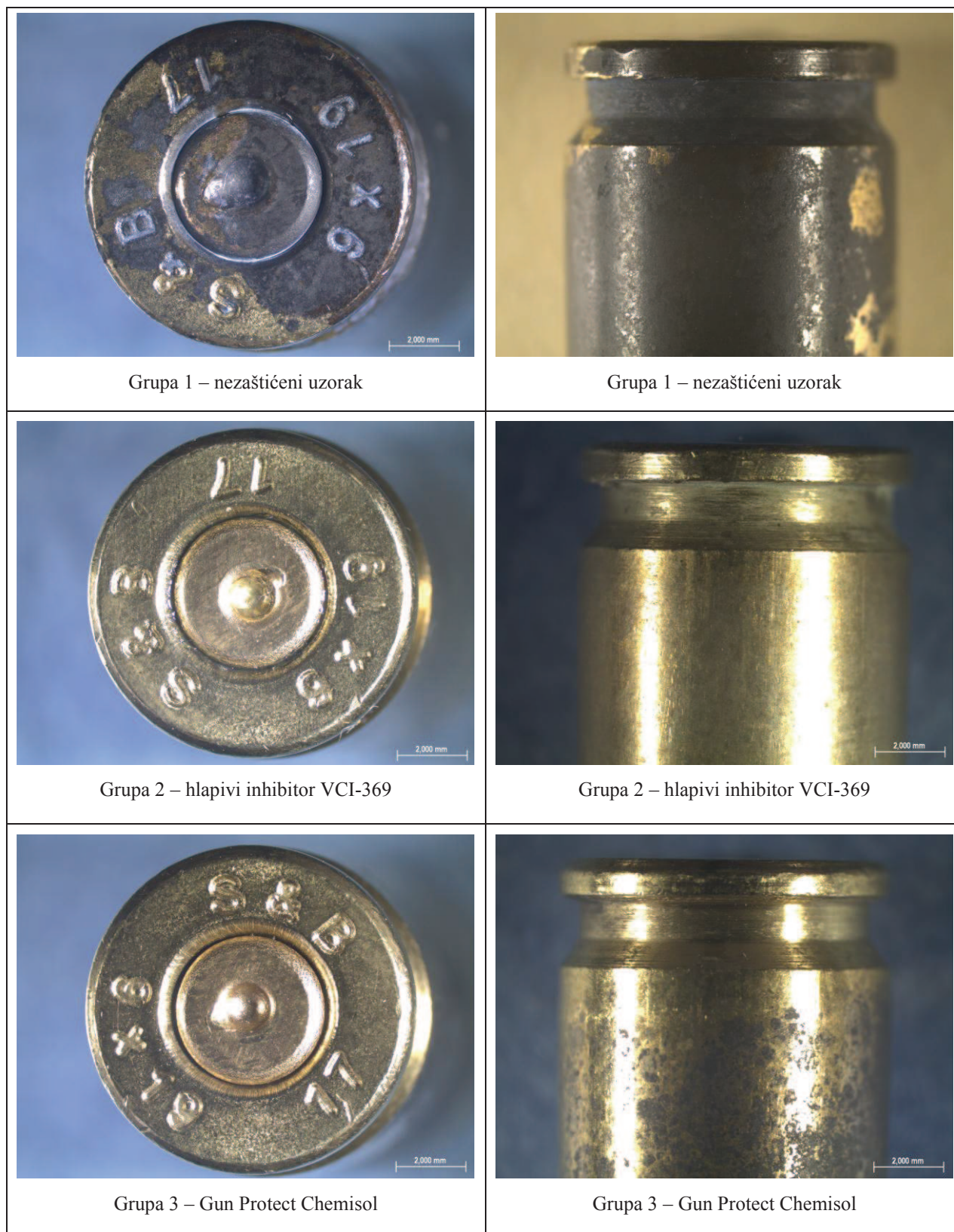
Tablica 13. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u vlažnoj komori.



Tablica 13. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u vlažnoj komori (nastavak).

Tablica 13. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u vlažnoj komori (nastavak).

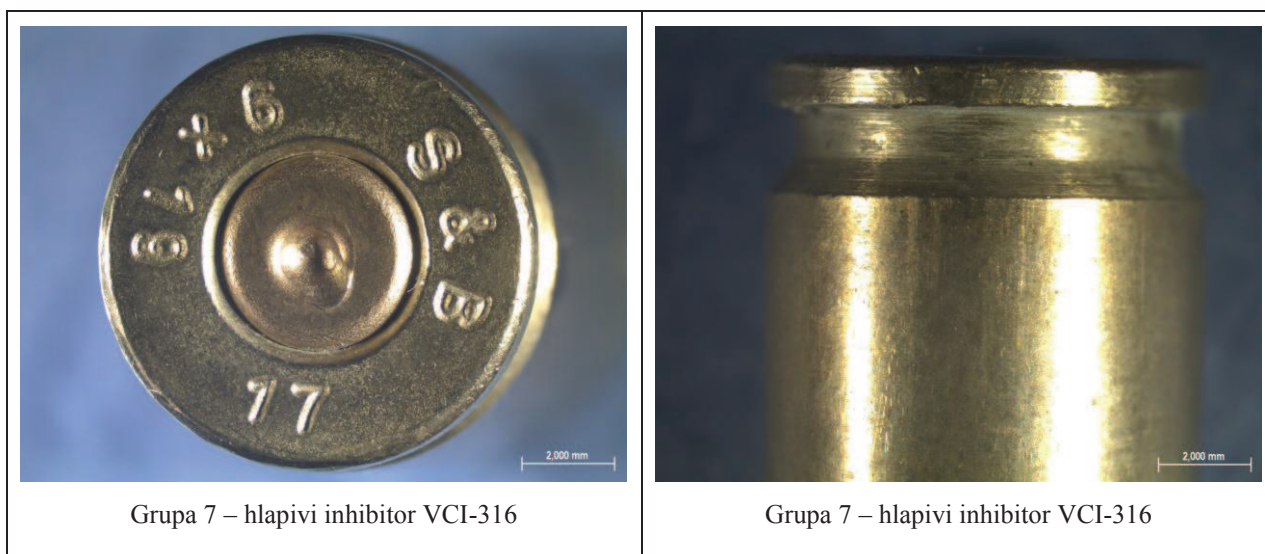
 <p>A top-down view of a brass bullet casing. The casing is marked with 'S & B' at the top, '19 X 19' on the left, and '17' at the bottom. A central primer is visible. A scale bar in the bottom right corner indicates 2.000 mm.</p>	 <p>A side view of a brass bullet casing showing significant surface corrosion. The surface is covered in a blue-grey, flaky material. A scale bar in the bottom right corner indicates 2.000 mm.</p>
<p>Grupa 6 – BioCorr® Rust Preventive</p>	<p>Grupa 6 – BioCorr® Rust Preventive</p>
 <p>A top-down view of a brass bullet casing, similar to the one in the top-left image. It is marked with 'S & B' at the top, '19 X 19' on the left, and '17' at the bottom. A scale bar in the bottom right corner indicates 2.000 mm.</p>	 <p>A side view of a brass bullet casing showing a smooth, polished surface with no visible corrosion. A scale bar in the bottom right corner indicates 2.000 mm.</p>
<p>Grupa 7 – hlapivi inhibitor VCI-316</p>	<p>Grupa 7 – hlapivi inhibitor VCI-316</p>

Tablica 14. Prikaz površine uzoraka iz vlažne komore nakon čišćenja korozivskih produkata.

Tablica 14. Prikaz površine uzoraka iz vlažne komore nakon čišćenja korozijskih produkata
(nastavak).









Tablica 14. Prikaz površine uzoraka iz vlažne komore nakon čišćenja korozivskih produkata
(nastavak).









8.8. Rezultati ispitivanja u slanoj komori

Ispitani uzorci su tijekom provedbe ispitivanja vizualno pregledavani u različitim vremenskim intervalima. Pregled stanja uzoraka tokom ispitivanja u **slanoj komori** dani su u tablicama 15 do 20.







Tablica 15. Prikaz nezaštićenih uzoraka tijekom ispitivanja u slanoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 1 nezaštićeni uzorci		







Tablica 16. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-369 tijekom ispitivanja u slanoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
<p>Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije</p>		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
<p>Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije</p>		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
<p>Grupa 2 Cortec VCI - 369 Hlapivi inhibitor korozije</p>		





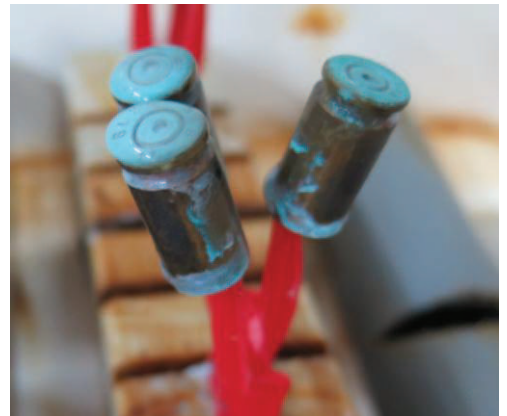
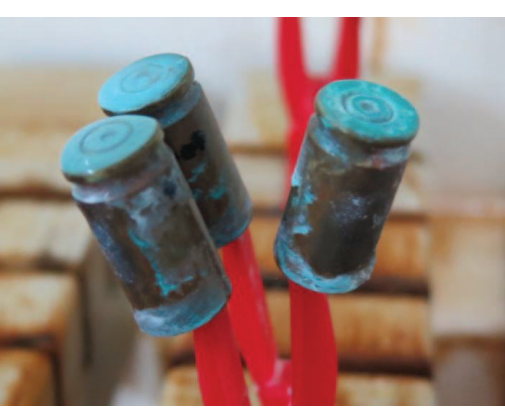
Tablica 17. Prikaz uzoraka zaštićenih Gun Protectom tijekom ispitivanja u slanoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 3 Gun Protect Chemisol		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 3 Gun Protect Chemisol		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 3 Gun Protect Chemisol		







Tablica 18. Prikaz uzoraka zaštićenih Fluid Filmom tijekom ispitivanja u slanoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 4 Fluid Film		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 4 Fluid Film		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 4 Fluid Film		

Tablica 19. Prikaz uzoraka zaštićenih BioCorr® Rust Preventivom tijekom ispitivanja u slanoj komori.

Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
<p>Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive</p>		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
<p>Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive</p>		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
<p>Grupa 6 BioCorr® Rust Preventive</p>		

Tablica 20. Prikaz uzoraka zaštićenih inhibitorom VCI-316 tijekom ispitivanja u slanoj komori.

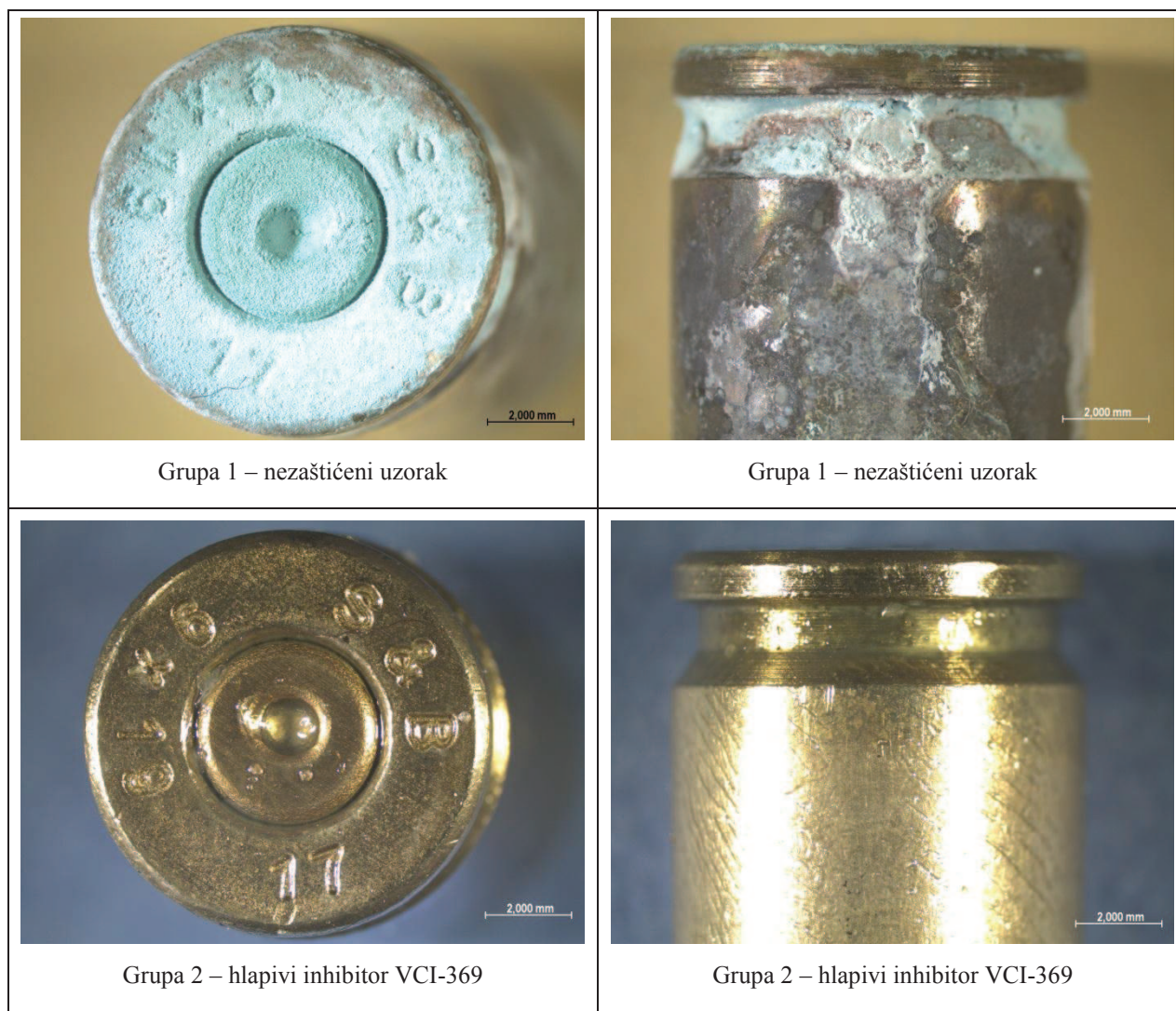
Vrijeme ispitivanja	24 h	48 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	96 h	192 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		
Vrijeme ispitivanja	360 h	624 h
Grupa 7 Cortec VCI - 316 Hlapivi inhibitor korozije		

S obzirom da su uzorci grupe 5 bili omotani zaštitnom folijom ispod koje se teško uočavaju promjene rezultati ispitivanja tih uzoraka prikazani su poglavlju 8. 8 .1.

8.8.1. Stereomikroskopska analiza uzoraka nakon ispitivanja u slanoj komori

Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u slanoj komori dana je u tablici 21, a u tablici 22 prikazana je površina uzoraka nakon čišćenja korozivskih produkata. Sve slike su snimljene stereomikroskopom Leica MZ6 (povećanje 10x).

Tablica 21. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u slanoj komori.


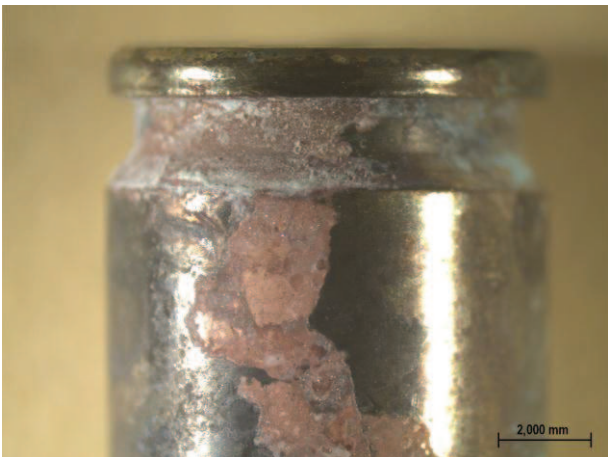

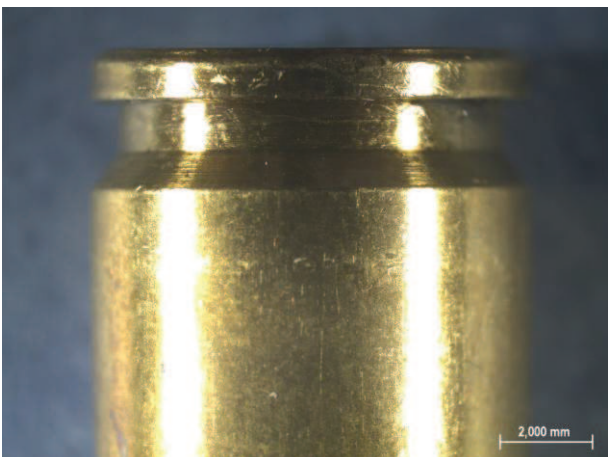

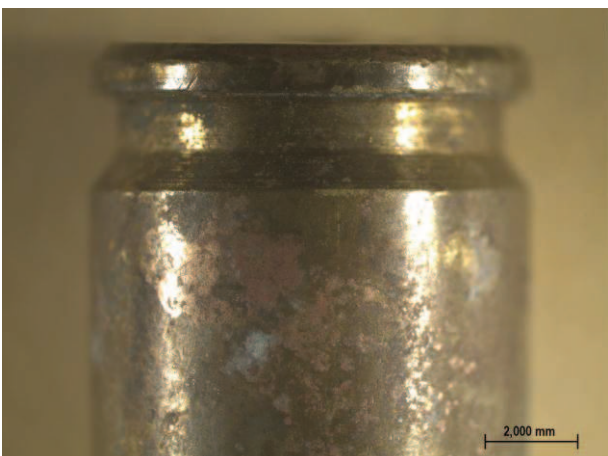


Tablica 21. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u slanoj komori (nastavak).


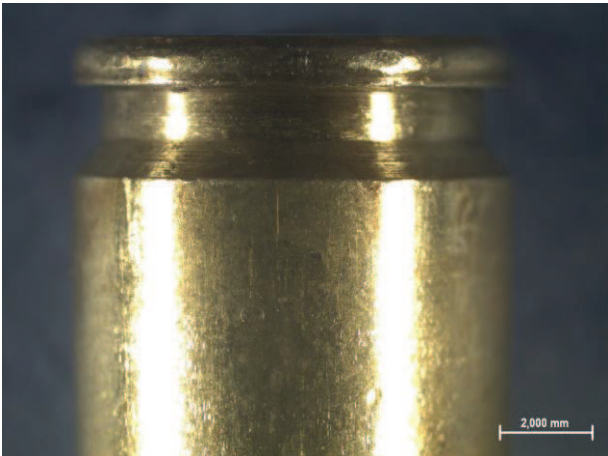




 <p>Grupa 3 – Gun Protect Chemisol</p>	 <p>Grupa 3 – Gun Protect Chemisol</p>
 <p>Grupa 4 – Fluid Film</p>	 <p>Grupa 4 – Fluid Film</p>
 <p>Grupa 5 – zaštitna folija VCI-126</p>	 <p>Grupa 5 – zaštitna folija VCI-126</p>

Tablica 21. Prikaz površine uzoraka nakon provedenih ispitivanja u slanoj komori (nastavak).

Tablica 22. Prikaz površine uzoraka iz slane komore nakon čišćenja korozijskih produkata.

	
Grupa 1 – nezaštićeni uzorak	Grupa 1 – nezaštićeni uzorak
	
Grupa 2 – hlapivi inhibitor VCI-369	Grupa 2 – hlapivi inhibitor VCI-369
	
Grupa 3 – Gun Protect Chemisol	Grupa 3 – Gun Protect Chemisol

Tablica 22. Prikaz površine uzoraka iz slane komore nakon čišćenja korozivskih produkata (nastavak).

 <p>Grupa 4 – Fluid Film</p>	 <p>Grupa 4 – Fluid Film</p>
 <p>Grupa 5 – zaštitna folija VCI-126</p>	 <p>Grupa 5 – zaštitna folija VCI-126</p>
 <p>Grupa 6 – BioCorr® Rust Preventive</p>	 <p>Grupa 6 – BioCorr® Rust Preventive</p>

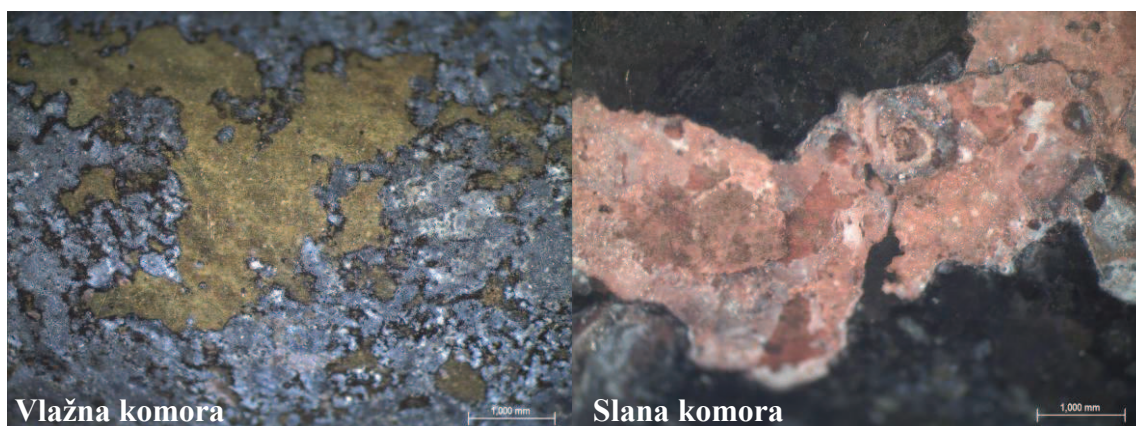
Tablica 22. Prikaz površine uzoraka iz slane komore nakon čišćenja korozivskih produkata (nastavak).



8.9. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela

Analizom rezultata svih provedenih ispitivanja, u vlažnoj i slanoj komori, mogu se izvesti zaključci o značajkama upotrebljivane zaštite protiv korozije na leguru bakra i cinka, CuZn30.

Na grupi uzoraka 1, koji nisu imali nikakvu zaštitu došlo je pojave korozije unutar 24 sata, kako u vlažnoj, tako i u slanoj komori. U slanoj komori došlo je do nastanka zelenkastog sloja patine na površini, koji je karakterističan za bakrene legure, u industrijskom ili primorskom okolišu. Nakon uklanjanja produkata korozije na uzorcima iz vlažne komore prisutan je bakrov oksid na površini čahure, a na uzorcima iz slane komore prisutna je decinkacija mjedi (slika 35).



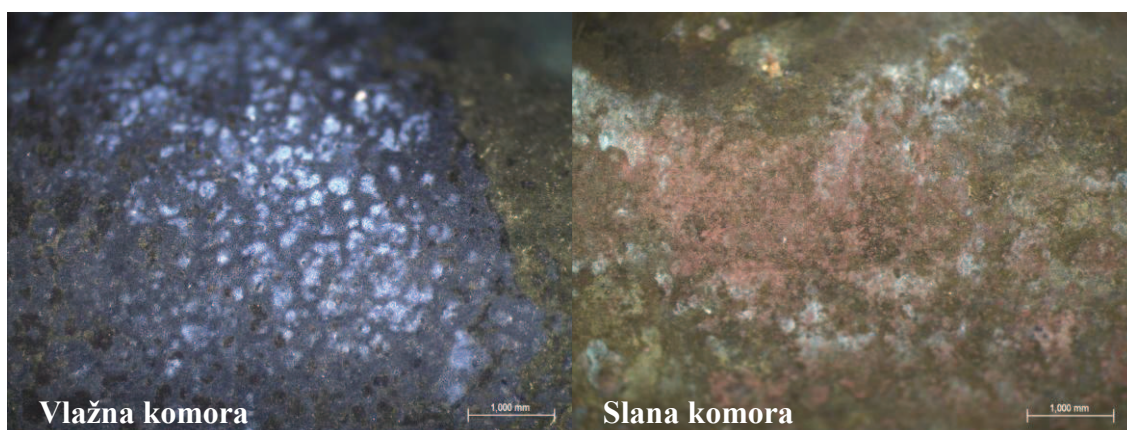
Slika 35. Bakrov oksid na nezaštićenoj čahuri (lijevo) i decinkacija (desno).

Hlapivi inhibitor korozije, VCI-369, koji je bio nanešen na uzorke iz grupe 2 pokazao je izvrsnu zaštitu protiv korozije, te do iste nije došlo, kako u vlažnoj tako i u slanoj komori tijekom cijelog ispitnog ciklusa od 624 h (slika 36).



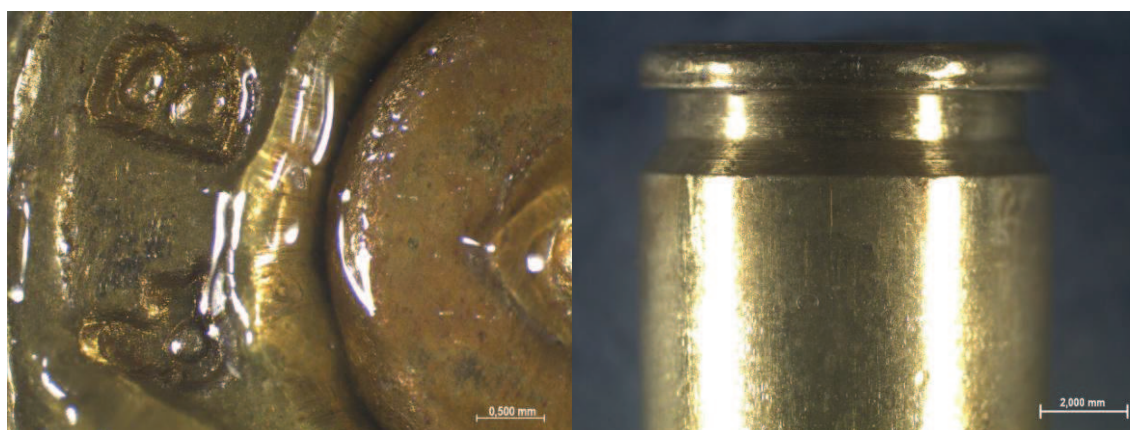
Slika 36. Uzorci čahura zaštićeni hlapivim inhibitorom VCI-369 nakon ispitivanja.

Nešto slabiju zaštitu pokazalo je sredstvo specijalno namijenjeno za čišćenje, podmazivanje i zaštitu od vlage i korozije oružja, Gun Protect Chemisol, kojim su zaštićeni uzorci grupe 3, gdje je korozija tijekom ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori nastupila između 192. i 360. sata ispitivanja. Nakon čišćenja uzoraka od korozijskih produkata na uzorcima ispitivanim vlažnoj komori na površini je prisutan bakrov oksid, dok je na uzorcima ispitivanim u slanoj komori prisutna decinkacija (slika 37).



Slika 37. Bakrov oksid na čahuri zaštićenoj Gun Protectom (lijevo) i decinkacija (desno).

Sredstvo Fluid Film, nanešeno na uzorke iz grupe 4, pokazalo je dobru zaštitu od korozije u vlažnoj i slanoj komori, gdje uzorci nisu korodirali. Međutim, sredstvo Fluid Film, služi, između ostalog i za podmazivanje strojarških dijelova te je iz tog razloga poprilično masno i kao takvo nemoguće ga je koristiti u zaštiti strjeljiva (slika 38).



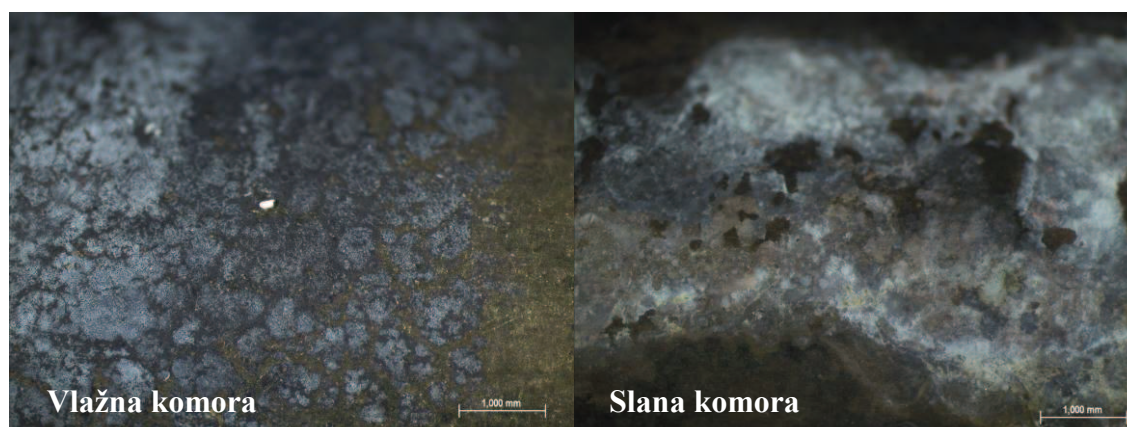
Slika 38. Čahura na koju je nanešeno sredstvo Fluid Film (lijevo) i nakon ispitivanja u slanoj komori i čišćenja (desno).

Zaštitna folija VCI-126 je prozirna, te omogućuje laku vizualnu identifikaciju i provjeru stanja konzerviranog proizvoda. Nakon 624 h ispitnog ciklusa, u vlažnoj i slanoj komori, korozija nije vidljiva na uzorcima iz grupe 5 (slika 39).



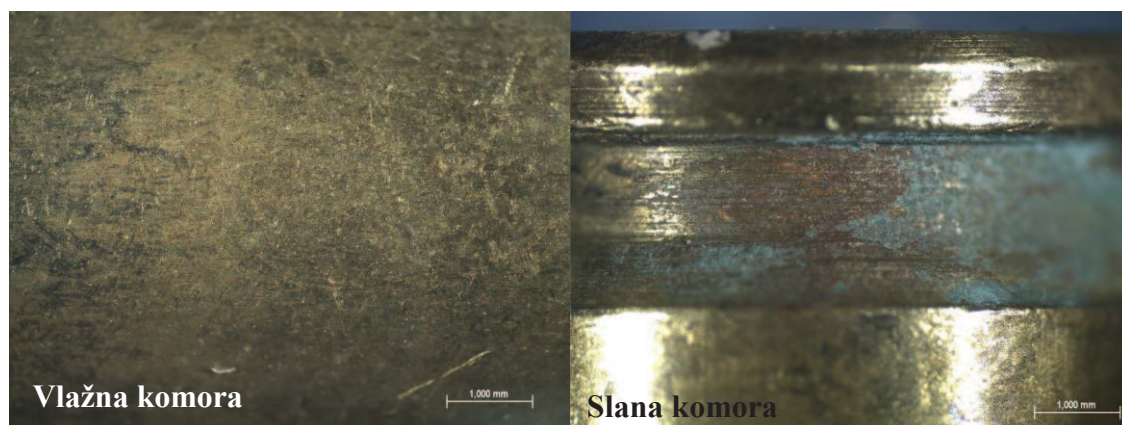
Slika 39. Uzorci u zaštitnoj foliji tijekom (lijevo) i nakon ispitivanja (desno) u slanoj komori.

Na uzorcima iz grupe 6, zaštićenim ekološki prihvatljivim i biorazgradivim inhibitorom, BioCorr® Rust Preventive, na bazi vode, u vlažnoj komori, do korozije na ispitnim uzorcima došlo je između 192. i 360. sata ispitivanja, dok je u daleko agresivnijoj sredini u slanoj komori korozija nastupila već nakon 24 h. Nakon čišćenja uzoraka od korozijskih produkata, na uzorcima iz vlažne komore prisutan je tamni sloj bakrovog oksida, a na uzorcima iz slane komore vidljiva je blaga decinkacija mjedi (slika 40).



Slika 40. Bakrov oksid na čahuri zaštićenjoj BioCorr® Rust Preventiveom (lijevo) i blaga decinkacija (desno)

Hlapivi inhibitor korozije, VCI-316, namijenjen za zaštitu legura na bazi bakra, pokazao se odličnim u vlažnoj komori, gdje nije došlo do korozije na uzorcima iz grupe 7 tijekom cijelog ispitnog ciklusa od 624 h. U slanoj komori se pokazao daleko neotpornijim, gdje je korozija na uzorcima iz grupe 7 nastupila nakon 24 h u obliku sloja patine na površini. Nakon čišćenja uzoraka, vidljiva je blaga decinkacija na vijencu danceta čahure (slika 41).



Slika 41. Nekorodirana čahura zaštićena VCI-316 (lijevo) i blaga decinkacija (desno).

9. ZAKLJUČAK

Mjedene čahure teško nalaze zamjenu, jer su se pokazale kao važan čimbenik kod procesa opaljenja metka, nosioci su barutnog punjenja te kao takve trebaju izdržati velika naprezanja, a ujedno i očuvati kvalitetu baruta. Mjedi (CuZn30) su se izuzetno pokazale, jer su između ostalog i u cjenovnom razredu prihvatljivo rješenje, a istovremeno su vrlo dobro korozijski postojane, duktilne te imaju dobru čvrstoću.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su korozijska ispitivanja mjedenih čahura u vlažnoj i slanoj komori prema zahtjevima normi HRN EN ISO 6270-2:2007 i HRN ISO 9227:2012 u trajanju od 624 sata. Ispitivanja su provedena na nezaštićenim ispitnim uzorcima te onima zaštićenim različitim vrstama inhibitora korozije.

Iz provedenih ispitivanja vidi se da legura CuZn30 pokazuje daleko veću otpornost koroziji uz primjenu zaštitnih inhibitora. Na površini nezaštićenih čahura, čahura zaštićenih Gun Protectom i BioCorr® Rust Preventive-om tijekom ispitivanja u vlažnoj komori došlo je do formiranja sloja bakrovog oksida tamne boje.

U slanoj komori na površini nezaštićenih čahura, čahurama zaštićenih Gun Protectom, BioCorr® Rust Preventive-om i hlapivim inhibitorom VCI-316 tijekom ispitivanja došlo je do formiranja zaštitnog sloja patine koji se formira u početnoj fazi bakrove korozije, a poprima zelenkastu boju radi međudjelovanja mjedi i klorida iz slane komore. Nakon odstranjivanja i čišćenja korozijskog produkta patine, na čahurama se vidi decinkacija, odnosno oblik selektivne korozije kod kojeg dolazi do izlučivanja cinka iz mjedi, a ostaje bakar, loših mehaničkih svojstava, koji prepoznajemo po crvenkastoj boji.

Kao zaštita mjedi CuZn30, protiv korozije, izvrsnim se pokazao VCI-369 hlapivi inhibitor, koji je pokazao daleko veću otpornost od ostalih ispitivanih sredstva zaštite, u vlažnoj i slanoj komori. Mjedene čahure zaštićene Fluid Filmom nisu korodirale u vlažnoj i slanoj komori. Međutim, radi izrazito masnog sloja zaštite koji stvara Fluid Film njegova je primjena ograničena, pa tako i u smislu zaštite strjeljiva za koje se isto ne bi moglo koristiti, ali također je izvrsna zaštita za strojarske dijelove, koji su izloženi korozivnoj sredini, a potrebno je njihovo podmazivanje.

Danas, sve stroži ekološki propisi, zahtijevaju zaštitu materijala ekološki prihvatljivim sredstvima. Od ispitivanih, ekološki prihvatljivog BioCorr® Rust Preventive-a i biorazgradivog VCI-316 hlapivog inhibitora korozije, veću korozijsku otpornost pokazao je VCI-316.

Za čuvanje strjeljiva pogodne su folije, koje sadrže hlapive inhibitore, kao npr. zaštitna folija VCI-126 korištena u ispitivanjima. Zaštitne folije tog tipa već su u primjeni za skladištenje naoružanja, ali iz provedenog ispitivanja vidimo da bi upotreba takvih folija bila pogodna i za čuvanje strjeljiva u terenskim uvjetima tijekom dužeg vremenskog perioda.

Nije praksa da se strjeljivo dodatno zaštićuje zaštitom protiv korozije jer bi sam taj postupak trajao vremenski predugo, a i mjed je sama po sebi pokazala zadovoljavajuću korozijsku postojanost. Kada bi se sam metak ipak zaštitio nekim inhibitorom, opet bi ga prije same upotrebe trebalo što je više moguće očistiti od sloja zaštite, jer bi u protivnom nakon određenog broja opaljenja, moglo doći do većeg nakupljanja čestica zaštitnog sredstava u samom ležištu metka naoružanja, što bi povećalo vjerojatnost zastoja samog oružja.

Rezultati provedenih ispitivanja pokazuju da pojedini inhibitori korozije vrlo učinkovito sprječavaju oštećivanje mjedi čak i u vrlo agresivnim uvjetima kakvi su npr. tijekom ispitivanja u slanoj komori. Stoga se može zaključiti da bi se daljnjim istraživanjima mogućnosti primjene inhibitora za zaštitu strjeljiva uz provedbe provjere njihovog utjecaja na funkcionalnost naoružanja, mogle utvrditi pogodne vrste inhibitora koje bi pružale efikasnu zaštitu strjeljiva od korozije u ekstremnim terenskim uvjetima, a da ne narušavaju pouzdanost rada naoružanja već čak i doprinose zaštiti vitalnih dijelova oružja u takvim nepovoljnim uvjetima.

10. LITERATURA

- [1] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Streljivo> (preuzeto 11. veljače 2019.)
- [2] <http://www.oldammo.com/Patent.htm> (preuzeto 11. veljače 2019.)
- [3] <http://www.enciklopedija.hr> (preuzeto 11. veljače 2019.)
- [4] <http://hs-produkt.hr/> (preuzeto 1. ožujka 2019.)
- [5] http://www.imfdb.org/wiki/Heckler_%26_Koch_MP5 (preuzeto 1. ožujka 2019.)
- [6] Ministarstvo odbrane: „Partner“. Broj 53, travanj, Crna Gora, 2013..
- [7] https://www.bitethebullet.co/content/images/thumbs/0000321_9mm-124gr-rfmj.jpeg
(preuzeto 3. svibnja 2019.)
- [8] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof : „Svojstva i primnjena materijala“. Zagreb, 2013 .
- [9] <http://www.wideopenspaces.com/8-cartridges-highest-fps-speed-pics/> (preuzeto 3. ožujka 2019.)
- [10] V. Alar: „Kemijska postojanost metala“, Zagreb, 2015.
- [11] Horvat M., Samardžić I., Kondić V.: „NAPETOSNA KOROZIJA“, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, Strojarski fakultet u Slavanskom Brodu, Slavonski Brod, 2011.
- [12] https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads_nastava/20180308_093522_sakan_2.Korozijska.svojstva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf (preuzeto 15. ožujka 2019.)
- [13] B. Franjić, M. Milosavljević: „Forenzička balistika“, Sarajevo, 2009.
- [14] V. Alar, V. Šimunović: „Korozijska svojstva metala u morskome okolišu: osnovni priručnik“, Zagreb, 2016..
- [15] Parker J.: „Shooting Sports USA“. NRA’s competitive shooting journal, vol. 30, no. 2, 2017.
- [16] Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, „Korozija i zaštita materijala“ monografija, Beograd, 2012.
- [17] ASM HANDBOOK, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, The Materials Information Society, 2003.
- [18] <https://www.pinterest.com/pin/201747258277120682/> (preuzeto 15. ožujka 2019.)

- [19] „Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories“, Third, Expanded and revised edition, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [20] <https://www.americanriflemans.org/articles/2018/4/3/shell-shock-technologies-nas3-cartridge-case-6plus1-challenge/> (preuzeto 2. travnja 2019.)
- [21] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I., Alar V.: „MEHANIZMI ZAŠTITE OD KOROZIJE“, autorizirana predavanja, Zagreb, 2012..
- [22] Knjiga: I. Esih, Zvonimir Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, SK, Zagreb, 1990.
- [23] Knjiga: E. Stupnisek – Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Zagreb 2007.
- [24] Desnica V.: „Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine“, stručni rad, Zagreb, 2011.

PRILOZI

I. CD-R disc