

# ISPITIVANJE KOROZIJE ČELIKA U OTOPINI SOLNE KISELINE UZ PRIMJENU PREMAZA NA BAZI KITOZANA I TITANIJEVOG DIOKSIDA

---

Štiglić, Ivan

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:889432>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-22**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU  
STROJARSKI ODJEL  
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA  
PROIZVODNO STROJARSTVO

IVAN ŠTIGLIĆ

**Ispitivanje korozije čelika u otopini solne  
kiseline uz primjenu premaza na bazi  
kitozana i titanijevog dioksida**

DIPLOMSKI RAD

KARLOVAC, 2021.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU  
STROJARSKI ODJEL  
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA  
PROIZVODNO STROJARSTVO

IVAN ŠTIGLIĆ

**Ispitivanje korozije čelika u otopini solne  
kiseline uz primjenu premaza na bazi  
kitozana i titanijevog dioksida**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, v.pred.


KARLOVAC, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad pod naslovom *Ispitivanje korozije čelika u otopini solne kiseline uz primjenu premaza na bazi kitozana i titanijevog dioksida* izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Jasni Halambek, na uloženom vremenu, pomoći i stručnim savjetima, te podršci pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na motivaciji, strpljenju i potpori kojima su me pratili tijekom mog studiranja.

Ivan Štiglić

 <b>VELEUČILIŠTE U KARLOVCU</b> Karlovac University of Applied Sciences	Klasa: 602-11/___-01/___
	Ur.broj: 2133-61-04-___-01
<b>ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA</b>	
	Datum:

Ime i prezime	Ivan Štiglić		
OIB / JMBG			
Adresa			
Tel. / Mob./e-mail			
Matični broj studenta	0110614041		
JMBAG			
Studij (staviti znak <b>X</b> ispred odgovarajućeg studija)	preddiplomski	<input checked="" type="checkbox"/> specijalistički diplomski	
Naziv studija	Specijalistički diplomski stručni studij STROJARSTVA		
Godina upisa	2019/2020.		
Datum podnošenja molbe	09.06. 2021.		
Vlastoručni potpis studenta/studentice			

Naslov teme na hrvatskom: <b>Ispitivanje korozije čelika u otopini solne kiseline uz primjenu premaza na bazi kitozana i titanijevog dioksida</b>	
Naslov teme na engleskom: <b>Corrosion testing of steel in hydrochloric acid solution using chitosan and titanium dioxide based coatings</b>	
Opis zadatka:  Ispitati će se potencijalno inhibicijsko djelovanje premaza na bazi kitozana na koroziju čelika i bruniranog čelika u otopini solne kiseline. U premaze će se dodavati i titanijev dioksid. Nakon pripreme premaza i određivanja njihovih fizikalno-kemijskih svojstava, premazi će se nanositi na uzorke čelika, te će se sušiti na zraku. Ispitivati će se brzina korozije u otopini kiseline, dok će se na uzorcima ispitati i hrapavost površine. Površine uzoraka čelika i bruniranog čelika također će se ispitati i optičkim metalografskim mikroskopom.	
Mentor:	Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

**SADRŽAJ**

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORETSKE OSNOVE .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Čelik.....</b>	<b>3</b>
2.1. 1. Proizvodnja čelika .....	3
<b>2.2. Vrste čelika.....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Prema postupku proizvodnje .....	4
2.2.2. Prema kemijskom sastavu .....	5
2.2.3. Prema namjeni .....	6
2.2.4. Prema mikrostrukтури .....	8
2.2.5. Prema načinu prerade .....	8
<b>2.3. KOROZIJA.....</b>	<b>9</b>
2.3.1. Korozija konstrukcijskih materijala prema mehanizmu procesa.....	10
2.3.2. Klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku .....	11
2.3.2.1. Opća korozija .....	11
2.3.2.2. Lokalna korozija .....	12
<b>2.4. ZAŠTITA OD KOROZIJE .....</b>	<b>15</b>
2.4.1. Elektrokemijske metode zaštite .....	15
2.4.1.1. Anodna zaštita.....	15
2.4.1.2. Katodna zaštita.....	16
2.4.2. Zaštita prevlakama i premazima .....	17
2.4.2.1. Metalne anorganske prevlake .....	17
2.4.2.2. Nemetalne anorganske prevlake .....	19
2.4.2.3. Nemetalne organske prevlake .....	20
2.4.2.3.1. Ekološki prihvatljivi premazi .....	21
2.5. Inhibitori korozije .....	22
2.5.1. Parnofazni inhibitori korozije .....	23
2.5.2. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije.....	24
2.6. Bruniranje .....	25
2.7. Kitozan.....	26
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>27</b>
3.1. Cilj rada .....	27

---

3.2. Materijali .....	27
3.2.1. Uzorci čelika .....	27
3.2.2. Bruniranje uzoraka čelika .....	28
3.2.3. Priprema premaza .....	28
3.2.4. Mjerenje viskoznosti premaza .....	29
3.2.3. Otopine kiselina .....	30
3.3. Metode rada .....	30
3.3.1. Nanošenje premaza .....	30
3.3.2. Određivanje debljine premaza .....	31
3.3.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije .....	31
3.3.4. Određivanje hrapavosti površine uzoraka .....	32
3.3.5. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom .....	32
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>33</b>
4.1. Mjerenje viskoznosti pripremljenih premaza .....	33
4.2. Nanošenje premaza .....	34
4.3. Izmjerene vrijednosti debljine premaza .....	35
4.4. Određivanje brzine korozije u otopini 10% HCl .....	36
4.5. Određivanje hrapavosti površine uzoraka .....	39
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>47</b>

## POPIS SLIKA

Slika 1. Proizvodnja čelika ( <a href="http://www.kina-danas.com/kineska-industrijska-proizvodnja-narasila-za-53/">http://www.kina-danas.com/kineska-industrijska-proizvodnja-narasila-za-53/</a> ).....	4
Slika 2. Bessemer i Thomasov postupak ( <a href="https://www.britannica.com/technology/Bessemer-process">https://www.britannica.com/technology/Bessemer-process</a> ).....	5
Slika 3. Nehrđajući čelik ( <a href="https://chrome.google.com/webstore/detail/stainless-steel-pipe">https://chrome.google.com/webstore/detail/stainless-steel-pipe</a> ) ....	6
Slika 4. Prikaz mikrostruktura pojedinih grupa čelika [3]. ....	8
Slika 5. Korozija trupa broda ( <a href="https://thenavalarch.com/ship-corrosion-cathodic-protection-sacrificial-anodes/">https://thenavalarch.com/ship-corrosion-cathodic-protection-sacrificial-anodes/</a> ) .....	9
Slika 6. Klasifikacija korozijskih procesa [6]. ....	11
Slika 7. Prikaz ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije ( <a href="https://dokumen.tips/documents/korozija-i-zastita-fsb.html">https://dokumen.tips/documents/korozija-i-zastita-fsb.html</a> ) .....	12
Slika 8. Primjer galvanske korozije ( <a href="https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7d/Stainless-steel-mild-steel.jpg/1280px-Stainless-steel-mild-steel.jpg">https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7d/Stainless-steel-mild-steel.jpg/1280px-Stainless-steel-mild-steel.jpg</a> ) .....	13
Slika 9. Primjer rupičaste(pitting) korozije ( <a href="https://www.nuflowmidwest.com/2-types-of-corrosion-that-occur-in-industrial-piping-systems/">https://www.nuflowmidwest.com/2-types-of-corrosion-that-occur-in-industrial-piping-systems/</a> ) .....	14
Slika 10. Primjer interkristalne korozije [9].....	14
Slika 11. Oblici katodne zaštite [9]. ....	16
Slika 12. Pocinčani čelični krovni limovi [10].....	18
Slika 13. Primjer mehaničkog postupka prevlake (emajlirano posuđe) ( <a href="http://hr.tytsteeltubes.com/steel-plate/steel-roofing-sheet-galvanized-steel-sheet.html">http://hr.tytsteeltubes.com/steel-plate/steel-roofing-sheet-galvanized-steel-sheet.html</a> ).....	19
Slika 14. Podjela inhibitora [11] .....	22
Slika 15. Mehanizam djelovanja parnofaznog inhibitora korozije [3].....	23
Slika 16. Prikaz strojnih dijelova prije i poslije bruniranja [4]. ....	25
Slika 17. Kemijska struktura kitozana ( <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Chitosan">https://en.wikipedia.org/wiki/Chitosan</a> ). ....	26
Slika 18. Provođenje postupka bruniranja uzoraka čelika (Izvor: I. Štiglić). ....	28
Slika 19. Mjerenje viskoznosti rotacijskim viskozimetrom (Izvor: I. Štiglić). ....	29
Slika 20. Nanošenje premaza na površinu uzoraka čelika. ....	30
Slika 21. Uzorci poliranog čelika prije (A) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (B), premaza 2 (C), premaza 3 (D) i premaza 4 (E). ....	34
Slika 22. Uzorci bruniranog čelika prije (A) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (B), premaza 2 (C), premaza 3 (D) i premaza 4 (E). ....	34



Slika 23. Brzine korozije uzoraka čelika u 10% otopini solne kiseline pri 25°C. ....	36
Slika 24. Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) bez premaza nakon izlaganja 2 h u 10% HCl. ....	38
Slika 25. Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 1 nakon izlaganja 10% HCl. ....	38
Slika 26. Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 2 nakon izlaganja 10% HCl. ....	38
Slika 27. Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 3 nakon izlaganja 10% HCl. ....	38
Slika 28. Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 4 nakon izlaganja 10% HCl. ....	39
Slika 29. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	42
Slika 30. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	42
Slika 31. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	43
Slika 32. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	43
Slika 33. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	43
Slika 34. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	44
Slika 35. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	44
Slika 36. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	44
Slika 37. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	45
Slika 38. Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl. ....	45

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Prednosti i nedostaci vodorazrijedivih premaza [11].	21
Tablica 2. Sastav ispitivanog čelika Č.4230 [16].	27
Tablica 3. Izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti, $\eta$ (mPa s) pripremljenih premaza pri 25°C.	33
Tablica 4. Debljine premaza na poliranim uzorcima čelika.	35
Tablica 5. Debljine premaza na bruniranim uzorcima čelika.	35
Tablica 6. Izmjerene vrijednosti parametra $R_a$ na ispitivanim uzrocima poliranog čelika Č.4230 prije izlaganja djelovanju 10% HCl.	40
Tablica 7. Izmjerene vrijednosti parametra $R_a$ na ispitivanim uzrocima poliranog čelika Č.4230 nakon izlaganja djelovanju 10% HCl.	40
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti parametra $R_a$ na ispitivanim uzrocima bruniranog čelika Č.4230 prije izlaganja djelovanju 10% HCl.	40
Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra $R_a$ na ispitivanim uzrocima bruniranog čelika Č.4230 nakon izlaganja djelovanju 10% HCl.	41

**SAŽETAK**

Teorijski dio rada prikazuje čelik kao najvažniji konstrukcijski materijal, koroziju, vrste korozije i štetnost utjecaja korozije na konstrukcijske materijale. Obradene su različite metode zaštite od korozije i zaštita prevlakama i premazima kao najzastupljenija metoda zaštite od korozije.

U eksperimentalnom dijelu radu ispitani su premazi na bazi kitozana i titanijevog (IV) oksida na čeliku i bruniranom čeliku. Također, ispitano je i djelovanje eukaliptola kao ekološki prihvatljivog inhibitora korozije u pripremljenim premazima na bazi kitozana. Premaz koji je sadržavao 8%  $\text{TiO}_2$  i eukaliptol pokazao je najbolji izgled površine, odnosno prevlaka je homogena i sjajna, a takav premaz pruža i najbolja zaštitna svojstva i otpornost na djelovanje agresivne otopine solne kiseline, kako na poliranom tako i na bruniranom čeliku.

**Ključne riječi:** čelik, eukaliptol, kitozan, korozija, premazi.

**SUMMARY**

The theoretical part of the paper presents steel as the most important construction material, corrosion, types of corrosion and the harmful effects of corrosion on construction materials. Various methods of corrosion protection and protection with coatings and coatings as the most common method of corrosion protection are discussed.

In the experimental part of the paper, coatings based on chitosan and titanium (IV) oxide on steel and bluing steel were tested. Also, the effect of eucalyptol as an environmentally friendly corrosion inhibitor in prepared chitosan-based coatings was examined. The coating containing 8% TiO<sub>2</sub> and eucalyptol showed the best surface appearance, ie the coating is homogeneous and glossy, and such a coating provides the best protective properties and resistance to aggressive hydrochloric acid solution, both on polished and burnished steel.

**Keywords:** chitosan, coatings, corrosion, eucalyptol, steel.

## 1. UVOD

Korozija je prirodna pojava najčešće definirana kao propadanje materijala, koja uzrokuje velika oštećenja konstrukcija, odnosno materijala i znatne ekonomske gubitke. Dugi niz godina čovječanstvo nastoji osmisliti prihvatljive i efikasne načine i metode u zaštiti predmeta od korozijskog uništenja. Još su se od davnina ljudi počeli baviti zaštitom protiv korozije, štitili bi svoje alate i oružje kako bi im produljili vijek trajanja, koristili su se zaštitnim premazima kako bi zaštitili podvodne dijelove svojih brodova, a u srednjem vijeku su zaštitnim premazima štitili oružje i oklope od korozije. Zaštita od korozije se počela ozbiljnije primjenjivati s povećanom eksploatacijom čelika i drugih metalnih materijala. Veliki skok u razvoju antikorozivne zaštite dogodio se s primjenom prvih parobroda i željeznice. Daljnjem razvoju antikorozivne zaštite doprinosi drugi svjetski rat. Jedna od grana industrije koja je u zadnjih nekoliko desetljeća pridonijela razvoju je automobilska industrija. Globalni trošak korozije procjenjuje se na 2,5 bilijuna američkih dolara, što je ekvivalentno 3,4% svjetskog BDP -a za 2013. godinu [1].

Troškovi korozije uključuju procijenjenu štetu nastalu zbog korozije kao i troškove zaštite konstrukcijskih materijala. U današnje vrijeme površinska zaštita od korozije ima sve veću tehničku i gospodarsku važnost. Da bi došlo do procesa korozije, u promatranom sustavu mora postojati kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori. Korištenjem raznih tehnologija antikorozivne zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tijekom korozijskih procesa. Iz navedenog proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije, a istraživanja pokazuju da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite. Najzastupljenija metoda zaštite čeličnih konstrukcija od korozije je nanošenje premaza i prevlaka. Organskim prevlakama, tj. premazima zaštićeno je gotovo 3/4 metalnih konstrukcija. Od zaštitnih premaza zahtijeva se dugotrajnost i pouzdanost kako bi se radni vijek konstrukcija što više produžio.

Osim učinkovite zaštite od korozije, od suvremenih premaza očekuje se i zaštita okolišta, pa su i zahtjevi na smanjenje štetnog utjecaja na okoliš sve stroži. Smanjenje štetnosti premaza počelo je zabranom upotrebe toksičnih i kancerogenih pigmenta, što podrazumijeva stroge uvjete ograničavanja emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš, manju zapaljivost, sigurniji i

zdraviji rad te smanjenje troškova zbrinjavanja opasnog otpada. Danas ekološki najprihvatljivije rješenje za zaštitu od korozije smatraju se vodorazrjedivi premazi [1].

Cilj ovog rada je ispitati mogućnost primjene ekološki prihvatljivog premaza na bazi prirodnog polimera kitozana uz dodatak titanijevog (IV) oksida i eukaliptola kao prirodnog inibitora korozije. Premazi će se ispitati na uzorcima čelika Č. 4230 i bruniranim uzorcima, te će se usporediti njihova korozijska postojanost ubrzanom metodom, odnosno ispitivanjem brzine korozije u 5% otopini solne kiseline.

## 2. TEORETSKE OSNOVE

### 2.1. Čelik

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika (do 2,03%C) uz prisutne pratioce i nečistoće i uz eventualni dodatak jednog ili više legiranih elemenata. Gotovo svo proizvedeno sirovo željezo iz visoke peći prerađuje se u čelik, zbog njegovih mehaničkih svojstava koja su mnogo bolja od svojstava željeza [2,3].

Zbog svojih uporabnih svojstava, čelik spada među najvažnije konstrukcijske materijale, i zbog toga se primjenjuje u gotovo svakom aspektu ljudskog života. Čelici se odlikuju velikom čvrstoćom, tvrdoćom, žilavošću, mogućnošću lijevanja i mehaničke obrade, velikom elastičnošću, kao i mogućnosti promjene sastava legiranjem. Zbog ekonomičnog načina proizvodnje (u odnosu na druge metalne materijale) i povoljnih svojstava čelik može poslužiti za raznovrsnu primjenu. Kao materijal, čelik se koristi u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu, poljoprivredi, itd. [2].

#### 2.1. 1. Proizvodnja čelika

Kod proizvodnje sirovog željeza, željezna ruda (željezni oksid) zagrijava se u visokoj peći uz prisutnost ugljena (ugljika) i kisika. Ugljik reducira željeznu rudu u tekuće sirovo željezo, s ugljičnim monoksidom i ugljičnim dioksidom kao nusproizvodima. Vapnenac, koji se dodaje kako bi pomogao čišćenje nečistoća, topi se i nastaje tekuća šljaka. Sirovo željezo je zbog većeg sadržaja nečistoća i ugljika jako krhko i nije pogodno za obradu ili primjenu. Proizvod visoke peći je bijelo ili sivo sirovo željezo. Bijelo sirovo željezo je osnovna sirovina za proizvodnju čelika, čeličnog lijeva i bijelog tvrdog lijeva, a sivo za dobivanje sivih lijeva. Budući da tekuće sirovo željezo sadrži velike količine ugljika, da bi se eliminirao višak ugljika i proizveo tekući čelik, u peć se upuhuje kisik [2].

Čelik se također proizvodi reciklažom starog željeza. Staro željezo se topi u električnim pećima, u kojima toplina električnog luka tali staro željezo. Mnoge legure se proizvode u elektropećima [2].



**Slika 1.** Proizvodnja čelika (<http://www.kina-danas.com/kineska-industrijska-proizvodnja-narasila-za-53/> Pristupljeno 02.07.2021.)

## 2.2. Vrste čelika

Čelik možemo podijeliti prema više kriterija: prema postupku proizvodnje, prema kemijskom sastavu, mikrostrukturi, svojstvima, namjeni i dr.

### 2.2.1. Prema postupku proizvodnje

Masovna proizvodnja čelika počinje otkrićem Bessemerovog i Thomasovog postupka u 19. stoljeću. Prema postupku proizvodnje čelik se može podijeliti na Bessemerov čelik, Thomasov čelik, Siemens-Martinov čelik, elektro čelik, čelik iz kisikovih konvertera. Današnja proizvodnja čelika bazira se na dva postupka: oksidacijskim pročišćavanjem sirovoga željeza u kisikovu konvertoru ili taljenjem čeličnog otpada u električnim pećima. Primjena Siemens-Martinovog postupaka može se vidjeti u nekim industrijski manje razvijenim zemljama.





**Slika 2.** Bessemer i Thomasov postupak (<https://www.britannica.com/technology/Bessemer-process> Pristupljeno 02.07.2021.)

### 2.2.2. Prema kemijskom sastavu

Prema kemijskom sastavu čelici se mogu podijeliti na:

- Ugljični čelik (nelegirani)

Vrsta čelika u kojima odlučujući utjecaj na njegova svojstva ima ugljik, a drugih elemenata ima samo u količinama koje nemaju bitnog utjecaja i to: dušik od 0,01% do 0,03% , mangan < 0,8%, silicij < 0,5%, bakar < 0,3%, krom < 0,2%, volfram < 0,1%, molibden < 0,05%, kobalt < 0,05%, titanij < 0,05% i aluminij < 0,05% [2].

- Legirani čelik

Vrsta čelika u kojima glavni utjecaj na njegova svojstva imaju legirni elementi, tj. oni kemijski elementi koji se dodaju kako bi se postigla određena svojstva. Niskolegirani čelici imaju do 5% dodanih elemenata, a visokolegirani više od 5% [2].

- Nehrđajući čelik

Nehrđajući čelik je vrsta čelika koji mora sadržavati minimalni udio kroma od 10,5 %, a sadrži i dodatak ostalih legiranih elemenata (nikal, titan, molibden, dušik itd.) kako bi se postigla veća korozivna postojanost, obradivost, čvrstoća i sl. Ne oksidira na zraku za razliku od običnog čelika [3].



**Slika 3.** Nehrđajući čelik (<https://chrome.google.com/webstore/detail/stainless-steel-pipe>

Pristupljeno 15.07.2021.)

### 2.2.3. Prema namjeni

Prema namjeni čelici se mogu podijeliti na:

- Konstrukcijski čelik

U ovu skupinu čelika spadaju nelegirani, ugljični čelici s udjelom ugljika do 0,8% ugljika i legirani čelici koji u manjoj količini sadrže legirane elemente (krom, mangan, nikel, silicij itd.). Primjena ovih čelika je raznovrsna, koriste se za izradu različitih čeličnih konstrukcija, sastavnih dijelova strojeva, osovina, zupčanika, vratila i drugih strojnih dijelova.

Konstruktivski čelici su najviše korišteni čelici, a neke od vrsta konstruktivskih čelika su:

- opći konstruktivski čelici,
- čelici povišene čvrstoće,
- ultračvrsti čelici,
- čelici za cementiranje,
- čelici za poboljšavanje,
- čelici za opruge,
- čelici poboljšane rezljivosti,
- korozijski postojani čelici [2].

Konstruktivski čelici primjenjuju se za tipične konstruktivske dijelove strojeva i uređaja, koji obavljaju neku funkciju.

Od konstruktivskih čelika se traži da posjeduju sljedeća svojstva:

*Mehanička svojstva* – potrebna je visoka granica razvlačenja sa dovoljnom plastičnom deformabilnošću, visoka granica puzanja i čvrstoća pri povišenim temperaturama, dovoljna žilavost i čvrstoća pri normalnim, sniženim i niskim temperaturama i dovoljna dinamička izdržljivost.

*Otpornost na trošenje* – što manji gubitak mase, odnosno što manju promjenu stanja površine zbog međusobnog djelovanja dijelova u dodiru.

*Otpornost na koroziju* – dobra korozivna postojanost u atmosferi ili u agresivnim tekućinama, kao i otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama uz prisutnost plinova.

*Tehnološka svojstva* – rezljivost, zavarljivost, hladna oblikovljivost [2].

- **Alatni čelik**

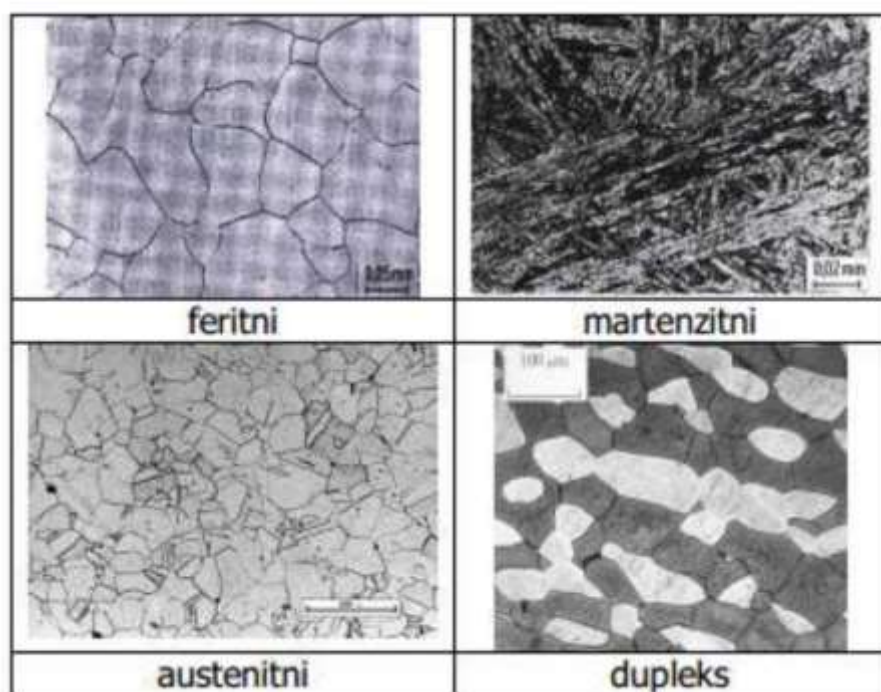
Alatni čelik naziv je za grupu čelika čija su svojstva pogodna za izradu alata. Osnovna svojstva tih čelika su: tvrdoća, otpornost na trošenje i žilavost (udarna radnja loma), postojanost pri povišenim temperaturama. Sadržaj ugljika iznosi od 0.5% do 2.1% .

#### 2.2.4. Prema mikrostrukturi

Prema mikrostrukturi čelici se mogu podijeliti na:

- Feritni čelik,
- Perlitni čelik,
- Martenzitni čelik,
- Ledeburitni čelik i
- Austenitni.

Željenu mikrostrukturu moguće je postići sadržajem ugljika i procesom direktne ili naknadne toplinske obrade.



**Slika 4.** Prikaz mikrostruktura pojedinih grupa čelika [3].

#### 2.2.5. Prema načinu prerade

Prema načinu prerade čelici se mogu podijeliti na:

- Sirove čelike,
- Lijevane čelike,
- Valjane čelike,
- Kovne čelike,
- Vučene čelike, itd.

### 2.3. KOROZIJA

Prema HRN EN ISO 8044 normi pod pojmom korozije podrazumijevamo fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša, koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala, koje može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine [2].



**Slika 5.** Korozija trupa broda (<https://thenavalarch.com/ship-corrosion-cathodic-protection-sacrificial-anodes/> Pristupljeno 15.07.2021)

Pojam korozije dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači nagrizzati. Do korozijskog procesa dolazi ukoliko između reaktanata (materijala i okoline) postoji afinitet tj. izražena je težnja da neke tvari međusobno spontano reagiraju [3]. Metali su jedni od češće korištenih materijala, pa je upravo zbog toga korozija na metalima jedna je od najčešćih pojava oštećenja.

Posljedice korozije mogu biti vidljive na više načina: može se primjetiti kao smanjenje mase i dimenzija strojnog dijela (nekada zbog ostajanja čvrstih produkata na površini moguće je prividno povećanje mase). Korozija utječe na vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, povećava hrapavost površine, dolazi do pojave pukotina. Brzina korozije ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima, odnosno o unutarnjim i vanjskim čimbenicima. Korozija gotovo uvijek nastaje spontano, a sila koja ju pokreće je kemijski afinitet između materijala i medija [4].

### 2.3.1. Korozija konstrukcijskih materijala prema mehanizmu procesa

Razlikujemo slijedeće vrste korozije

- Kemijsku koroziju metala
- Elektrokemijsku koroziju metala

Unutarnji i vanjski čimbenici korozije variraju lokalno i vremenski, što uzrokuje različite brzine korozije na pojedinim mjestima površine materijala, kao i promjene te brzine s vremenom.

*Kemijska korozija* nastaje u neelektrolitima, (mediji koji ne provode električnu struju), pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima. U kemijsku korozije spada tzv. plinska korozija koja nastaje zbog izgaranja plinova na visokim temperaturama. Najčešće se pojavljuje kod ventila i u ispušnih cijevima motora, te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradbi itd.) i pri radu uređaja na visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine. Okujina je površinski produkt koji se formira u uvjetima djelovanja oksidacijske atmosfere na čeliku. Na stvaranje okujine velik utjecaj ima i temperatura [4, 5].

*Elektrokemijska korozija* nastaje na površini metala i legura u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer je veliki broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi.

Korozijske procese moguće je podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i prema obliku korozije. Pojava korozije moguća je kod metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala, pa se i korozija može podijeliti na koroziju metala i koroziju nemetala [6].

### 2.3.2. Klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku



Slika 6. Klasifikacija korozijskih procesa [6].

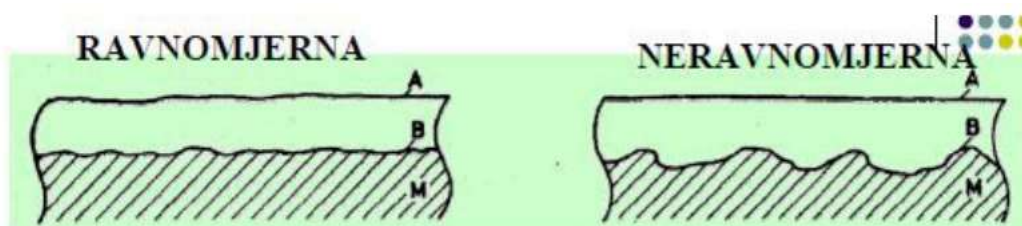
Kao što je prikazano na slici 6., prema geometrijskom obliku korozija se može klasificirati kao:

- 1) Opća korozija
- 2) Lokalna korozija, koja se pojavljuje kao:
  - pjegasta korozija,
  - rupičasta korozija (pitting),
  - potpovršinska korozija,
  - kontaktna korozija, koja može biti galvanska i korozija u procijepu,
- 3) Selektivna korozija
- 4) Interkristalna korozija

#### 2.3.2.1. Opća korozija

Opća, ravnomjerna ili neravnomjerna korozija, je vrlo česta i raširena, ali i najmanje opasan oblik korozije. Napada čitavu izloženu površinu materijala, pri čemu je intenzitet oštećenja svuda podjednak ili pak, lokalno različit. Opća korozija nastaje kada je čitava površina materijala izložena utjecaju agresivne sredine pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije [5,7].





**Slika 7.** Prikaz ravnomjerne i neravnomjerne opće korozije

(<https://dokumen.tips/documents/korozija-i-zastita-fsb.html> Pristupljeno 30.07.2021.)

### 2.3.2.2. Lokalna korozija

Lokalna (mjestimična) korozija, nastaje na mikroskopskoj razini (najčešće na granici zrna materijala) i brzo se širi na malom dijelu površine materijala. Lokalna korozija je najrašireniji pojavni oblik korozije. Katodu predstavljaju zrna materijala, a granice zrna anodu. Zbog manjka kisika u području korozije, korozija prodire dublje u metal stvarajući tako rupice u materijalu [7].

Ovaj tip korozije može se pojaviti u obliku rupičaste (pitting) korozije, kontaktne korozije, pjegaste korozije, korozije u rasporu, erozije, kavitacije i tribokorozije.

**Kontaktna** se korozija događa se zbog razlike elektropotencijala između dva različita metala, koji se dodiruju u nekom agresivnom mediju (elektrolitu). Dolazi do stvaranja galvanskog članka, pri čemu više korodira onaj metalni dio koji ima svojstva anode.

Postoje dvije vrste kontaktne korozije: galvanska i korozija u procjepu.

Kada se u prisutnosti elektrolita, dva metala različitih potencijala spoje u električni kontakt, dolazi do pojave galvanske korozije. U samom galvanskom članku metal sa manjim potencijalom postaje anoda i on korodira većom brzinom od one kada nije bio spojen u galvanski članak.

Galvanska korozija je najizraženija na mjestima gdje se konstrukcije spajaju npr. vijcima ili zavareni spojevi. Učinak galvanske korozije može se smanjiti odabirom materijala koji imaju relativno malu razliku potencijala [4].





**Slika 8.** Primjer galvanske korozije

(<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7d/Stainless-steel-mild-steel.jpg/1280px-Stainless-steel-mild-steel.jpg> Pristupljeno 30.07.2021)

Korozija u procjepu slična je rupičastoj koroziji, samo je oblik oštećenja procjep koji nastaje između dva konstrukcijska elementa, zbog razlike u koncentraciji elektrolita [2].

**Rupičasta** (*pitting*) korozija usko je lokalizirana i nastaje na mjestima gdje je zaštita od korozije oštećena (mehanički ili kemijski), nastupa na brojnim nepredvidivim lokalitetima, a ne po cijeloj površini, približno je kružnog oblika i nakon nekog vremena njezina dubina može i nekoliko puta premašiti širinu oštećenja [4].

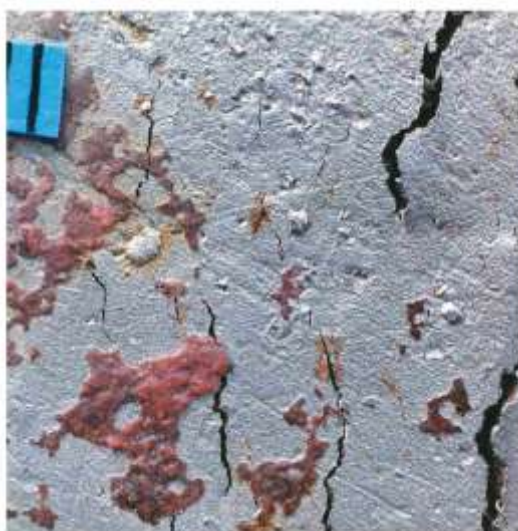
Rupičasta korozija je najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput nehrđajućih čelika.

Ova pojava karakteristična je za nehrđajuće čelike, no može se pojaviti i na drugim metalima poput nelegiranih čelika, najčešće nastupa u otopinama koje sadrže velike koncentracije klora i broma [5].



**Slika 9.** Primjer rupičaste(pitting) korozije (<https://www.nufLOWmidwest.com/2-types-of-corrosion-that-occur-in-industrial-piping-systems/> Pristupljeno 15.07.2021)

**Interkristalna korozija** najopasniji je oblik korozije, razara materijal na granicama zrna i na taj način napreduje u dubinu materijala, čime se izaziva razaranje metalne veze između kristalita u mikrostrukturi čelika i dolazi do raspada čitavog dijela. Nehrđajući čelici i legure, koji se smatraju korozijski postojanim, najčešće su izloženi ovoj vrsti korozije. Interkristalna korozija najopasniji je oblik korozije jer može dugo ostati neprimjećena, i jako brzo smanjuje čvrstoći i žilavost materijala [4, 8].



**Slika 10.** Primjer interkristalne korozije [9].

*Selektivna korozije* je rijedak oblik korozije koja napada jedan dio metalne legure, obično je to manje plemenita legura, te dolazi do njenog rastvaranja. Pojavljuje se mjestimično na površini i širi se prema unutrašnjosti presjeka materijala ili može započeti negdje u unutrašnjosti napadnute konstrukcije. Takva korozija najčešće zahvaća jednofazne legure, primjer toga je decinkacija, pri čemu je cink izvučen iz mjedenih legura ili bilo kojeg drugog materijala koji ima značajan postotak cinka.

Kod materijala izloženog ovoj vrsti korozije ne dolazi do značajne promjene dimenzija, ali je legura znatno oslabljena i postoji velika mogućnost od iznenadne havarije [5, 8].

## **2.4. ZAŠTITA OD KOROZIJE**

### **2.4.1. Elektrokemijske metode zaštite**

Temelje elektrokemijske zaštite stvorio je 1824. godine Sir Humphry Davy, na način da je za zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi upotrijebio cink. Da bi se metal zaštitio od korozije on se mora održavati u pasivnom stanju ili u imunom stanju. Ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti katodna ili anodna zaštita. Elektrokemijska zaštita koristi se kao zaštita metalnih konstrukcija koje su ispod zemlje ili su uronjene, te nisu pristupačne za održavanje zaštite premazima, neke od tih konstrukcija su: cjevovodi (vodovodi i naftovodi), kabeli, lučka postrojenja, brodovi, rezervoari, uređaji u kemijskoj industriji i rudarstvu [4].

#### **2.4.1.1. Anodna zaštita**

Anodna zaštita postiže se prebacivanjem metala iz aktivnog u pasivno stanje tj. spajanje metala sa pozitivnim polom izvora istosmjerne struje tzv. anodnom polarizacijom. Kod anodne zaštite oba metala ponašaju se kao anode. Oba se metala na početku otapaju, a zatim dolazi do pasivizacije i na taj se način metalne konstrukcije zaštićuju od korozije. Nastoji se da period otapanja anoda bude što kraći, da se što prije stvori zaštitni sloj.

Usprkos dobrim karakteristikama anodna zaštita ima ograničenu primjenu s obzirom na sklonost pasivaciji i skupe instalacije, ne upotrebljava se često. Najčešće se primjenjuje za zaštitu čeličnih konstrukcija u jakoj oksidacijskoj sredini (npr.  $H_2SO_4$ ) [3].

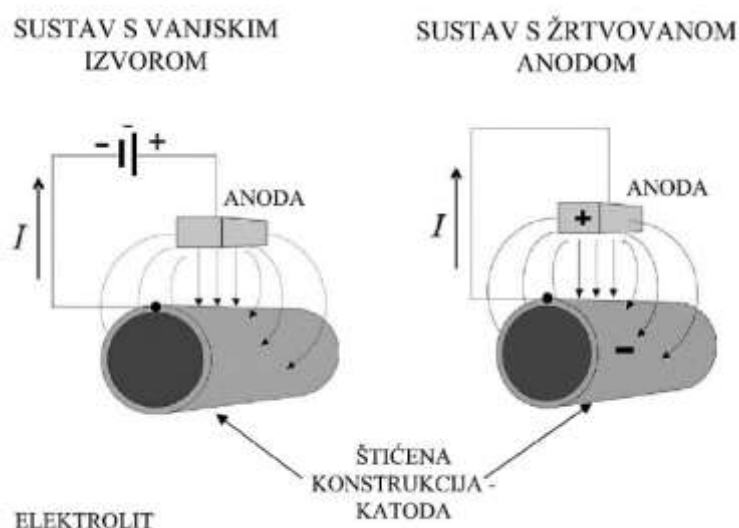
### 2.4.1.2. Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite materijala od korozije koji se nalaze u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala prema negativnom smjeru.

Katodnu zaštitu moguće je ostvariti na dva načina, spajanjem na vanjski izvor električne struje (negativni pol) u zatvorenom el. krugu, spoji sa negativnim polom izvora istosmjerne struje, dok se pozitivni pol spaja sa nekom pomoćnom anodom ili spajanjem metalne konstrukcije s neplemenitijim metalom koji predstavlja žrtvovanu anodu. Kod pravilno uspostavljene katodne zaštite materijal konstrukcije se ne otapa [5].

Katodna zaštita primjenjuje se u zaštiti metalnih konstrukcija koje su uronjene u vodu ili ukopane u tlo, a svoju funkcionalnost moraju zadržati više desetaka godina. Primjeri tih konstrukcija su: cjevovodi svih namjena, vodovodi, naftovodi, plinovodi i sl.

Izbor katodne zaštite ovisi o objektu koji se štiti. Kod stacionarnih objekata pretežito se koristi metoda s vanjskim izvorom struje, dok se kod pokretnih objekata gdje postoji opasnost od zapaljenja medija češće koristi metoda sa žrtvovanom anodom [5].



**Slika 11.** Oblici katodne zaštite [9].

### 2.4.2. Zaštita prevlakama i premazima

Nanošenje raznih zaštitnih prevlaka drugog materijala na površinu konstrukcijskih materijala svakako je jedna od najraširenija metoda zaštite od korozije i drugih vrsta oštećivanja materijala. Nanesene prevlake razdvajaju metal od okoline i služe kao štiti od agresivnog medija, čime se usporava ili sprječava nastanak korozije. Koriste se za dugotrajnu zaštitu u širokom nizu korozivski agresivnih okoliša, počevši od atmosferskog izlaganja, pa sve do najzahtjevnijih eksploatacijskih uvjeta u postrojenjima kemijske industrije [6].

Osnovna zadaća prevlaka je zaštita od korozije, a sekundarne funkcije mogu biti razne, kao na primjer: popravak estetskog dojma, postizanje određenih fizikalnih svojstava, zaštita od mehaničkog trošenja i dr.

Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, o njejoj debljini, o stupnju kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja. Na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja prevlake, koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje. Prevlaka mora čvrsto prijanjati na metalnu podlogu.

Predobrada materijala ima dvostruku svrhu: čišćenje, tj. uklanjanje masnih tvari, produkata korozije i postizanje željene kvalitete, tj. optimalne hrapavosti [6].

Prevlake mogu biti:

- Organske: nemetalne
- Anorganske: metalne i nemetalne.

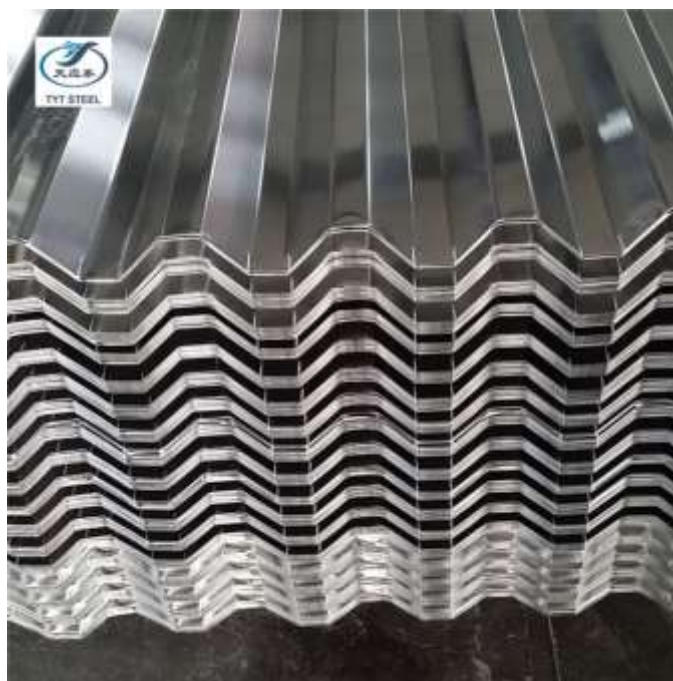
#### 2.4.2.1. Metalne anorganske prevlake

Koriste se kada je uz antikorozivnu zaštitu osnovnog materijala, važno da materijal ima metalni karakter tj. da prevlačenjem materijal dobije na čvrstoći, tvrdoći, sjaju ili električnoj vodljivosti. Metalne prevlake nanose se postupcima fizikalne ili kemijske metalizacije ili platiniranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija [5,6].

Metalne prevlake nanose se postupcima: vrućeg uranjanja, difuzijske metalizacije, metalizacije prskanjem, fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze, metode oblaganja, ionske izmjene.

Nanošenje metalne prevlake moguće je izvesti uranjanjem osnovnog materijala u talinu pokrivnog metala. Za ovaj postupak zaštite potrebno je ispuniti dva uvjeta: Osnovni metal mora imati mnogo više talište od pokrivnog i da se oba metala legiraju međusobnim otapanjem ili tvorbom intermetalnih spojeva [6].

Na površini podloge tijekom obrade dolazi do nastanka legure, koja predstavlja sloj taline koja se hlađenjem skrutnjava. Takva je legura krhka, pa je bolje da je u što tanjem sloju jer na taj način teže dolazi do mehaničkih oštećenja. Postizanje kvalitetne prevlake moguće je ako se predobradom postigla potpuna čistoća površine i taline. Postupkom vrućeg uranjanja nanose se prevlake cinka, kositra, olova, aluminijska i to najčešće na ugljični čelik ili lijevano željezo [5]. Slika 12. prikazuje primjer proizvoda prevučenog cinkom.



**Slika 12.** Pocinčani čelični krovni limovi [10].

Za zaštitu strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala.

### 2.4.2.2. Nemetalne anorganske prevlake

Prevlake koje nastaju nanošenjem mehaničkim ili kemijskim postupkom, sa ili bez električne struje. Kod kemijskog postupka nanošenja prevlaka mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida, osnovni metal obično sudjeluje u stvaranju prevlake pa se na taj način osigurava dobro prijanjanje. Prevlake dobivene mehaničkim putem slabo prijanjaju za podlogu.

Najvažniji i najpoznatiji mehanički postupak zaštite prevlakom je emajliranje. Osnova prevlake bazira se na sloju borosilikatnog stakla koji se stvara na metalnoj površini. Ove prevlake služe za zaštitu metala koji su izloženi vrlo agresivnim okolinama [6].

Postupkom emajliranja zaštićeni metali poprimaju drugu boju kao rezultat kemijske reakcije između metala i same okoline.



**Slika 13.** Primjer mehaničkog postupka prevlake (emajlirano posuđe)

(<http://hr.tytsteeltubes.com/steel-plate/steel-roofing-sheet-galvanized-steel-sheet.html>

Pristupljeno 18.07.2021)

### 2.4.2.3. Nemetalne organske prevlake

Organske prevlake (premazi) imaju nezamjenjivu ulogu u zaštiti metalnih konstrukcija od korozije. Pritom, učinkovitost zaštite ne ovisi isključivo samo o svojstvima prevlake već i o karakteru same metalne osnove, pripremi površine i tehnologiji nanošenja prevlake. U praksi je stoga neophodno uzeti u obzir cijeli sustav i tehnologiju izvođenja zaštite [5].

Zaštita metala premazima jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite, čak  $\frac{3}{4}$  metalnih površina zaštićeno je premazima. Osnovni razlog tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije.

Osnovni cilj nanošenja premaza je razdvajanje metalne podloge od okoliša, pa stoga prevlake moraju imati dovoljnu postojanost i trajnost u uvjetima eksploatacije. Upravo zbog toga je njihovo najvažnije tehničko svojstvo, trajnost. Premazi se, osim u zaštitne svrhe, nanose i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine [5].

Općenito, premazi su materijali koji nakon nanošenja na podlogu stvaraju čvrsti film [3].

Nemetalne organske prevlake – premazi sastoje se od četiri osnovne komponente:

- **Veziva:** neisparljive organske tvari, koje povezuju sve komponente u cjelinu. Prema podrijetlu dijele se na prirodna i umjetna, no češća je podjela prema načinu sušenja;
- **Pigmenata:** različiti organske ili anorganske tvari, koje imaju sposobnost absorbiranja i reflektiranja svjetlosti, utječu na boju premaza;
- **Aditiva i punila** – Dodaju se u premaze kako bi spriječili nedostaci u svojstvima premaza. Značajno pojeftinjuju premazna sredstva, a mogu djelovati na poboljšavanje određenih svojstava;
- **Otapala** – hlapive organske kapljevine koje mogu otopiti veziva, bez promjene svojstava veziva. Razrijeđuju boju kako bi se mogla lakše nanesti na metal [3].

Svaka prevlaka ima zadaću štititi podlogu, ali glavna svrha prevlačenja može biti različita ovisno o namjeni prevlake. Podjela premaza prema namjeni može se izvršiti na: temeljne boje



ili primere, antikorozijske boje te premaze za zaštitu od obraštanja (anti-fouling). Korozija se sprječava pomoću učinka barijere, učinka inhibitora, te galvanskih učinaka [3].

#### 2.4.2.3.1. Ekološki prihvatljivi premazi

Prilikom odabira premaza odlučuje se između raznih zaštitnih svojstava i funkcija koje nam premazi nude. Najčešći kriterij za odabir premaza je cijena. Zbog povećane emisije organskih otapala u zraku, veliki dio premaza nije ekološki prihvatljiv. Razvoj ekološki prihvatljivijih premaza doveo je do stvaranja vodorazrijedivih premaza koji sadrže malu količinu hlapivih organskih spojeva i nisu toksični.

Vodorazrijedivi premazi i dalje su novitet na tržištu premaza i njihova primjena nije raširena. Razlog tome je veća cijena od ostalih organskih hlapivih premaza, i slabije karakteristike zaštite. Daljnji razvoj i testiranja ove tehnologije dovela su do zaključka kako ovi premazi pružaju sve bolju kvalitetu zaštitnog sloja i najvažnije nisu štetni za ljude i okoliš [11].

Vodorazrijedivi premazi klasificiraju se prema načinu stvaranja filma i mogu se podijeliti na:

- vodene otopine,
- vodene disperzije i
- vodene emulzije koje čine najveći dio vodorazrijedivih premaza

**Tablica 1.** Prednosti i nedostaci vodorazrijedivih premaza [11].

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Smanjena emisija hlapivih organskih spojeva VOC (engl. Volatile Organic Coumpounds)	Relativna vlažnost mora biti u rasponu od 50-70%, ali ne preko 85% Temperatura aplikacije ne ispod 12°C
Primjena konvencionalnih postupaka nanošenja	Zahtijevaju izrazito čistu površinu bez masnoće i prašine
Smanjena otrovnost i miris, a time povećana sigurnost radnika	Potrebno dulje vrijeme sušenja
Lako čišćenje alata vodom	Teško se postižu visoko sjajni premazi
Minimalan ili eliminiran opasni otpad	Viša cijena
Dobro vrijeme skladištenja	Osjetljivi su na visoku vlagu
Ostatak osušene boje može se odložiti kao bezopasan otpad	Dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film
Mala zapaljivost	Imaju manju temperaturnu otpornost
Primjena na različitim materijalima	Imaju tendenciju stvaranja pjene

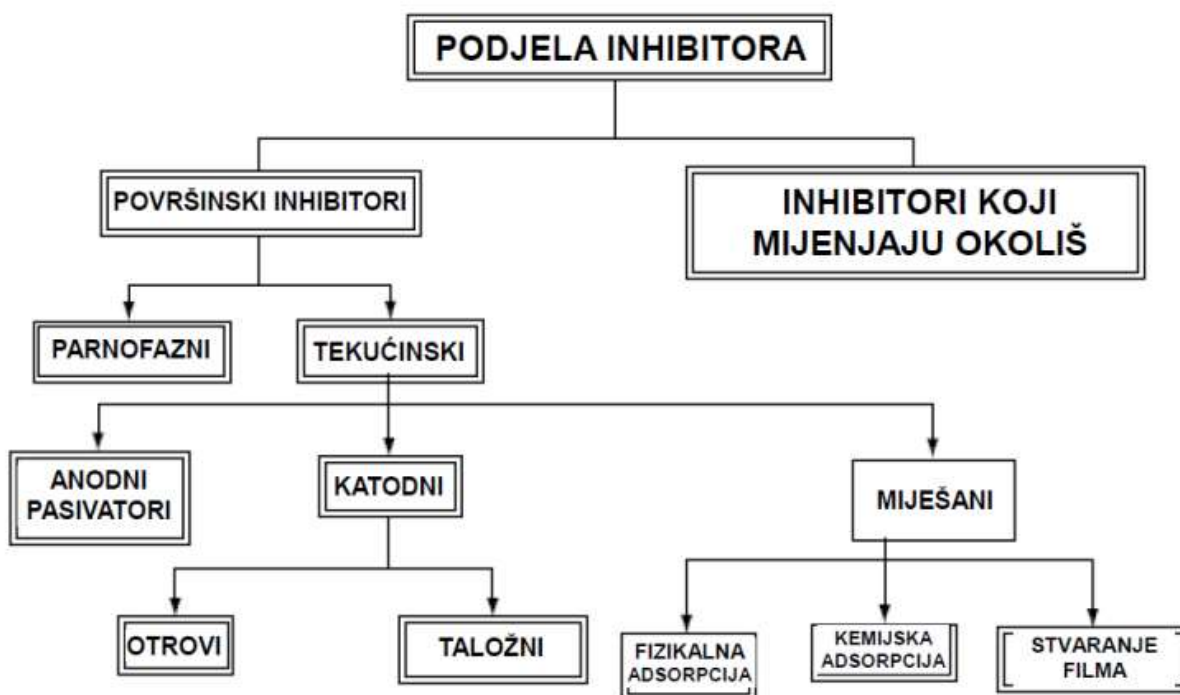
Vodorazrijedivi premazi imaju nižu razinu toksina i manje su eksplozivni, ali nisu potpuno bezopasni. Radnici koji upotrebljavaju vodorazrijedive premaze moraju biti educirani za njihovu uporabu i moraju koristiti osobna zaštitna sredstva.

## 2.5. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije su organske i anorganske tvari koje se u odgovarajućoj koncentraciji dodaju u korozivni okoliš, kako bi zaustavili ili smanjili brzinu elektrokemijske korozije metala. Najčešće su to spojevi koji se adsorbiraju na površini metala ili procesom fizisorpcije ili procesom kemisorpcije što ovisi o strukturi molekule inhibitora, kao i o korozivnom mediju s kojim je metal u kontaktu. Inhibitori korozije najčešće djeluju na način da stvaraju barijeru između metala i okoline ili mijenjaju okolinu materijala.

Većinom se primjenjuju u vodenim i djelomično vodenim sustavima. Industrijski imaju jako raširenu primjenu, koriste se u rafinerijama, kemijskoj industriji, za obradu vode, ali i u obradi kiselih vodenih otopina za čišćenje metala u industriji.

Prema kemijskom sastavu inhibitori su anorganski ili organski spojevi. Prema mehanizmu djelovanja dijele se na anodne, katodne i miješane inhibitore.

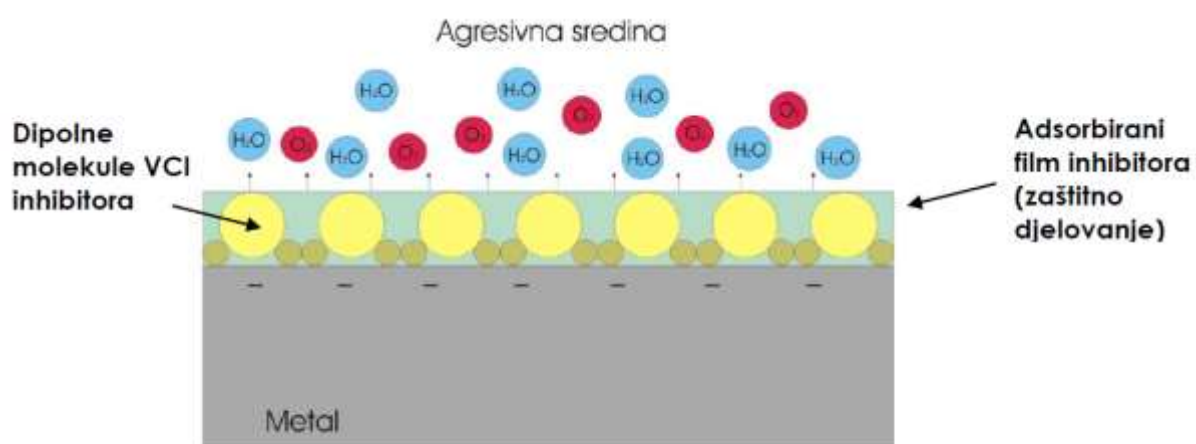


Slika 14. Podjela inhibitora [11]

### 2.5.1. Parnofazni inhibitori korozije

Parnofazni inhibitori korozije su hlapljive organske tvari u čvrstom stanju, čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Zahvaljujući njihovom dovoljno visokom tlaku para, sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) uspijevaju poništiti korozivna svojstva zraka.

Označavaju se sa VCI ( engleski naziv Volatile corrosion inhibitor) ili VpCI (od engleskog naziva Vapor phase corrosion inhibitors). Parnofazni inhibitori se koriste u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, polietilenske folije, odnosno spužvaste tvari. Isparavanjem, hlapivi inhibitori putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para hlapivih inhibitora se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu, a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare [3, 10].



**Slika 15.** Mehanizam djelovanja parnofaznog inhibitora korozije [3].

Svojstva parnofaznih inhibitora korozije su visoka otpornost adsorbiranog sloja na koroziju i dobra otpornost na temperature do 300°C.

### 2.5.2. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Zbog sve većeg zagađenja okoliša postavljaju se novi, stroži uvjeti koji ograničavaju korištenje raznih kemikalija koje imaju štetan utjecaj na okoliš. Ekološka prihvatljivost, netoksičnost i biorazgradivost veoma su važan čimbenik prilikom odabira inhibitora. Zbog svoje toksičnosti, neki od inhibitora potpuno su zabranjeni, primjer su kromati, a smanjena je i uporaba polifosfata jer njihova prisutnost u prirodnim vodotocima može dovesti do povećanog razvoja algi.

Razvoj ekoloških inhibitora temelji se na ispitivanju biljnih materijala, ekstrakata različitih biljaka, njihovih eteričnih ulja, različitih prirodnih polimera. Glavni predstavnici ekološki prihvatljivih inhibitora korozije su biljni ekstrakti i eterična ulja, polisaharidi izolirani iz biljaka tzv. prirodne gume, alkaloidi i terpeni, masne kiseline, aminokiseline i druge brojne tvari.

Prema strukturi ekološki inhibitori spadaju u grupu prirodnih organskih inhibitora, kao smjesa različitih spojeva, najčešće heterocikličkih organskih spojeva. Djeluju tako da stvaraju zaštitni sloj na površini metala, a kako bi prekrivanje metala bilo uspješno potreban je pravilni izbor koncentracije inhibitora.

Glavni predstavnici ekoloških inhibitora korozije su biljni ekstrakti i izolati, zbog svog sastava koji ima veliku sposobnost inhibicije korozije, lako su dostupni, nisu toksični i dolaze iz obnovljivih izvora. Prirodni polimeri i eterična ulja također su ekološki prihvatljivih inhibitora korozije dobiveni iz biljaka.

Prednost ekoloških inhibitori su biorazgradivost, jednostavnost dobivanja (izolacije) i netoksičnost. Iako imaju dobra svojstva i mnoge prednosti, glavni nedostatak ekološki prihvatljivih inhibitora je njihova nestabilnost u vodenim otopinama kiselina i baza koja je posljedica lake biorazgradivosti [12].

## 2.6. Bruniranje

Bruniranje je proces završne obrade čeličnih predmeta, koji rezultira dobivanjem vrlo tankog zaštitnog sloja željeznih oksida crne ili smeđe boje. Taj sloj je plemenitiji od čelika, no zbog svoje poroznosti brunirani slojevi imaju slabu antikorozivnu zaštitu, pa ih je poslije bruniranja potrebno naknadno nauljiti čime se antikorozijska zaštita poboljšava. Primjenjuje se pretežno za obradu površina na oružju, alatima te kućistima satova [4].

Ovaj crni sloj je vrlo tanak i iznosi svega oko 1 mikrometar te u većini slučajeva ne dolazi do promjena tolerancije pozicija koje se bruniraju.

Bruniranje se izvodi u vrelim lužnatim otopinama koje sadrže oksidanse kao što su nitrati i nitriti. Bruniranje se koristi za predmete manjih dimenzija. Obradom se povisuje otpornost prema koroziji, a postiže se i dekorativni efekt. Prevlaka postaje ljepša i trajnija, a najčešće se naknadno tretira industrijskim uljem kako bi se povećala otpornost na koroziju, odnosno sprječila doticaj molekula vode kroz poroznu prevlaku. Boja prevlake ovisi o sastavu materijala koji se obrađuje, kao i o radnoj temperaturi. Korištenjem previsokih temperatura prilikom obrade, dobiva se smeđa boja umjesto crne. Kao i kod ostalih prevlaka, prije postupka površina materijala treba biti temeljito očišćena, pogotovo od korozijskih produkata, dok masnih tragova čak i smije biti pošto je sama otopina lužnata te odmašćuje [4,13].



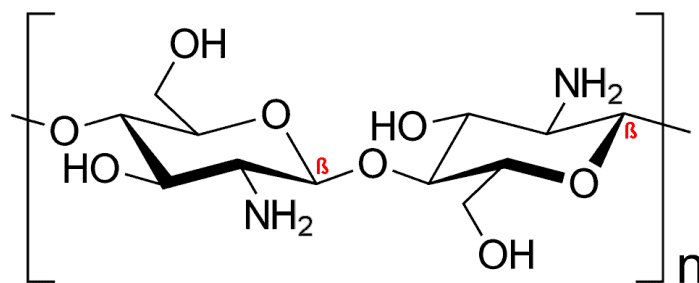
**Slika 16.** Prikaz strojnih dijelova prije i poslije bruniranja [4].

## 2.7. Kitozan

Kitozan je biokompatibilan i biorazgradivi polimer, derivat hitina. Hitin je glavni strukturni polisaharid beskralješnjaka i niskih biljaka, te drugi najzastupljeniji polimer u prirodi nakon celuloze. Nalazi se u tvrdom vanjskom egzoskeletu rakova, školjki, jastoga i drugim biološkim materijalima. Kitozan je jedan od derivata hitina koji je dobiven reakcijom deacetilacije hitina.

S obzirom da kitozan nije toksičan za stanice sisavaca, uvelike se koristi u biomedicini, posebice za liječenje rana, tkivno inženjerstvo, te za izradu zaštitnih obloga na implantatima. Kitozan je svoju primjenu našao i u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji zbog svojih antimikrobnih svojstava. U farmaceutskoj proizvodnji, kitozan se koristi kao punilo u tabletama, za poboljšanje načina otapanja određenih lijekova i za prikrivanje gorkog okusa. Glavne prednosti uporabe kitozana su njegova netoksičnost, biorazgradivost, biokompatibilnost te antimikrobna aktivnost i inhibitorno djelovanje na rast raznih bakterija [14].

Na području premaza na bazi polimera, kitozan se pokazao kao vrlo zanimljiv materijal i dobra alternativa konvencionalnim sustavima premaza i zbog iznimnog prijanjanja na metalne površine i sposobnosti tvorbe kompleksa s potencijalnim inhibitorima korozije. Štoviše, kitozan je topljiv u vodenoj sredini i može se dobiti iz obnovljivih izvora. Kitozan u kiselim vodenim otopinama ima izvrsnu sposobnost stvaranja filma, što ga čini pogodnim za primjenu u različitim područjima zaštitnih premaza. Zanimanje za kitozan kao premaz za metalne podloge povećalo se posljednjih godina, posebno za magnezij i legure čelika koji se koriste za biomedicinske primjene [15].



**Slika 17.** Kemijska struktura kitozana (<https://en.wikipedia.org/wiki/Chitosan> Pristupljeno 23.08.2021)

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Cilj rada

U ovom radu ispitano je potencijalno zaštitno djelovanje premaza na bazi kitozana i titanijevog (IV) oksida na čeliku i bruniranom čeliku. Također, ispitano je i djelovanje eukaliptola kao ekološki prihvatljivog inhibitora korozije u pripremljenim premazima na bazi kitozana.

Sva ispitivanja provedena su u laboratorijma Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju provedeno je bruniranje uzoraka čelika, pripremljeni su ispitivani premazi, određena njihova fizikalno-kemijska svojstva, te brzina korozije uzoraka poliranog i bruniranog čelika u otopini solne kiseline.

U strojarskom laboratoriju provedeno je poliranje uzoraka čelika, određena hrapavost površine na uzorcima, te ispitane površine uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom.

Cilj rada bio je ispitati zaštitno djelovanje pripremljenih premaza, te usporediti njihovu djelotvornost u zaštiti od kiselinske korozije na poliranom i bruniranom čeliku.

#### 3.2. Materijali

##### 3.2.1. Uzorci čelika

Ispitivanja su provedena na uzorcima čelika č.4230, promjera 19 mm i prosječne debljine 5 mm. Uzorci su polirani i odmašćeni u 96% etanolu.

Sastav ispitivanog čelika prikazan je u Tablici 2.

**Tablica 2.** Sastav ispitivanog čelika Č.4230 [16].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,68-0,77	0,90-1,10	0,40-0,60	max 0,025	0,01-0,03	0,60-0,80	ostalo



### 3.2.2. Bruniranje uzoraka čelika

Jedan dio uzoraka čelika 4230 podvrgnut je postupku bruniranja. Otopina za bruniranje sastojala se od otopine natrijevog hidroksida (650 g/L) i otopine natrijevog nitrita (250 g/L). Otopina je pripravljena tako da se potrebna količina NaOH i  $\text{NaNO}_2$  izvaže na tehničkoj vagi i otopi u 1 L destilirane vode. Nakon pripreme otopine, otopina se zagrijava do temperature vrelišta između  $135^\circ\text{C}$  i  $145^\circ\text{C}$ .

Odmašćeni uzorci uronjeni su u laboratorijsku čašu s pripremljenom i zagrijanom otopinom za bruniranje, te je postupak bruniranja proveden u trajanju od 1 h na temperaturi vrelišta otopine.



**Slika 18.** Provođenje postupka bruniranja uzoraka čelika (Izvor: I. Štiglić).

### 3.2.3. Priprema premaza

Premazi su pripremani otapanjem određene količine kitozana (Sigma Aldrich) u 0,05 % otopini octene kiseline da bi se dobila 2% otopina. Konstantno miješanje otopine provodi se tijekom 24 sata na magnetskoj mješalici. Nakon miješanja u otopinu kitozana dodavana je otopina NaOH da bi se pH vrijednost povisila na oko 6,5. U takvu otopinu dodano je 2% glicerola kao plastifikatora te 25% etanola (96%). Nakon ponovnog miješanja u trajanju od 3 h, u otopinu je dodana određena količina praha  $\text{TiO}_2$ .

U radu su ispitani sljedeći premazi:



**Premaz 1:** osnovna otopina kitozana s dodatkom 5%  $\text{TiO}_2$  (prethodno opisani postupak)

**Premaz 2:** u premaz 1 dodan je eukaliptol kao inhobitor korozije u količini od 100  $\mu\text{L}$  na 100 mL premaza 1.

**Premaz 3:** osnovna otopina kitozana s dodatkom 8% praha  $\text{TiO}_2$

**Premaz 4:** u premaz 3 dodano je 100  $\mu\text{L}$  eukaliptola na 100 mL premaza 3.

### 3.2.4. Mjerenje viskoznosti premaza

Viskoznost pripremljenih premaza na bazi kitozana i  $\text{TiO}_2$  određivana je pomoću rotacijskog viskozimetra First plus LR, Lamy Rheology instruments (slika 19. ). U laboratorijsku čašu ulije se 250 mL uzorka odnosno pripremljenog premaza, a zatim se uroni odgovarajući mjerni cilindar spojen na rotor instrumenta. Brzina vrtnje mjernog cilindra podešena je na 150 rpm. Mjerenje je provedeno u 15 mjernih točaka s vremenom trajanja svake mjerne točke od 25 sekundi. Temperatura premaza tijekom mjerenja bila je u rasponu od 23°C do 25°C.



**Slika 19.** Mjerenje viskoznosti rotacijskim viskozimetrom (Izvor: I. Štiglić).

### 3.2.3. Otopine kiseline

U radu se za ispitivanje korozije koristila 10% otopina solne kiseline (HCl).

## 3.3. Metode rada

### 3.3.1. Nanošenje premaza

Pripremljeni premazi nanosili su se na uzorke poliranog i bruniranog čelika metodom lijevanja kapljice. Kapljica je nanešena pomoću mikropipete tako da se na površinu uzorka čelika nanese 300  $\mu\text{L}$  ispitivanog premaza. Premazi su nakon toga sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega se pristupilo daljnjim ispitivanjima.



**Slika 20.** Nanošenje premaza na površinu uzorka čelika.

### 3.3.2. Određivanje debljine premaza

Debljina premaza određena je na temelju razlike debljine uzorka čelika prije i nakon nanošenje i sušenja ispitivanog premaza pomoću digitalnog mikrometra Insize, 3109-50A tako da se za svaki uzorak čelika debljina mjerila na nekoliko različitih mjesta (min. 6).

### 3.3.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Metoda određivanja brzine korozije koja se temelji se na mjerenju mase uzoraka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, s ciljem da se odredi gubitak ili prirast mase na uzorcima metala nakon djelovanja korozivnog medija.

Uzorci čelika bez premaza (polirani i brunirani) i s premazima su nakon sušenja izvagani na analitičkoj vagi točnosti  $\pm 0,0001$  g, te su potom uronjeni u 10 % otopinu solne kiseline kojoj su izloženi u vremenu od 2 h. Nakon navedenog vremenskog perioda, uzorci čelika su izvađeni iz otopina, osušeni i vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

Brzina korozije se može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1)$$

gdje je:  $\Delta m$  – razlika u masi uzorka prije i nakon izlaganja agresivnom mediju (mg)

$v$  – brzina korozije ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$S$  – površina uzorka ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  – vrijeme trajanja izloženosti (sati)

### **3.3.4. Određivanje hrapavosti površine uzoraka**

Hrapavost površine uzoraka čelika i bruniranog čelika ispitana je na prijenosnom uređaju za mjerenje površinske hrapavosti MITUTOYO SURFTEST SJ-210. Hrapavost je određena na uzorcima čelika bez premaza i s premazima, te nakon izlaganja uzoraka otopini solne kiseline. Na svim ispitnim uzorcima mjerenja su provedena na 6 mjesta zbog bolje preciznosti tj. smanjenja mjerne nesigurnosti rezultata.

### **3.3.5. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom**

Površine poliranih, kao i bruniranih uzoraka čelika bez premaza i s premazima, kao i nakon djelovanja 10% otopine solne kiseline snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mjerenje viskoznosti pripremljenih premaza

Mjerenje viskoznosti pripremljenih premaza provedeno je na rotacijskom viskozimetru, jer viskoznost predstavlja važno svojstvo premaza odnosno prekrivnih materijala. O viskoznosti ovise mnogi parametri važni za nanošenje premaza, pa tako o njoj ovisi stabilnost skladištenja materijala, njihovo razlijevanje, curenje s površine nakon nanošenja, kao i prikladnost materijala za pojedine postupke nanošenja. Viskoznost je između ostalog i glavni čimbenik koji utječe na debljinu i prijanjanje premaza na podlogu.

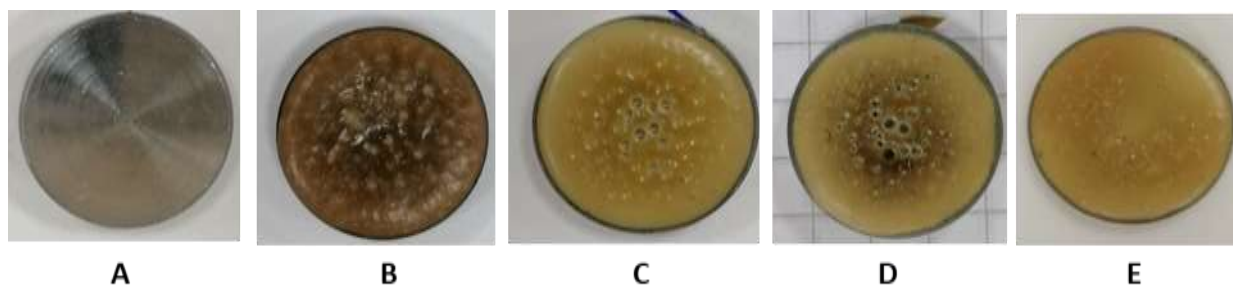
**Tablica 3.** Izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti,  $\eta$  (mPa s) pripremljenih premaza pri 25°C.

Broj mjerenja	Viskoznost (mPa s)			
	Premaz 1	Premaz 2	Premaz 3	Premaz 4
1.	655	682	1020	1108
2.	658	680	1019	1098
3.	656	680	1019	1096
4.	656	677	1015	1096
5.	653	676	1018	1093
6.	653	672	1018	1095
7.	650	670	1016	1093
8.	648	668	1016	1091
9.	648	668	1015	1092
10.	645	670	1013	1090
11.	645	669	1013	1088
12.	645	669	1010	1087
13.	640	665	1012	1087
14.	639	663	1011	1085
15.	639	663	1010	1086
Srednja vrijednost	648,67	671,47	1015,0	1092,33

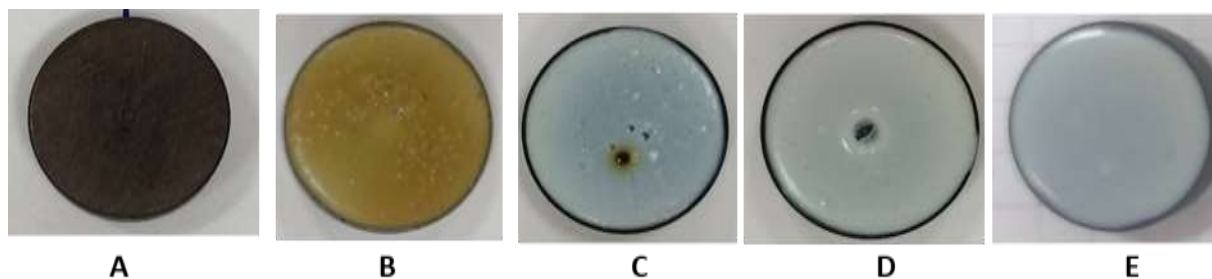
Izmjerene vrijednosti viskoznosti pripremljenih premaza na bazi kitozana i titanijevog dioksida prikazane su u Tablici 3. Iz dobivenih podataka vidljivo je da s povećanjem sadržaja  $\text{TiO}_2$  dolazi i do značajnijeg povećanja viskoznosti premaza, što je bilo i za očekivati (viskoznost raste od 648 mPa s na 1015 mPa s). Isto tako, vidljivo je i da dodatak inhibitora eukaliptola u premaz dovodi do povećanja vrijednosti viskoznosti premaza, iako to povećanje nije značajno u odnosu na viskoznost osnovnog premaza.

#### 4.2. Nanošenje premaza

Na slikama 21. i 22. dan je izgled uzoraka poliranog i bruniranog čelika prije i nakon nanošenja ispitivanih premaza metodom lijevanja kapljice, te sušenja u trajanju 24 sata pri sobnoj temperaturi.



**Slika 21.** Uzorci poliranog čelika prije (A) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (B), premaza 2 (C), premaza 3 (D) i premaza 4 (E).



**Slika 22.** Uzorci bruniranog čelika prije (A) i nakon nanošenja i sušenja premaza 1 (B), premaza 2 (C), premaza 3 (D) i premaza 4 (E).

Na slici 22. koja prikazuje uzorke poliranog čelika Č. 4230 vidljivo je da prevlaka koja se sastoji od kitozana i 5%  $\text{TiO}_2$  bez dodanog inhibitora (B) ima izrazito veliku promjenu boje u odnosu na početni pripremljeni premaz. Također je vidljivo da je nakon sušenja premaz nehomogen i da postoje značajnije nepravilnosti na samoj površini. I ovakvim vizualnim pregledom može se zaključiti da kod ovog premaza dolazi do reakcije s površinom poliranog čelika. Slično je primjećeno i kod premaza koji je sadržavao 8%  $\text{TiO}_2$  (D). Dodatkom inhibitora u oba premaza vidljiva je manja promjena boje (C i E), što ukazuje da je reakcija premaza s inhibitorom i površinom čelika manje izražena.

Slično se može primjetiti i na slici 22. koja prikazuje uzorake bruniranog čelika s ispitivanim premazima, iako je ovdje reakcija s površinom čelika u slučaju premaza koji sadrži 8% titanijevog dioksida, kao i premaza s dodatkom eukaliptola u potpunosti izostala (D i E). Također je vidljivo da premaz koji sadrži 8%  $\text{TiO}_2$  i eukaliptol ima vizualno najbolji izgled površine, odnosno prevlaka je homogena i sjajna.

#### 4.3. Izmjerene vrijednosti debljine premaza

**Tablica 4.** Debljine premaza na poliranim uzorcima čelika

<b>Debljina premaza (<math>\mu\text{m}</math>)</b>			
Premazi	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Premaz 1</b>	185	177	180
<b>Premaz 2</b>	192	180	188
<b>Premaz 3</b>	253	248	251
<b>Premaz 4</b>	270	265	268

**Tablica 5.** Debljine premaza na bruniranim uzorcima čelika.

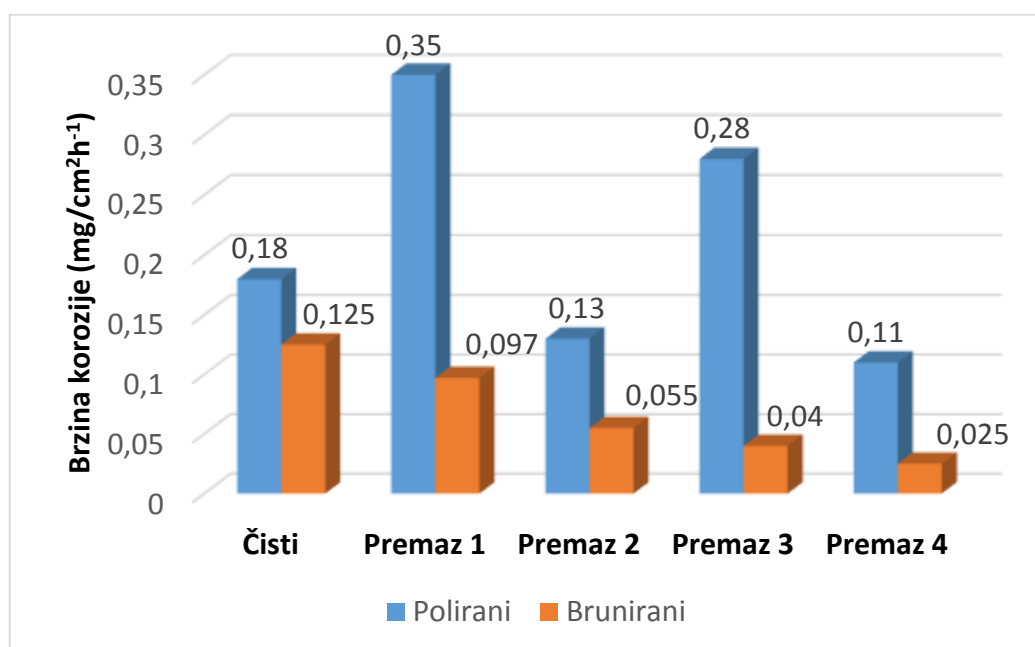
<b>Debljina premaza (<math>\mu\text{m}</math>)</b>			
Premazi	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Premaz 1</b>	190	182	186
<b>Premaz 2</b>	205	188	198
<b>Premaz 3</b>	272	253	260
<b>Premaz 4</b>	302	281	292

U Tablici 4. dane su vrijednosti debljina premaza na poliranom čeliku gdje je vidljivo da se vrijednosti debljine za premaz s 5% titanijevog dioksida kreću između 180 i 192  $\mu\text{m}$ . Povećanjem sadržaja titanijevog dioksida na 8% dolazi i do povećanja vrijednosti debljine premaza na 260 i 292  $\mu\text{m}$ . Ovakvi rezultati su u korelaciji s izmjerenim vrijednostima viskoznosti ovih premaza, jer viskozniji premaz stvara deblje prevlake.

Slični rezultati dobiveni su i na bruniranom čeliku, a prikazani su u Tablici 5., iako su vrijednosti debljina prevlaka dobivenih s ispitivanim premazima na bruniranom čeliku nešto više u odnosu na polirani čelik.

#### 4.4. Određivanje brzine korozije u otopini 10% HCl

Da bi se ispitala mogućnost zaštinog djelovanja prevlaka na bazi kitozana, uzorci poliranog kao i bruniranog čelika 4230 s ispitivanim premazima izloženi su djelovanju 10% solne kiseline u trajanju od 2 sata. Uzorci su izvagani prije uranjanja u kiselinu, a nakon 2 sata izlaganja solnoj kiselinu, isprani su u destiliranoj vodi i osušeni na zraku do konstante mase. Na temelju razlike u masi prije i poslije izlaganja solnoj kiselinu, izračunate su vrijednosti brzina korozije. Izračunate vrijednosti brzina korozije prikazane su na slici 23. i izražene u  $\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ .



**Slika 23.** Brzine korozije uzoraka čelika u 10% otopini solne kiseline pri 25°C.



Iz slike 23. vidljivo je da je na uzorcima poliranog čelika brzina korozije veća u odnosu na uzorke čelika koji su i brunirani, što ukazuje da bruniranje kao dodatna metoda površinske zaštite itekako poboljšava zaštitu čelika od korozije, posebice korozije u kiselom agresivnom mediju. Također je vidljivo da premazi koji nisu sadržavali inhibitor eukaliptol pokazuju veće vrijednosti brzina korozije u odnosu na čisti polirani čelik, ukazujući na agresivno djelovanje ovih premaza, odnosno na to da premazi bez inhibitora nemaju zaštitno djelovanje na poliranom čeliku. Ovaj rezultat je u korelaciji s vidljivom promjenom boje na površini čelika s premazima 1 i 3 nakon sušenja. Ovakav rezultat najvjerojatnije proistjeće od činjenice da u ovim otopinama postoji dio octene kiseline koji nije neutraliziran s natrijevom lužinom što je dovelo do pojave korozije na uzorcima poliranog čelika.

Dodatak eukaliptola u premaze 2 i 4 dovodi do smanjenja vrijednosti brzine korozije, iako to smanjenje nije značajno u odnosu na djelovanje solne kiseline na čisti polirani čelik (smanjenje brzine korozije s  $0,18$  na  $0,11 \text{ mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ).

Iz slike 23. je također vidljivo da su brzine korozije uzoraka bruniranog čelika znatno manje u odnosu na one dobivene za polirani čelik što je i za očekivati s obzirom da postupak bruniranja pruža dodatnu površinsku zaštitu od korozije. Kod bruniranih uzoraka pokazalo se da svi ispitivani premazi utječu na značajno smanjenje vrijednosti brzina korozije u otopini solne kiseline, ukazujući na njihovo zaštitno djelovanje ( smanjenje vrijednosti brzine korozije s  $0,125 \text{ mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$  na  $0,025 \text{ mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$  za brunirani čelik s premazom 4). Najmanje vrijednosti brzina korozije dobivene su s premazom 4 koji je sadržavao 8% dodanog titanijevog dioksida, a dodatak inhibitora (eukaliptola) još dodatno dovodi do smanjenja te vrijednosti.

Iz ovih rezultata može se zaključiti da svi ispitivani premazi (1-4) imaju zaštitno djelovanje na bruniranom čeliku, dok kod poliranog čelika samo premazi s inhibitorom (2 i 4) pokazuju zaštitna svojstva.



**Slika 24.** Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) bez premaza nakon izlaganja 2 h u 10% HCl.



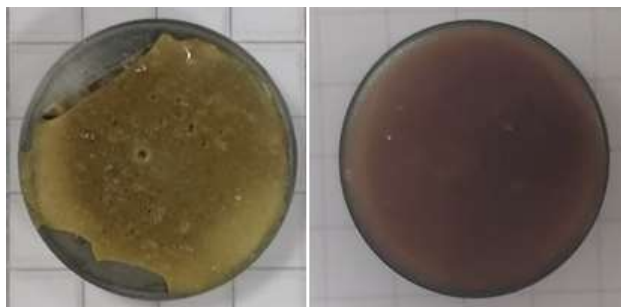
**Slika 25.** Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 1 nakon izlaganja 10% HCl.



**Slika 26.** Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 2 nakon izlaganja 10% HCl.



**Slika 27.** Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 3 nakon izlaganja 10% HCl.



**Slika 28.** Uzorak poliranog čelika (lijevo) i bruniranog čelika (desno) s premazom 4 nakon izlaganja 10% HCl.

Na slikama 24. do 27. prikazan je izgled uzoraka poliranog i bruniranog čelika bez i s premazima nakon izlaganja djelovanju 10% otopine HCl. Iz slika je vidljivo da je kod poliranog čelika došlo do potpunog uklanjanja premaza s površine čelika nakon 2 h djelovanja 10% solne kiseline, osim u slučaju premaza 4. Kod bruniranih uzoraka došlo je do djelomičnog uklanjanja premaza 1 do 3, s time da je potrebno naglasiti da su premazi 1 i 2 zapravo djelomično uklonjeni nakon što su izvađeni iz solne kiseline da bi se uvjerali u njihovo zaštitno djelovanje. Kao što je i bilo za očekivati premaz 4 koji se pokazao najboljim u zaštiti poliranog čelika i kod bruniranog čelika je pokazao najbolja zaštitna svojstva što je i vidljivo na slici 27.

#### 4.5. Određivanje hrapavosti površine uzoraka

Mjerenje hrapavosti površine uzoraka provedeno je na uzorcima poliranog i bruniranog čelika Č. 4230 prije izlaganja djelovanju 10% HCl, na uzorcima s premazima nakon sušenja, te na istim uzorcima nakon djelovanja solne kiseline.

Rezultati su prikazani kao vertikalni parametar hrapavosti  $R_a$  koji predstavlja srednje aritmetičko odstupanje profila. Drugim riječima, na jediničnoj dužini površine od ukupnih iznosa amplituda hrapavosti izračuna se srednja vrijednost. Za mjerenja se koristilo ticalo koje prelazi preko površine uzoraka, te mjeri odstupanja na proizvoljno odabranim mjestima.

Rezultati mjerenja hrapavosti prikazani su u tablicama 6. do 9.

**Tablica 6.** Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na ispitivanim uzrocima poliranog čelika Č.4230 prije izlaganja djelovanju 10% HCl.

$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Polirani čelik</b>	0,456	0,242	0,367
<b>Premaz 1</b>	2,825	1,137	1,515
<b>Premaz 2</b>	2,328	1,055	1,348
<b>Premaz 3</b>	2,212	0,967	1,243
<b>Premaz 4</b>	1,481	0,987	0,876

**Tablica 7.** Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na ispitivanim uzrocima poliranog čelika Č.4230 nakon izlaganja djelovanju 10% HCl.

$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Polirani čelik</b>	1,530	1,088	1,354
<b>Premaz 1</b>	3,793	3,006	3,540
<b>Premaz 2</b>	3,051	2,704	2,826
<b>Premaz 3</b>	3,248	2,887	3,005
<b>Premaz 4</b>	1,845	1,528	1,633

**Tablica 8.** Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na ispitivanim uzrocima bruniranog čelika Č.4230 prije izlaganja djelovanju 10% HCl.

$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Brunirani čelik</b>	0,793	0,706	0,742
<b>Premaz 1</b>	1,581	1,187	1,245
<b>Premaz 2</b>	0,934	0,776	0,825
<b>Premaz 3</b>	0,672	0,345	0,504
<b>Premaz 4</b>	0,263	0,211	0,233

**Tablica 9.** Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na ispitivanim uzrocima bruniranog čelika Č.4230 nakon izlaganja djelovanju 10% HCl.

$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost	Srednja vrijednost
<b>Brunirani čelik</b>	2,482	1,975	2,278
<b>Premaz 1</b>	6,017	5,233	5,424
<b>Premaz 2</b>	5,238	4,726	4,930
<b>Premaz 3</b>	3,785	3,031	3,287
<b>Premaz 4</b>	0,550	0,312	0,398

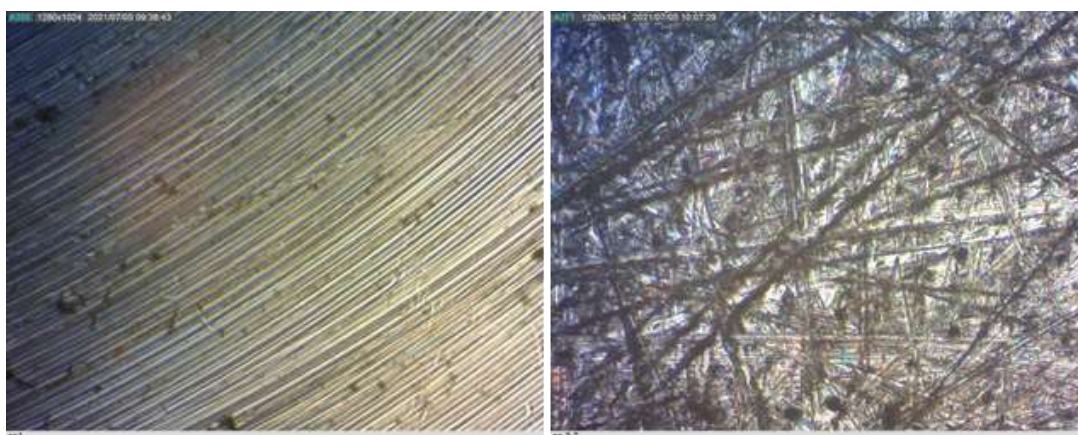
Iz tablica 6. i 7. u kojima su prikazane vrijednosti za  $R_a$  izmjerene na uzorcima poliranog čelika bez i s ispitivanim premazima prije i nakon izlaganja 10% HCl. Iz rezultata je jasno vidljivo da su vrijednosti parametra  $R_a$  značajno veće nakon izlaganja 10% otopini HCl ukazujući na povećanje hrapavosti površine i samim time na uznapredovali korozijski proces. Vrijednosti ovog parametra određene na dobivenim prevlakama s različitim premazima pokazuju da premaz 4 nakon sušenja stvara prevlaku s najmanjom hrapavosti površine.

Ako se usporede vrijednosti parametra  $R_a$  izmjerene na uzorcima bruniranog čelika (tablica 8. i 9.) s onima dobivenima na uzorcima poliranog čelika vidljivo je brunirani čelik pokazuje više vrijednosti ovog parametra odnosno hrapaviju površinu. Najmanja hrapavost površine izmjerena je na prevlaci s premazom 4 i prije djelovanja HCl i nakon što je uzorak bio izložen djelovanju 10% otopine HCl, ponovno potvrđujući prethodno dobivene rezultate da premaz 4 pokazuje najbolja zaštitna svojstva kako na poliranom tako i na bruniranom čeliku.

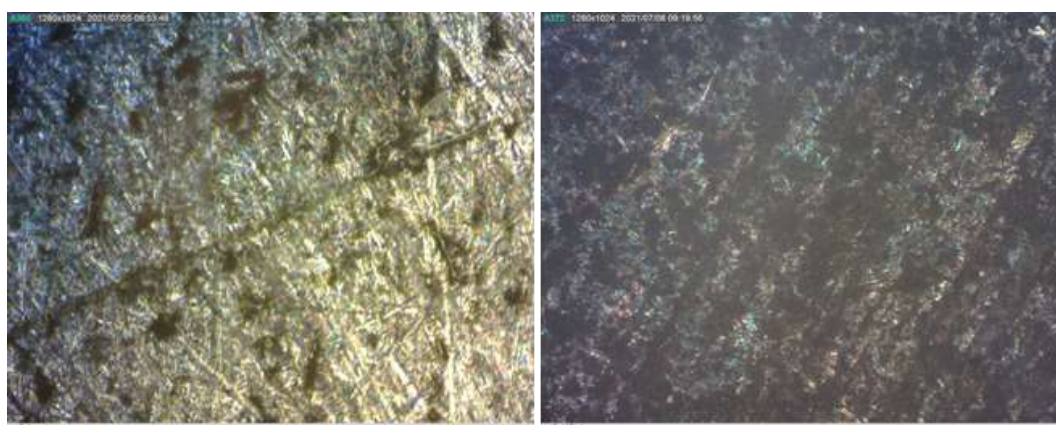
#### 4.6. Snimanje površina uzoraka čelika i bruniranog čelika optičkim metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka poliranog čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije i nakon izlaganja djelovanju 10% otopine HCl prikazane su na slikama 28. do 37.

Slika 29. prikazuje površine poliranog i bruniranog čelika bez premaza nakon izlaganja otopini solne kiseline. Iz slike je vidljivo da solna kiselina uzrokuje oštećenja površine kako poliranog čelika, tako i bruniranog čelika, a oštećenja su vidljiva u obliku sitnih rupica ukazujući i potvrđujući pojavu pitting korozije na čeliku u otopinama koje sadrže kloridne ione.

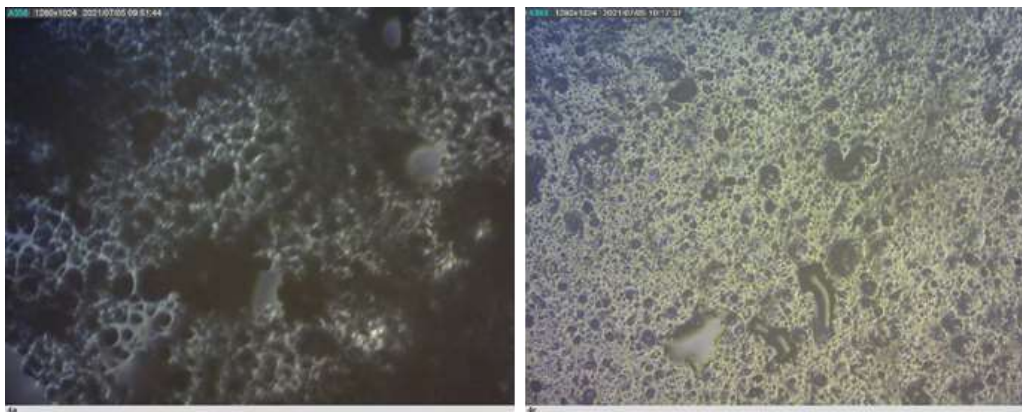


**Slika 29.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl.

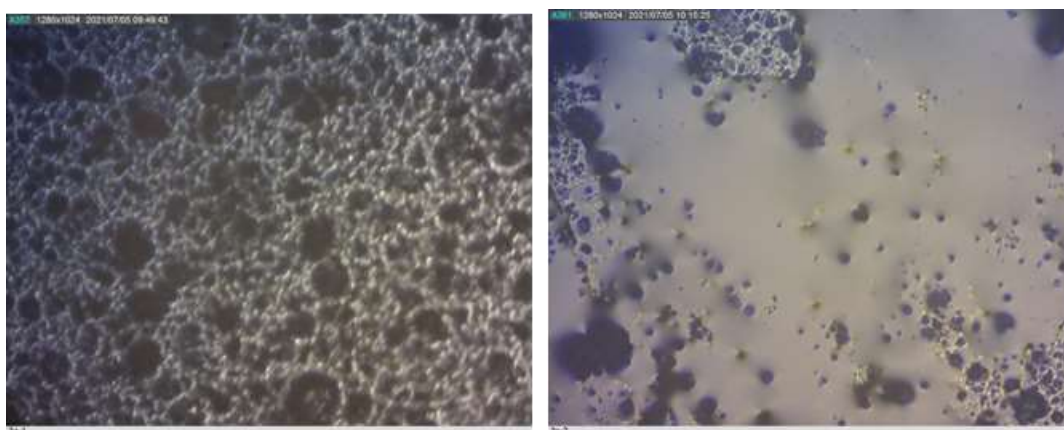


**Slika 30.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl.

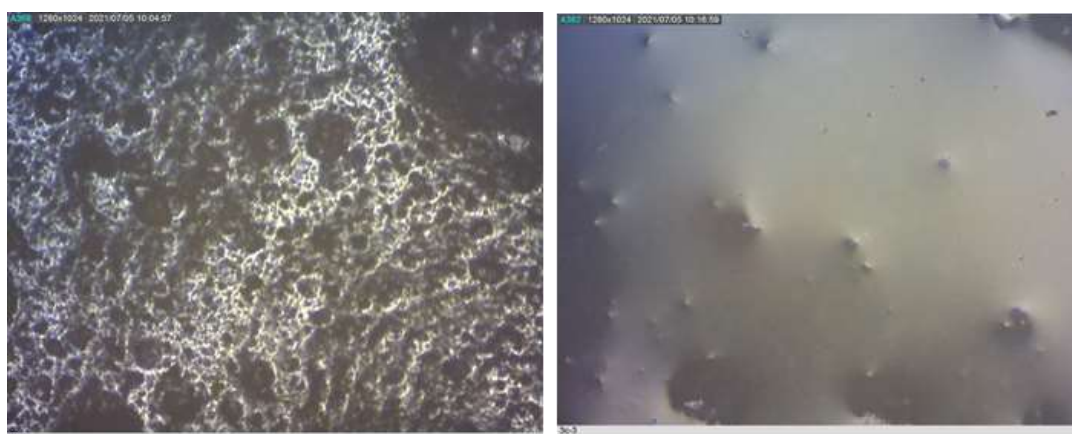




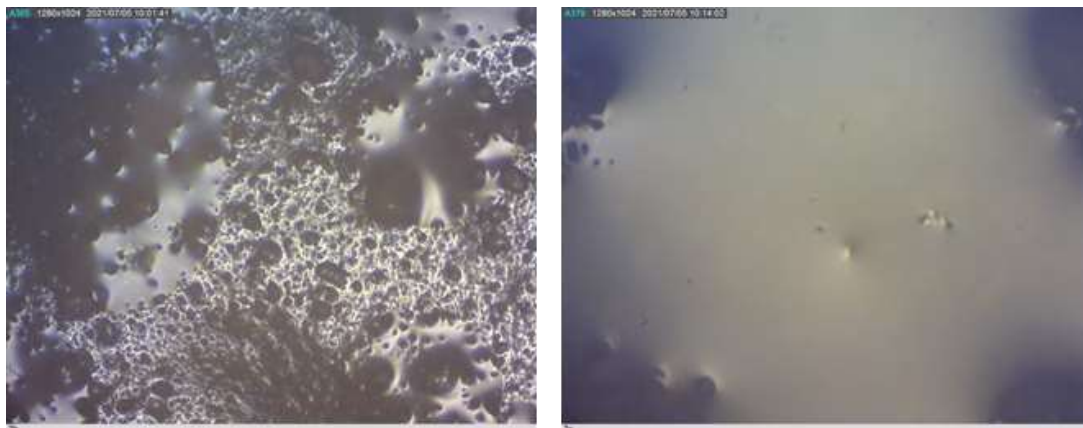
**Slika 31.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl.



**Slika 32.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl.



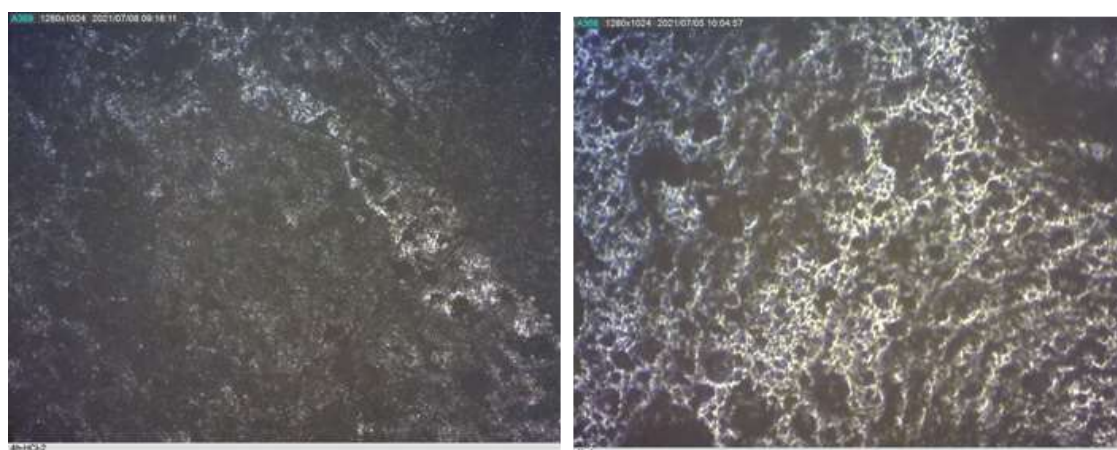
**Slika 33.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl.



**Slika 34.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine HCl.

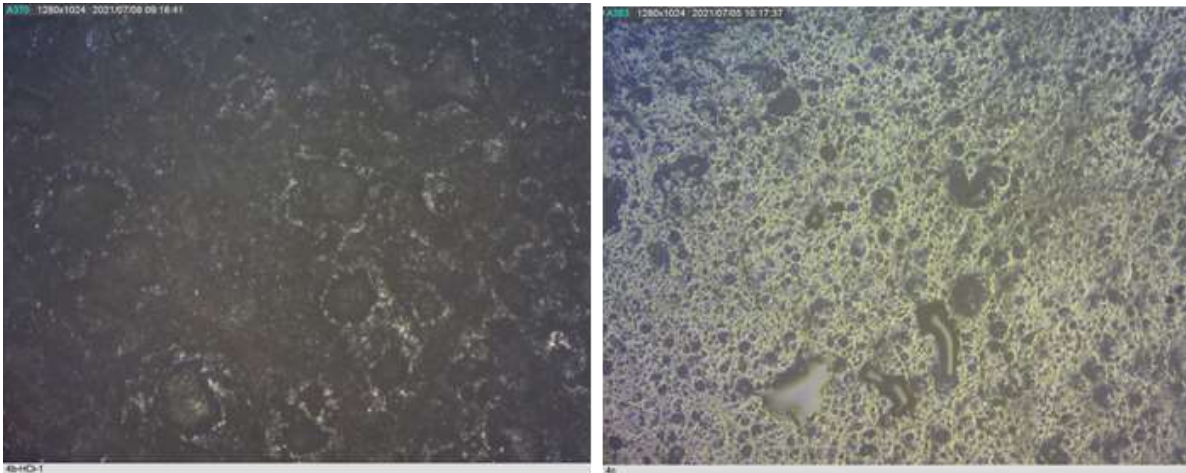


**Slika 35.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 1 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl.

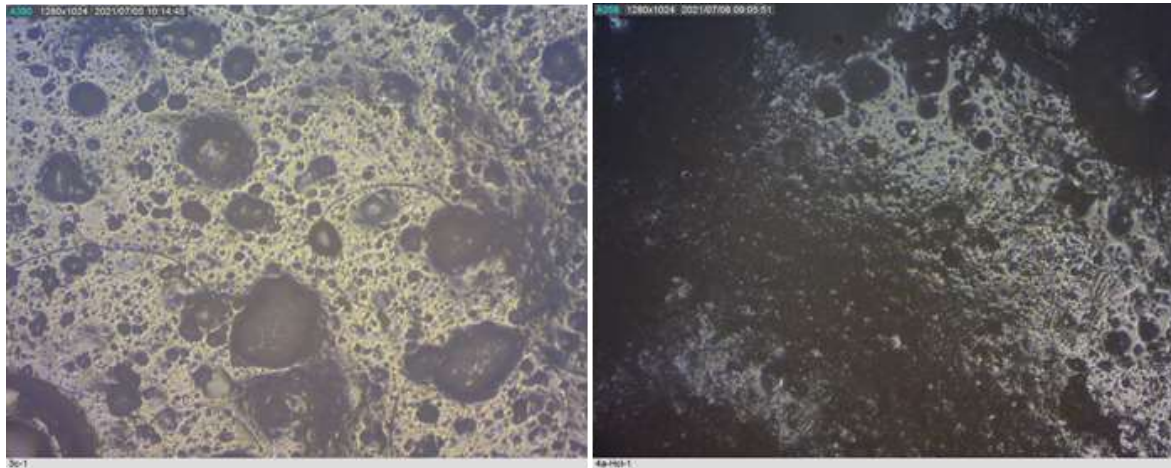


**Slika 36.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 2 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl.





**Slika 37.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 3 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl.



**Slika 38.** Površina poliranog čelika (lijevo) i bruniranog (desno) s premazom 4 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju otopine HCl.

Na slikama 30. do 33. prikazane su površine uzoraka poliranog i bruniranog čelika s nanešenim premazima 1 do 4 snimljene nakon sušenja i prije izlaganja solnoj kiselini. Iz slika je jasno vidljivo da su svi premazi homogenije i kompaktnije strukture na uzorcima bruniranog čelika u odnosu na uzorke poliranog čelika. Na uzorcima poliranog čelika vidljiva je porozna struktura pripremljenih premaza kao i djelomično korozijsko djelovanje premaza koji nisu sadržavali eukaliptol. Najhomogenija prevlaka dobivena je primjenom premaza koji je sadržavao 8% titanijevog dioksida i to na bruniranom čeliku (slika 33.)

Slike 34. do 37. prikazuju površine uzoraka snimljene nakon izlaganja djelovanju 10% otopine HCl. Detaljnijim pregledom može se primijetiti da solna kiselina dovodi do razaranja prevlaka kako na poliranim tako i na bruniranim uzorcima, iako je jasno vidljivo da su oštećenja daleko manja na uzorcima bruniranog čelika nego na poliranom čeliku. I ovdje je potvrđeno da se primjenom premaza koji je sadržavao 8% titanijevog dioksida i eukaliptol postiže najbolja zaštita kako poliranog tako i bruniranog čelika, čak i u ovakvom agresivnom korozivskom mediju kao što je 10% otopina solne kiseline.

## 5. ZAKLJUČCI

Uvođenje novih ekoloških propisa koji ograničavaju uporabu mnogih do sada korištenih inhibitora korozije, kao i potreba za smanjenjem emisija hlapivih organskih spojeva koji se koriste najvećim dijelom kao otapala pri pripremi i upotrebi organskih premaza, dovodi do razvoja tzv. alternativnih sustava za sprječavanje korozije. U tom kontekstu, premazi na bazi vode temeljeni na obnovljivim i lako dostupnim izvorima polimernih materijala poput kitozana, mogu biti dobra i obećavajuća alternativa postojećim premazima na organskoj bazi.

Takvi premazi koji se sastoje od ekološki prihvatljivih polimernih materijala ne samo da djeluju kao barijerni sloj, već se mogu iskoristiti i kao spremnik za inhibitore korozije. U ovom radu dokazalo se da kitozan uz dodatak titanijevog dioksida može služiti kao polimerna matrica za premaz na bazi vode, no kod poliranog čelika je važno da takav premaz sadrži i inhibitor, jer u suprotnom dolazi do njegove korozije.

Premaz koji je sadržavao 8%  $\text{TiO}_2$  i eukaliptol pokazao je najbolji izgled površine, odnosno prevlaka je homogena i sjajna, a takav premaz pruža i najbolja zaštitna svojstva i otpornost na djelovanje agresivne otopine solne kiseline, kako na poliranom tako i na bruniranom čeliku.

Iako premazi na bazi kitozana i titanijevog dioksida uz dodatak eukaliptola pokazuju zaštitno djelovanje, treba se uzeti u obzir da su to premazi koji su topivi u vodenim otopinama i da njihovo zaštitno djelovanje ne može biti dugotrajno, pa bi se ovaj način zaštite mogao primjeniti samo kao privremena zaštita čelika od kiselinske korozije.

## 6. LITERATURA

- [1] Nace International, Impact Report, 2016. <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>.  
Pristupljeno 22.08.2021
- [2] Tihana Kostadin: Čelici i željezni ljevovi, Materijali II - interna skripta, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
- [3] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije – autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [4] Tomić, A.: Učinkovitost zaštite bruniranog čelika inhibitorima korozije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2019.
- [5] Andrić, I.: Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Diplomski rad, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Osijek, 2017.
- [6] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [7] Levanić, T.: Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2009.
- [8] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [9] Mandić, K.: Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2018.
- [10] Belov. H.: Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2009.
- [11] Martinković, Ž.: Zaštita čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
- [12] Devčić. J.: Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije aluminija u kiselom mediju, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2019.
- [13] Bealer, A. W.: The Art of Blacksmithing, Castle Books, Edison, New Jersey, 2009.
- [14] Martinac, A., Filipović-Grčić, J.: Kitozan-biopolimer 21. stoljeća, Farmaceutski glasnik, 58, 1-10, 2002.
- [15] Giuliani, C., Pascucci, M., Riccucci, C., Messina, E., Salzano de Luna, M., Lavorgna, M., Ingo, G. M., Di Carlo, G.: Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications, Progress in Organic Coatings 122, 138-146, 2018.
- [16] Fember, S.: Analiza svojstava konstrukcijskih i alatnih čelika, Diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, 2016.