

# PRIMJENA KITOZANA I KOFEINA U ZAŠTITI ČELIKA OD KISELINSKE KOROZIJE

---

Vereš, Mario

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2022

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:128:631111>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



**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

MARIO VEREŠ

**PRIMJENA KITOZANA I KOFEINA U  
ZAŠTITI ČELIKA OD KISELINSKE  
KOROZIJE**

DIPLOMSKI RAD

KARLOVAC, 2022.

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

MARIO VEREŠ

**PRIMJENA KITOZANA I KOFEINA U  
ZAŠTITI ČELIKA OD KISELINSKE  
KOROZIJE**

DIPLOMSKI RAD

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

KARLOVAC, 2022.





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

Klasa:

602-11/\_\_\_-01/\_\_\_

## ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA

Datum:

|   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| Ime i prezime   | <b>Mario Vereš</b>                                   |   |  |
| OIB / JMBG  |  |   |  |
| Adresa  |  |   |  |
| Tel. / Mob./e-mail  |  |   |  |
| Matični broj studenta                                       | 0110615045   |   |  |
| 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                                      |  |   |  |
| Vlastoručni potpis studenta/studentice                      |  |   |  |

Naslov teme na hrvatskom: **Primjena kitozana i kofeina u zaštiti čelika od kiselinske korozije**

Naslov teme na engleskom: **Application of chitosan and caffeine in the protection of steel against acid corrosion**

Opis zadatka:

U eksperimentalnom dijelu rada ispitati će se inhibicijsko djelovanje otopina kitozana, te otopina kitozana uz dodatak kofeina na kiselinsku koroziju čelika, točnije na korozijsko djelovanje 10% otopine solne kiseline. Brzina korozije ispitati će se gravimetrijski, dok će se ista ispitati i na povišenim temperaturama. Površine uzoraka biti će snimljene optičkim metalografskim mikroskopom, te će biti određena i hrapavost površine istih. U teorijskom dijelu obraditi će se osnovna svojstva i primjena čelika, kao i mogućnosti zaštite od korozije.

Mentor:

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

## Predgovor

Izjavljujem da sam ja, Mario Vereš, ovaj rad pod naslovom **Primjena kitozana i kofeina u zaštiti čelika od kiselinske korozije** izradio samostalno koristeći stečeno znanje tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, kolegama i prijateljima na potpori tijekom studija, te mentorici dr. sc. Jasni Halambek na strpljenju, pomoći i savjetima oko pisanja ovog diplomskog rada.

*Mario Vereš*

## **Sažetak**

Diplomski rad sadrži teorijski i eksperimentalni dio.

U teorijskom dijelu rada opisan je čelik i njegova sistematizacija, definirana je korozija, korozijski procesi i prikazana je geometrijska klasifikacija korozije. Navedeni su i opisani različiti načini zaštite od korozije, opisani su načini zaštite pomoću inhibitora korozije, posebice ekološki prihvatljivih inhibitora, te je opisana zaštita pomoću prevlaka i premaza.

U eksperimentalnom dijelu ispitano je korozijsko djelovanje 10% otopini solne kiseline na čelik Č.4732 u pri sobnoj temperaturi od 25°C i povišenoj temperaturi od 60°C uz dodavanje različitih koncentracija kofeina i kitozana kao ekološki prihvatljivih inhibitora korozije. Kofein je pokazao najbolje rezultate zaštite pri sobnim temperaturama, dok je kitozan pokazao najbolje rezultate pri povišenoj temperaturi. Njihovom kombinacijom dobivene su najmanje hrapavosti površine na čeliku, no nije postignuta i najbolja zaštita.

**Ključne riječi:** korozija, solna kiselina, ekološki prihvatljivi inhibitori, kitozan, kofein.

## *Summary*

This thesis contains a theoretical and an experimental part.

In the theoretical part of the paper, steel and its systematization are described, corrosion, corrosion processes are defined and the geometric classification of corrosion is presented. Various methods of corrosion protection are listed and described, methods of protection using corrosion inhibitors, especially environmentally friendly inhibitors ('green inhibitors'), and protection using coatings are described.

In the experimental part, the corrosion effect of 10% hydrochloric acid solution on steel Č.4732 was tested at room temperature of 25°C and elevated temperature of 60°C with the addition of different concentrations of caffeine and chitosan as environmentally acceptable corrosion inhibitors. Caffeine showed the best protection results at room temperatures, while chitosan showed the best results at elevated temperatures. Their combination resulted in the lowest surface roughness on the steel, but the best protection was not achieved.

**Keywords:** corrosion, hydrochloric acid, green inhibitors, chitosan, caffeine.



# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....                                  | 2  |
| 2.1. Čelik i njegova primjena.....                      | 2  |
| 2.1.1. Sistematizacija čelika .....                     | 3  |
| 2.2. Korozija.....                                      | 7  |
| 2.2.1. Korozijski procesi .....                         | 7  |
| 2.2.1.1. Kemijska korozija .....                        | 8  |
| 2.2.1.2. Elektrokemijska korozija.....                  | 9  |
| 2.2.2. Geometrijska klasifikacija korozije .....        | 10 |
| 2.2.2.1. Opća korozija .....                            | 10 |
| 2.2.2.2. Lokalna korozija .....                         | 11 |
| 2.2.2.3. Kontaktna korozija.....                        | 14 |
| 2.2.2.4. Selektivna korozija .....                      | 16 |
| 2.2.2.5. Interkristalna korozija .....                  | 17 |
| 2.2.3. Faktori koji utječu na nastajanje korozije ..... | 18 |
| 2.2.3.1. Kiselinska korozija čelika.....                | 19 |
| 2.3. Zaštita od korozije.....                           | 20 |
| 2.3.1. Konstrukcijsko – tehnološke mjere .....          | 20 |
| 2.3.2. Primjena korozijski postojanih materijala.....   | 22 |
| 2.3.3. Elektrokemijska zaštita .....                    | 24 |
| 2.4. Zaštita inhibitorima korozije .....                | 27 |
| 2.4.1. Anodni inhibitori.....                           | 28 |
| 2.4.2. Katodni inhibitori.....                          | 28 |
| 2.4.3. Mješoviti inhibitori .....                       | 29 |
| 2.4.4. Hlapivi inhibitori .....                         | 29 |
| 2.5. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije .....    | 30 |
| 2.5.1. Biljni ekstrakti .....                           | 30 |
| 2.5.2. Lijekovi .....                                   | 31 |
| 2.5.3. Prirodni polimeri .....                          | 32 |
| 2.5.4. Ugljikohidrati.....                              | 32 |
| 2.5.5. Aminokiseline .....                              | 33 |
| 2.5.6. Ionske tekućine .....                            | 33 |
| 2.5.7. Kofein .....                                     | 34 |

|   |    |
|---|----|
| 2.5.8. Kitozan .....  | 34 |
| 2.6. Zaštita prevlakama i premazima .....   | 35 |
| 2.6.1 Zaštita metalnim prevlakama.....  | 35 |
| 2.6.2 Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama .....                             | 36 |
| 2.6.3 Zaštita organskim prevlakama.....   | 36 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....   | 38 |
| 3.1. Cilj rada .....  | 38 |
| 3.2. Materijali .....   | 38 |
| 3.2.1. Uzorci čelika .....  | 38 |
| 3.2.2. Kemikalije .....   | 39 |
| 3.2.3. Priprema otopina .....   | 39 |
| 3.3. Metode rada .....  | 40 |
| 3.3.1. Gravimetrijska ispitivanja.....  | 40 |
| 3.3.1.1. Određivanje brzine korozije.....   | 40 |
| 3.3.1.2. Određivanje stupnja zaštite metala z(%).....                             | 41 |
| 3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka .....                              | 41 |
| 3.3.3. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom.....           | 41 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 42 |
| 4.1. Određivanje brzine korozije čelika č.4732 u 10% otopini solne kiseline ..... | 42 |
| 4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika .....                         | 48 |
| 5. ZAKLJUČCI .....  | 56 |

## POPIS SLIKA

|   |    |
|---|----|
| Slika 1. Čelične cijevi [4] .....   | 2  |
| Slika 2. Korozija trupa broda [6].....  | 7  |
| Slika 3. Klasifikacija korozijskih procesa [9].....   | 8  |
| Slika 4. Opća korozija [13].....  | 10 |
| Slika 5. Pjegasta korozija [15].....  | 12 |
| Slika 6. Rupičasta korozija [15].....   | 12 |
| Slika 7. Potpovršinska korozija [17] .....  | 13 |
| Slika 8. Galvanska korozija [18].....   | 15 |
| Slika 9. Korozija u procijepu [20] .....  | 16 |
| Slika 10. Selektivna korozija – decinkacija [21] .....  | 17 |
| Slika 11. Interkristalna korozija [23] .....  | 18 |
| Slika 12. Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode [27] .....   | 25 |
| Slika 13. Katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje [28] .....  | 26 |
| Slika 14. Primjer primjene inhibitora korozije u cjevovodima [29] .....   | 27 |
| Slika 15. Mehanizmi djelovanja hlapivog inhibitora korozije [7] .....   | 30 |
| Slika 16. Kemijska struktura kofeina [33].....  | 34 |
| Slika 17. Kemijska struktura kitozana [36].....   | 35 |
| Slika 18. Komponente premaza [39].....  | 37 |
| Slika 19. Brzina korozije (v) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C bez i sa dodacima ispitivanih inhibitora .....  | 45 |
| Slika 20. Stupanj zaštite z (%) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C sa dodacima ispitivanih inhibitora .....  | 45 |
| Slika 21. Brzina korozije (v) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 60°C bez i sa dodacima ispitivanih inhibitora .....  | 46 |
| Slika 22. Stupanj zaštite z (%) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 60°C sa dodacima ispitivanih inhibitora .....  | 46 |
| Slika 23. Površina poliranog čelika Č.4732 (lijevo) i brušenog čelika (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine solne kiseline. .... | 53 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 24. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno). .....  | 53 |
| Slika 25. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno). .....                 | 54 |
| Slika 26. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 1 g/L kofeina pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno). .....                 | 54 |
| Slika 27. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno). ..... | 55 |

## POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [7] .....   | 22 |
| Tablica 2. Sastav ispitivanog čelika č. 4732 [40] .....  | 38 |
| Tablica 3. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kitozana pri 25°C i 60°C.....                 | 42 |
| Tablica 4. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kofeina pri 25°C i 60°C. ....                 | 43 |
| Tablica 5. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina pri 25°C i 60°C. .... | 43 |
| Tablica 6. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 prije izlaganja djelovanju 10% solne kiseline i nakon djelovanja kiseline pri 25°C i 60°C. 48  |    |
| Tablica 7. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kitozana nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.....                                 | 48 |
| Tablica 8. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kitozana nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.....                                 | 49 |
| Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.....                                  | 50 |
| Tablica 10. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.....                                 | 50 |
| Tablica 11. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 25°C. ....                 | 51 |
| Tablica 12. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 60°C. ....                 | 51 |

## 1. UVOD

Velika važnost metala i njihovih legura, te visoki troškovi i zahtjevi koje uzrokuje korozija potiču inženjere i tehničko osoblje da razviju što bolje razumijevanje o koroziji. Razumijevanje o koroziji nije samo bitno radi prepoznavanja mehanizama korozije, već i radi načina na koji možemo zaštititi materijal od korozije pomoću odgovarajućih sredstava, te radi predviđanja gdje bi korozija mogla nastati.

Prema novijim istraživanjima, globalni troškovi nastali korozijom procjenjuju se na 2,5 bilijuna američkih dolara, što je 3,4% svjetskog BDP-a. S obzirom na razvoj industrije i porastu korištenja metala, očekuje se i porast troškova [1].

Korozija može nastati u raznim oblicima i na raznim mjestima, ali također postoje i razni načini zaštite i usporavanja korozivnog djelovanja. Da bi došlo do korozijskog djelovanja, mora postojati određena pokretačka sila, ona može biti kemijska, mehanička i biološka, te može štetno djelovati na metal i smanjiti njegova uporabna svojstva. Krajnja posljedica može biti neupotrebljivost proizvoda, stoga je potrebno primijeniti neki od načina zaštititi metal od korozije. Najčešći načini zaštite metala od korozije su pravilnim izborom materijala, elektrokemijske metode zaštite (katodna ili anodna zaštita), obradom korozivne sredine, te prevlakama i premazima. U današnje doba, sve je veća zabrinutost za okoliš, te se nastoji smanjiti zagađivanje, stoga se nastoje izbaciti toksične tvari iz zaštitnih premaza.

Jedan od načina borbe protiv korozije jest korištenjem ekološki prihvatljivih inhibitora. Zagađenja nastala korištenjem toksičnih inhibitora dovela su do traženja alternativnih, ekološki prihvatljivijih načina zaštite inhibitorima.

Ekološki prihvatljivi inhibitori djeluju kada su dodani u vrlo malim količinama. Ekstrakti biljaka smatraju se bogatim, prirodno sintetiziranim, kemijskim spojevima koji utječu na brzinu korozije adsorpcijom na metalnu površinu [2].

U eksperimentalnom dijelu rada ispitati će se inhibicijsko djelovanje otopina kitozana, te otopina kitozana uz dodatak kofeina na kiselinsku koroziju čelika, točnije na korozijsko djelovanje 10% otopine solne kiseline.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Čelik i njegova primjena

Čelik je metastabilna kristalna legura željeza i ugljika ( $\leq 2,03\%$  C), uz prisutne pratioce (Si, Mn) i nečistoće (P, S i ostali) i uz eventualni dodatak jednog ili više legiranih elemenata. Radi se o najvažnijem konstrukcijskom i alatnom materijalu u strojarstvu, te se koristi u gotovo svim područjima tehnike. Razlog za veliko područje primjene je radi njegovih svojstva – čvrstoća, tvrdoća, žilavost, rezljivost, spojivost, oblikovljivost deformiranjem, mogućnost promjene sastava legiranjem, toplinskom obradom, obradom deformiranjem. Osnovna svojstva čelika ovise o njegovom kemijskom sastavu, mikrostrukturi, stanju, obliku i dimenzijama gotovog proizvoda. Zbog ekonomičnog načina proizvodnje (u odnosu na druge metalne materijale) i povoljnih svojstava čelik može poslužiti za raznovrsnu primjenu. Čelik se kao materijal koristi u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu, poljoprivredi, brodogradnji, automobilskoj industriji, itd [3]. Na slici 1. su prikazane čelične cijevi.



*Slika 1. Čelične cijevi [4]*

### 2.1.1. Sistematizacija čelika

Čelici se mogu podijeliti na više načina, sve ovisi sa kojeg gledišta se promatraju čelici.

Tako se čelici mogu podijeliti prema sljedećim obilježjima:

a) Prema kemijskom sastavu mogu biti:

- zajamčenog sastava ili nezajamčenog sastava
- ugljični (nelegirani) ili legirani – jednostruko ili višestruko, niskolegirani ili visokolegirani
- prema vrsti legiranih elemenata razlikujemo: Cr, Ni, Mn, Si, W Mo, V... čelike ili Cr-Ni, Cr-Mn, Cr-Mo, Si-Mn – čelike ili Cr-Ni-Mo, W-Cr-V... čelike
- prema kvaliteti (maseni udio P i S): masovni, kvalitetni i plemeniti čelici

b) Prema tipu mikrostrukture mogu biti feritni, feritno-perlitni, perlitni, martenzitni, bainitni, austenitni, ledeburitni, ... čelici

c) Prema načinu proizvodnje:

- konverterski – Bessemer, Thomas postupcima
- elektropretaljivanjem
- kisikovim konvertorima (upuhivanjem zraka ili kisika)
- sekundarnom metalurškom obradom: vakuumskim pročišćavanjem, otplinjivanjem pod argonom
- pretaljivanjem pod troskom [3]

Prema načinu dezoksidacije i ljevanja čelici se dijele na nesmirene, polusmirene, smirene i posebno smirene.

d) Prema obliku i stanju:

Osnovni čelični poluproizvodi mogu biti šipke, limovi, trake, cijevi, specijalni profili, itd...

Pojavljaju se i u sljedećim osnovnim stanjima: lijevani, toplo valjani, hladno valjani, hladno vučeni, ljuštteni, brušeni, polirani, kovani, toplinski obrađivani itd.

e) Prema području primjene:

Konstruktivski čelici – koriste se za tipične konstrukcijske dijelove strojeva i uređaja koji obavljaju neku funkciju (prenose gibanja preuzimanjem sila i momenata, spremaju i transportiraju tekućine ili plinove, zatvaraju, spajaju elemente



konstrukcije, itd. to mogu biti osovine, vratila, zupčanici, nosači, opruge, vijci, zatici, poklopci, kućišta, ventili itd.

Od konstrukcijskih čelika traže se sljedeća svojstva:

- Mehanička svojstva – visoka granica razvlačenja povezana s dovoljnom plastičnom deformabilnošću, dovoljno niska granica puzanja i čvrstoća pri povišenim temperaturama, dovoljna žilavost i čvrstoća pri normalnim, sniženim i niskim temperaturama, otpornost na umor pri promjenjivom opterećenju
- Otpornost na trošenje – potreban je što manji gubitak mase pri međusobnom djelovanju dijelova u dodiru
- Otpornost na koroziju – potrebna je korozijska postojanost u atmosferi ili u agresivnim tekućinama, otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama uz prisutnost različitih plinova
- Tehnološka svojstva - rezljivost (obrada odvajanjem čestica), zavarljivost, hladna oblikovljivost (savijanje, štancanje, duboko vučenje i dr.) [3]

Konstrukcijski čelici se dijele na:

- opći konstrukcijski čelici
- čelici povišene čvrstoće
- ugljični čelici za tanke limove
- niskougljični čelici za trake
- čelici za žicu
- čelici za vijke, matice i zakovice
- čelici za cementiranje
- čelici za poboljšavanje
- čelici za opruge
- čelici poboljšane rezljivosti
- korozijski postojani čelici (nehrđajući čelici)
- čelici za rad pri povišenim i visokim temperaturama
- čelici za rad pri niskim temperaturama
- visokočvrsti čelici [3]

Alatni čelici – služe za izradu alata kojima se obrađuju i oblikuju metalni i nemetalni materijali

Primjena alatnih čelika:

- alati za obradu odvajanjem čestica – tokarski noževi, blanjački noževi, glodala, svrdla, razvrtači, turpije, dlijeta, pile
- alati za rezanje i hladno oblikovanje metala – štanice, škare, sjekači, kalupi za duboko vučenje, kalupi i naprave za savijanje, čekići, kliješta
- alati za toplo oblikovanje metala – ukovnji, kokile za lijevanje obojenih metala, kalupi za prešanje metala, kalupi za toplo vučenje metala
- alati za oblikovanje nemetala – kalupi za prešanje keramike, kalupi za prešanje polimera, kalupi za injekcijsko prešanje polimera
- mjerni alati – kalibri, granične pločice, pomična mjerila, mikrometarski vijci, kutnici [3]

Od alatnih čelika se zahtijevaju posebna svojstva radi visokih opterećenja u radu i specifičnih funkcija alata, neka od tih svojstva su: visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, postojanost tvrdoće pri povišenim radnim temperaturama, dobro ponašanje pri toplinskoj obradi.

Ovi čelici se primjenjuju u toplinski obrađenom stanju, zakaljeni i popušteni, a dodatno se provode i postupci za oplemenjivanje površine čelika. Isporučuju se u toplo valjanom, hladno vučenom, kovanom, lijevanom stanju u obliku šipki, traka i ploča.

Alatni čelici uglavnom sadrže viši maseni udio ugljika od konstrukcijskih čelika pošto se zahtijevaju posebna svojstva, potreba zakaljivanja i što boljeg prokaljivanja, a kod strožih zahtjeva se legiraju sa takvim elementima koji omogućuju postizanje željeznih svojstva u uporabi. [3]

Podjela prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene:

- alatni čelici za hladni rad (radne temperature do 200°C)
- alatni čelici za topli rad (radne temperature od 200°C)
- brzorezni čelici

Danas su također razvijeni i sinterirani alatni čelici.

Zahtjevi i svojstva alatnih čelika:

- 1) Primarni zahtjevi i svojstva – otpornost na trošenje, žilavost i otpornost na popuštanje

2) Sekundarni zahtjevi i svojstva – mogućnost obrade odvajanjem čestica (reznjivost), što viša zakaljivost i prokaljivost, što manja sklonost pogrubljenju zrna prilikom austenitiziranja, što manja promjena mjera u radu, što manje deformacije pri kaljenju, sigurnost protiv pukotina i lomova tijekom toplinske obrade, što manja sklonost razugljičenju prilikom toplinske obrade, mogućnost prebrušavanja u radu, prikladnost za poliranje, otpornost na koroziju, dostupnost za nabavu i što pristupačnija cijena

f) Prema svojstvima

Neki čelici ili podskupine čelika posjeduju određena istaknuta svojstva npr. povišena granica razvlačenja i vlačna čvrstoća, žilavost pri niskim temperaturama, oblikovljivost, reznjivost, otpornost na trošenje [3].

## 2.2. Korozija

Korozija je proces razaranja metala i legura, odnosno mijenjanje njihovih mehaničkih i kemijskih svojstava prilikom kemijskih i elektrokemijskih reakcija sa sredinom u kojoj se nalaze [5], što je vidljivo na slici 2.



*Slika 2. Korozija trupa broda [6]*

### 2.2.1. Korozijski procesi

Proces korozije može se klasificirati prema mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalazi, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja. Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i geometrijskom obliku korozijskog razaranja kao što je prikazano na slici 3.

Prema mehanizmu procesa, korozijski procesi se dijele na kemijske (korozija u neelektrolitima) i elektrokemijske (korozija u elektrolitima) procese.

Prema mediju u kojem se nalazi, korozijski procesi se dijele na procese u vodi, plinovima, u talinama, na zraku, u tlu, ... [7, 8]



Slika 3. Klasifikacija korozijskih procesa [9]

#### 2.2.1.1. Kemijska korozija

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

U kemijsku koroziju spada i plinska korozija, tj. korozija uzrokovana vrućim plinovima, ona nastaje pri obradi metala na visokim temperaturama (kovanje, valjanje, kaljenje, zavarivanje), u kotlovskim postrojenjima, industrijskim pećima, ispušnim cijevima, ventili na motorima, cijevi vatrenog oružja uzrokovana utjecajem barutnih plinova, ...

Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine nafte i njezini derivati (tekuća goriva i maziva), otapala za odmaščivanje (npr. klorirani ugljikovodici) i za razrjeđivanje lakova i boja (smjese ugljikovodika, alkohola, ketona, estera, itd), te

otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama. Takva vrsta korozije u tehnici najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva. [7, 10, 11]

#### 2.2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je najraširenija, a nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) npr. prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli, i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera.

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

Oksidacija i redukcija daju sumarni redoks proces u kojemu ne sudjeluju električni naboji, što znači da se redukcijom vežu svi elektroni oslobođeni oksidacijom. Broj elektrona koji se oslobađa u anodnoj reakciji mora biti jednak broju elektrona koji se troši u katodnoj reakciji, tj. anodna struja mora biti jednaka katodnoj struji. Da bi anodna reakcija stvorila koroziju, reakcije se moraju zbivati istodobno, u protivnom reakcije postaju reverzibilne i uspostavlja se ravnoteža.

Tijekom elektrokemijske korozije na površini metala se uspostavlja korozijski potencijal, pri čemu su brzine anodnog i katodnog procesa jednake. [5]

#### **Anodni proces**

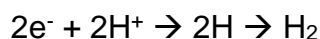
Ionizacija metala (otapanje) i stvaranje elektrona



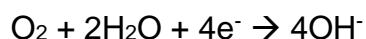
#### **Katodni proces**

Trošenje elektrona

a) Vodikova redukcija



b) Kisikova redukcija



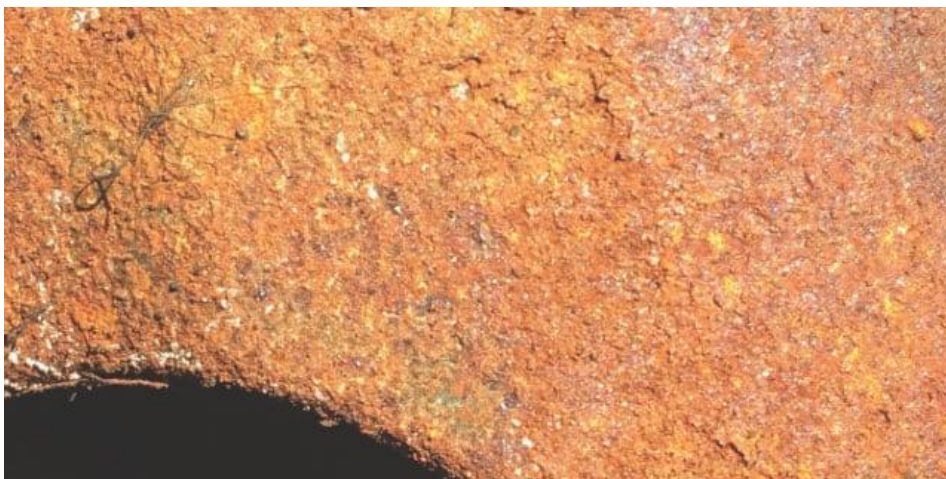
## 2.2.2. Geometrijska klasifikacija korozije

Prema raspodjeli po površini korodiranog materijala, korozija može biti:

1. Opća korozija
2. Lokalna korozija (pjegasta, rupičasta, potpovršinska, kontaktna – galvanska korozija i korozija u procjepu)
3. Selektivna korozija
4. Interkristalna korozija

### 2.2.2.1. Opća korozija

Opća korozija, prikazana na slici 4., najčešći je i najrašireniji oblik korozije, ali je zato najmanje opasan pošto zahvaća relativno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini, te taj materijal neznatno gubi svoja svojstva (oko 5%). Opća korozija se može podijeliti na ravnomjernu i neravnomjernu, ovisno o tome je li dubina oštećenja ravnomjerno raspodijeljena ili ne. Brzina opće korozije može se mjeriti u milimetrima po godini (mm/god), kao prosječna dubina prodiranja korozije u materijal. [7] U većini slučajeva, brzina korozije opada s vremenom, te dolazi do relativno mirnog stanja pošto nastala korozija tvori poluzaštitni sloj na površini metala [12].



*Slika 4. Opća korozija [13]*

Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada je potrebno popraviti određeni dio ili ga zamijeniti.

Neravnomjerna opća korozija je puno opasnija od ravnomjerne pošto prosječna dubina prodiranja u metal ne daje stvarnu sliku postojanosti konstrukcije.

Metali zahvaćeni općom korozijom u agresivnim medijima mogu biti podijeljeni u 3 skupine , ovisno o njihovoj otpornosti na agresivni medij:

- a) <0.15 mm/god – metali u ovoj skupini posjeduju dobru otpornost na koroziju, pogodni su i pouzdani za korištenje u konstrukcijama gdje je važna otpornost na agresivni medij
- b) 0.15 – 1.5 mm/god – metali u ovoj skupini su zadovoljavajući ako se može tolerirati veća stopa korozije npr. za spremnike, cijevi, tijela ventila, glave vijka
- c) >1.5 mm/god – metali u ovoj skupini najčešće nisu zadovoljavajući [14]

Načini zaštite od opće korozije su sljedeći:

- legiranjem tj. dodavanjem više od 0,2% Cu niskougljičnim čelicima
- izbor korozijski postojanog čelika
- prevlačenje organskim prevlakama
- galvansko prevlačenje (cinčanje, kositrenje, kromiranje, niklanje, itd.)
- dodavanje inhibitora korozije u okolni medij
- elektrokemijske metode zaštite [10]

#### 2.2.2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija pojavljuje se na pojedinim mjestima površina u obliku otočića uzrokovana je nehomogenom građom, nepažljivom obradom površine, itd., te djeluje ubrzano na malom lokalnom području. Najčešće se javlja na granicama zrna materijala gdje zrna materijala predstavljaju katodu, a granica zrna anodu. Zbog nedostatka kisika u području djelovanja korozije, korozija prodire dublje u materijal i tako stvara jamice i rupice. [12]

Ovu koroziju možemo podijeliti na : pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu koroziju.

- Pjegasta korozija



Pjegasta korozija prikazana na slici 5. jedna je od najraširenijih vrsta lokalne korozije. Oštećuje pojedine dijelove površine metala, te je obilježava plitkost. Vrlo je slična općoj koroziji. [12]



*Slika 5. Pjegasta korozija [15]*

- Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (eng. pitting) je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika kao što se vidi na slici 6., pri čemu je dubina prodiranja nakon određenog vremena znatno veća od njezine širine na površini metala [10, 12].



*Slika 6. Rupičasta korozija [15]*

- Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija najraširenija je među valjanim metalima u dodiru sa morskom vodom i kiselinama. Obično započinje na površini, kada se na nekim mjestima oštete zaštitni filmovi, lakovi, itd., te se razvija pretežno ispod površine na način da su produkti korozije koncentrirani unutar metala. Potpovršinska korozija često uzrokuje oticanje, pojava mjehura na površini i raslojavanje kao na slici 7. jer se u unutrašnjosti materijala

gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog metala [10, 12, 16].



*Slika 7. Potpovršinska korozija [17]*

### 2.2.2.3. Kontaktna korozija

Kontaktna korozija dijeli se na galvansku koroziju, te koroziju u procijepu.

- Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitih potencijala u elektrolitu gdje dolazi do formiranja galvanskog članka, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal, kao što se vidi na slici 8. Metal sa višim električnim potencijalom se ponaša kao katoda, te je katodno zaštićen metalom sa nižim električnim potencijalom koji postaje anoda. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode. Svaki metal se može ponašati kao katoda ili anoda, zavisno o elektrodnim potencijalima tih metala u galvanskom nizu.

Za procjenu rizika od galvanske korozije sama razlika potencijala nije dovoljna, već na njezinu pojavu i intenzitet znatan utjecaj imaju i odnos površina anode i katode, temperatura, protok fluida, sastav i vodljivost elektrolita, itd.

Povećavanjem provodljivosti povećava se i korozija. Na primjer, destilirana voda je vrlo slab elektroprovodnik (elektrolit). Stoga, iako se u njoj galvanski par s velikom razlikom potencijala izravno spoji, korozija će biti mala. Međutim, voda koja sadrži nečistoće i soli (morska voda, alkalije) i kisele otopine dobri su elektroprovodnici (jaki elektroliti). Galvanska se korozija u ovakvim elektrolitima odvija vrlo brzo. Što su metali bliži ili se dodiruju, korozija je veća.

Načelno bi najveću površinu trebao imati manje plemenitiji metal u kontaktu, jer se na taj način smanjuje gustoća korozijske struje (manja je površina za redukciju). U protivnom dolazi do ubrzanog trošenja anode. Zato se elementi u spoju (npr. zavari, vijci i zakovice) redovito izrađuju od plemenitijeg metala nego što je osnovni metal konstrukcije [5].

Ako je nužno koristiti se različitim metalima u konstrukciji, treba birati one metale koji se nalaze što je moguće bliže u galvanskom nizu ili ih je potrebno međusobno izolirati npr. prevlakama. Ako su spojeni materijali u elektrolitu međusobno dobro izoliran, neće doći do korozijskog procesa bez obzira na njihova svojstva i elektrokemijske potencijale [10].



*Slika 8. Galvanska korozija [18]*

- Korozija u procijepu

Korozija u procijepu slična je galvanskoj koroziji s izuzetkom što se razlikuje u koncentraciji korodanata, ona nastaje u uskim površinskim pukotinama ili u procjepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozivskih potencijala, kao na slici 9. U takvim pukotinama i procjepima dolazi do nakupljanja vode i nečistoća, povećava se kiselost otopine, smanjuje se pH vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procjepa postaje anodno područje, dok se katodna reakcija zbiva na vanjskom dijelu procijepa.

Smanjenje sklonosti korozije u procijepu postiže se izbjegavanjem uskih procijepa pri konstruiranju, izbjegavanjem naslaga, katodnom zaštitom, izbjegavanjem stagnacije medija te osiguravanjem drenaže [19].



*Slika 9. Korozija u procijepu [20]*

#### 2.2.2.4. Selektivna korozija

Selektivna korozija napada samo jednu od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala, može biti opća i lokalna. Jedni od primjera fazne selektivne korozije je grafitizacija sivog lijeva u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, gdje dolazi do selektivnog otapanja ferita i perlita (željezne matrice), a zaostaje spužvasti grafit prožet hrđom, te decinkacija mjedi na ventilima kao što je prikazano na slici 10.

Komponentna selektivna korozija najčešće se javlja u jednofaznim legurama kao npr. decinkacija mjedi s  $>15\%$  cinka, u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna bakrena matrica.

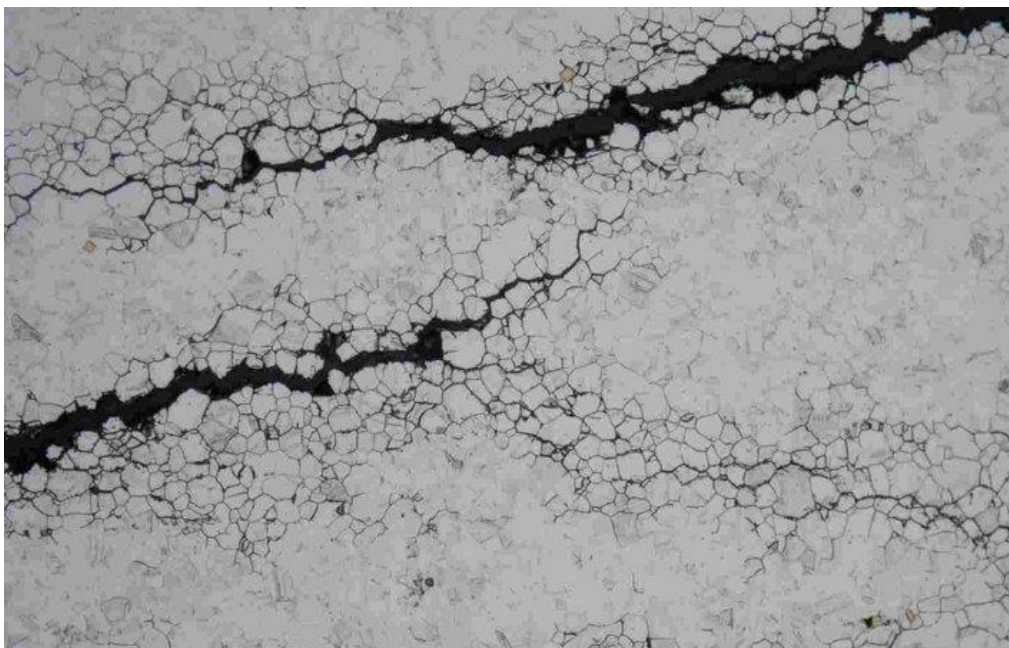
Selektivna korozija vrlo je opasan oblik korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak metal koji je podložan lomu. Pošto nema velikih promjena u dimenzijama materijala, selektivna korozija može proći neopaženo te izazvati iznenadnu havariju [10, 12, 16].



*Slika 10. Selektivna korozija – decinkacija [21]*

#### 2.2.2.5. Interkristalna korozija

Najopasnija vrsta lokalne korozije je interkristalna korozija prikazana na slici 11., koja bez uništavanja zrna metala, prodire prema unutrašnjosti duž granica zrna čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela. Interkristalna korozija je opasna pošto ne mijenja izgled strukture, ali dovodi do brzog gubitka čvrstoće i žilavosti metala. Ova vrsta korozije može se zbivati u gotovo svim metalima, ali najčešće zahvaća nehrđajuće čelike (austenitni i feritni nehrđajući čelici), legure na bazi nikla i aluminijske. Javlja se npr. radi loše termičke obrade ili zavarivanja. Većina legura je osjetljiva na interkristalnu koroziju zato što su granice zrna područje taloženja i segregacije, što ih čini kemijski i fizički drugačijima od samih zrna [5, 10, 12, 22].



*Slika 11. Interkristalna korozija [23]*

### 2.2.3. Faktori koji utječu na nastajanje korozije

Faktori koji utječu na nastajanje korozije mogu biti sljedeći:

- a) Reaktivnost metala – reaktivniji metali podložniji su korozijskom djelovanju
- b) Deformacije na metalu – korozija nastale na mjestima gdje je izvršena deformacija (rezanja, savijanja)
- c) Prisutnost nečistoća – metal je podložniji koroziji ako su prisutne nečistoće u metalu
- d) Prisutnost elektrolita – metal je podložniji koroziji ako se nalazi u elektrolitu (npr. slana voda)
- e) Zrak i vlaga – izloženost nezaštićenog metala na zraku i vlazi rezultira nastajanjem korozije
- f) pH vrijednost – pH vrijednost manja od 7 je kiselo područje, te je podložnije nastajanjem korozije nego kod neutralnog ili lužnatog područja
- g) Viša temperatura – povećanjem temperature, povećava se i stopa korozije [24]

### 2.2.3.1. Kiselinska korozija čelika

Kiselinska korozija javlja se primarno pri niskim pH vrijednostima i također u odsutnosti kisika, tj. kiselim otopinama.

Ako čelik dođe u kontakt sa solnom kiselinom, dolazi do njegovog otapanja na anodnim mjestima, a na katodnim mjestima se izdvaja plinoviti vodik u obliku mjehurića. Tijekom tog procesa anoda i katoda često izmjenjuju mjesta, tako da se stvara veliki broj anoda i katoda na površini čelika, te nastaje korozija na cijeloj površini. Prodirući u čelik, vodik može uzrokovati njegovo razugljičenje, smanjiti duktilnost i njegovu čvrstoću. [5]

Metali su vrlo osjetljivi na kiselinsku koroziju, u eksploataciji mogu biti izloženi raznim kiselim elektrolitima među kojima su solna kiselina (HCl), sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dušična kiselina (HNO<sub>3</sub>), fosforna kiselina (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH), itd. Kiselinska korozija najčešće se javlja kod ugljičnih čelika, iako su mnogi drugi metali također podložni ovakvoj koroziji. [1]

Kiselost ili lužnatost medija mjeri se pomoću pH vrijednosti koja može biti od 1 do 14. Neutralno područje je kod pH = 7. Što je niža pH vrijednost, veća je koncentracija vodikovih iona (H<sup>+</sup>) i jača je kiselost medija, odnosno što je veća pH vrijednost, veća je koncentracija hidroksi-iona (OH<sup>-</sup>), te jača lužnatost medija. [5]

Korozivna vrijednost kiselinskog područja (pH < 4,5) ovisi o koncentraciji vodikovih iona u sustavu, o količini prenesenih elektrona s anode na katodu i o količini vodikovih iona prevedenih u plinoviti vodik.

U kiselom mediju, produkti korozije su topivi i ne pružaju nikakvu zaštitu od korozije. Stoga se u takvim medijima očekuje nastavak korozije sve dok metal potpuno ne korodira. [1]



## 2.3. Zaštita od korozije

Metodama zaštite od korozije obično se istodobno koče i sprečavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja, a temelje se na primjeni dvaju načela:

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

Ova dva načela mogu se iskoristiti na tri načina:

- promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja tj. obilježja konstrukcijskog materijala (kemijski sastav, mikrostruktura, smanjenje hrapavosti površine, promjena oblika konstrukcije, smanjenje zaostalih naprezanja, katodnom zaštitom)
- promjena vanjskih čimbenika oštećivanja tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala, itd.)
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (nanošenjem prevlaka)

Osnovne metode za zaštitu od korozije su:

- konstrukcijsko tehnološke mjere
- primjena korozijski postojanih metala
- elektrokemijska zaštita
- zaštita inhibitorima korozije
- zaštita prevlačenjem [10]

### 2.3.1. Konstrukcijsko – tehnološke mjere

Oblikovanje materijala, počevši od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za oštećivanje, pa tako i koroziju. Stoga o oblikovanju uvelike ovisi vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda.

Radi smanjenja mogućnosti pojave korozije, potrebno je birati tehnološki proces izrade koji daje proizvode sa što homogenijom strukturom i teksturom, sa što manje zaostalih napetosti i što finijom površinom.

Zajednički rad konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju vrlo je važan u tijeku projektiranja radi postizanja optimalne korozijske otpornosti konstrukcije. Smjernice kojih bi se trebali pridržavati jesu:

1. Zavareni spojevi, pod uvjetom da su pravilno izvedeni, općenito su poželjniji od spojeva sa zakovicama ili vijcima koji često mogu dovesti do korozije u procijepu.
2. Potrebno je oblikovati konstrukciju na način da se na njoj ne zadržava voda, osigurati otjecanje vode.
3. Potrebno je primjenjivati metale i nemetale koji su korozijski što otporniji.
4. Spremnici, rezervoari i sl. moraju se konstruirati na način da se jednostavno i lako prazne i čiste.
5. Projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
6. Osigurati da komponente sustava kao što su pumpe i odvodne cijevi brzo i jednostavno zamjene.
7. Izbjegavati mehanička naprezanja – u svrhu izbjegavanja napetosne korozije.
8. Izbjegavati oštre zavoje i suženja u cjevovodima – zbog smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
9. Izbjegavati dodir različitih metala radi sprečavanja galvanske korozije.
10. Izbjegavati lokalno intenzivno zagrijavanje pošto korozija ubrzava s rastom temperatura, a isparavanjem se postiže koncentriraniji medij.
11. Izbjegavati kontakt sa agresivnim česticama
12. Najopćenitije pravilo je da se svaka heterogenost mora izbjegavati (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, ...) [10, 25]

### 2.3.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Izbor optimalnog konstrukcijskog materijala jedan je od najvažnijih i najsloženijih zadataka. Prilikom odabira materijala potrebno je uzeti u obzir mnoge ekonomske i tehničke kriterije kao npr. cijena, dostupnost, dizajn, proizvodnja... Pravilan odabir materijala često je 'prva linija' obrane od korozije.

Danas se za izradu konstrukcija, njezinih dijelova ili opreme sve češće odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. To su materijali kod kojih u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manjeg intenziteta razaranja površine ili do neželjenog razaranja mikrostrukture. Relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala, ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tijekom eksploatacije, prikazana je u tablici 1. [10].

Neki od korozijski postojanih materijala koji se ne upotrebljavaju radi lošijih mehaničkih ili drugih svojstva, odnosno zbog visoke cijene materijala, ipak se često upotrebljavaju, ali u obliku zaštitnih prevlaka. U industriji i morskom okruženju najčešće se primjenjuju korozijski postojani nehrđajući čelici. Oni ostvaruju korozijsku postojanost stvarajući tanki film kromovih oksida  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  debljine od 1 do 10 nm, koji se spontano oblikuje i održava na površini Cr-Ni čelika u prisutnosti kisika, gdje dolazi do pasivacije [10].

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

| Vrsta materijala   | Industrijska atmosfera | Slatka voda | Morska voda | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5-15%) | Lužina (8%) |
|--|------------------------|-------------|-------------|--|-------------|
| Niskouglični čelik   | 1                      | 1           | 1           | 1                                      | 5           |
| Sivi lijev   | 4                      | 1           | 1           | 1                                      | 4           |
| Čelik s 4-6% Cr  | 3                      | 3           | 3           | 1                                      | 4           |
| 18% Cr i 8% Ni nehrđajući čelik  | 5                      | 5           | 4           | 2                                      | 5           |
| 18% Cr i 35% Ni nehrđajući čelik   | 5                      | 5           | 4           | 4                                      | 4           |
| Monel (70% Ni i 30% Cu)  | 4                      | 5           | 5           | 4                                      | 5           |
| Nikal  | 4                      | 5           | 5           | 4                                      | 5           |
| Bakar  | 4                      | 4           | 4           | 3                                      | 3           |
| Mjed (85% Cu i 15% Zn)   | 4                      | 3           | 4           | 3                                      | 1           |
| Al-bronca  | 4                      | 4           | 4           | 3                                      | 3           |
| Novo srebro (65% Cu, 18% Ni, 17% Zn)   | 4                      | 4           | 4           | 4                                      | 4           |
| Aluminij   | 4                      | 2           | 1           | 3                                      | 1           |
| AL-Cu legura   | 3                      | 1           | 1           | 2                                      | 1           |
| Ocjene: 1 = slaba – brzo razaranje; 2 = osrednja – privremena upotreba; 3 = dobra – umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra – pouzdano korištenje; 5 = izvrsna – neograničeno korištenje |                        |             |             |  |             |

### 2.3.3. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita dijeli se na katodnu i anodnu zaštitu. Ova vrsta zaštite upotrebljava se za zaštitu uronjenih ili ukopanih metalnih konstrukcijskih dijelova koje nisu lako pristupačne za zaštitu premazima kao npr. cjevovodi, lučka postrojenja, mostovi, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline, armatura u betonu.

Za razliku od katodne zaštite gdje se snižavanjem potencijala metala prevodi u imuno stanje, pri anodnoj zaštiti potencijal metala povisuje se kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojemu se konstrukcijski dio nalazi. [7]

- Katodna zaštita

Katodna zaštita vjerojatno je najvažnija od svih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Metalna površina koja je katodno zaštićena može se održati u korozivnoj sredini bez pogoršanja na neodređeno vrijeme.

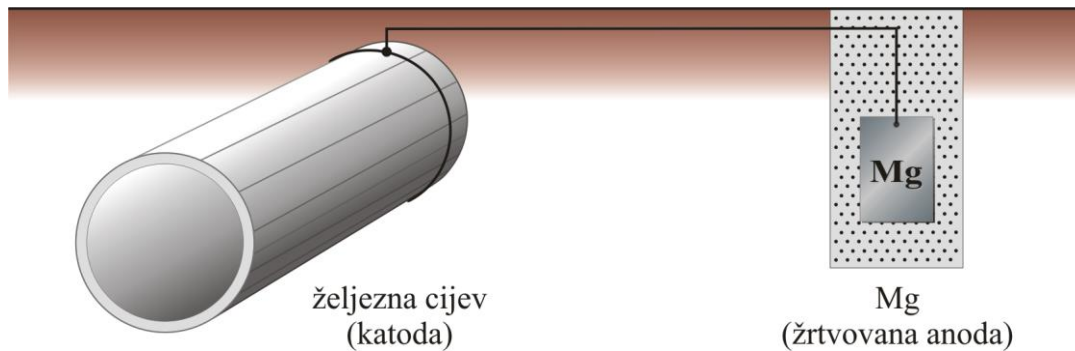
To je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnu potencijalu anode korozijskog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [10, 25].

Ova vrstu zaštite od korozije može se ostvariti na dva načina:

#### 1. Pomoću žrtvovane anode

Provodi se spajanjem konstrukcije sa neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojemu je protektor anoda (žrtvena anoda) kao što je prikazano na slici 12. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na štice konstrukciju.

Za zaštitu čeličnih konstrukcija koriste se protektori od cinka, magnezija, aluminija i njihovih legura. [7]



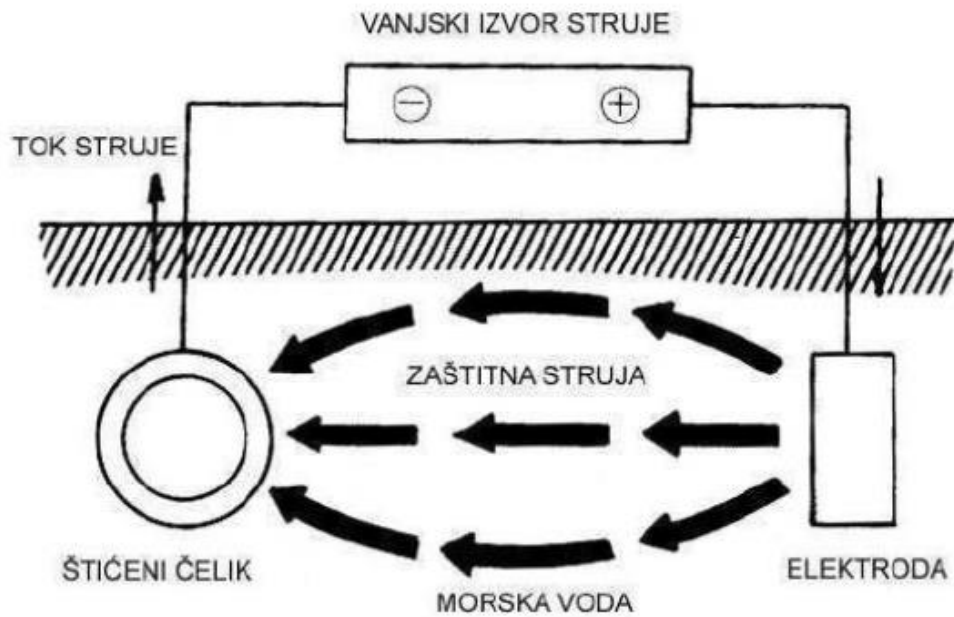
Slika 12. Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode [27]

## 2. Pomoću vanjskog izvora struje

Kod zaštite pomoću vanjskog izvora struje (slika 13.) elektroni se privode metalu iz negativnog pola istosmjerne struje. Metal koji je u ulozi anode u ovom slučaju ne mora imati niži potencijal od onog metala kojeg štiti, već prirodni polaritet mijenja vanjski izvor struje. Anode mogu biti topljive (uglični čelik) i netopljive (ferosilicij, ugljen, nikal, grafit, olovo, ...) [7]

Potencijal metala pomoću vanjskog izvora, povezanog na inertnu elektrodu, održava se na potencijalu nižem od ravnotežnog, tj. pri uvjetima kod kojih ne dolazi do njegova otapanja.

Ova metoda je važna za zaštitu velikih struktura kao što su dugački cjevovodi jer se pomoću žrtvene anode ne mogu zaštititi takve strukture.



Slika 13. Katodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje [28]

- Anodna zaštita

Anodna polarizacija ili kontakt s plemenitijim metalom može osnovni metal prevesti u pasivno stanje. Pri tome metal prelazi kroz stanje povećane korozije. Održavanjem pasivnog sloja osnovni metal je zaštićen od daljnjeg razvijanja korozijskog procesa. Tako se na primjer čelik može zaštititi u otopinama sumporne kiseline [8].

## 2.4. Zaštita inhibitorima korozije

Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama usporavaju ili sprečavaju koroziju kada se dodaju u okolinu u kojoj metal korodira. [7]

Prema načinu djelovanja inhibitori korozije dijele se na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), zavisno koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba procesa. Primjena inhibitora korozije prikazana je na slici 14.



*Slika 14. Primjer primjene inhibitora korozije u cjevovodima [29]*



### 2.4.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju, te pomiču potencijal korozije u katodnom smjeru. Najvažniji anodni inhibitori su pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, oni koče ionizaciju metala, a učinkoviti su u otopinama pH 6,5 do 10,5. Oksidativni anioni kao što su kromati, molibdati, volframati, i vanadati vrlo su učinkoviti anodni inhibitori. Oni prevode željezo, nikel, kobalt i njihove legure u pasivno stanje. Ako je nedovoljna koncentracija inhibitora, površina metala neće biti u potpunosti pasivirana, smanjit će se anodna, a povećati katodna površina, što će izazvati rupičastu koroziju, stoga je važno kontrolirati koncentraciju inhibitora.

Medu anodne inhibitore ubrajaju se i taložni inhibitori koji će s ionima konstrukcijskog metala nastalima na lokalnim anodama, dati slojeve netopljivih korozijskih produkata. Vodeno staklo (natrijev silikat) taložni je inhibitor koji se najviše ističe, on tvori sloj silikagela i metalnog sulfata na anodama [10, 26].

### 2.4.2. Katodni inhibitori

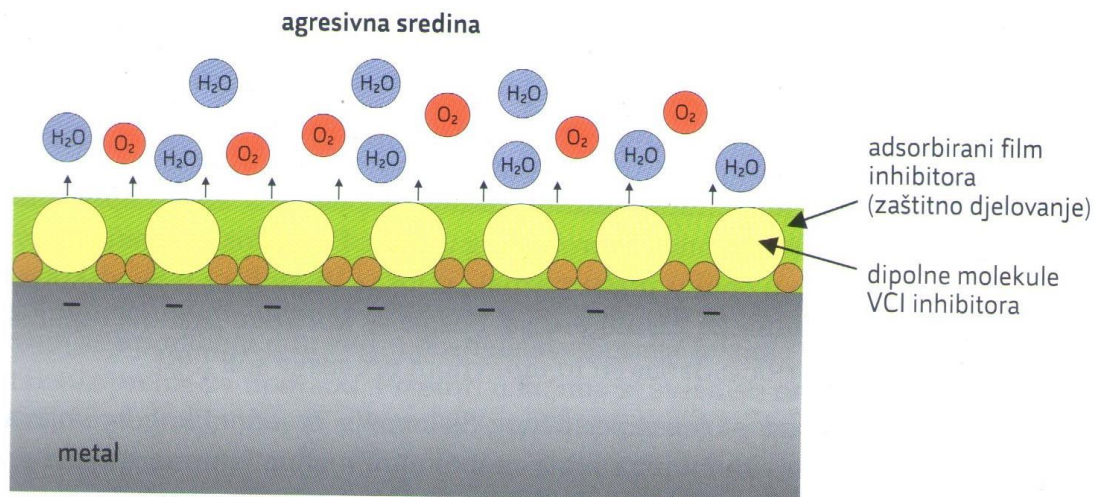
Inhibitori koji pomiču potencijal korozije u anodnom smjeru, te koče katodnu reakciju (dvije glavne katodne reakcije: redukciju vodika i kisika) nazivaju se katodni inhibitori. Mogu djelovati kao taložni inhibitori, na način da na lokalnim katodama tvore netopljive produkte. Inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije  $H^+$  i izlučivanja vodika često se koriste pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja. Katodni taložni inhibitori koriste se u slabim kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka, takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Katodni inhibitori uz nedovoljnu koncentraciju ne izazivaju rupičastu koroziju kao kod anodnih inhibitora, već općenito smanjuju brzinu korozije na površini nebitno u kojoj količini su dodani. Katodni inhibitori nisu opasni, ali nisu niti toliko učinkoviti kao što su anodni inhibitori [10, 30].

### 2.4.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori utječu i na anodnu reakciju i na katodnu reakciju, tj. usporavaju ih. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na površinu metala tvoreći spojeve u obliku monomolekulskih filmova, stoga se nazivaju u adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji mješoviti inhibitori su želatina, agar-agar, tanin, K-glukonat i škrob. U mješovite inhibitore spadaju i derivati acetilena soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi i sulfidi [10].

### 2.4.4. Hlapivi inhibitori

Hlapivi inhibitori korozije su organske tvari u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi koji imaju nizak, ali dovoljno visok tlak para da sublimiraju (izravno isparavaju iz čvrste faze). Koriste se za zaštitu metalnih predmeta protiv korozije uzrokovane vlagom tijekom transporta ili skladištenja ili npr. za zaštitu nepristupačnih mjesta brodskih konstrukcija. Koriste se u obliku praha ili se natapaju papiri (odnosno spužvaste tvari) sa njihovom alkoholnom otopinom. Inhibitori hlape i adsorbiraju se na sve površine metala. Pri dodiru sa metalom, para hlapivih inhibitora kondenzira u tanki monomolekulski film koji štiti metal pomoću ionskog djelovanja. Te molekule organskih inhibitora su dipolne, pozitivni dio molekula se veže za površinu metala, a negativni dio je okrenut prema mediju i hidrofoban je, tj. odbija vodu i kisik iz okoline. Nedostatak hlapivih inhibitora je da ubrzavaju koroziju kod nekih obojenih metala, može uzrokovati blijedenje plastike, te zahtijevaju dobro brtvljenje omota protiv gubitka inhibirajuće pare [10, 14]. Mehanizmi djelovanja hlapivih inhibitora prikazana je na slici 15.



Slika 15. Mehanizmi djelovanja hlapivog inhibitora korozije [7]

## 2.5. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Briga za okoliš zahtjeva da inhibitori korozije budu netoksični i ekološki prihvatljivi, stoga je nastala nužda za ekološki prihvatljivim inhibitorima, takvi inhibitori imaju svojstva slična onima ne ekološki prihvatljivih inhibitora, te su vrlo učinkoviti u zaštiti od korozije. Naziv "ekološki prihvatljivi inhibitori" ili "zeleni inhibitori" odnosi se na tvari koje imaju biokompatibilnost u prirodi, tj. ne sadrže teške metale i toksične sadržaje, te su biorazgradivi. Inhibitori kao biljni ekstrakti posjeduju biokompatibilnost radi svog biološkog porijekla. Organski spojevi s funkcionalnim skupinama koji sadrže atome dušika, sumpora i kisika često se koriste kao inhibitori korozije. Većina tih organskih spojeve ne samo da je skupa, već je i štetna za okoliš, stoga je nastala nužda za razvoj isplativijih i netoksičnih inhibitora korozije [23, 26].

Neki od ekološki prihvatljivih inhibitora korozije uključuju biljne ekstrakte, prirodne polimere, aminokiseline, lijekove, oleokemikalije, ugljikohidrate, ionske tekućine, itd.

### 2.5.1. Biljni ekstrakti

Biljke u sebi sadrže različite kompleksne fitokemikalije (kemikalije dobivene iz biljaka). Upotreba fitokemikalija ili biljnih ekstrakata kao inhibitora korozije smatraju se jednim od najboljih ekološki prihvatljivim postupkom. Svaki biljni ekstrakt sadrži različite

fitokemikalije koje mogu djelovati kao inhibitor korozije, one sadrže razne polarne funkcionalne skupine bogate elektronima kao što su hidroksil (-OH), amin (-NH<sub>2</sub>), amid (-CONH<sub>2</sub>), ester (-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), kiselinski klorid (-COCl), itd., te sadrže aromatske prstene pomoću kojih se lako adsorbiraju i vrlo dobro štite materijal.

Ekstrakti različitih dijelova biljaka kao što su voća, lišće, korijenje, kore, cvijeća, sjemenke, a ponekad i cijela biljka koriste se kao učinkoviti inhibitori korozije za razne metale i legure u različitim elektrolitičkim medijima.

Muthukumarasamy i sur. pokazali su učinak inhibicije za meki čelik koristeći *T. fragrans* u kiseloj otopini solne kiseline (1 M HCl). Uočeno je da spomenuti biljni ekstrakt djeluje kao inhibitor mješovitog tipa, te se adsorbira na površini mekog čelika. Najveća zapažena učinkovitost zaštite bila je 81% pri koncentraciji od 500 mg/L. [31]

### 2.5.2. Lijekovi

Lijekovi su smatraju ekološki prihvatljivim zbog svoje biorazgradivosti, biotolerancije i nebioakumulacije. Imaju zanemariv štetan utjecaj na žive organizme i okoliš. Izvršni su inhibitori korozije zbog svoje složene molekularne strukture, a koriste se za brojne metale i legure u solnoj kiselini, sumpornoj kiselini, natrijevom kloridu, fosfornoj kiselini, dušičnoj kiselini i elektrolitima na bazi hidroksida.

Lijekovi su složene molekule koje sadrže razne polarne supstituente kao što su hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), ester (-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), kiselinski halid (-COCl), metoksi (-OMe), amid (-CONH<sub>2</sub>), eter (-O-), nitril (-CN), nitro (-NO<sub>2</sub>), 1°-amin (-NH<sub>2</sub>), 2°-amin (>NH) i 3°-amin (>N-), karbonil (>C=O), tiokarbonil (>C=S), itd., preko kojih se lako otapaju u polarnim vodenim elektrolitima. Ove polarne funkcionalne također djeluju kao adsorpcijski centri u dodiru sa metalnom površinom.

Provedeno je istraživanje inhibicijskog djelovanja lijeka Candesartan, koji služi za snižavanje krvnog tlaka. Istraživanje je provedeno na ugljičnom čeliku u otopini solne kiseline (1 M HCl). Učinkovitost inhibicije bila je 79,8% pri koncentraciji od 300 mg/L. [31]

### 2.5.3. Prirodni polimeri

Polimeri su materijali ili makromolekule sastavljene od ponavljanja velikog broja malih molekula (monomera). Prema porijeklu mogu se podijeliti na sintetske i prirodne. Sintetski polimeri dobivaju se kemijski ili izoliranjem iz naftnih izvora. Neki primjeri sintetskih polimera su polietilen, najlon, epoksi, teflon i poliester. S druge strane, prirodni polimeri su dobiveni iz prirodnih izvora. Primjeri prirodnih polimera su svila, vuna, proteini, celuloza, škrob, kitozan, hitin, guma arabika, itd.

Istraživanja pokazuju da su prirodni polimeri, posebice ugljikohidrati i njihovi derivati, u velikoj primjeni kao inhibitori korozije za različite metale i njihove legure u raznim elektrolitima. Zbog svoje polimerne prirode, oni pružaju izvrsnu površinsku pokrivenost i učinkoviti su inhibitori korozije.

Umoren i sur. proveli su istraživanje inhibicijskog djelovanja kitozana na mekom čeliku u solnoj kiselini (1 M HCl). Rezultati su pokazali da je učinkovitost inhibicije 93% i 96% na temperaturama od 70°C i 60°C. Također je utvrđeno da se kitozan ponaša kao inhibitor mješovitog tipa. [1]

### 2.5.4. Ugljikohidrati

Učinkovitost nepolimernih ugljikohidrata kao što su glukoza i glukozamin, te njihovi derivati se ispituju kao inhibitori korozije raznih metala u elektrolitima. Služe kao učinkovite i ekološki prihvatljive alternative tradicionalnim toksičnim inhibitorima korozije.

Derivati nepolimernih ugljikohidrata uvelike se koriste kao inhibitori korozije. Verma i sur. razvili su tri derivata glukoze koristeći barbiturnu kiselinu i derivate ailina, označenih kao GPH, i korišteni kao inhibitori korozije mekog čelika u 1 M otopini HCl. Istraživanja pokazuju da spojevi koji sadrže hidroksilne (-OH; GPH-2) i metoksi (-OMe; GPH-3) supstituente koji otpuštaju elektrone pokazuju relativno veći potencijal inhibicije nego nesupstituirani spoj (GPH-1; -H). [1]

Chauhan i sur. razvili su derivat glukoze (DHA) i testirali su ga kao inhibitor korozije za bakar u 3,5% otopini NaCl. DHA pokazuje najveći potencijal inhibicije od 95,2% pri koncentraciji od 0,27 mmol L<sup>-1</sup>. [31]

### 2.5.5. Aminokiseline

Aminokiseline su važne biološki aktivne skupine tvari koje sadrže najmanje jednu karboksilnu skupinu (-COOH) i jednu amino skupinu (-NH<sub>2</sub>) vezanu za isti ugljik. To su prirodni spojevi koji su najčešće međusobno povezane u makromolekule proteina i peptida. Aminokiseline i njezini derivati često se koriste kao inhibitori korozije za razne metale u elektrolitima. One tvore zaštitni film na površini metala.

U istraživanju učinka pet različitih aminokiselina kao inhibitora korozije na bakru, utvrđeno je da valin i glicin povećavaju brzinu korozije, dok arginin, lizin i cistein usporavaju korozivno djelovanje. Cistein je pokazao najbolje rezultate među njima, njegovo djelovanje na sprečavanje korozije bakra je 61% pri koncentraciji od 0,001 M i 84% u koncentraciji od 0,6 M NaCl. [1]

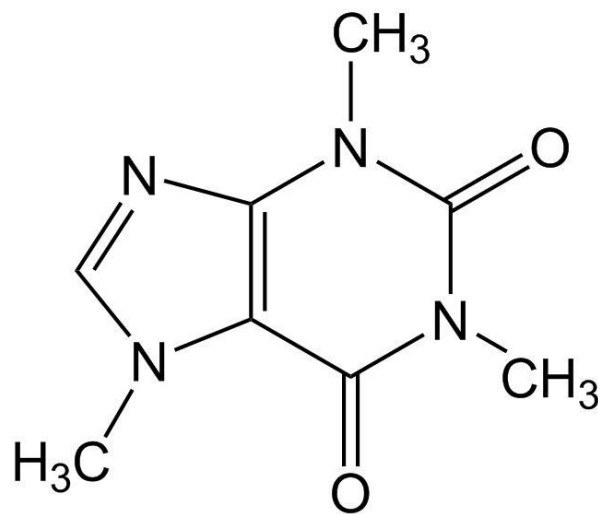
### 2.5.6. Ionske tekućine

Ionske tekućine su materijali koji su uglavnom sastavljeni od iona sa točkom vrelišta ispod 100°C. Ionske tekućine koriste se radi svojih zanimljivih svojstava kao što su nisko talište, visoka polarnost, niska toksičnost, nizak tlak pare, visoka kemijska i termalna stabilnost. Svojstva ionskih tekućina mogu se modificirati prema potrebi pravilnim odabirom kationa i aniona. Iako su tradicionalni hlapljivi inhibitori koji su toksični, najčešće korišteni u zaštiti metala, ionske tekućine, kao ekološki prihvatljivi inhibitori, se nameću posljednjih godina, te se intenzivnije koriste.

Debyab i sur. izvjestili su o učinku inhibicije korozije 1-metilimidazola (IL1 i IL2) i 1,2-dimetilimidazola (IL3 i IL4) za čelik u otopini solne kiseline. Uočeno je da su ionske tekućine na bazi 1,2-dimetilimidazola (IL3 i IL4) učinkovitije od IL1 i IL2. Istraživanje je pokazalo da sve poručavane ionske tekućine djeluju kao mješoviti inhibitori korozije. [1]

### 2.5.7. Kofein

Kofein kao ekološki prihvatljiv inhibitor korozije koristi se pošto je jeftin, lako dostupan, te ga ima u izobilju. Kofein tvori zaštitni film na površini metala koji zaustavlja daljnje djelovanje korozije. U eksperimentalnim istraživanjima gdje se korozijsko djelovanje mjerilo pomoću gubitka mase uzorka, dokazano je da dodavanje kofeina mediju u kojemu se nalazi čelik kojeg želimo zaštititi, znatno se smanjio postotak korozijskog djelovanja. Kofein sadrži velik udio aminokiselina koje su korisne za zaštitu metala od korozije [32]. Na slici 16. prikazana je kemijska struktura kofeina.

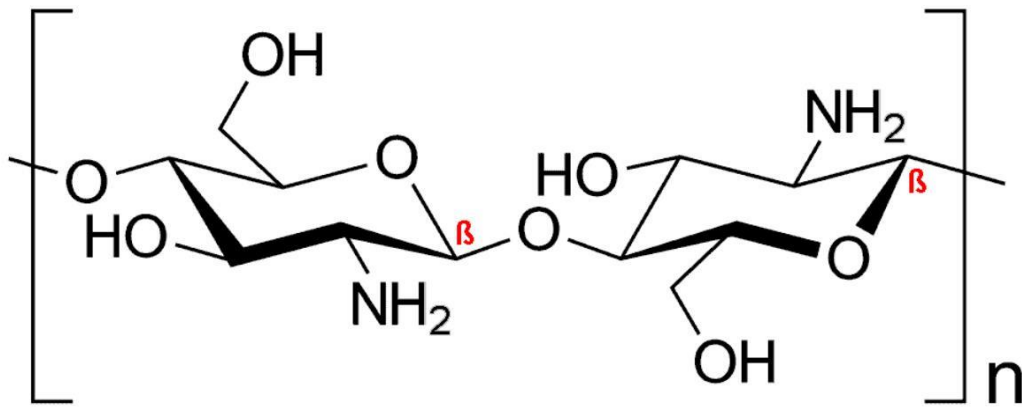


Slika 16. Kemijska struktura kofeina [33]

### 2.5.8. Kitozan

Kitozan je jedan od najperspektivnijih biorazgradivih polisaharida dobiven od deacetiliranog hitina koji se prirodno nalazi u oklopu rakova, škampa, u školjkama, kukcima i gljivama. Ovaj prirodni polimer ima široko područje primjene radi svojih svojstava biokompatibilnosti, biorazgradivosti, netoksičnosti.

Kitozan tvori dobar zaštitni film, te ima odlična svojstva prianjanja na metalne površine kao i na razne organske polimere. Djelotvornost kitozana u zaštiti metala od korozije je u njegovoj molekularnoj strukturi koja sadrži amino i hidroksilne skupine bogate elektronima [34, 35]. Na slici 17. prikazana je kemijska struktura kitozana.



Slika 17. Kemijska struktura kitozana [36]

## 2.6. Zaštita prevlakama i premazima

Zaštita materijala prevlakama najpoznatiji je postupak zaštite od korozije. Za prevlake je važno da dobro prijanjaju površini, te njezina nepropusnost. Prevlake se ponašaju kao fizičke barijere između materijala kojeg štitimo i medija u kojemu se nalazi. Prevlake se dijele na metalne i nemetalne, a nemetalne se dijele na organske i anorganske. Najčešće primjenjivana zaštita čeličnih konstrukcija je pomoću organskih prevlaka [10, 37].

Premazi moraju imati sljedeće karakteristike za dobru otpornost na koroziju:

- a) veliki stupanj prijanjanja na površinu
- b) minimalna poroznost
- c) visok otpor protoku elektrona
- d) dovoljnu debljinu premaza (veća debljina znači veći otpor)
- e) niska brzina difuzije za ione kao što su  $\text{Cl}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$

### 2.6.1 Zaštita metalnim prevlakama

Metalne prevlake djeluju kao zaštita od okoliša, s većom otpornošću na koroziju od metalne osnove, ali se nanose i u svrhu promjene tvrdoće, otpornosti na trošenje ili



električne vodljivosti. Metalne prevlake nanose se na pomno očišćene i pripremljene metalne površine, a nanose se pomoću uranjanja, galvanizacije (elektroplatanja), prskanja, cementiranja i difuzije [11, 38].

### 2.6.2 Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

Nemetalne anorganske prevlake nanose se na metale kemijskim i mehaničkim postupkom. Najčešći način mehaničkim postupkom nanošenja jest emajliranje, odnosno stvaranje alkalnog borosilikatnog sloja stakla na površini metala. Nemetalne anorganske prevlake mogu se također nanijeti i prskanjem u rastaljenom stanju. Mehanički se često nanose slojevi betona i cementa, a nanose se prskanjem, oblaganjem ili premazivanjem.

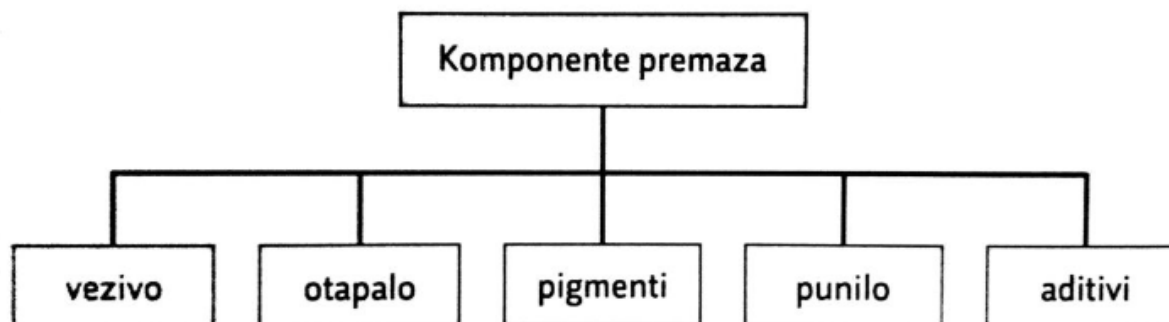
Kod kemijskog nanošenja anorganskih prevlaka osnovni metal kojeg štitimo najčešće sudjeluje u stvaranju prevlake, radi čega se osigurava dobro prijanjanje. Kemijskom zaštitom anorganskim prevlakama gdje sudjeluje osnovni metal dobivaju se oksidne, fosfatne, kromatne i druge konverzijske prevlake [11, 38].

### 2.6.3 Zaštita organskim prevlakama

Organske prevlake imaju veliku ulogu u zaštiti metala i jedan je od najčešće korištenih postupaka zaštite. Organskim prevlakama zaštićeno je čak 75% metalnih površina, jedan od razloga zašto je toliko često primjenjivana vrsta zaštite jest relativno niska cijena u odnosu na ostale metode zaštite. Uz izvanredna antikorozivna svojstva, organske prevlake pružaju i poboljšanje estetskog izgleda. Mogućnosti dekoracije su neograničeni, a u ratu izvanredno su pogodni za "kamufliiranje" prometnih sredstava na zemlji, moru ili u zraku. Organski premazi mogu biti vrlo glatki što poboljšava aerodinamička svojstva.

Glavni cilj nanošenja premaza je odvajanje metala od okoliša, stoga moraju udovoljiti strogim tehničkim uvjetima i biti postojani i trajni u uvjetima eksploatacije. Kvaliteta premaza ovisi o kemijskom sastavu premaza, pripremi površine za premazivanje, te o tehnologiji nanošenja premaza [11, 38].

Osnovne komponente premaza dijele se na veziva, otapala, pigmente, punila i aditive kao što je prikazano na slici 18.



*Slika 18. Komponente premaza [39]*

Veziva – neisparljive organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente sredstva za premaz; veziva nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj; važna veziva su na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari.

Otapala – hlapivi organski spojevi u kojima se otapa vezivo, ali ne dolazi do kemijskih promjena, služe za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava radi lakšeg nanašanja na površinu materijala; riječ je o niskoviskoznim i lako hlapivim smjesama na bazi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera

Pigmenti – to su organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana koje su već u proizvodnji raspršene u sredstvu za premaz; mogu biti dekorativni, antikorozijski i pigmentni; prema mehanizmu djelovanja mogu biti aktivni (temeljni premazi) i inertni (u svim premazima)

Punila – bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopljive u mediju u kojemu se primjenjuju, dodaju se radi poboljšavanja mehaničkih svojstava, mazivosti i tečenja, zbog smanjenja ili povećanja sjaja, te zbog poboljšanja barijernih svojstava

Aditivi – tvari koje u malim udjelima imaju velik utjecaj na svojstva premaza, dodaju se radi sprečavanja nedostataka premaza npr. pjene, loše razlijevanje i sedimentacije, ili da daju određena svojstva npr. vatrousporavanje, klizavost, svjetlostabilnost [10].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Cilj rada

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je inhibicijska djelotvornost otopina kitozana različitih koncentracija, kao i kofeina na kiselinsku koroziju čelika, točnije na korozijsko djelovanje 10% otopine solne kiseline.

Sva ispitivanja provedena su u laboratorijma Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju provedena su gravimetrijska određivanja brzine korozije na sobnoj i povišenoj temperaturi.

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

#### 3.2. Materijali

##### 3.2.1. Uzorci čelika

Za sva ispitivanja koristili su se uzorci čelika Č.4732 promjera 18 mm i prosječne debljine 5 mm. Svi uzorci čelika brušeni su i polirani, odmašćeni u etanolu, osušeni i korišteni za daljnja ispitivanja. Sastav čelika dan je u Tablici 2:

*Tablica 2. Sastav ispitivanog čelika č. 4732 [40]*

| C%            | Si%           | Mn%           | P%           | S%           | Cr%           | Mo%           | Fe     |
|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------|
| 0,38-<br>0,45 | 0,15-<br>0,40 | 0,50-<br>0,80 | max<br>0,035 | max<br>0,035 | 0,90-<br>1,20 | 0,15-<br>0,30 | ostalo |

### **3.2.2. Kemikalije**

Korozijska ispitivanja provedena su u 10% otopini solne kiseline, uz dodatak različitih koncentracija kitozana i kofeina.

Solna kiselina, HCl (37%, Lachner)

Kitozan (Sigma Aldrich)

Kofein (98%, Sigma Aldrich)

Etanol (96%, Lachner)

### **3.2.3. Priprema otopina**

10% otopina solne kiseline pripravljena je razrjeđivanjem 37% kiseline s destiliranom vodom. Otopine kitozana pripravljene su otapanjem određene mase kitozana u 10% solnoj kiselini da bi se dobile otopine kitozana od 0,1%; 0,3%; 0,5% i 1%.

Svaka otopina kitozana pripravljena je miješanjem na magnetskoj miješalici i zagrijavana na 60°C tijekom 3 sata, odnosno do potpune homogenizacije.

Kofein je dodavan direktno u otopinu kiseline i to u koncentracijama od 0,2 g/L, 0,5 g/L, 0,8 g/L i 1 g/L.

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Gravimetrijska ispitivanja

Gravimetrijska metoda jedna je od najbržih metoda koja se koristi kod određivanja brzine korozije, a zasniva se na mjerenju mase uzorka metala prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija.

Uzorci ispitivanog čelika Č.4732 su mehanički obrađeni brusnim papirom, isprani destiliranom vodom, odmašćeni u etanolu, osušeni i vagani prije uranjanja u 10% otopinu HCl bez i s dodatkom ispitivanih inhibitora različitih koncentracija.

Uzorci čelika vagani su na analitičkoj vagi točnosti  $\pm 0,0001$  g, nakon čega su uronjeni u laboratorijske čaše sa 50 mL 10% otopine solne kiseline sa i bez dodatka određene koncentracije ispitivanog inhibitora, pri čemu su se uvijek provodila paralelna mjerenja na dva uzorka.

Uzorci su bili izloženi djelovanju ispitivanih otopina tijekom 2 sata na 25°C, a ista mjerenja provedena su i pri povišenoj temperaturi na 60°C. Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, uzorci čelika su izvađeni iz otopina, isprani destiliranom vodom, osušeni filter papirom, te vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

##### 3.3.1.1. Određivanje brzine korozije

Gravimetrijska metoda je izravna metoda određivanja brzine korozije, koja 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 pokusa (mg)

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

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

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

### 3.3.1.2. Određivanje stupnja zaštite metala z(%)

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzoraka čelika Č.4732 (z%) od kiselinske korozije računa se prema izrazu (2):

$$z (\%) = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

Gdje su:

z (%) – stupanj zaštite uzorka metala od korozije

$v_0$  – brzina korozije uzorka u otopinama bez prisutnosti inhibitora ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$v$  – brzina korozije uzorka u otopinama uz prisutnost inhibitora ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka

Hrapavost površine uzoraka čelika Č.4732 ispitana je na prijenosnom uređaju za mjerenje površinske hrapavosti MITUTOYO SURFTEST SJ-210. Hrapavost je određena na uzorcima čelika nakon poliranja, te nakon izlaganja uzoraka 10% otopini solne kiseline bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora. S obzirom na veličinu uzoraka ispitivanja su provedena na 4 različita mjesta na uzorku.

### 3.3.3. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka čelika Č.4732 snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X. Površine uzoraka snimljene su nakon poliranja, kao i nakon što su uzorci bili izloženi djelovanju 10% otopine solne kiseline bez i sa dodatkom različitih koncentracija kitozana i kofeina na 25°C i 60°C.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Određivanje brzine korozije čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline

Da bi se ispitala mogućnost zaštitnog djelovanja kitozana i kofeina, uzorci čelika Č.4732 izloženi su djelovanju 10% otopine solne kiseline u trajanju od 2 sata pri temperaturi od 25°C i 60°C sa i bez dodatka različitih koncentracija kitozana, kofeina i kombinacijom kitozana i kofeina.

Rezultati gravimetrijskih ispitivanja prikazani su u Tablicama 3. do 5. Izračunate brzine korozije izražene su u  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , stupnjevi djelotvornosti u %, te su dani paralelno rezultati na 25°C i 60°C.

Tablica 3. Brzine korozije ( $v$ ) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 ( $z$  %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kitozana pri 25°C i 60°C.

| Kitozan (%) | 25°C  |                        | 60°C  |                        |
|-------------|---|------------------------|---|------------------------|
|             | Brzina korozije, $v$ , ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) | Stupanj zaštite, $z$ % | Brzina korozije, $v$ , ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) | Stupanj zaštite, $z$ % |
| 0           | 1,1583  | -                      | 8,483   | -                      |
| 0,1         | 0,6583  | 43,1667                | 3,806   | 55,1338                |
| 0,3         | 0,5534  | 52,2231                | 2,733   | 67,7826                |
| 0,5         | 0,5008  | 56,7642                | 2,125   | 74,9499                |
| 1,0         | 0,3666  | 68,3502                | 1,8547  | 78,1363                |

Tablica 4. Brzine korozije ( $v$ ) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 ( $z$  %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kofeina pri 25°C i 60°C.

| Kofein<br>(g/L) | 25°C  |                              | 60°C  |                              |
|-----------------|---|------------------------------|---|------------------------------|
|                 | Brzina korozije,<br>$v$ ,<br>(mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | Stupanj<br>zaštite,<br>$z$ % | Brzina korozije,<br>$v$ ,<br>(mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | Stupanj<br>zaštite,<br>$z$ % |
| 0               | 1,1583  | -                            | 8,483   | -                            |
| 0,2             | 0,8752  | 24,441                       | 8,252   | 2,7231                       |
| 0,5             | 0,5165  | 55,4088                      | 6,208   | 26,8183                      |
| 0,8             | 0,4254  | 63,2737                      | 4,655   | 45,1255                      |
| 1,0             | 0,2751  | 76,2497                      | 3,722   | 56,124                       |

Tablica 5. Brzine korozije ( $v$ ) i vrijednosti stupnjeva zaštite čelika Č.4732 ( $z$  %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina pri 25°C i 60°C.

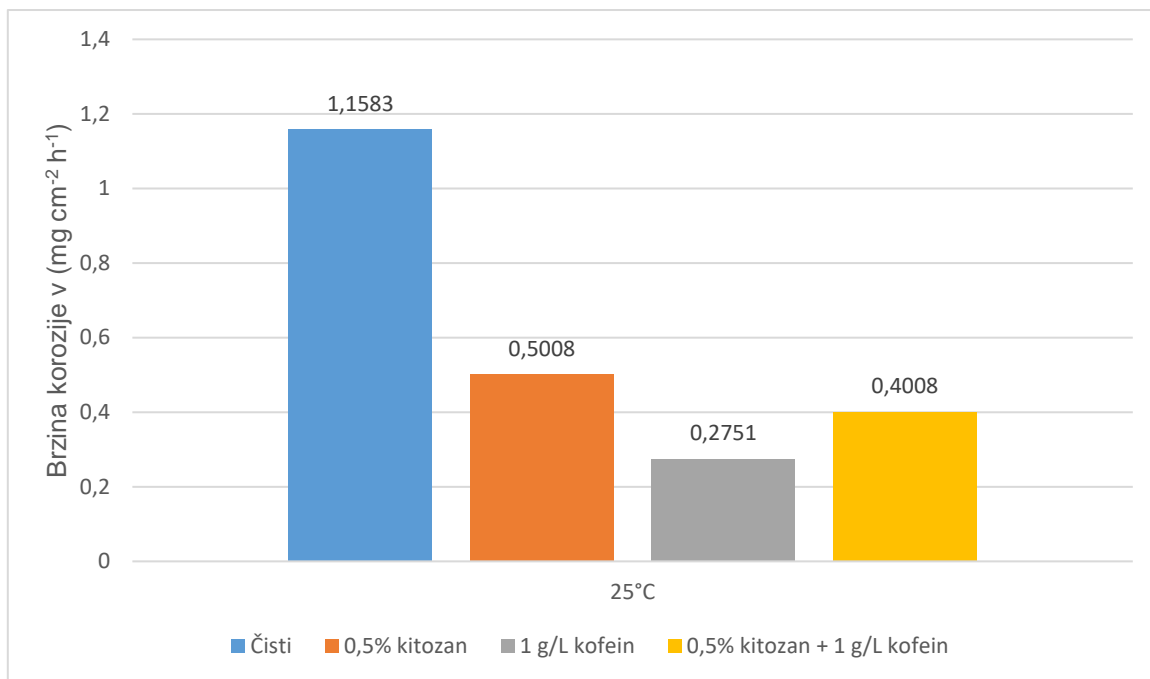
| 0,5%<br>kitozana<br>+<br>Kofein<br>(g/L) | 25°C  |                              | 60°C  |                              |
|--|---|------------------------------|---|------------------------------|
|  | Brzina korozije,<br>$v$ ,<br>(mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | Stupanj<br>zaštite,<br>$z$ % | Brzina korozije,<br>$v$ ,<br>(mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | Stupanj<br>zaštite,<br>$z$ % |
| 0  | 1,1583  | -                            | 8,483   | -                            |
| 0,2                                      | 1,066   | 7,9686                       | 5,855   | 30,9796                      |
| 0,5                                      | 0,4583  | 60,4334                      | 4,624   | 45,4910                      |
| 0,8                                      | 0,4332  | 62,6004                      | 3,451   | 59,3186                      |
| 1,0                                      | 0,4008  | 65,3976                      | 3,183   | 62,4779                      |



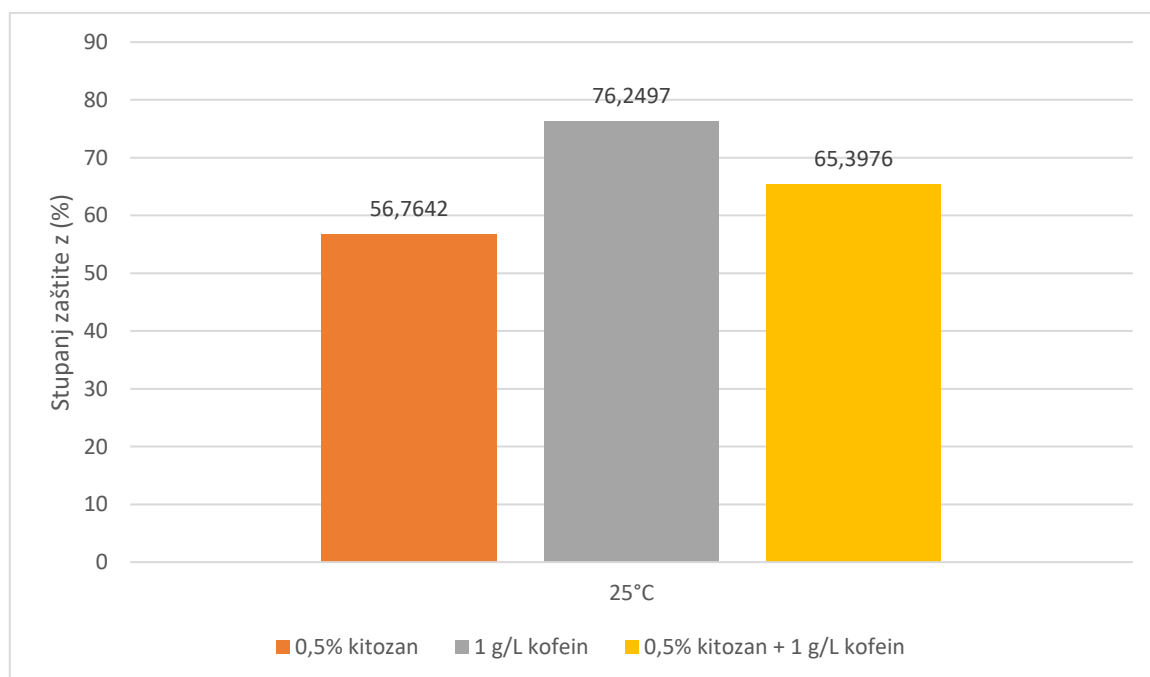
Rezultati prikazani u Tablici 3. pokazuju da brzina korozije čelika č.4732 u 10% otopini solne kiseline opada porastom koncentracije kitozana, te da stupanj zaštite raste i pri 25°C i 60°C. Također se može primijetiti da porastom temperature brzina korozije drastično raste, ali zanimljivo je da se i stupanj zaštite također povisio, što znači da kitozan pokazuje bolji stupanj zaštite pri višim temperaturama.

U Tablici 4. gdje se ispitivao kofein kao inhibitor korozije pri 25°C i 60°C vidljivo je da porastom koncentracije kofeina brzina korozije opada u oba slučaja, no pri povišenoj temperaturi kofein je pokazao da njegovo inhibicijsko djelovanje, tj. stupanj zaštite nije u porastu kao što je bio slučaj kod kitozana, već je vidno manji učinak, što ukazuje da je djelovanje kofeina kao inhibitora korozije efikasnije pri sobnim temperaturama.

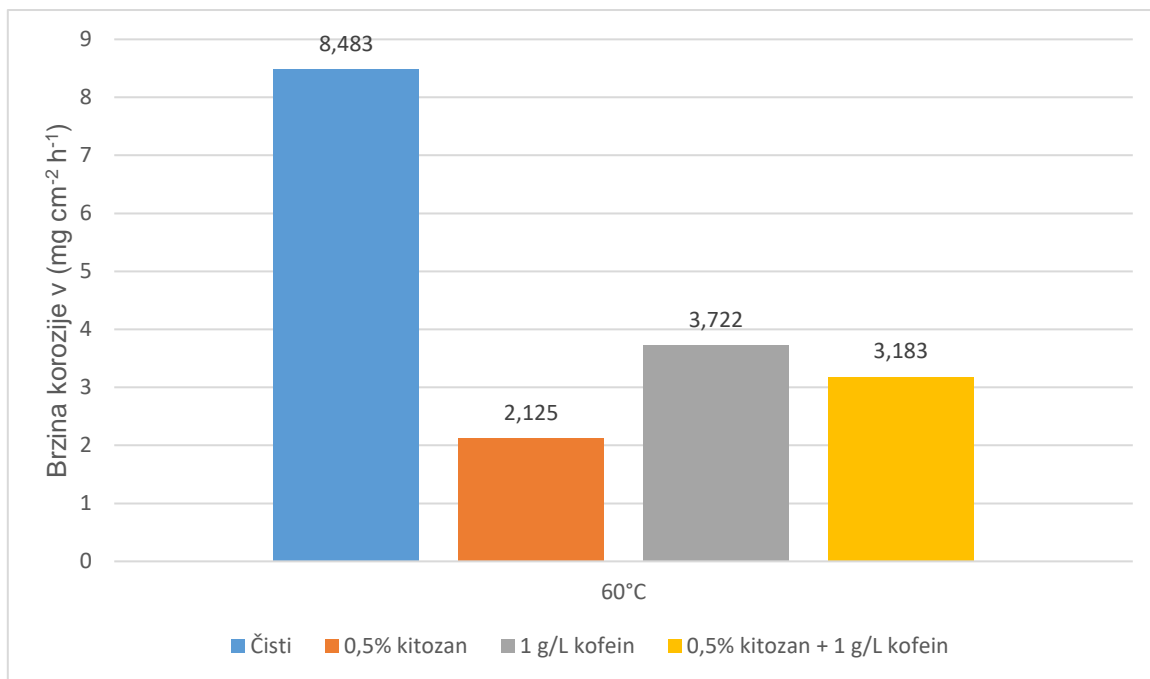
Tablica 5. prikazuje brzinu korozije i stupanj zaštite primjenom 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina. Porastom koncentracije kofeina, brzina korozije se smanjuje, pri 25°C vidljivo je da brzina korozije drastično opada kao što je vidljivo i kod porasta stupnja zaštite promjenom koncentracije kofeina sa 0,2 g/L na 0,5 g/L. Daljnjim povećavanjem koncentracije kofeina većih od 0,5 g/L brzina korozije smanjuje se vrlo sporo. To bi mogao biti pokazatelj da je koncentracija od 0,5% kitozana sa 0,5 g/L kofeina približno optimalna. Veće koncentracije pokazuju malu promjenu brzine korozije u ovom laboratorijskom testiranju, stoga treba uzeti u obzir njegovu isplativost prilikom korištenja u stvarnim primjenama u industriji. Pri povišenoj temperaturi od 60°C brzina korozije opada relativno jednakom stopom sve do koncentracije od 0,8 g/L gdje usporava povećanjem koncentracije kofeina na 1,0 g/L, te ima relativno jednak stupanj zaštite kao i kod koncentracije od 0,5% kitozana sa 0,5 g/L kofeina pri 25°C. Pri koncentraciji od 0,5% kitozana sa 0,2 g/L kofeina stupanj zaštite pri 60°C je puno veći nego pri 25°C, ali daljnjim porastom koncentracije kofeina stupanj zaštite postaje relativno jednak.



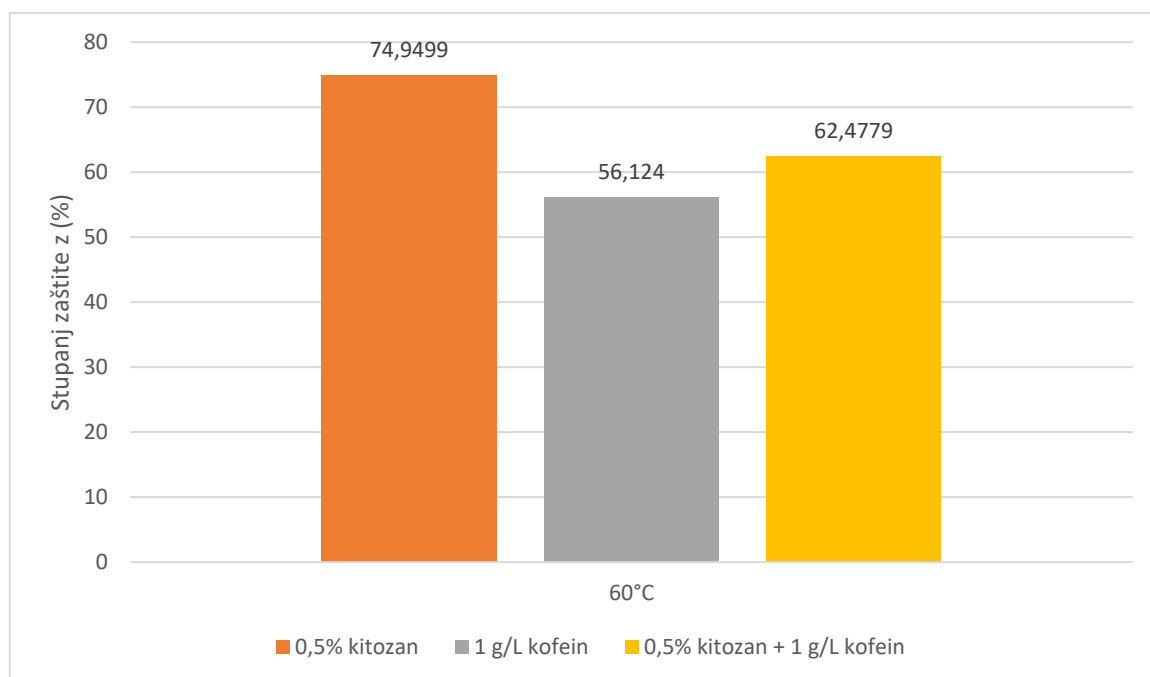
Slika 19. Brzina korozije (v) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C bez i sa dodacima ispitivanih inhibitora



Slika 20. Stupanj zaštite z (%) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C sa dodacima ispitivanih inhibitora



Slika 21. Brzina korozije (v) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 60°C bez i sa dodacima ispitivanih inhibitora



Slika 22. Stupanj zaštite z (%) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 60°C sa dodacima ispitivanih inhibitora

Na slikama 19. i 21. grafički su prikazane brzine korozijskog djelovanja na čelik Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C i 60°C bez i sa dodatkom 0,5% kitozana, 1 g/L kofeina i kombinacijom 0,5% kitozana + 1 g/L kofeina. Na slici 19. vidljivo je da je brzina korozije dodatkom svih ispitivanih inhibitora smanjena, ali najviše se ističe brzina korozije čelika dodatkom 1 g/L kofeina koja je najmanja. U kombinaciji 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina brzina korozije raste u odnosu na zaštitu pomoću samog kofeina, što je i razumljivo pošto je brzina korozije kod 0,5% kitozana veća nego kod 1 g/L kofeina, tako da u njihovoj kombinaciji dobivamo brzinu korozije koja je između njihovih vrijednosti.

Slika 21. prikazuje brzinu korozije čelika u 10% otopini solne kiseline pri 60°C. Ovdje se najviše ističe brzina korozije čelika dobivena primjenom 0,5% kitozana koja je najmanja među prikazanim rezultatima na grafu. U kombinaciji 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina brzina korozije je u porastu u usporedbi sa 0,5% kitozana zbog udjela kofeina koji ima veću brzinu korozije.

Vidljivo je da kofein u zaštiti čelika od kiselinske korozije pri temperaturi od 25°C djeluje bolje nego kitozan, ali djelovanje kitozana pokazalo se boljim pri temperaturi od 60°C. Kombinacijom kitozana i kofeina dobiveni su rezultati njihove zajedničke srednje vrijednosti.

Slike 20. i 22. grafički prikazuju stupanj zaštite  $z$  (%) čelika Č.4732 u 10% otopini solne kiseline pri 25°C i 60°C uz dodatke 0,5% kitozana, 1 g/L kofeina i kombinaciji 0,5% + 1g/L kofeina. Pri 25°C na slici 20. najviše se ističe kofein, a dodavanjem kitozana se smanjuje postotak zaštite jer je postotak zaštite 0,5% kitozana manji od postignutog postotka zaštite sa dodatkom kofeina. Pri 60°C na slici 22. vidljivo je najveći postotak zaštite postignut pomoću 0,5% kitozana, a dodavanjem 1 g/L kofeina kitozanu smanjuje se postotak zaštite pošto je postotak zaštite samog kofeina manji od kitozana, stoga je postotak njihove kombinirane zaštite između rezultata samog kitozana i kofeina.

## 4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika

Tablica 6. Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na uzrocima čelika Č.4732 prije izlaganja djelovanju 10% solne kiseline i nakon djelovanja kiseline pri 25°C i 60°C.

| $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )        |                  |                 |
|--------------------------------|------------------|-----------------|
| Uzorci                         | Maks. vrijednost | Min. vrijednost |
| Čelik prije tretiranja         | 0,884            | 0,211           |
| Nakon djelovanja 10%HCl, 25°C  | 6,732            | 1,543           |
| Nakon djelovanja 10% HCl, 60°C | 11,509           | 4,372           |

Tablica 7. Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kitozana nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

| $R_a$ ( $\mu\text{m}$ ), 25°C |                  |                 |
|-------------------------------|------------------|-----------------|
| Uzorci                        | Maks. vrijednost | Min. vrijednost |
| 10% HCl + 0,1% kitozana       | 4,235            | 0,845           |
| 10% HCl + 0,3% kitozana       | 4,788            | 0,776           |
| 10% HCl + 0,5% kitozana       | 3,455            | 0,525           |
| 10% HCl + 1% kitozana         | 3,841            | 0,413           |

Tablica 8. Izmjerene vrijednosti parametra  $R_a$  na uzorcima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kitozana nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

| <b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>), 60°C</b> |                         |                        |
|--|-------------------------|------------------------|
| <b>Uzorci</b>  | <b>Maks. vrijednost</b> | <b>Min. vrijednost</b> |
| 10% HCl + 0,1% kitozana                                  | 9,870                   | 3,816                  |
| 10% HCl + 0,3% kitozana                                  | 8,664                   | 3,233                  |
| 10% HCl + 0,5% kitozana                                  | 8,066                   | 2,875                  |
| 10% HCl + 1% kitozana                                    | 7,452                   | 2,641                  |

Iz tablice 6. vidi se da je maksimalna i minimalna izmjerena vrijednost parametra  $R_a$  čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% HCl značajno veća u oba slučaja pri 25°C i 60°C ukazujući na povećanje hrapavosti površine, ali također i napredovanje korozijskog djelovanja. Također je vidljiva velika razlika hrapavosti površine između povišene temperature (60°C) i sobne temperature (25°C) što ukazuje da povišene temperature ubrzavaju korozijsko djelovanje.

U tablici 7. prikazane su vrijednosti parametara  $R_a$  na uzorcima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% otopine solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kitozana nakon 2 sata izlaganja pri 25°C. Uspoređujući je sa tablicom 6. gdje su prikazane vrijednosti hrapavosti površine pri 25°C bez dodatka kitozana, vidljivo je da su vrijednosti smanjene što nam ukazuje na inhibicijsku djelotvornost kitozana.

Povećanjem koncentracije kitozana sa 0,1% na 0,3% i 0,5% na 1,0% u tablici 7. može se vidjeti blagi porast maksimalne vrijednosti izmjerene hrapavosti. Razlog takve pojave bi mogao biti lošija adsorpcija na hrapavije površine pri porastu koncentracije inhibitora.

Tablica 8. prikazuje vrijednosti hrapavosti površine  $R_a$  uz dodatke različitih koncentracija kitozana pri povišenoj temperaturi od 60°C. Vidljivo je da povećanjem koncentracije kitozana opadaju vrijednosti hrapavosti. U usporedbi sa tablicom 6. pri

temperaturi od 60°C bez dodatka kitozana vidi se da je kitozan umanjio hrapavost površine čelika.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

| <b>R<sub>a</sub> (μm), 25°C</b> |                         |                        |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Uzorci</b>                   | <b>Maks. vrijednost</b> | <b>Min. vrijednost</b> |
| 10% HCl+ 0,2 g/L kofeina        | 5,825                   | 1,297                  |
| 10% HCl+ 0,5 g/L kofeina        | 5,238                   | 1,234                  |
| 10% HCl+ 0,8 g/L kofeina        | 4,019                   | 1,008                  |
| 10% HCl+ 1 g/L kofeina          | 4,003                   | 0,732                  |

Tablica 10. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

| <b>R<sub>a</sub> (μm), 60°C</b> |                         |                        |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Uzorci</b>                   | <b>Maks. vrijednost</b> | <b>Min. vrijednost</b> |
| 10% HCl+ 0,2 g/L kofeina        | 10,988                  | 4,055                  |
| 10% HCl+ 0,5 g/L kofeina        | 10,122                  | 3,761                  |
| 10% HCl+ 0,8 g/L kofeina        | 9,347                   | 3,304                  |
| 10% HCl+ 1 g/L kofeina          | 8,818                   | 3,522                  |

Tablica 11. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

| <b>Ra (μm), 25°C</b>           |                         |                        |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Uzorci</b>                  | <b>Maks. vrijednost</b> | <b>Min. vrijednost</b> |
| 0,5% kitozan + 0,2 g/L kofeina | 5,076                   | 1,328                  |
| 0,5% kitozan + 0,5 g/L kofeina | 4,487                   | 0,755                  |
| 0,5% kitozan + 0,8 g/L kofeina | 4,561                   | 0,783                  |
| 0,5% kitozan + 1 g/L kofeina   | 4,525                   | 0,705                  |

Tablica 12. Izmjerene vrijednosti parametra Ra na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

| <b>Ra (μm), 60°C</b>           |                         |                        |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Uzorci</b>                  | <b>Maks. vrijednost</b> | <b>Min. vrijednost</b> |
| 0,5% kitozan + 0,2 g/L kofeina | 7,226                   | 3,048                  |
| 0,5% kitozan + 0,5 g/L kofeina | 7,134                   | 2,876                  |
| 0,5% kitozan + 0,8 g/L kofeina | 6,013                   | 2,538                  |
| 0,5% kitozan + 1 g/L kofeina   | 5,822                   | 2,287                  |

U tablici 9. prikazane su izmjerene vrijednosti hrapavosti površine Ra na čeliku Č.4732 u 10% solne kiseline pri 25°C u trajanju od 2 sata uz dodatke različitih koncentracija kofeina. Vrijednosti hrapavosti površine se umanjuju porastom koncentracije kofeina.



U tablici 10. prikazane su izmjerene hrapavosti površine čelika pri temperaturi od 60°C uz dodatke različitih koncentracija kofeina, te je vidljivo da vrijednosti opadaju porastom koncentracije kofeina i manje su vrijednosti od onih u tablici 6. gdje kofein nije dodan u solnu kiselinu. U tablici 10. vidljiv je porast minimalne vrijednosti hrapavosti površine pri povećanju koncentracije kofeina sa 0,8 g/L na 1 g/L.

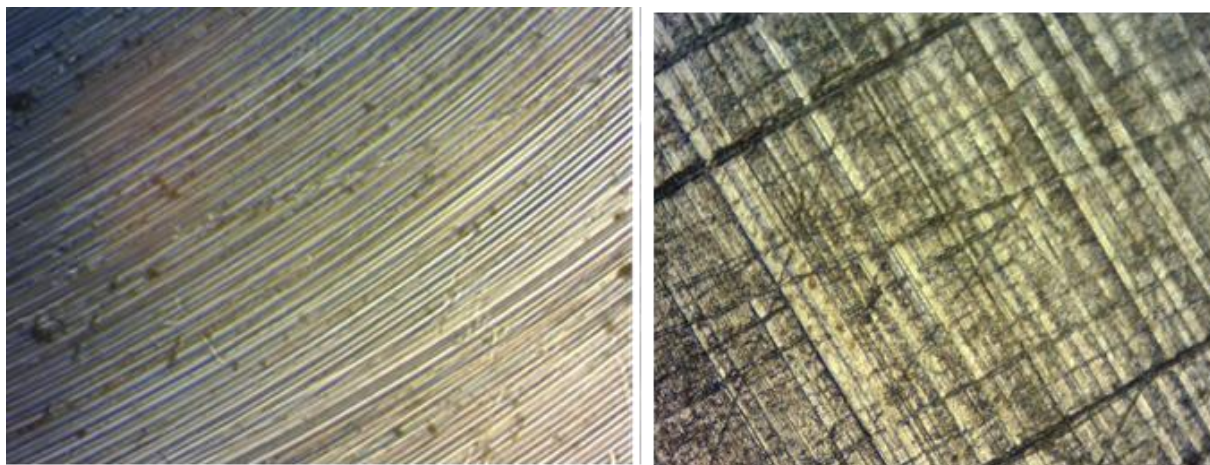
Tablica 11. prikazuje vrijednosti parametara Ra za čelik Č.4732 nakon djelovanja 10% otopine solne kiseline pri temperaturi od 25°C u trajanju od 2 sata uz dodatak 0,5% kitozana i različitih koncentracija kofeina. Hrapavost površine opada porastom udjela kofeina sa 0,2% na 0,5% kofeina, no kod promjene udjela kofeina sa 0,5% na 0,8% maksimalna i minimalna vrijednost hrapavosti površine poraste, a daljnjim povećavanjem udjela kofeina hrapavost se nastavlja smanjivati.

U usporedbi sa tablicom 6. gdje nisu upotrebljavani inhibitori vidljivo je da se hrapavost smanjila, u usporedbi sa tablici 7. gdje se koristilo 0,5% kitozana, vidi se da su rezultati hrapavosti lošiji primjenom kombinacije kitozana i kofeina, dok u usporedbi sa tablicom 9. gdje je korišten samo kofein, rezultati hrapavosti variraju pri različitim koncentracijama. Kod korištenja samo 1 g/L kofeina, maksimalna vrijednost hrapavosti je veća, a minimalna vrijednost je manja od vrijednosti gdje je korišteno 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina.

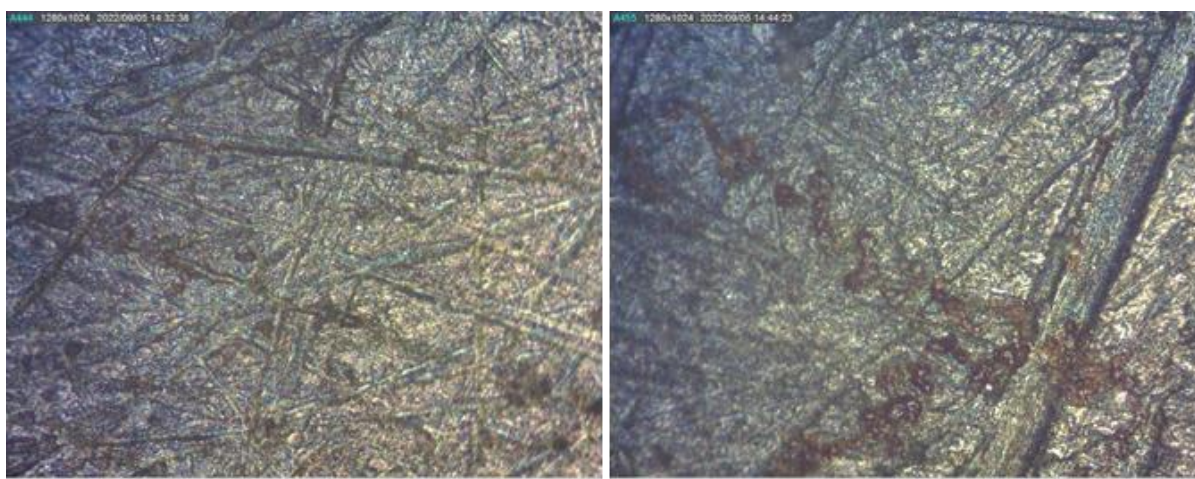
U tablici 12. prikazane su vrijednosti parametra Ra za čelik Č.4732 nakon djelovanja 10% solne kiseline pri 60°C u trajanju od 2 sata sa dodatkom 0,5% kitozana i različitim koncentracijama kofeina. Vidi se da hrapavost površine opada porastom koncentracije kofeina.

U usporedbi sa tablicom 6. pri 60°C bez dodatka inhibitora vidi se da je hrapavost površine smanjena dodavanjem kofeina i kitozana. U usporedbi sa tablicom 8. gdje je korišteno 0,5% kitozana pri 60°C vidi se da je kombinacija kitozana i kofeina općenito učinkovitija u smanjenju hrapavosti, jedino kod minimalne vrijednosti sami kitozan pokazuje manju hrapavost u usporedbi sa 0,5% kitozana + 0,2 g/L kofeina. U usporedbi sa tablicom 10. kada se koristio 1 g/L kofeina, vidi se da kombinacija kofeina i kitozana bolje utječe na hrapavost, tj. rezultati su manji.

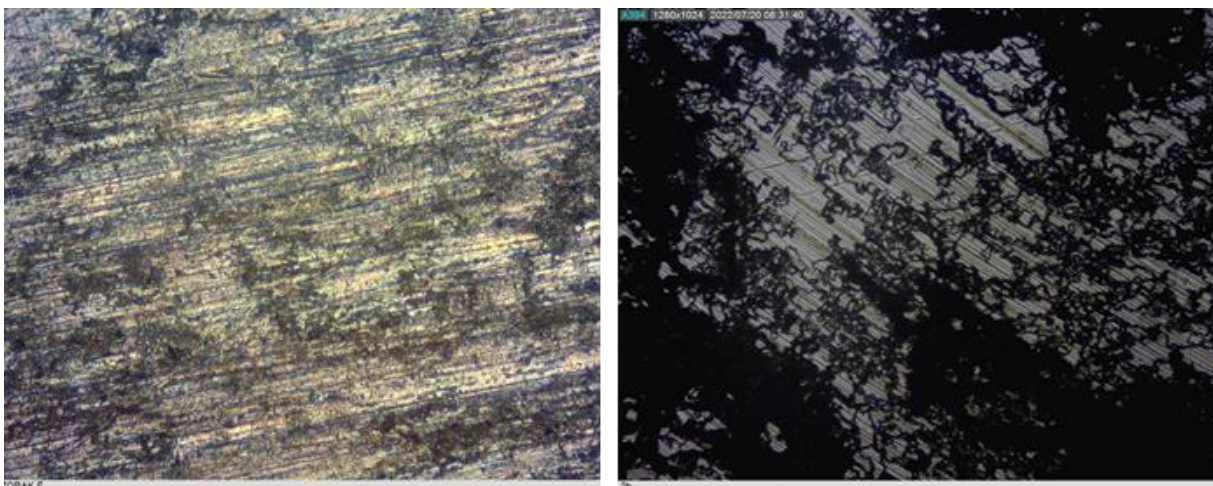
#### 4.3. Snimanje površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom



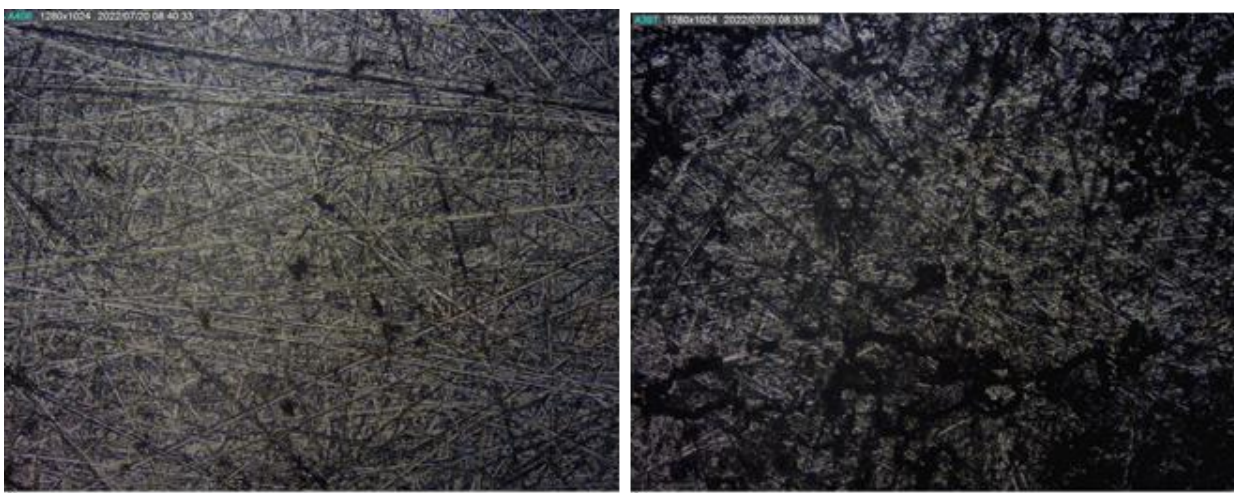
Slika 23. Površina poliranog čelika Č.4732 (lijevo) i brušenog čelika (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine solne kiseline.



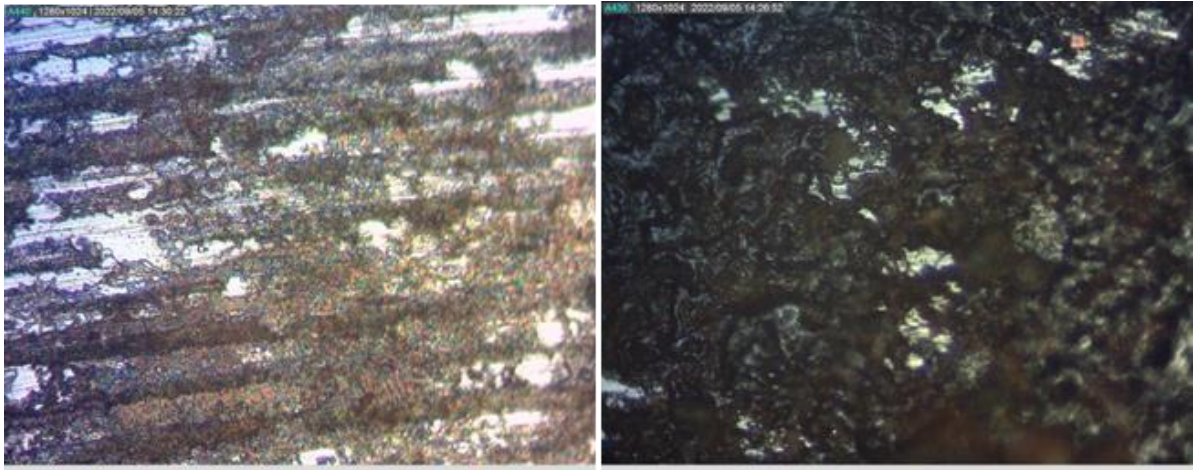
Slika 24. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 25. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 26. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 1 g/L kofeina pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 27. Površine čelika Č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).

Slika 23. prikazuje polirani i brušeni čelik prije izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline. Na slici 24. prikazane su površine ispitivanog čelika nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline pri 25°C i 60°C. Vidljiva je jasna razlika između slike 23. i slike 24., korozivno djelovanje pri 25°C nagrizle su površinu i vidljivo je da je površina hrapavija, također se vidi i promjena u boji i nastajanje sitnih tamnih mrlja koje su zapravo oštećenja u obliku sitnih rupica, što ukazuje i potvrđuje pojavu pitting korozije u otopinama koje sadrže halogenidne ione (kloridne ione). Pri 60°C vidljiva je još grublja, tj. hrapavija površina i veća oštećenja u obliku tamnih mrlja odnosno nastajanja pitting korozije. To potvrđuje rezultate iz tablica gdje su prikazane vrijednosti veće brzine korozije i veće hrapavosti za čelik nakon izlaganja u 10% otopini solne kiseline pri 25°C, a još veće vrijednosti su pri 60°C.

Na slikama 25., 26. i 27. prikazane su primjene 0,5% kitozana, 1 g/L kofeina i 0,5% kitozana + 1 g/L kofeina u 10% otopini solne kiseline na 25°C i 60°C. Može se primijetiti da pri 25°C najmanje crnih mrlja ima kod primjene kofeina, te je postotak zaštite najveći. Pri 60°C najveći postotak zaštite je kod primjene kitozana, ali je zato kombinacija kitozana i kofeina pokazala najmanje vrijednosti hrapavosti.

## 5. ZAKLJUČCI

Cilj diplomskog rada bio je ispitati inhibicijsko djelovanje otopina kitozana i kofeina na čelik Č.4732 u 10% otopini solne kiseline na sobnoj temperaturi od 25°C i povišenoj temperaturi od 60°C.

Kitozan, kao i kofein pokazali su vrlo dobra inhibicijska svojstva, smanjujući brzinu korozije čelika u solnoj kiselini i pri sobnoj i povišenoj temperaturi od 60°C. Na sobnoj temperaturi od 25°C najviše se istaknuo kofein kao inhibitor korozije sa koncentracijom od 1 g/L gdje je utvrđena najmanja brzina korozijskog djelovanja, te stupanj zaštite od 76,25%.

Pri povišenim temperaturama kofein je pokazao najlošija inhibicijska svojstva, ali je zato kitozan pri najmanjoj koncentraciji od 0,5% pokazao jako visok stupanj zaštite od 74,95% i najmanju brzinu korozijskog djelovanja na čeliku.

Zanimljivo je da pri porastu temperature inhibicijsko djelovanje kofeina opada, dok na kitozan povišene temperature djeluju sasvim suprotno, inhibicijsko djelovanje kitozana se poboljšavaju.

Kombinacijom 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina dobiveni rezultati su između rezultata dobivenih korištenjem samog kofeina i samog kitozana, te je stupanj zaštite od korozije pri sobnoj i povišenoj temperaturi ujednačen, bez većih odstupanja. Dodatak 0,5% kitozana i 1 g/L kofeina u otopinu solne kiseline uzrokuje najmanju hrapavost površine među ispitanim inhibitorima pri povišenoj temperaturi.

Ispitivani ekološki prihvatljivi inhibitori, kitozan i kofein pokazali su se kao učinkoviti inhibitori kiselinske korozije čelika, te mogu biti dobra zamjena za toksične inhibitore koji se nastoje koristiti u što manjoj mjeri zbog štetnog djelovanja na okoliš.

## LITERATURA

- [1] Chandrabhan, V.: Handbook of science & engineering of green corrosion inhibitors, Elsevier, 2022.
- [2] Shehata, O. S., Korshed, L. A., Attia, A.: Green corrosion inhibitors, past, present, and future, 2017.
- [3] Kostadin, T.: Čelici i željezni ljevovi, Materijali II - interna skripta, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
- [4] <http://www.outilmetal.com/prestations.php>
- [5] Ećimović, P., Korozija i talozi u rafinerijskim postrojenjima, INA, 2007.
- [6] <https://www.rudetrans.ru/o-svarke/elektrodugovaya-metallizatsiya-v-sudostroenii/>
- [7] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [8] Martinez, S., Štern, I.: Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, FKIT, 1999.
- [9] [https://moodle.srce.hr/2020-2021/pluginfile.php/4619252/mod\\_resource/content/1/ZMP-1.i%20%20predavanje.pdf](https://moodle.srce.hr/2020-2021/pluginfile.php/4619252/mod_resource/content/1/ZMP-1.i%20%20predavanje.pdf)
- [10] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, 1990.
- [11] Džanić, H.: Tehnologija materijala za prometnu tehniku, FPZ, 1995.
- [12] Malakhov, A. I., Žunov, A. P.: Osnove znanosti o metalima i teorije korozije, Moskva, 1978.
- [13] <https://glavteh.ru/виды-коррозии-корпусов-пэд-и-эцен-на-ме/>
- [14] Winston Revie, R.: Corrosion and corrosion control, 2008.
- [15] <https://www.xometry.com/resources/shop-tips/how-to-prevent-pitting-corrosion/>
- [16] Gerasimenko, A. A.: Zaštita od korozije, starenja i biološkog oštećenja strojeva, opreme i konstrukcija, Moskva, 1987.

- [17] <https://www.corrosionpedia.com/five-coating-defects-that-can-be-avoided-by-adhering-to-coating-specs/2/6720>
- [18] <https://www.sgh.com/insight/opposites-attract/>
- [19] Popov, B. N.: Corrosion engineering, 2015.
- [20] <https://www.corrosionpedia.com/the-4-key-types-of-crevice-corrosion/2/7365>
- [21] <https://www.materials.co.uk/dezincification.htm>
- [22] Jr. Covino, Bernard, S:ASM Handbook Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13A, 2003.
- [23] <https://petrofer.ru/articles/tekhnicheskie-stati/ingibitory-korrozii/>
- [24] Ranvijay, P. S.: Corrosion science,  
([https://www.lkouniv.ac.in/site/writereaddata/siteContent/202003251903229434ranvijay\\_Corrosion\\_Science.pdf](https://www.lkouniv.ac.in/site/writereaddata/siteContent/202003251903229434ranvijay_Corrosion_Science.pdf))
- [25] Evert D. D. Durning: Corrosion atlas, 3rd edition, Elsevier, 2018.
- [26] Sastri, V. S.: Green corrosion inhibitors, 2011.
- [27] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=katodna+za%C5%A1tita>
- [28] [http://repozitorij.fsb.hr/7445/1/Mili%C4%87\\_2017\\_zavrzni\\_preddiplomski.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/7445/1/Mili%C4%87_2017_zavrzni_preddiplomski.pdf)
- [29] <https://www.directindustry.com/prod/cortec-corporation/product-95063-2106705.html>
- [30] Jones, D. A.: Principles and prevention of Corrosion, 2nd edition, 1996.
- [31] Goni, L. K. M. O., Mazumder, M. A. J.: Green corrosion inhibitors, 2019.
- [32] Xuan, L. P., Anwar, M. A., Kurinawan, T., Ayu, H. M., Daud, R., Asmara, Y. P.: Caffeine as a natural corrosion inhibitor for mild steel in NaCl solution, 2019.
- [33] <https://abir.org.br/conheca-os-beneficios-da-cafeina/>
- [34] Possani, G. K., Santos, J. P. C., Schneider, E. L., Scienza, L. C.: Chitosan as green polymeric inhibitor for mild steel: Electrochemical behaviour in sodium chloride medium, 2021.

[35] Zheludkevich, L. M., Tedim, J., Freire, C. S. R., Fernandes, S. C. M., Kallip, S., Lisenkov, A., Gandini, A., Ferreira, M. G. S.: Self-healing protective coatings with "green" chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor, 2011.

[36] <https://www.cd-bioparticles.net/p/10539/chitosan-hydrochloride-medical-standard-of-tissue-engineering>

[37] Zaki, A.: Principles of corrosion engineering and corrosion control, 2006.

[38] Juraga, I., Šimunović, V, Stojanović, I, Alar, V.: Mehanizmi zaštite od korozije, FSB, 2012.

[39] [http://repositorij.fsb.hr/5067/1/Miketi%C4%87\\_2016\\_zavrsni\\_preddiplomski.pdf](http://repositorij.fsb.hr/5067/1/Miketi%C4%87_2016_zavrsni_preddiplomski.pdf)

[40] Gagula, I.: Poboljšavanje čelika, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2020.