

ISPITIVANJE DJELATNOSTI KARVONA I OTOPINA ŽELATINE KAO INHIBITORA KOROZIJE ČELIKA U SUMPOROVOJ KISELINI

Petrić, Stjepan

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:128:294271>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**



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

STJEPAN PETRIĆ

**Ispitivanje djelotvornosti karvona i
otopina želatine kao inhibitora
korozije čelika u sumpornoj kiselini**

DIPLOMSKI RAD

Karlovac, 2022.

KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES MECHANICAL
ENGINEERING DEPARTMENT PROFESSIONAL UNDERGRADUATE
GRADUATE PROFESSIONAL STUDY PROGRAMME IN MECHANICAL
ENGINEERING

STJEPAN PETRIĆ

**Testing the effectiveness of
carvone and gelatin solutions as
inhibitors of steel corrosion in
sulfuric acid**

FINAL PAPER

Karlovac, 2022.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

STJEPAN PETRIĆ

**Ispitivanje djelotvornosti karvona i
otopina želatine kao inhibitora
korozije čelika u sumpornoj kiselini**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek

KARLOVAC, 2021.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Klasa:

602-11/___-01/___

ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA

Datum:

Ime i prezime	Stjepan Petrić		
OIB / JMBG			
Adresa			
Tel. / Mob./e-mail			
Matični broj studenta			
JMBAG			
Studij (staviti znak X ispred odgovarajućeg studija)	preddiplomski	X specijalistički diplomski	
Naziv studija			
Godina upisa			
Datum podnošenja molbe			
Vlastoručni potpis studenta/studentice			

Naslov teme na hrvatskom: **Ispitivanje djelotvornosti karvona i otopina želatine kao inhibitora korozije čelika u sumpornoj kiselini**

Naslov teme na engleskom: **Testing the effectiveness of carvone and gelatin solutions as inhibitors of steel corrosion in sulfuric acid**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu obraditi će se osnovna svojstva i primjena čelika, kao i mogućnosti zaštite od korozije. U eksperimentalnom dijelu rada ispitati će se inhibicijsko djelovanje karvona i otopina želatine kao ekološki prihvatljivih inhibitora korozije u zaštiti čelika u otopini sumporne kiseline. Brzine korozije u otopinama želatine i 5% otopine sumporne kiseline, te uz dodatak različitih koncentracija karvona ispitati će se gravimetrijski, kao i brzine korozije pri povišenim temperaturama. Površine uzoraka biti će snimljene optičkim metalografskim mikroskopom, te će biti određena i hrapavost površine istih.

Mentor:

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

Izjava

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i literaturu koja je navedena.

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Jasni Halambek, na uloženom vremenu i pomoći tokom pisanja rada i provođenja eksperimentalnog dijela.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na potpori i motivaciji koju su mi pružili tokom studiranja.

Stjepan Petrić

Sažetak

Korozija u tehnici predstavlja nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala djelovanjem okoline. Na strojarskim konstrukcijama i postrojenjima često se javljaju korozijske pojave, također i u kombinaciji s ostalim oblicima koji smanjuju uporabnu vrijednost, u kombinaciji djelovanja bioloških, mehaničkih i električnih faktora. Inhibitorima korozije se smatraju organske i anorganske tvari koje se mogu u odgovarajućoj koncentraciji dodati korozivnom okolišu, kako bi se smanjila brzina korozije metala. Primjena im je jako raširena u industriji gdje se koriste u rafinerijama, kemijskoj industriji za obradu vode i u raznim drugim industrijama. Današnji zahtjevi koje tvari moraju ispunjavati da bi se mogle koristiti kao inhibitori korozije podrazumijevaju i ekološku prihvatljivost, odnosno netoksičnost za ljude i žive organizme. Iz tog razloga danas se sve više istražuju prirodni spojevi kao potencijalni inhibitori korozije metala.

Iz navedenog razloga, u eksperimentalnom dijelu rada ispitani su karvon i želatina kao ekološki prihvatljivi inhibitori korozije na poliranom čeliku č. 4732. U svrhu određivanja brzine korozije korištena je gravimetrijska metoda ispitivanja, ispitana je hrapavost te površine prije i nakon izlaganja čelika 5% sumpornoj kiselini nakon 2 sata sa i bez ispitanih inhibitora. Površine uzoraka čelika snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom.

Ključne riječi: čelik, inhibitori, korozija, karvon, želatina, sumporna kiselina.

Summary

Corrosion in technology represents the undesirable wearing of structural metals by the environment. Corrosion phenomena often occur on engineering structures and plants, also in combination with other forms that reduce the use value, in a combination of biological, mechanical and electrical factors. Corrosion inhibitors are considered to be organic and inorganic substances that can be added to the corrosive environment in the appropriate concentration in order to reduce the rate of metal corrosion. Their use is widespread in industry where they are used in refineries, the chemical industry for water treatment and in various other industries. Today's requirements that substances must meet in order to be used as corrosion inhibitors include environmental acceptability, i.e. non-toxicity for humans and living organisms. For this reason, natural compounds are increasingly being researched as potential inhibitors of metal corrosion.

For the stated reason, in the experimental part of the work, carvone and gelatin were tested as environmentally acceptable corrosion inhibitors on polished steel no. 4732. In order to determine the rate of corrosion, a gravimetric test method was used, the surface roughness was tested before and after exposing the steel to 5% sulfuric acid after 2 hours with and without the tested inhibitors. The surfaces of the steel samples were recorded with an optical metallographic microscope.

Key words: steel, inhibitors, corrosion, carvone, gelatin, sulfuric acid.

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1 Čelik.....	2
2.1.1. Dobivanje čelika.....	2
2.1.2. Primjese, nemetalni uključci i legirni elementi u čeliku.....	4
2.1.2. Vrste čelika.....	5
2.2. Korozija.....	7
2.2.1. Vrste korozije.....	9
2.2.1.2. Kemijska korozija.....	11
2.2.1.3. Opća korozija.....	12
2.2.1.4. Lokalna korozija.....	14
2.2.1.5. Selektivna korozija.....	17
2.2.1.6. Interkristalna korozija.....	19
2.2.1.7. Erozijska korozija.....	20
2.2.1.8. Napetosna korozija.....	22
2.2.2. Korozija čelika u otopinama kiselina.....	23
2.2.2.1. Korozija čelika u otopini sumporne kiseline.....	23
2.2.2.2 Korozija čelika u otopini solne kiseline.....	25
2.3. Zaštita od korozije.....	26
2.3.1. Pravilan izbor materijala.....	26
2.3.2. Zaštita prevlačenjem.....	27
2.4. Zaštita elektrokemijskim metodama.....	29
2.5. Inhibitori korozije.....	31
2.5.1. Anodni inhibitori.....	32
2.5.3. Miješoviti inhibitori.....	32
2.6. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije.....	33
2.6.1. Karvon.....	35
2.6.2. Želatina.....	37
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. <i>Određivanje brzine korozije</i>	40
3.3.1.2. <i>Određivanje pokrivenosti površine i stupnja zaštite čelika</i>	41
3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka	41
3.3.2. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom	42
4. Rezultati i rasprava	43
4.1. Određivanje brzine korozije čelika č.4732 u 5% otopini sumporne kiseline	43
4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika	48
4.3. Snimanje površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom	53
5. Zaključci	56
6. Literatura	57

1. Uvod

Pokretna sila koja uzrokuje koroziju metala se pojavljuje kao prirodna posljedica njihovog privremenog postojanja u metalnom (neprirodnom) obliku, da bi postigli to stanje iz prirodnog stanja, rudama je potrebno apsorbirati i pohraniti energiju koju će u metalnom obliku kasnije tokom korozijskih procesa povratiti prirodi kao prijelaz u stanje koje je slično onom u kojem su se u njoj i prethodno i nalazili [1].

Tijekom naše povijesti korištenja materijala, željezo je poslije bronce igralo jednu od velikih uloga u napretku civilizacije. Od antičkih vremena smo imali tzv. željezno doba, no ono je, sa sobom vuklo i neke neprivlačne prirodne pojave kao što su degradacija i oštećivanje uslijed interakcije željeza i okoline koja ga okružuje, tj. djelovanje korozijskih procesa koji nastoje vratiti željezo, u čije je nastajanje iz željezne rude uloženo puno energije, u ono prvobitno tj. ravnotežno stanje s prirodom.

Korozija (lat. *corrodere*, *nagrizati*) u tehnici predstavlja nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala djelovanjem okoline. Korozija koja se odvija između jedne komponente metala i jedne komponente iz okoline naziva se kemijska korozija. Posljedica toga su spojevi kao što su oksidi ili sulfidi.

Postoji procjena iz 2013. godine, da trošak u svijetu koji je posljedica korozije doseže oko 2,5 bilijuna američkih dolara za 2013. godinu, što je tada bio ekvivalent 3,4% svjetskog BDP -a, danas i apsolutnoj brojci vjerojatno i više jer je svjetski bdp od 2013. znatno porasao, takvo stanje predstavlja ogroman trošak za pojedine subjekte i stoga je vrlo bitno i s ekonomske, sigurnosne i tehničke strane se pozabaviti zaštitom od korozije [2].

2. Teorijski dio

2.1 Čelik

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika (do 2,03%C) uz prisutne pratioce i nečistoće i uz eventualni dodatak jednog ili više legiranih elemenata. Gotovo pa sva količina proizvedenog sirovog željeza iz visoke peći se prerađuje u čelik, iz tog razloga što su njegova mehanička svojstva znatno bolja od mehaničkih svojstava željeza. Zbog svojih svojstava, čelik čini jedan od najvažnijih konstrukcijskih materijala, i iz tog razloga njegova primjena doseže u gotovo sve grane modernog života.

Čelici posjeduju veliku čvrstoću, tvrdoću, žilavost, te posjeduju mogućnost lijevanja i mehaničke obrade, kao i mogućnost promjene sastava čelika legiranjem.

Zbog ekonomske prihvatljivosti načina proizvodnje i povoljnih svojstava čelik se može koristiti u široj primjeni, npr. građevinarstvu, svim grana industrije, poljoprivredi itd. [1]

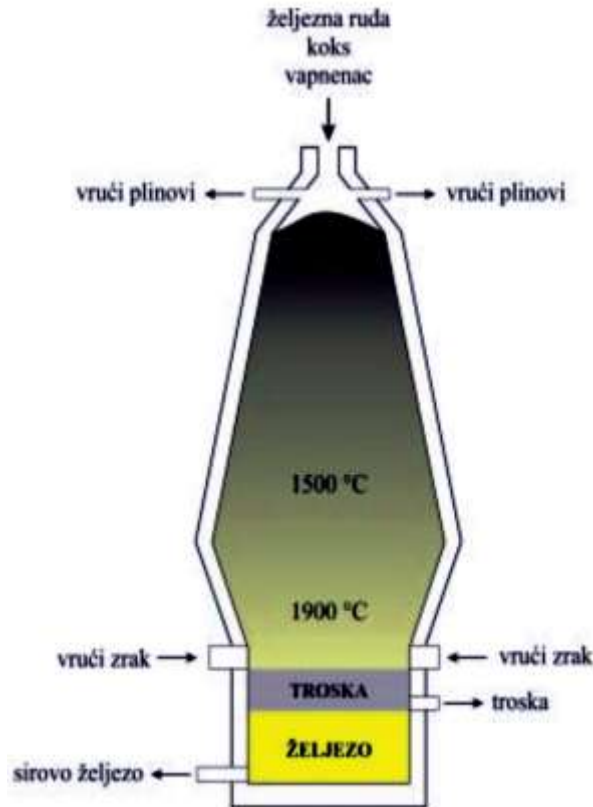
2.1.1. Dobivanje čelika

U proizvodnji sirovog željeza, ruda se zagrijava unutar visoke peći uz prisutan kisik i ugljen (ugljik). Ugljik uzrokuje reduciranje željezne rude u tekuće sirovo željezo, s nusproduktima kao što su ugljični dioksid (CO_2) i ugljični monoksid (CO).

U svrhu čišćenja od nečistoća dodaje se vapnenac koji se topi i tako nastaje tekuća šljaka. Zbog većeg sadržaja nečistoća i ugljika, sirovo željezo je jako krhko i samim time nije pogodno za obradu, ali ni primjenu [3].

Proizvodi koji proizlaze iz visoke peći su bijelo ili sivo sirovo željezo.

Bijelo sirovo željezo je osnovno u proizvodnji čelika, te čeličnog lijeva, dok je sivo sirovina u svrhu dobivanja sivih lijevova. U svrhu eliminacije viška ugljika iz tekućeg sirovog željeza, u peć se upuhuje kisik, kako bi se proizveo tekući čelik.



Slika 1. Visoka peć i njeni produkti [3]

Čelik se proizvodi i pomoću reciklaže starog željeza, na način da se staro željezo stavlja u električnu peć, unutar koje do taljenja starog željeza dolazi uslijed topline stvorene pomoću električnog luka. U svrhu proizvodnje čeličnih ljevova, tekući čelik se lijeva u kalupe, a može se lijevati i u oblike iz kojih se kasnije plastičnim obradama, kao što su valjanje i kovanje, proizvode npr. limovi. Čelik se također može lijevati u velike ingote, ili kontinuirano lijevati u pravilne oblike [3].



Slika 2. Elektrolučna peć [4].

2.1.2. Primjese, nemetalni uključci i legirni elementi u čeliku

U čeliku se pojavljuje više vrsta primjesa, a to su elementi pratioci, slučajni i skriveni elementi.

Prateće primjese su u svakom čeliku i njihov udio je potrebno dovesti do najmanje moguće mjere. Pratioci i nečistoće predstavljaju: Mn, Si, P, S, N, te također nemetalni uključci oksidnog, sulfidnog ili silikatnog tipa. Elementi kao što su Cr, Cu, As, Ni, Sn se nalaze u čeliku u malim količinama, te dolaze iz ruda. [3].

Legirani čelik osim željeza i ugljika sadrži jedan ili više legirajućih elemenata, a postupkom legiranja se nastoje mijenjati svojstva čelika. Odnosno čelik se nastoji legirati s određenom količinom određenog elementa, kako bi se dobilo traženo svojstvo, ili kombinacija traženih svojstava, ali kao nuspojava legiranja neka svojstva postaju lošija.

Legirni elementi u čeliku se mogu podijeliti s obzirom na afinitet prema ugljiku i mogu biti:

- Karbidotvorci (molibden, krom, volfram, vanadij, itd.) i
- Nekarbidotvorci (nikal, kobalt, mangan).

Ako promatramo na koji način određeni legirajući element djeluje na dijagram stanja željezo – ugljik, u tom slučaju legirajuće elemente možemo podijeliti na:

- gamagene elemente, odnosno one koji proširuju područje austenita (nikal, kobalt, mangan),
- alfavene elemente, odnosno one koji proširuju područje ferita (molibden, krom, volfram, vanadij) [3].

2.1.2. Vrste čelika

Čelike možemo podijeliti s obzirom na više kriterija: s obzirom na postupak proizvodnje, kemijski sastav, mikrostrukturu, svojstva, namjenu itd.

S obzirom na postupak proizvodnje čelik se dijeli na:

- Bessemerov čelik,
- Thomasov čelik,
- Siemens-Martinov čelik,
- Elektro čelik,
- Čelik iz kisikovih konvertera

Sadašnja proizvodnja čelika se većinom bazira na dva postupka:

- Oksidacijskim pročišćavanjem sirovog željeza u kisikovu konvertoru ili
- Taljenjem čeličnog otpada u električnim pećima.

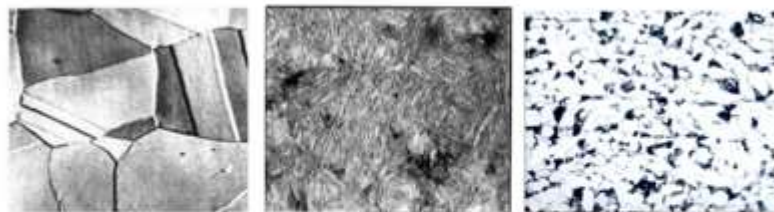
Vrste čelika s obzirom na kemijski sastav:

- Garantiranog ili negarantiranog kemijskog sastava,
- Ugljični (nelegirani) i legirani (nisko i visoko legirani),

- Prema vrsti legirnih elemenata: Ni, Cr, Mn, Si, V, W, Cr-Ni čelici, itd.

Vrste čelika s obzirom na mikrostrukturu:

- Feritni,
- Feritno-perlitni,
- Perlitni,
- Martenzitni,
- Austenitni.



Austenit

Martenzit

Perlit

Slika 3. Mikrostrukture čelika. [12]

Vrste čelika prema namjeni:

- Kontrukcijski:
 - Opći konstrukcijski čelici,
 - Ultrčvrsti čelici,
 - Čelici za cementiranje,
 - Čelici za opruge,
 - Čelici za rad pri visokim temperaturama,
 - Čelici za rad pri niskim temperaturama,
 - Čelici za poboljšavanje, itd.
- Alatni.

2.2. Korozija

Prema HRN EN ISO 8044 normi pod pojmom korozije se podrazumijeva fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša, koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala, koje može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine [5].



Slika 4. Korozija željeznog lanca. [6]

Riječ korozija dolazi od latinske riječi “corrodere”, što znači nagrizati. Do korozije dolazi u slučaju kada među reaktantima (materijal i okolina) postoji tzv. afinitet tj. određene tvari imaju težnju međusobno kemijski reagirati [5].

U praksi se najčešće događa elektrokemijska ili korozija u elektrolitima, u tom slučaju atom metala gubi elektron čime postaje kation. To je tzv. redoks – proces u kojem nastaje oksidacija, odnosno ionizacija metala. U istom vremenu se također odvija i proces redukcije, odnosno prihvaćanja slobodnih elektrona. Elektrokemijska korozija može nastati u vodi, u lužinama, otopinama soli i drugih tvari, unutar atmosfere, unutar tla itd. Kod atmosferske korozije zbog kondenzata koji nastaje na metalnoj površini zbog vlažnosti zraka dolazi do stvaranja elektrolita i pokretanja elektrokemijskog korozijskog procesa, iako atmosfera, sama po sebi ne predstavlja elektrolit.

Na strojarskim konstrukcijama i postrojenjima često se javljaju korozijske pojave, također i u kombinaciji s ostalim oblicima koji smanjuju uporabnu vrijednost, u kombinaciji djelovanja bioloških, mehaničkih i električnih faktora.

Uz djelovanje statičkih naprezanja nastaje napetosna korozija (eng. stress corrosion), a uz djelovanje dinamičkih naprezanja nastaje korozijski zamor (eng. corrosion fatigue). Uz djelovanje erozije ili uz djelovanje kavitacije nastaje erozijska, odnosno kavitacijska korozija. Tarna korozija (eng. fretting corrosion) je prisutna na mjestima dodira dviju ploha dijelova koji su izloženi smicanju u eksploataciji, i to u najvećem broju slučajeva uz prisutne vibracije. Biološka korozija ili biokorozija nastaje zbog djelovanja živih bića (npr. korozija u tlu uzrokovana prisutnošću anaerobnih bakterija) [7].

2.2.1. Vrste korozije

S obzirom na geometriju, odnosno prema obliku razaranja materijala postoji:

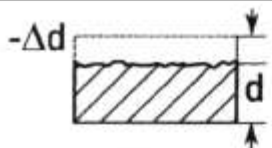
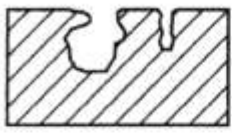
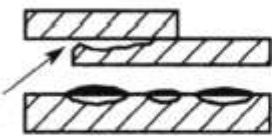
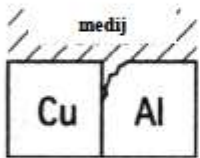
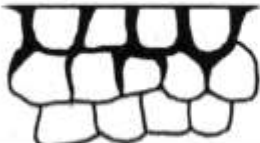
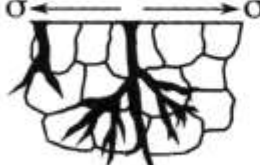
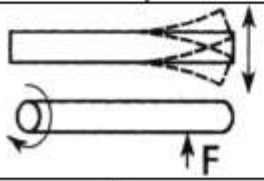
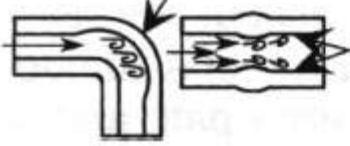
- Opća korozija,
- Lokalna korozija,
- Interkristalna korozija,
- Selektivna korozija.

Također se korozija dijeli i s obzirom na mehanizam procesa pa postoji:

- Kemijska,
- Elektrokemijska korozija.



Slika 5. Klasifikacija korozijskih procesa. [5]

Skica korozijskog razaranja	Oblik korozije – mehanizam – utjecajni čimbenici
	OPCA KOROZIJA Ravnomjeran (predvidljiv) gubitak, g/m^2 ili mm/a . Čimbenici: okoliš, koncentracija, temperatura
	RUPIČASTA (PITING) KOROZIJA Nastanak rupica u obliku kratera ili jamica kod materijala sklonih pasiviranju prvenstveno zbog klorida ali i na mjestima uključina u metalu kao što su to MnS. Čimbenici: koncentracija klorida, brzina strujanja, temperatura, pH
	KOROZIJA U PROCJEPU Lokalna korozija na mjestima nastanka procjepa – brtvi, ispod nakupina, kod materijala koji se pasiviraju. Čimbenici: koncentracija klorida, temperatura, brzina strujanja, diferencijalna aeracija, pH.
	BIMETALNA KOROZIJA Galvanska korozija: manje «plemenit» materijal se otapa Čimbenici: razlika potencijala, vodljivost elektrolita, temperatura.
	INTERKRISTALNA KOROZIJA Korozija po ili uz granice zrna koja imaju precipitate, npr. kod Cr-Ni čelika s visokim udjelom C i nestabiliziranih. Čimbenici: medij, toplinska obrada, temperatura.
	NAPETOSNA KOROZIJA Specifični korozivni medij i materijal; visoka mehanička (također i zaostala unutarnja) naprezanja. Čimbenici: medij, naprezanje, temperatura.
	KOROZIJSKI ZAMOR Zamor materijala u korozivnim uvjetima. Čimbenici: frekvencija, naprezanje, koncentracije, temperatura.
	EROZIJSKA KOROZIJA Velike brzine protoka, oštri zavoji, turbulencije

Slika 6. Osnovni oblici korozijskog razaranja [7]

2.2.1.2. Kemijska korozija

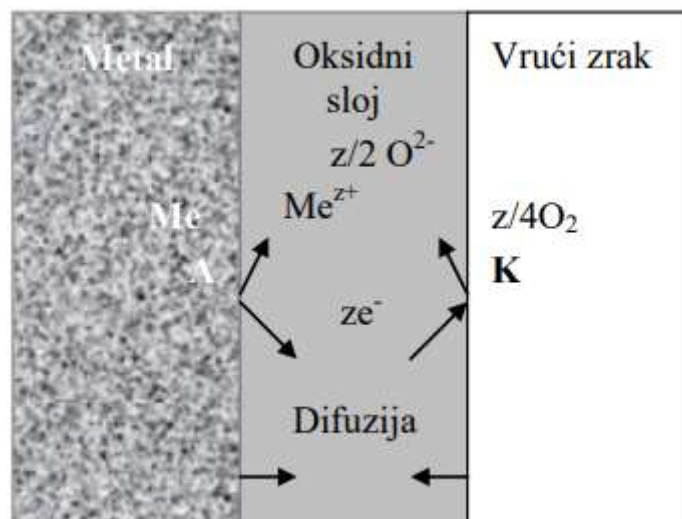
Tijekom obrade i prerade metala i legura kod različitih postupaka ili tijekom eksploatacije pri visokim temperaturama postoji njihova tendencija reagiranja sa zrakom ili nekim drugim plinom koji sadrži kisik ili njegove spojeve, tada na njihovim površinama se stvaraju oksidi

Okoline u kojima se nalaze metali i legure su podijeljene na reducirajuće i oksidirajuće, ova podijela je nastala s obzirom na aktivnost kisika u tim okolinama.

U oksidirajućoj sredini (npr. zrak) se nalazi određeni sadržaj molekularnog kisika (O_2), te je kisik tada vrlo aktivan.

Za razliku od oksidirajuće sredine u reducirajućoj sredini aktivnost kisika je jako mala. No iako je aktivnost kisika jako mala, ova vrsta sredine može prouzročiti neke druge vrste korozije npr. pougljičavanje, sulfidizacija itd.

Oksidni sloj se pojavljuje na samoj površini metala kao rezultat reakcije. Na slici 7. je prikazana kemijska korozija metala u vrućem zraku.

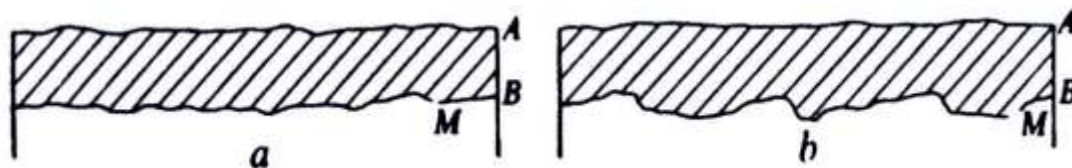


Slika 7. Oksidacija metala u vrućem zraku; z-valencija metala. [1]

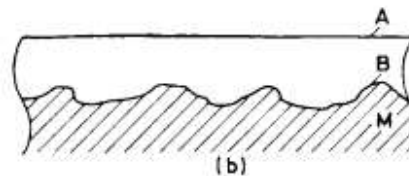
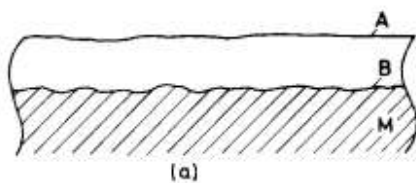
2.2.1.3. Opća korozija

Opća korozija se pojavljuje u slučaju kada je cijela površina metala izložena agresivnom okolišu u približno jednakim uvjetima, ova vrsta korozije se najčešće pojavljuje na većim ploham npr. limovima.

Opća korozija se pojavljuje na čitavoj površini metala, a može se pojaviti ravnomjerno ili neravnomjerno. Gledano pomoću mikroskopa može se uočiti da nije čak ni ravnomjerna korozija posvuda jednaka, pa najčešće ima za posljedicu dodatnu hrapavost, inače glatke metalne površine. Takva vrsta korozije je u praksi najmanje opasna jer je relativno predvidiva, naravno puno opasnija je neravnomjerna korozija.



Slika 8. Opća korozija, a – ravnomjerna, b – neravnomjerna, A – površina metala prije korozije, B - površina metala poslije korozije, M - metal. [7]



Slika 9. Opća korozija čeličnog rasvjetnog stupa: (a) ravnomjerna, (b) neravnomjerna; A-površina materijala prije korozije, b-površina materijala nakon korozije, M-metal. [7]

Kada se govori o brzini i toku korozije, oni nisu uvijek jednaki, te ovise o raznim faktorima kao što su npr. agresivnost okoline, korozijski produkti, fizikalni uvjeti uz koje se proces odvija itd.

Kada je riječ o ispitivanju korozije, najraširenija metoda ispitivanja korozije jest određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka prije i nakon što su bili izloženi agresivnoj okolini, te nakon uklanjanja produkata koji su nastali kao posljedica korozije (gravimetrijska metoda)

2.2.1.4. Lokalna korozija

Postoje dvije vrste lokalne korozije, a to su pjegasta (školjkasta) i točkasta (jamičasta). Pjegasta korozija je ograničena na veće pojedine dijelove površine metala, dok je točkasta lokalizirana na određenim žarištima koja su približno kružnog oblika, dok je dubina oštećenja u tom slučaju i po nekoliko puta veća od promjera oblika.

Iz toga se može zaključiti da su ove vrste korozije puno opasnije od opće korozije. Iz tog razloga su vrlo moguće havarije, naročito na mehanički opterećenim konstrukcijama.

Pitting korozija (točkasta) dolazi od engleske riječi pitting što označava stvaranje udubina. Ova vrsta korozije se ponekad širi i ispod površine metala tada govorimo o potpovršinskoj koroziji, pri čemu u konačnici nastaje tzv. koruzijsko mjehuranje, odnosno raslojavanje.

Poseban oblik točkaste i pjegaste korozije se pojavljuje na mjestu kontakta dva elementa u elektrolitu. Ako su ta dva elementa izrađena od dvaju različitih metala, tada se pojavljuje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, a ukoliko je riječ o dvama elementima načinjenih od istog metala ili od metala i nemetala, tada se pojavljuje kontaktna korozija u procijepu. [7]

Pri izradi različitih konstrukcija često se događaju situacije u kojima nije uvijek moguće izraditi sve dijelove od iste vrste konstrukcijskog materijala. Postoje manje ili više "plemeniti" materijali, odnosno svaki materijali ima različitu sklonost prema koroziji u određenom elektrolitu.

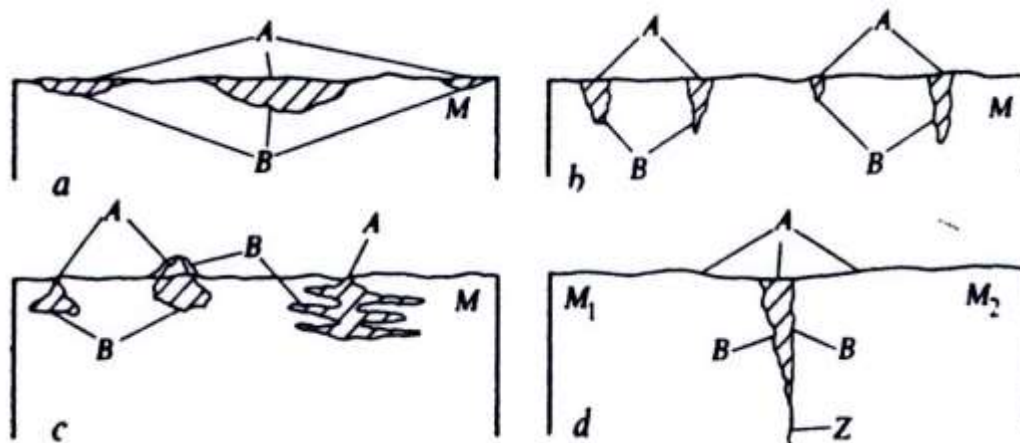
Kod spoja dvaju materijala koji su po strukturi i kemijskog sastavu različiti, tada će manje plemeniti metal postati anoda. Tada će jakost, odnosno intenzitet galvanske korozije ovisiti o razlici električnog potencijala između tih materijala, o okolini u kojoj se nalaze, o njihovom geometrijskom odnosu, polarizaciji itd.

Ako se takvi materijali nađu u elektrolitu i ukoliko se nalaze u spoju, ali su međusobno jako dobro izolirani, korozija u tom slučaju neće nastupiti, iako imaju različite električne potencijale

Odvijanje korozijskih mehanizama i kemijskih reakcije je u ovom slučaju vrlo kompleksno.

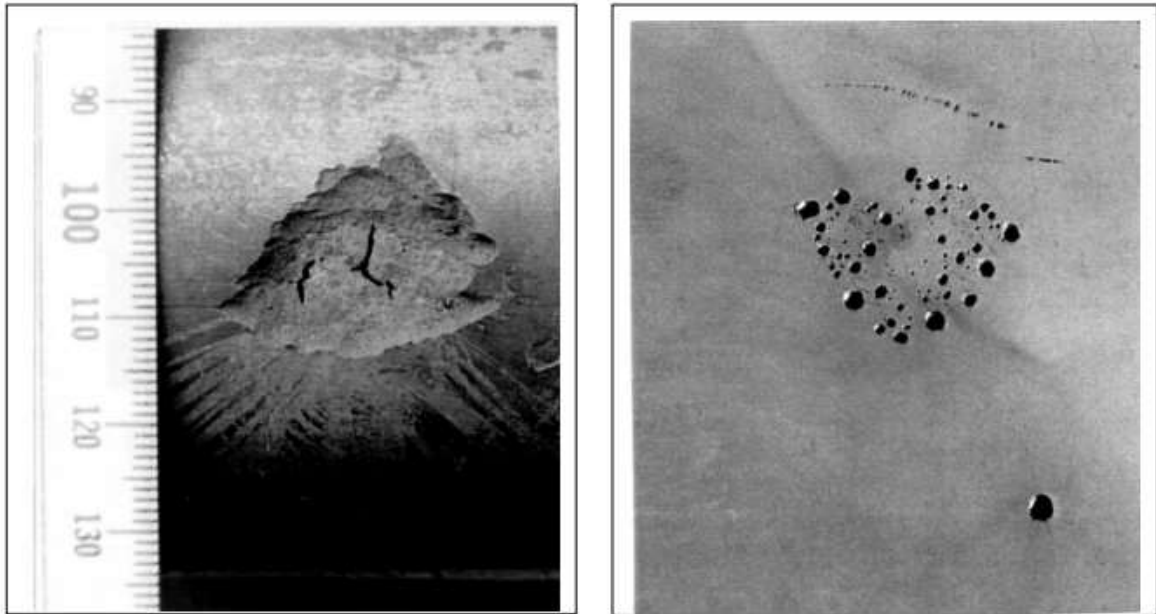
Pojednostavljeno gledajući, u ovom slučaju u istom trenutku dolazi do odvijanja dviju osnovnih reakcija, a to su redukcija i oksidacija, tj. katodna i anodna reakcija.

Tokom uranjanja metala u otopinu, počinje se odvijati anodna reakcija, tj. događa se oksidacija manje plemenitog metala. Procesi redukcije i oksidaciju traju do onog trenutka kada se izjednači brzina katodnih i anodnih reakcija, tj. do trenutka kada se postigne stanje tzv. dinamičke ravnoteže. [1]



Slika 10. Lokalna korozija: a pjegasta, b jamičasta (točkasta), c potpovršinska, d kontaktna;

A površina prije korozije, B površina nakon korozije, M metal, M1 neplemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji) ili metal općenito (pri pukotinskoj koroziji), M2 plemenitiji metal (pri galvanskoj koroziji) ili nemetal (pri pukotinskoj koroziji), Z procijep između dvaju elemenata. [7]



Slika 11. Primjeri lokalne korozije: lijevo – korozija uzrokovana mikroorganizmima, desno – lokalna (rupičasta) korozija “nehrđajućih” Cr-Ni čelika. [7]



Slika 12. Galvanska korozija: a – shematski prikaz, b- stezni zatvarač, c- lom. [1]

Slika 12. prikazuje galvansku koroziju, stezni zatvarač čije je kućište napravljeno od aluminijske legure u kontaktu s ugljičnim čelikom od kojeg je izrađen stezni element na konstrukciji broda. Aluminijska legura je manje plemenita od ugljičnog čelika, od čega je izrađen prikazani stezni element, što za posljedicu ima nastanak galvanskog članka i intenzivno korozijsko razaranje, a nastali produkti korozije, čiji je volumen značajno veći od volumena uništenog metala, uzrokuju naprezanja koja mogu rezultirati lomom. [1]

2.2.1.5. Selektivna korozija

Selektivna korozija se odvija kod legura i uništava jednu od faza višefazne legure, ili jednu komponentu dvofazne legure.

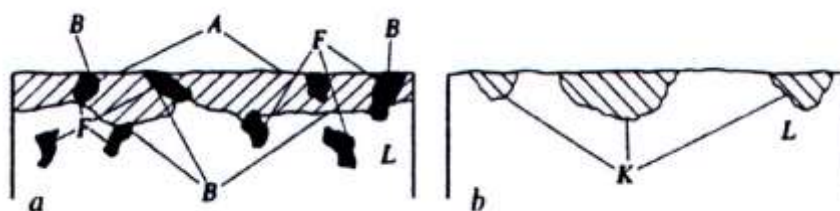
Najčešći primjeri oštećivanja poput ovoga su tzv. decinkacija mjedi i tzv. grafitizacija sivog lijeva.

Unutar mjedi (legura bakra i cinka) cink električno negativniji, tj. manje plemenit od bakra, zbog toga se on vrlo lako može izlučiti iz mjedi može dovesti do stvaranja čistog poroznog bakra koji posjeduje loša mehanička svojstva.

Postoje dvije vrste decinkacije, a to su lokalna i opća, općenito decinkacija je najčešće povezana s nastankom različitih naslaga ispod kojih se potom lokalno odvija proces otapanja cinka koji dovodi do nastanka približno kružnih područja decinkirane mjedi (čistog bakra) okružene zdravom legurom (tzv. čepovna decinkacija) i to može biti jako opasno, naročito ukoliko je konstrukcija izložena različitim tlakovima.

Grafitizacija sivog lijeva je selektivno otapanje željeza u sivom lijevu koje za posljedicu ima krhku i meku poroznu smjesu grafita koji je inertan i korozijskih produkata.

Ovaj fenomen se javlja prilikom stvaranja korozijskih članaka s grafitnim katodama, dok željezo u tom slučaju postaje anoda [1].



Slika 13. Selektivna korozija: a fazna, b komponentna ;A površina metala prije korozije, B površina metala poslije korozije, L legura, F plemenitija faza, K plemenitija komponenta (u poroznom obliku). [7]



Slika 14. Primjer selektivne korozije Cr-Ni čelika. Pripajanje prije zavarivanja provedeno je “nekorektno” [7]

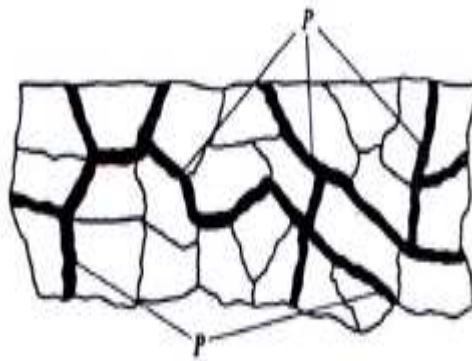
2.2.1.6. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija se širi uzduž granica metalnog zrna u dubinu. Interkristalna korozija dugo vremena može ostati nevidljiva, iz tog razloga je i najopasnija, jer s uzrokuje naglo smanjenje čvrstoće elementa. Kao konačna posljedica ove korozije pojavljuje se lom ili se metal raspadne u prah. Interkristalne pukotine također nastaju uzrokovane napetosnom korozijom, iako se pri tome pukotine šire također i transkristalno.

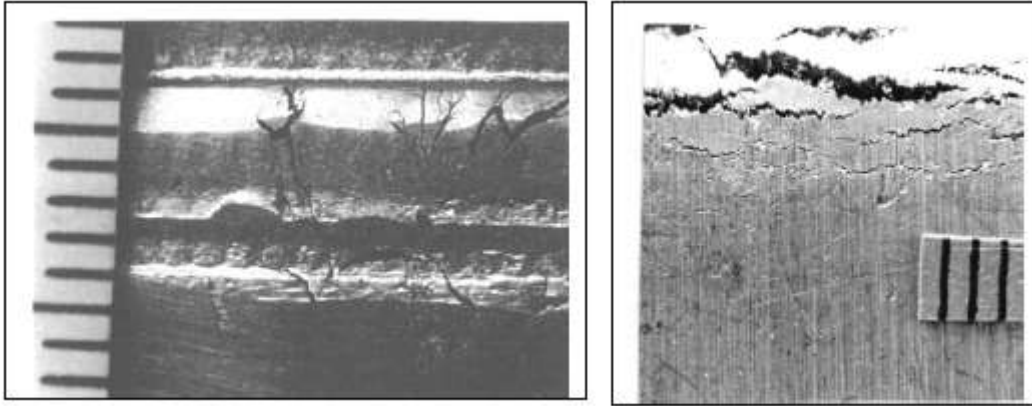
Interkristalna korozija se najčešće javlja kod nehrđajućih čelika, a razara materijal po granici zrna.

Uzrok interkristalne korozije je izlučivanje karbida i oksida legiranih elemenata različitih potencijala u odnosu na kristalno zrno na granicu zrna. Uslijed ove vrste korozije dolazi do znatnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala.

Na interkristalnu koroziju su osjetljivi austenitni nehrđajuć čelici, dok martenzitni i feritni nehrđajuć čelici ne pokazuju značajnu sklonost ovakvoj koroziji.



Slika 15. Interkristalna korozija: *P* granice zrna ispunjene koruzijskim produktima [7]



Slika 16. Primjer napetosne korozije (lijevo). Cr-Ni čelika. odabir čelika s obzirom na eksploatacijske uvjete i primjer interkristalne korozije Cr-Ni čelika s $>0.08\%$ C. [7]

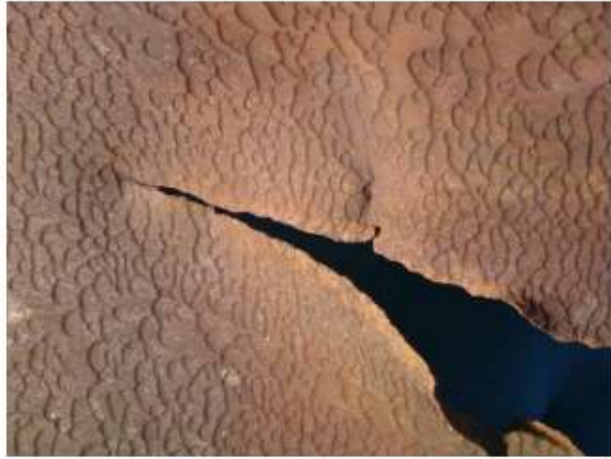
2.2.1.7. Erozijska korozija

Erozijska korozija je primjer uzastopnog djelovanja fizikalnog (erozije) i kemijskog (korozije) oštećenja materijala.

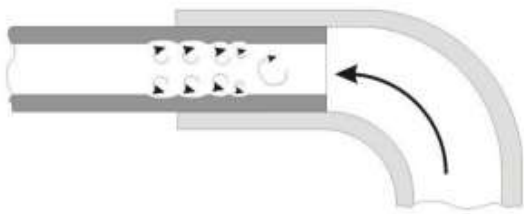
Erozija je mehaničko trošenje materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i medija. U slučaju djelovanja u agresivnom (korozivnom) mediju dolazi do pojave erozijske korozije što je čest slučaj u cijevovodima.

Oštećenje u ovom slučaju brzo nastaje čak i u slučaju kada je medij slabo korozivan. To se događa zbog međusobnog djelovanja korozije i veće brzine protoka medija, što je vrlo opasno posebno kada se radi o pogonima u kojima se transportira ili prerađuje zapaljivi medij, te u takvim pogonima može doći do havarije.

Prisutnostnošću krutih čestica (npr. šljunak) ili mjehurića plina unutar medija dodatno se povećava rizik od erozijsko-korozivnog oštećivanja. Svaki oblik ovakvog oštećivanja uvijek ima orijentaciju u smjeru protoka. [1]



Slika 17. Posljedica erozijsko korozivskog oštećenja cjevovoda za transport nafte. [1]



Slika 18. Erozijsko – korozivsko oštećenje bakrenog cjevovoda – oštećenja su usmjerena u smjeru protoka medija. [1]

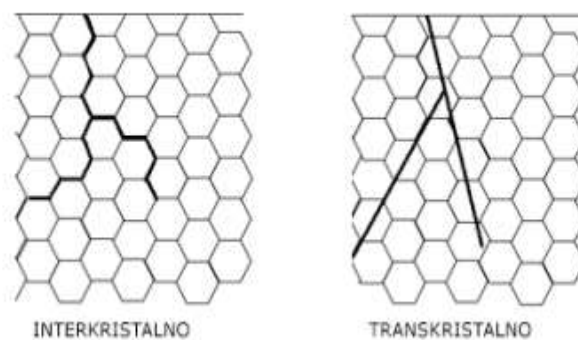
2.2.1.8. Napetosna korozija

Napetosna korozija je vrsta korozije koja nastaje kombinacijom osjetljivog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajki medija koje dovode do pojave pukotina na materijalu.

Kod ove vrste korozije, samo predviđanje korozije je vrlo problematično iz razloga što prije pojave pukotina ili samog loma, nema nikakvih naznaka koje bi bile uočljive i pomoću kojih bi moglo predvidjeti nastajanje ove vrste korozije. Zbog toga su havarije uzrokovane ovom vrstom korozije neočekivane i često uzrokuju velike troškove.

Kao posljedica napetosne korozije javlja se krhki lom materijala koji su inače žilavi u okolišu koji uzrokuje minimalnu opću koroziju.

Naprezanja zbog kojih dolazi do pojave ove vrste korozije često su mala, najčešće ispod granice razvlačenja tog materijala, mogu biti i vlačna i statična, te su ili narinuta izvana ili posljedica zaostalih unutarnjih naprezanja, dok dinamička opterećenja uzrokuju pojavu raspucavanja uslijed koruzijskog umora.

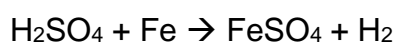


Slika 19. Načini širenja pukotina kod napetosne korozije [1]

2.2.2. Korozija čelika u otopinama kiselina

2.2.2.1. Korozija čelika u otopini sumporne kiseline

Kada ugljični čelik dođe u kontakt s otopinom sumporne kiseline, dolazi do trenutnog “napada”, odnosno stvaranja vodikovog plina i iona željeza, koji zauzvrat stvara zaštitni sloj željezovog sulfata (FeSO_4) na metalnoj površini.

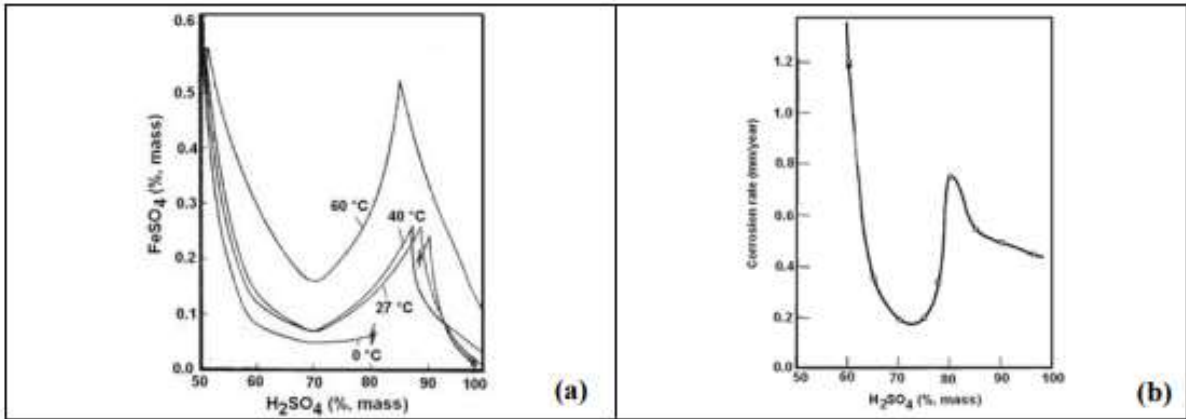


Ovaj zaštitni sloj sprječava novi “napad” sumporne kiseline na metal.

Stoga trajnost dijelova od ugljičnog čelika ovisi o očuvanju sloja FeSO_4 . [13]

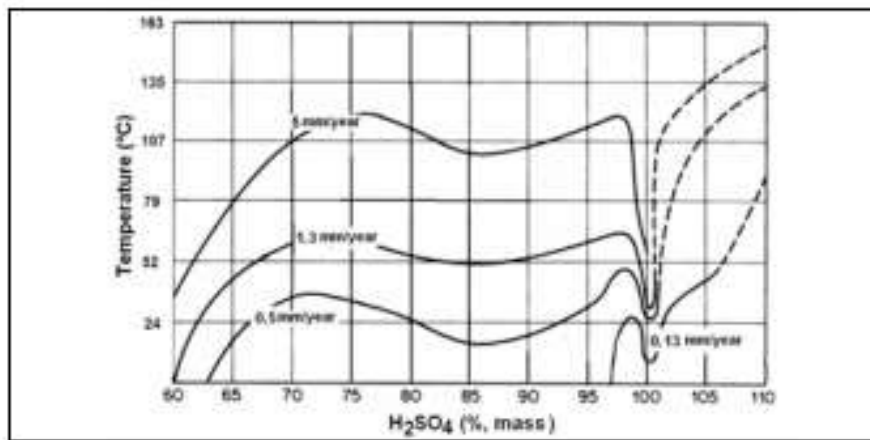
U slučaju ugljičnog čelika u sumpornoj kiselini, najvažniji čimbenici koji uzrokuju povećanje brzine korozije su:

- Topivost FeSO_4 sloja u kiselini - što je veća koncentracija kiseline, veća je stopa korozije ugljičnog čelika.
- Temperatura - brzina korozije raste s porastom temperature zbog povećanja topivosti FeSO_4 sloj.
- Relativno kretanje između metala i otopine kiseline.



Slika 20. (a) Topivost FeSO₄ u otopini sumporne kiseline (b) Brzina korozije ugljičnog čelika kao funkcija koncentracije sumporne kiseline, na 20°. [13]

Grafovi na slici 20. prikazuju, s izuzetkom otopine sumporne kiseline s koncentracijom između (70-85) %, da što je veća koncentracija kiseline, veća je stopa korozije ugljičnog čelika.



Slika 21. Brzina korozije spremnika od ugljičnog čelika za različite temperatura i koncentracije otopine sumporne kiseline u statičkim uvjetima. [13]

Osim opće korozije uočene na ugljičnom čeliku kada je u kontaktu s otopinom sumporne kiseline, ovisno o radnim uvjetima, mogu postojati i druge vrste korozije, kao što je npr. korozija koja se javlja kada se sloj željeznog sulfata sa stijenke cijevi ostruže pomoću mjehurića vodika, koji nastaju kao proizvod reakcije kada je ugljični čelik izložen sumpornoj kiselini. [13]

2.2.2.2 Korozija čelika u otopini solne kiseline

Većina nehrđajućih čelika u okolini otopine solne kiseline će korodirati jer njihov sadržaj kroma nije dovoljan za stvaranje zaštitnog pasivnog sloja.

Bez tog pasivnog sloja čelik počinje aktivno korodirati, što može dovesti do rupičaste korozije ili loma uslijed napetosne korozije. Međutim, dodatak od 6% Mo ili korištenje duplex čelika pokazalo se kao djelotvorno za uporabu u razrijeđenim otopinama solne kiseline na sobnoj temperaturi.

Postoje neke metode za sprječavanje korozije. Visoko učinkovita ili dodatna zaštita od korozije zahtijeva debele standardne premaze na bazi cinka ili šaržno pocinčavanje, ali obje metode su izrazito skupe i utječu na uporabna svojstva.

U svrhu zaštite se također može nanijeti tanki sloj NiCoCr premaza visoke otpornosti na koroziju. [14]

2.3. Zaštita od korozije

Metode zaštite od korozije se temelje na teoriji korozijskih procesa. Izmjenama unutarnjih (karakteristike samog materijala) i vanjskih (karakteristike okoline) faktora utječe na zaustavljanje ili usporavanje korozijskih procesa.

Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode borbe protiv korozije mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, odnosno na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava korozijskih produkata.
[7]

Metode zaštite od korozije su podijeljene s obzirom na način provođenja:

- Pravilnim izborom konstrukcijskog materijala,
- Zaštitom prevlačenjem:
 - Metalnim prevlakama,
 - Anorganskim neelementarnih prevlaka,
 - Organskih prevlaka
- Konstrukcijskim i tehnološkim mjerama,
- Smanjenjem agresivnosti medija,
- Elektrokemijskim metodama:
 - Anodna zaštita,
 - Katodna zaštita

2.3.1. Pravilan izbor materijala

Pravilan izbor materijala je nemoguć ukoliko ne poznajemo njegovo ponašanje prema koroziji. Njegovo ponašanje ovisi o unutarnjim i vanjskim faktorima. Iz tog razloga se određeni materijali korozijski ponašaju na različite načine.

Da li je materijal predviđen za određenu svrhu definirano pomoću njegove cijene, te njegovim svojstvima.

2.3.2. Zaštita prevlačenjem

Korozija se može usporiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje predstavljaju barijeru između metala i agresivne okoline. Materijal od kojeg je izrađena prevlaka mora biti vrlo otporan na agresivnu okolinu kako bi mogao pružiti zadovoljavajuću zaštitu.

Prevlake se dijele u dvije vrste, metalne i nemetalne, a nemetalne su podijeljive na organske i anorganske.

Efikasnost zaštitnog djelovanja prevlaka ovisi o više faktora kao što su npr. vrsta prevlake, debljina prevlake, stupanj kompaktnosti i čvrstoća prijanjanja. Na kvalitetu same prevlake utječe i postupak nanošenja, u tu svrhu potrebno je prije nanošenja mehaničkim obradama pripremiti površinu, zatim nanošenje i završnu obradu same prevlake, koja nije uvijek potrebna, već samo kod određenih vrsta postupaka.

2.3.2.1. Metalne prevlake

Ova vrsta prevlaka se nanosi kada je potrebno da osim antikorozivne zaštite površina posjeduje mehanička svojstva karakteristična za određeni metal.

Metalne prevlake se mogu nanijeti na različite načine, neke od tih metoda su: vruće uranjanje, difuzijska metalizacija, metalizacija prskanjem, metode oblaganja itd.

2.3.2.2. Nemetalne anorganske prevlake

Ova vrsta prevlaka se može nanositi mehanički ili kemijski.

Emajliranje je stvaranje sloja alkalnog borosilikatnog stakla na metalnoj površini i predstavlja najznačajniji postupak mehaničkog nanošenja prevlaka.

Kada je riječ o kemijskom nanošenju ovih vrsta prevlaka tada je uobičajeno da metal na koji se nanosi prevlaka i sam sudjeluje u njenom stvaranju čime je osigurano njeno dobro prianjanje.

Kada metal podloge sudjeluje u kemijskim procesima tada se mogu se dobiti različite prevlake npr. oksidne, fosfatne, kromatne itd.



Slika 22. Emajlirano posuđe.

Izvor: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Emajl>

2.3.2.3. Organske prevlake

Neke od metoda nanošenja ovih vrsta prevlaka su: gumiranje, ličenje, nanošenje poliplasta itd. Najčešće je riječ o ovim trima metodama.

Kod konstrukcija kod kojih je održavanje vrlo često otežano ili nemoguće, a da je pritom zaštita vrlo bitna, neophodno je koristiti deblje zaštitne filmove. Najčešće je riječ o konstrukcijama koje su ukopane u zemlju npr. cijevovodi.

2.4. Zaštita elektrokemijskim metodama

2.4.1. Anodna zaštita

Ova vrsta zaštite se ostvaruje spajanjem metala na pozitivni pol izvora istosmjerne struje ili s metalom čiji je električni potencijal pozitivniji od električnog potencijala metala koji se zaštićuje.

U oba slučaja metali predstavljaju anode.

Ukoliko se anode na taj način formiraju u početku dolazi do njihovog otapanja, a kasnije i do pasiviranja tj. stvaranja zaštitnog sloja na površini metala.

Vrijeme otapanja anode bi trebao biti što je moguće kraći kako bi što je prije moguće došlo do stvaranja zaštitnog sloja.

Međutim, anodna zaštita se ne koristi toliko široko poput katodne zaštite, jer je ograničena na metale koji na površini mogu stvoriti dovoljno pouzdan pasivni sloj npr. nehrđajući čelik. [8]

2.4.2. Katodna zaštita

Ova vrsta zaštite je suprotna od anodne zaštite, tj. u ovom slučaju se na materijal dovode elektroni, to se može postići na dva načina, spajanje metala na negativni pol izvora istosmjerne struje ili spajanjem metala sa neplemenitijim metalom (žrtvena anoda).

Padanjem električnog potencijala metala, kojeg želimo zaštititi, ispod vrijednosti koja je jednaka ravnotežnom potencijalu anode, metal postaje otporan na koroziju.

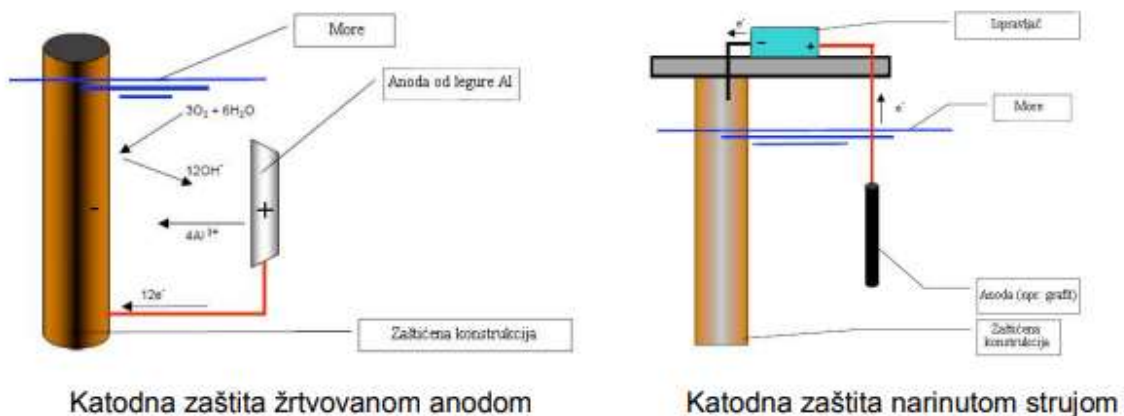
Na primjer, zaštita čelika se može postići, ako je električni potencijal konstrukcije unutar intervala zaštitnih potencijala tj. između $-1,05 < E < -0,8$ V (prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl u morskoj vodi).

U praksi je dokazano da iako je korozija zaustavljena, na potencijalima koji su negativniji od $-1,05\text{ V}$, može doći do prezaštićenosti konstrukcije.

Prezasićenost uzrokuje povećano trošenje anoda, vodikovu krhkost, oštećenje premaza, te nepotrebno velike struje zaštite

Katodnu zaštitu je moguće ostvariti na dva načina:

1. Spajanjem na negativni pol istosmjernog izvora električne) u zatvorenom el. krugu, a pozitivni pol se spaja s nekom pomoćnom anodom (zaštita narinutom strujom),
2. Spajanjem konstrukcije s manje plemenitim metalom koji ima ulogu žrtvovane anode.



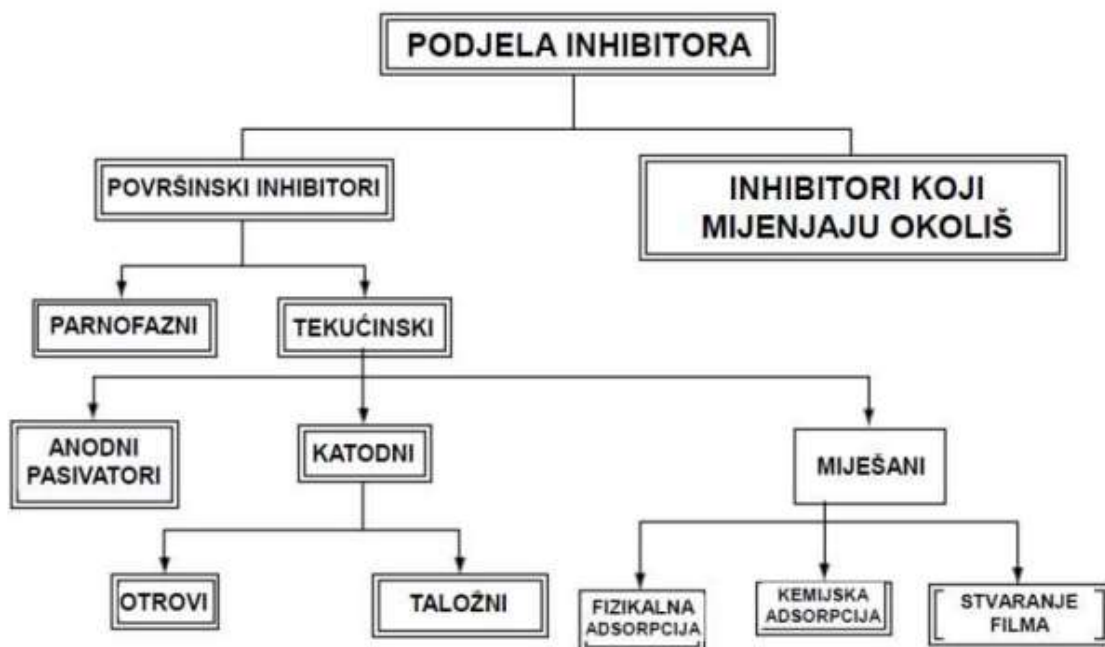
Slika 23. Katodna zaštita.

Katodna zaštita je najčešće korištena zaštita od korozije. Ukoliko se koristi u kombinaciji s premazima, tada je metal odvojen od okoline pomoću prevlaka, a uz to katodna zaštita mijenja vanjske uzročnike korozije. Tada katodna zaštita daje najbolje rezultate zaštite od korozije.

2.5. Inhibitori korozije

Inhibitorima korozije se smatraju organske i anorganske tvari koje se mogu u odgovarajućoj koncentraciji dodati korozivnom okolišu, kako bi se zaustavila ili smanjila brzina korozije metala. Najčešće se radi o spojevima koji se adsorbiraju na površini metala ili procesom fizisorpcije ili procesom kemisorpcije što ovisi o strukturi molekula inhibitora, kao i o korozivnom mediju s kojim je metal u kontaktu. Inhibitori korozije najčešće djeluju stvarajući barijeru između metala i okoline ili djeluju na okolinu materijala. Većinom ih se upotrebljava u vodenom ili djelomično vodenom okolišu. Primjena im je jako raširena u industriji gdje se koriste u rafinerijama, kemijskoj industriji za obradu vode i u raznim drugim industrijama.

S obzirom na kemijski sastav inhibitori radi se o organskim i anorganskim spojevima, dok se s obzirom na mehanizam djelovanja dijele na katodne, anodne i miješane inhibitore. [5]



Slika 24. Podjela inhibitora korozije [5]

2.5.1. Anodni inhibitori

Ova vrsta inhibitora spriječava ionizaciju metala.

Najvažniji anodni inhibitori su tzv. pasivatori, topive soli oksidativnih aniona, kao što su nitriti, kromati, molibdati, volframati i vanadati, koji u otopinama s pH 5-9 prenose Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (spora korozija). Ova vrsta inhibitora se vrlo često naziva „opasnima“ jer je potrebno postići dovoljnu koncentraciju kako bi sa pasivirala čitava metalna površina, inače će doći do jamičaste korozije.

Osim pasivatora, u ovu vrstu inhibitora ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima metala kojeg želimo zaštititi, koji su nastali na lokalnim anodama, stvaraju slojeve netopljivih korozijskih produkata.

Na-silikat, odnosno vodeno staklo se ističe među tim inhibitorima, ono djeluje na način da stvara sloj metalnog silikata i silikagela na površini metala [10]

2.5.2. Katodni inhibitori

Ova vrsta inhibitora djeluje na način da zaustavlja katodnu reakciju (redukcija kisika ili vodika) ili djeluju poput taložnih inhibitora, stvarajući na katodama produkte koji nisu topljivi. U slabije kiselim, te neutralnim i lužnatim otopinama u kojima redukcija kisika apsorbiranog iz zraka predstavlja katodnu reakciju, koriste se katodni taložni inhibitori. Korištenje cinkovih i kalcijevih soli je primjer djelovanja poput ovoga.

Katodni inhibitori, za razliku od anodnih, dodani i u manjoj količini smanjuju koroziju i nisu opasni. [10]

2.5.3. Miješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i katodno i anodno (usporavaju katodnu i anodnu reakciju). Najčešće se radi o organskim spojevima koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori.

Najpoznatiji među njima su agar-agar, želatina, škrob, tanin, K-glukonat itd.

U ovu skupinu inhibitora također spadaju i derivati acetilena, spojevi s dušikom (amini), i njihove soli (nitrati), soli organskih kiselina, spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi. [10]

2.6. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije pojavili su se uslijed rastućeg zagađenja okoliša zbog kojeg se pojavila nužnost za strožim uvjetima u kojima se ograničava korištenje raznih kemikalija koje predstavljaju štetan utjecaj na okoliš. Biorazgradivost, netoksičnost i ekološka prihvatljivost postali su iznimno važna stavka kada je riječ o odabiru inhibitora. Neki od ihibitora su potpuno zabranjeni npr. kromati jer su toksični ili im je znatno smanjena uporaba npr. polifosfati jer mogu dovesti do povećanja razvoja algi u prirodnim vodotocima, obje vrste inhibitora predstavljaju opasnost za okoliš.

Temelj razvoja ekoloških inhibitora čini ispitivanje materijala kao što su: biljni materijali, ekstrakti različitih biljaka i eterična ulja, te različiti prirodni polimeri.

Biljski ekstrakti i eterična ulja, prirodne gume, terpeni, masne kiseline, aminokiseline itd. predstavljaju glavne vrste ekološki prihvatljivih inhibitora.

Prednost ovih vrsta inhibitora su jednostavnost dobivanja, biorazgradivost i netoksičnost. Unatoč svim prednostima glavni i najveći nedostatak ovih inhibitora je njihova reaktivnost u vodenim otopinama kiselina i baza što je posljedica njihove biorazgradivosti.

Novija vrsta ekološki prihvatljivih premaza su tzv. vodorazrijedivi premazi, no njihova uporaba još uvijek nije velika zbog visoke cijene u odnosu na ostale organske premaza, imaju slabije karakteristike zaštite i imaju određene granice uporabe.

Istraživanja su pokazala kako nisu štetni niti za ljude niti za okoliš.

Postoji više vrsta vodorazrjedivih premaza kao što su vodene otopine, vodene emulzije i vodene disperzije. [5]

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

Slika 25. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza. [5]

Ekološki propisi postaju sve izričitiji i postavljaju određena pravila za proizvodnju premaza. U počecima se to odnosilo na premaze u svrhu dekoracija, no sada se odnosi i na industrijske premaze. Ekološki prihvatljivi premazi su još uvijek nedovoljno korišteni zbog svoje cijene i nedostataka, u budućnosti se očekuje sve veće njihova uporaba uz poboljšanje njihovih svojstava uvođenjem novih vrsta ekološki prihvatljivih premaza.

2.6.1. Karvon

Karvon je otkriven tako što je švicarski kemičar Eduard Schweize 1841. godine izolirao (S)-karvon iz ekstrakta ulja iz kima (lat. *Carum carvi*), od kojeg je karvon i posudio ime.



Slika 26. Kim (lat. *Carum carvi*)

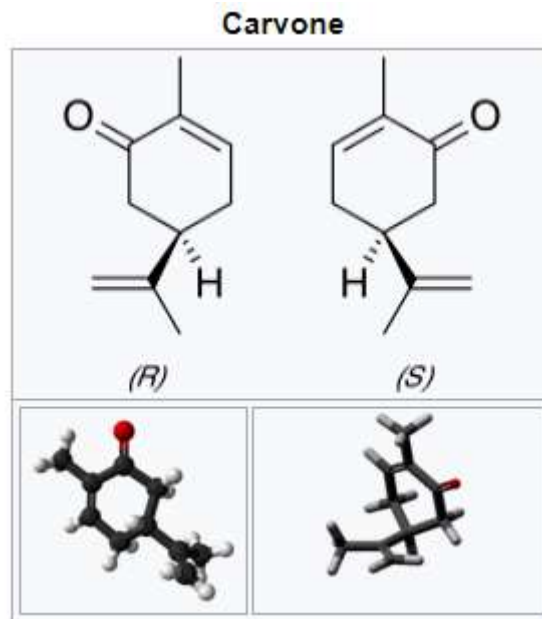
Izvor: <https://www.mojvrt.hr/kim-biljka/>

Karvon tvori dva oblika zrcalne slike ili enantiomera: R(-)-karvon ima slatkasti miris po menti, poput lišća zelene metvice. Njegova zrcalna slika, S(+)-carvone, ima ljutu aromu, poput sjemenki kima.

Ova dva oblika također se nazivaju starijim nazivima laevo (L) koji se odnose na R(-)-karvon i dekstro (D) koji se odnosi na S(+)-karvon.

S(+)-karvon predstavlja glavni sastojak (60-70%) ulja iz sjemenki kima (*Carum carvi*), koje se proizvodi u količini od oko 10 tona godišnje, te se također koristi za sprječavanje preranog nicanja krumpira tijekom skladištenja

R-(–)-karvon je također najzastupljeniji kemijski spoj u eteričnom ulju nekoliko vrsta metvice, posebice ulju zelene metvice (*Mentha spicata*), koje se sastoji od 50-80% R-(–)-karvona. Karvon se koristi u prehrambenoj industriji, zatim za proizvodnju osvježivača zraka itd.



Slika 27. Kemijska struktura karvona.

Izvor: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carvone>

2.6.2. Želatina

Želatina ili želatin (od latinskog: gelatus što znači "tvrd" ili "smrznut") je proziran, bezbojan materijal, koji se obično dobiva iz kolagena uzetog iz dijelova životinjskog tijela. Želatina je skup peptida i proteina proizvedenih djelomičnom hidrolizom kolagena ekstrahiranog iz kože, kostiju i vezivnog tkiva životinja kao što su domaća goveda, kokoši, svinje i ribe. Kada je u potpunosti suha, želatina se sastoji od 98-99% proteina, ali to nije nutritivno kompletan protein jer nedostaje triptofana i ima manjak izoleucina, treonina i metionina. Sadržaj aminokiselina u hidroliziranom kolagenu isti je kao i u kolagenu. Hidrolizirani kolagen sadrži 19 aminokiselina, pretežno glicin (Gly) 26-34%, prolin (Pro) 10-18% i hidroksiprolin (Hyp) 7-15%, što zajedno predstavlja oko 50% ukupnog sadržaja aminokiselina. Glicin je odgovoran za čvrsto zbijanje lanaca. Prisutnost prolina ograničava konformaciju. Ovo je važno za svojstva želatine. Želatina je klasificirana kao hidrogel i obično se koristi u hrani, pićima, lijekovima, kapsulama za lijekove ili vitamine, fotografskim filmovima, papirima i kozmetici.



Slika 28. Hidrolizirana želatina [11]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Cilj rada

U ovom radu ispitano je inhibicijsko djelovanje otopina želatine na kiselinsku koroziju čelika. Ispitivanja su se provodila u 5% otopini sumporne kiseline. Također, ispitano je i djelovanje karvona kao ekološki prihvatljivog inhibitora korozije, kao i zajedničko djelovanje želatine i karvona na kiselinsku koroziju čelika.

Sva ispitivanja provedena su u laboratorijima 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. Cilj ovog rada bio je ispitati potencijalno inhibicijsko djelovanje otopina želatine i karvona na koroziju čelika u 5% otopini sumporne kiseline.

3.2. Materijali

3.2.1. Uzorci čelika

Za sva ispitivanja korišteni su uzorci čelika č.4732 promjera 18 mm i prosječne debljine 5 mm. Svi uzorci brušeni su i polirani, nakon čega su očišćeni u etanolu, osušeni i odmah korišteni za daljnja ispitivanja. Sastav čelika dan je u Tablici 1:

Tablica 1. Sastav ispitivanog čelika č. 4732 [15]

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

3.2.2. Kemikalije

Korozivna ispitivanja provedena su u otopini 5% sumporne kiseline, uz dodatak različitih koncentracija želatine i karvona.

Sumporna kiselina H₂SO₄ (98%, Gram mol)

Želatina (mljevena bijela, Podravka)

Karvon (

Etanol (96%, Lachner).

3.2.3. Priprema otopina

5% sumporna kiselina pripravljena je razrijeđivanjem 98% kiseline s destiliranom vodom. Otopine želatine pripravljene su otapanjem određene mase želatine u 5% sumpornoj kiselini da bi se dobile otopine 0,5%, 2%, 4% i 6%. Svaka otopina pripravljena je miješanjem na magnetskoj mješalici i zagrijavana na 60°C oko 15 minuta, odnosno do potpune homogenizacije.

Karvon je dodavan direktno u otopinu kiseline i to u koncentracijama od 200, 400, 600 i 800 ppm.

Tablica 2. Fizikalno kemijska svojstva karvona [16]

Svojstvo	Vrijednost
Molekulska masa, M _r	150, 217 g mol ⁻¹
Točka vrelišta, T _v	228-230 °C
Optička rotacija [α] _D	-57 °
Gustoća, ρ	0.960 g mL ⁻¹

3.3. Metode rada

3.3.1. Gravimetrijska ispitivanja

Gravimetrijska metoda koristi se za određivanje brzine korozije i učinkovitosti inhibitora, a temelji se na mjerenju gubitka mase uzoraka metala u korozivnom mediju bez i sa dodatkom ispitivanog inhibitora.

Prije samog ispitivanja provodi se priprema uzoraka č.4732 koja uključuje mehaničku obradu površine brusnim papirom (finoće 400, 600 i 800), poliranje, ispiranje destiliranom vodom, odmašćivanje etanolom te sušenje glatkim filter papirom. Uzorci čelika su potom vagani na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,0001$ g, i uronjeni u laboratorijske čaše sa 50 mL 5% otopine sumporne kiseline, sa i bez dodatkom određenih koncentracija inhibitora (želatine i karvona), pri čemu su se uvijek vodila paralelna mjerenja na dva uzorka, vodeći računa sa su uzorci čelika kompletno uronjeni u otopinu.

Uzorci su bili izloženi djelovanju sumporne kiseline (sa i bez dodatka inhibitora) u vremenskom razdoblju od 2 sata. Nakon što se uzorci izvade iz otopine, ispiru se destiliranom vodom, suše i važu na analitičkoj vagi.

Gravimetrijska mjerenja provedena su pri temperaturama od 25° C i 60° C.

3.3.1.1. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije se može izračunati prema sljedećem izrazu:

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

gdje je: Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon izlaganja sumpornoj kiseline (mg)

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

S – površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme trajanja izlaganja (sati)

3.3.1.2. Određivanje pokrivenosti površine i stupnja zaštite čelika

Na osnovi izračunatih brzina korozije izračunava se pokrivenost površine uzorka čelika:

$$\Theta = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad (2)$$

Θ – pokrivenost površine metala

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 ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzorka (z) od korozije računa se prema izrazu:

$$z = \Theta * 100\% \quad (3)$$

z – stupanj zaštite uzorka od korozije

Θ – pokrivenost površine metala.

3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzorka

Hrapavost površine uzorka 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 uzorka otopini sumporne kiseline bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora. S obzirom na veličinu uzorka ispitivanja su provedena na 4 različita mjesta na uzorku.

3.3.2. 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 5% otopine sumporne kiseline bez i sa dodatkom različitih koncentracija želatine i karvona na 25°C i 60°C.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Određivanje brzine korozije čelika č.4732 u 5% otopini sumporne kiseline

S obzirom da je osnovni cilj ovog rada ispitati inhibicijsko djelovanje želatine i karvona na korozijsko ponašanje čelika u otopini sumporne kiseline, najjednostavnija i najbrža metoda za određivanje brzina korozije je gravimetrijska metoda. Također, da bi se ispitala mogućnost zaštinog djelovanja ovih inhibitora, kao i njihove kombinacije, uzorci čelika 4732 izloženi su djelovanju 5% sumporne kiseline u trajanju od 2 sata. Uzorci su izvagani prije uranjanja u kiselinu, a nakon 2 sata izlaganja kiselini, isprani su u destiliranoj vodi i osušeni na zraku do konstante mase. Na temelju razlike u masi prije i poslije izlaganja kiselini bez i sa dodatkom različitih koncentracija ispitivanih inhibitora, izračunate su vrijednosti brzina korozije. Rezultati mjerenja koji su dobiveni na temelju provedenih ispitivanja u 5% otopini sumporne kiseline u vremenskom periodu od 2 sata na temperaturama 25 °C i 60°C prikazani su u Tablicama 3. do 8.

Tablica 3. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom različitih koncentracija želatine nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

Želatina (%)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	1,865	-	-
0,5	0,822	0,5592	55,92%
2	0,566	0,6965	69,65%
4	0,333	0,8231	82,31%
6	0,322	0,8273	82,73%

Tablica 4. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom različitih koncentracija želatine nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

Želatina (%)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	28,525	-	-
0,5	7,392	0,7409	74,09%
2	3,575	0,8747	87,47%
4	2,650	0,9071	90,71%
6	2,758	0,9033	90,33%

Tablica 5. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 25°C .

Karvon (ppm)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	1,865	-	-
200	1,265	0,3217	32,17%
400	0,814	0,5635	56,35%
600	0,511	0,7260	72,60%
800	0,301	0,8386	83,86%

Tablica 6. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

Karvon (ppm)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	28,525	-	-
200	32,403	-	-
400	30,512	-	-
600	22,748	0,2025	20,25%
800	13,537	0,5254	52,54%

Tablica 7. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom 4% želatine i različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 25 ° C.

Želatina 4% + Karvon (ppm)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	1,865	-	-
200	1,075	0,4236	42,36%
400	0,533	0,7142	71,42%
600	0,451	0,7582	75,82%
800	0,441	0,7635	76,35%

Tablica 8. Rezultati dobiveni gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase čelika u 5% sumpornoj kiselini bez i sa dodatkom 4% želatine i različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 60 ° C.

Želatina 4% + Karvon (ppm)	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Stupanj pokrivenosti, Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	28,525	-	-
200	12,376	0,5661	56,61%
400	9,104	0,6808	68,08%
600	6,312	0,7787	77,87%
800	5,781	0,7973	79,73%

Na temelju podataka dobivenih gravimetrijskim mjerenjima može se uočiti kako je zaštita čelika č.4732 od kiselinske korozije u otopinama s dodatkom različitih koncentracija želatine, najbolja, a time i najoptimalnija s dodatkom 4% želatine u 5% otopinu sumporne kiseline. Daljnjim povećavanjem koncentracije želatine do 6% ne dobiva se bolja zaštita čelika u otopini sumporne kiseline (Tablica 3. i 4.). Iz tablice 4. također je vidljivo da otopina želatine ima značajan inhibicijski efekt na koroziju čelika čak i kod povišene temperature, u ovom slučaju 60°C, a sami stupanj djelotvornosti je kod ove koncentracije i temperature vrlo visok i iznosi 90,7%.

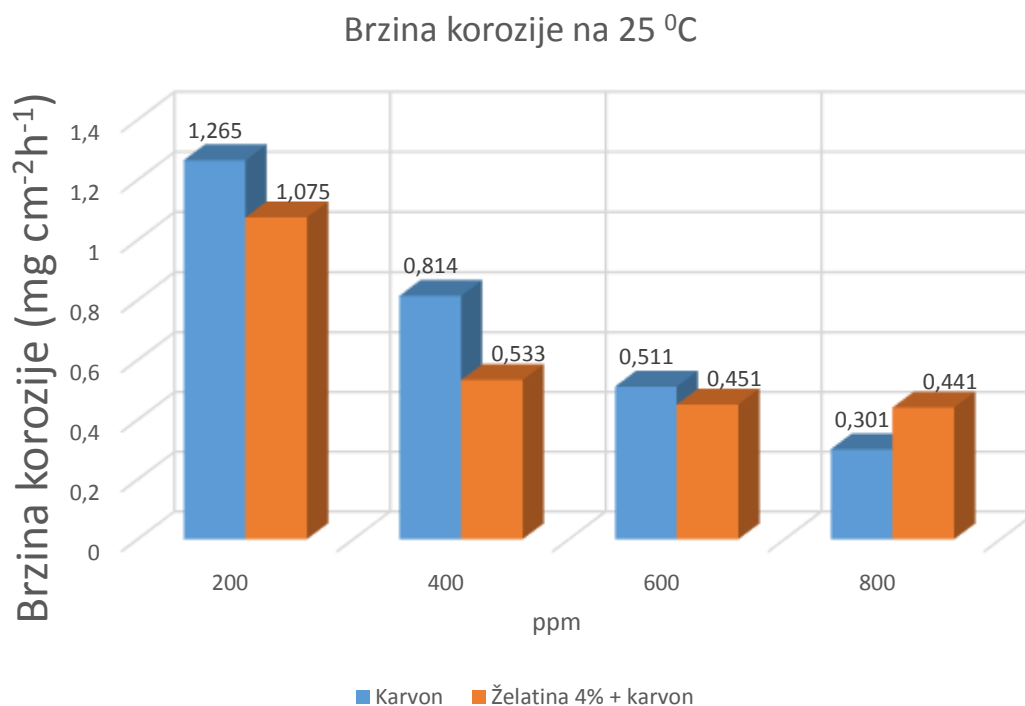
Kada je riječ o karvonu može se uočiti da se povećanjem koncentracije karvona povećava i stupanj zaštite, a stupanj djelotvornosti ovog inhibitora, te je maksimalna učinkovitost postignuta dodatkom 800 ppm karvona u 5% otopinu sumporne kiseline i to od 83,89% (Tablica 5.). U slučaju primjene karvona pri temperaturi od 60 °C (Tablica 6.) može se uočiti kako se do 600 ppm ne postiže nikakav stupanj djelotvornosti, odnosno pri koncentracijama nižim od 600 ppm dolazi do povećanja brzine korozije čelika u otopini sumporne kiseline, što ukazuje da ovaj spoj nema inhibicijski učinak pri niskim koncentracijama pri 60°C.

Iznenadjuće rezultate pokazuju Tablice 7. i 8. iz kojih je vidljivo da kombinacijom 4% želatine i različitih koncentracija karvona se dobiva slabija zaštita nego je to slučaj

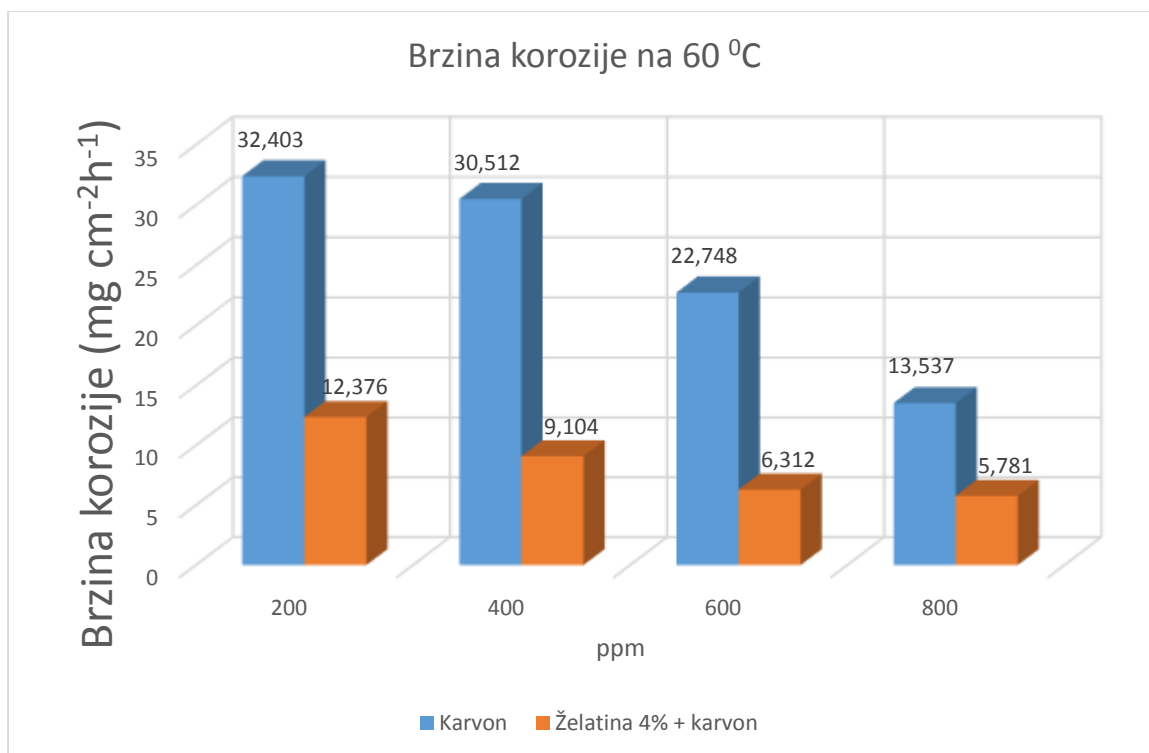
samo s dodatkom 4% želatine u sumpornu kiselinu (Tablice 7. i 8.), iako se postiže znatno bolja zaštita pri 60 °C uspoređujući rezultate koji su dobiveni samo s karvonom (tablica 8. i 6.).

Ovim mjerenjima se želatina pokazala kao znatno bolji inhibitor od karvona. Inhibicijsko djelovanje želatine se može objasniti adsorpcijom molekula želatine na površinu čelika pomoću supstitucijske reakcije molekula želatine i vode, te se na taj način blokira utjecaj agresivne tekućine u ovom slučaju sumporne kiseline na čelik.

Zbog bolje vidljivosti dobivenih rezultata, na slikama 31. i 32. dana je usporedba inhibicijskog djelovanja karvona i kombinacije 4% želatine i različitih kombinacija karvona na 25°C i 60°C.



Slika 31. Usporedba brzina korozije uzoraka čelika u 5% sumpornoj kiselinu pri 25 °C.



Slika 32. Usporedba brzina korozije uzoraka čelika u 5% sumpornoj kiselini pri 60 °C.

4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika

Mjerenje hrapavosti površine uzoraka provedeno je na uzorcima poliranog čelika č. 4732 prije izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline, te nakon izlaganja sumpornoj kiselini nakon 2 sata bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora.

Rezultati su prikazani kao vertikalni parametar hrapavosti R_a koji predstavlja srednje aritmetičko odstupanje profila. Drugim riječima, na jediničnoj dužini površine od ukupnih iznosa amplituda hrapavosti izračuna se srednja vrijednost. Rezultati mjerenja hrapavosti prikazani su u Tablicama 9. do 15.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 prije izlaganja djelovanju 5% sumporne kiseline i nakon djelovanja sumporne kiseline pri 25°C i 60°C.

R_a (μm)		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
Čelik prije tretiranja	0,884	0,211
Nakon djelovanja 5% H ₂ SO ₄ , 25°C	8,426	2,017
Nakon djelovanja 5% H ₂ SO ₄ , 60°C	17,834	6,731

Tablica 10. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija želatine nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

R_a (μm)		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
5% H ₂ SO ₄ + 0,5% želatine	5,322	0,654
5% H ₂ SO ₄ + 2% želatine	3,788	0,428
5% H ₂ SO ₄ + 4% želatine	2,455	0,325
5% H ₂ SO ₄ + 6% želatine	2,643	0,317

Tablica 11. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija želatine nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

R_a (μm)		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
5% H ₂ SO ₄ + 0,5% želatine	10,870	3,425
5% H ₂ SO ₄ + 2% želatine	8,313	2,261
5% H ₂ SO ₄ + 4% želatine	7,542	2,025
5% H ₂ SO ₄ + 6% želatine	8,002	1,962

Tablica 12. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

R_a (μm)		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
5% H ₂ SO ₄ + 200 ppm karvona	7,322	1,514
5% H ₂ SO ₄ + 400 ppm karvona	7,713	1,234
5% H ₂ SO ₄ + 600 ppm karvona	6,319	1,008
5% H ₂ SO ₄ + 800 ppm karvona	5,706	0,732

Tablica 13. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

R_a (μm), 60°C		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
5% H ₂ SO ₄ + 200 ppm karvona	20,118	8,522
5% H ₂ SO ₄ + 400 ppm karvona	18,775	8,068
5% H ₂ SO ₄ + 600 ppm karvona	13,433	5,543
5% H ₂ SO ₄ + 800 ppm karvona	11,087	4,226

Tablica 14. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom 4% želatine i različitih koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 25°C.

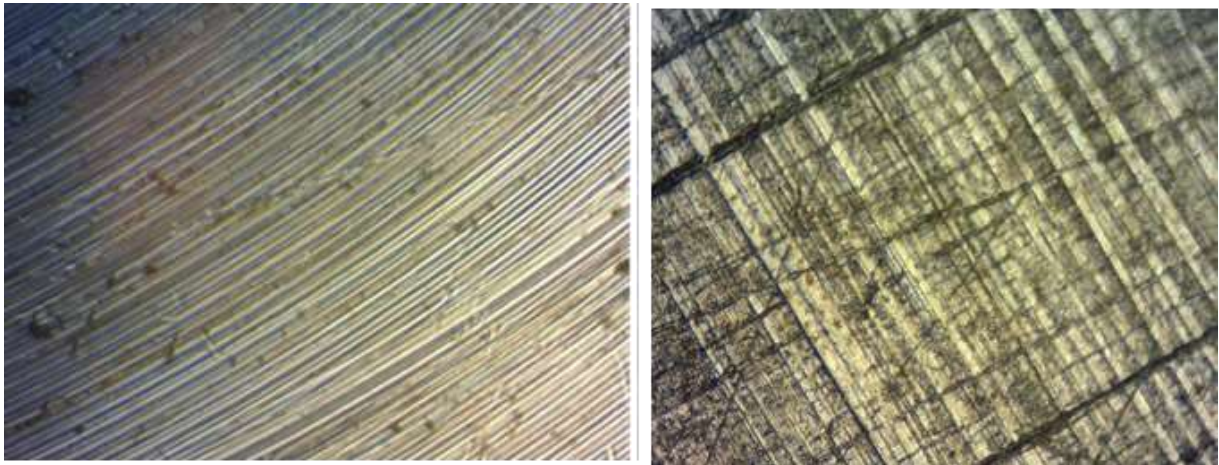
R_a (μm), 25°C		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
4% želatina + 200 ppm karvona	6,208	0,742
4% želatina + 400 ppm karvona	3,441	0,513
4% želatina + 600 ppm karvona	3,812	0,467
4% želatina + 800 ppm karvona	2,980	0,355

Tablica 15. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzorcima čelika Č.4732 nakon djelovanja 5% sumporne kiseline sa dodatkom 4% želatine i različitim koncentracija karvona nakon 2 sata izlaganja pri 60°C.

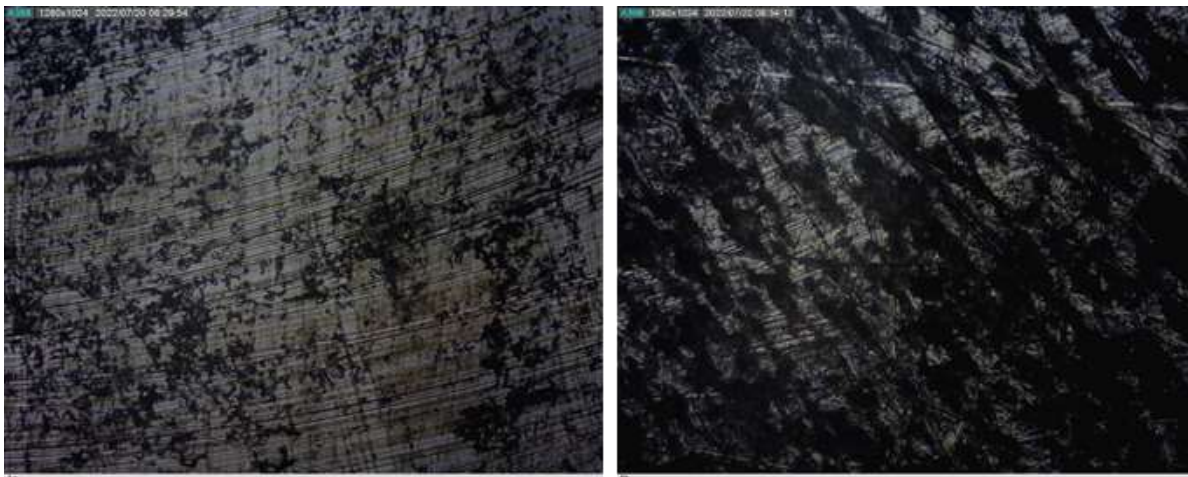
R_a (μm), 60°C		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
4% želatina + 200 ppm karvona	8,556	3,012
4% želatina + 400 ppm karvona	9,134	3,538
4% želatina + 600 ppm karvona	8,022	2,065
4% želatina + 800 ppm karvona	8,718	2,347

Na temelju podataka prikazanih u tablicama 9. do 15. možemo uočiti da je hrapavost površine (R_a) najmanja kod korištenja 4% i 6% želatine u oba slučaja (pri 25 °C i pri 60 °C). Iznenadjujući dobiveni rezultati ovih mjerenja prikazani su u tablicama 10. i 12. Iz navedenih tablica može se uočiti kako je hrapavost površine kod uzorka s 0.5% želatine nešto manja nego je to slučaj s uzorkom s 800 ppm karvona, iako je brzina korozije korištenjem 800 ppm karvona znatno manja. Također se može uočiti uspoređujući tablice 9. i 13. kako je izmjerena hrapavost površine na uzorcima čelika koristeći 200 ppm i 400 ppm karvona veća nego li je to slučaj bez inhibitora, tek na uzorku s 600 ppm karvona se može uočiti pad hrapavosti. Na temelju toga i na temelju izmjerenih brzina korozije za slučaj korištenja karvona pri 60 °C može se zaključiti da je potrebna koncentracija karvona od barem 600 ppm kako bi se smanjio efekt korozije. U tablici 15. se može uočiti kako upotreba veće koncentracije karvona, uz dodatak 4% želatine, ne daje bolje rezultate hrapavosti površine, a uspoređujući rezultate s tablicom 11. može se primjetiti da je hrapavost površine nešto veća nego li je to slučaj korištenjem 4% želatina bez dodatka karvona.

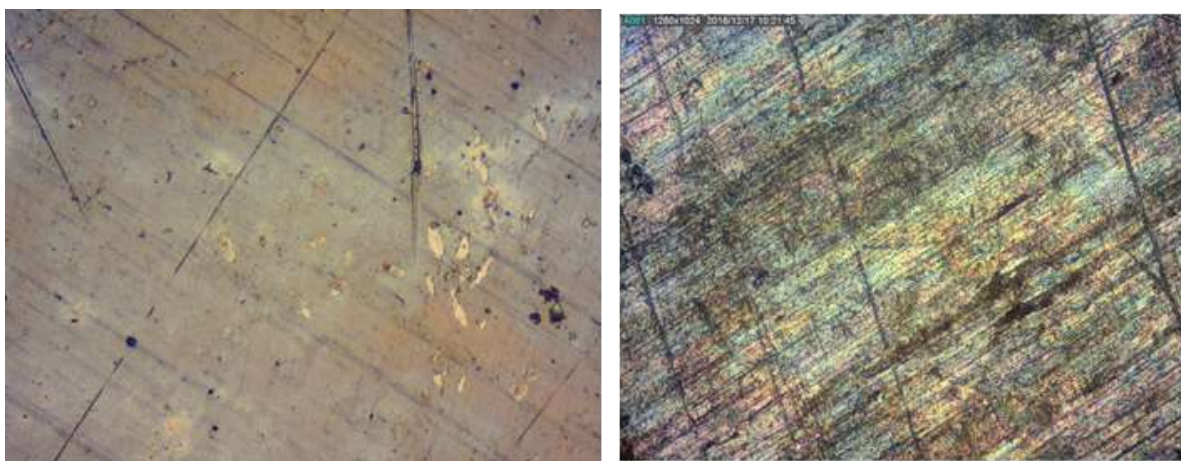
4.3. Snimanje površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom



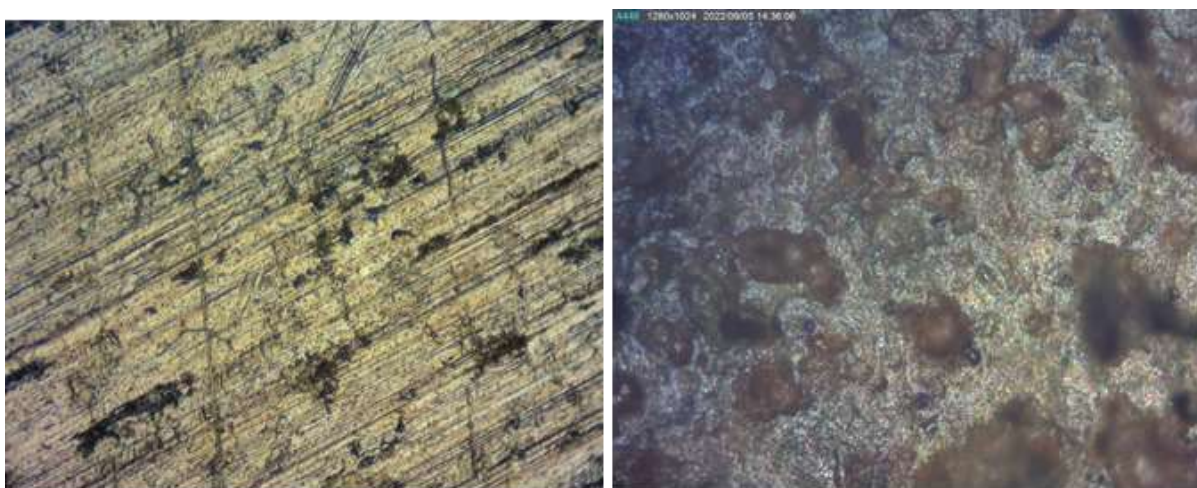
Slika 33. Površina poliranog čelika č.4732 (lijevo) i brušenog čelika (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine sumporne kiseline.



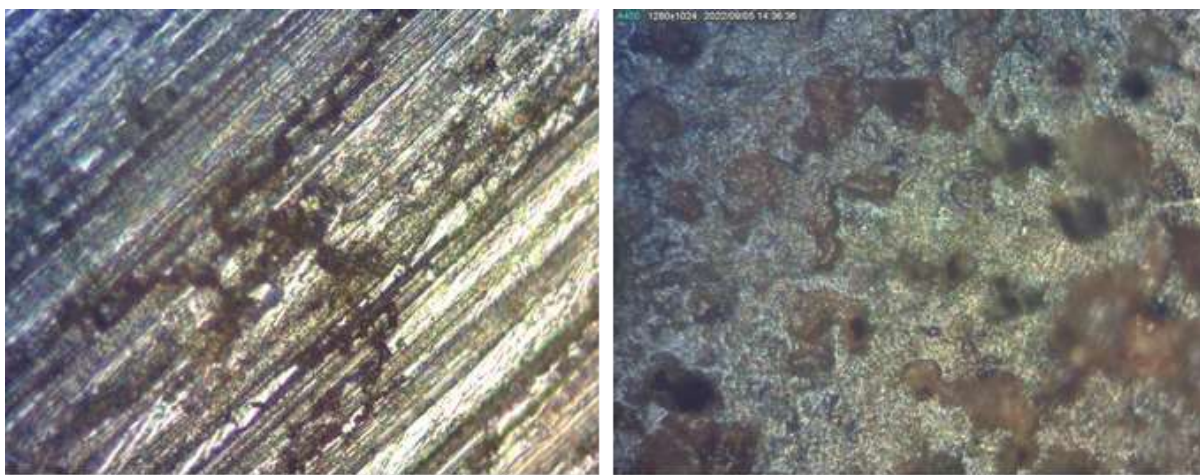
Slika 34. Površine čelika č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



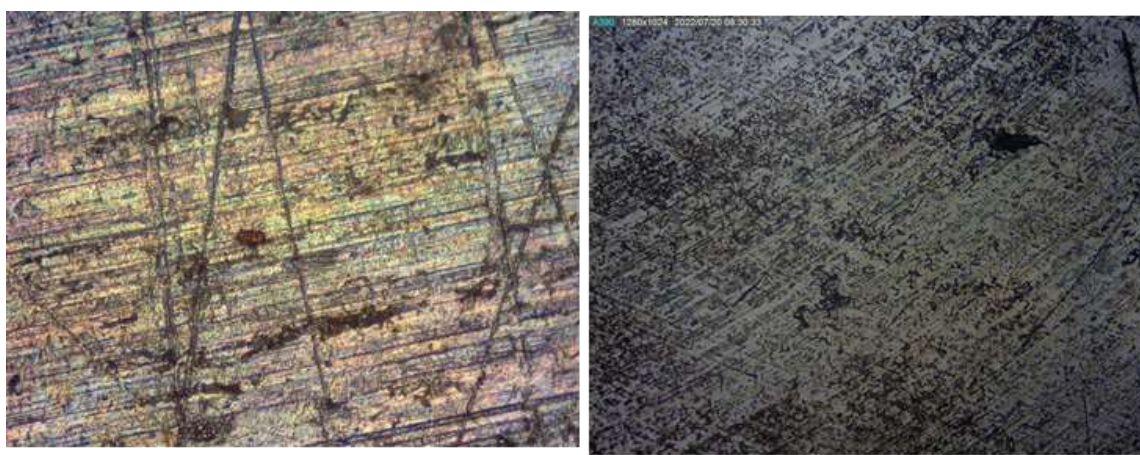
Slika 35. Površine čelika č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline uz dodatak 4% želatine pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 36. Površine čelika č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline uz dodatak 200 ppm karvona pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 37. Površine čelika č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline uz dodatak 600 ppm karvona pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).



Slika 38. Površine čelika č.4732 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 5% otopine sumporne kiseline uz dodatak 4% želatine i 600 ppm karvona pri 25°C (lijevo) i 60°C (desno).

Slike od 34. do 38. prikazuju površinu uzoraka nakon provedenih ispitivanja. Slika 34. jasno prikazuje efekt korozije koju uzrokuje otopina 5% sumporne kiseline. Na slici 35. je uočljivo kako je dodatak 4% želatine u otopinu sumporne kiseline doveo do značajnog poboljšanja stanja površine u odnosu na površinu čelika koja je bila u kontaktu s čistom 5% sumpornom kiselinom, kako pri 25°C tako i pri 60°C. Uspoređujući slike 36. i 37. vidljivo je da dodatkom karvona u koncentracijama 200 ppm i 600 ppm u sumpornu kiselinu pri 60 °C ne daje značajno različite rezultate. Uspoređujući slike 38. i 35. vizualno se može uočiti bolji efekt zaštite 4% želatina bez dodatka karvona.

5. Zaključci

Na temelju provedenih ispitivanja inhibicijskog djelovanja želatine i karvona kao inhibitora korozije u 5% otopini sumporne kiseline mogu se donijeti slijedeći zaključci:

1. Najbolja zaštita od korozije postignuta je upotrebom želatine i to u koncentracijama od 4% i 6% na obje ispitivane temperature.
2. Koncentracija želatine od 6% se pokazuje suvišnom jer ne pruža nimalo bolju zaštitu od 4%, stoga je dodatak od 4% želatine u 5% otopinu sumporne kiseline najoptimalniji.
3. Najmanja hrapavost površine izmjerena je na uzorcima čelika korištenjem 4% i 6% želatine kako pri 25 °C, tako i pri 60 °C potvrđujući rezultate gravimetrijskih ispitivanja.
4. Karvon se pokazao neefikasnim na 60 °C pri koncentracijama ispod 600 ppm, no postoji značajno smanjenje brzine korozije između koncentracija od 600 ppm i 800 ppm, što može značiti da će povećanje koncentracije iznad 800 ppm dati još bolje rezultate, ali to je potrebno dodatno istražiti.
5. Kombinacija 4% želatine i različitih koncentracija karvona pokazala je znatno manju inhibicijsku djelotvornost od 4% želatine bez dodatka karvona, ali je pružila bolju zaštitu uspoređujući samo s karvonom.

6. Literatura

- [1] Alar, V.: Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] Nace International, Impact Report, 2016 <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx> Pristupljeno 15.8.2022.
- [3] Kostadin, T.: Čelici i željezni ljevovi, Materijali II - interna skripta, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
- [4] Grecia Magnesite, Electric arc furnace <https://www.greciamagnesite.com/Electric-Arc-Furnace> Pristupljeno 15.8.2022.
- [5] Štiglić, I.: Ispitivanje korozije čelika u otopini solne kiseline uz primjenu premaza na bazi kitozana i titanijevog dioksida, Diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, 2021.
- [6] Edutorij E-skole, Korozija i načini zaštite od korozije <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4d903566-3e87-45ae-9299-e35942520b45/korozija-i-nacini-zastite-od-korozije-1.html>
Pristupljeno 16.8.2022.
- [7] Alar, V., Šimunović, V., Juraga, I., Korozija i zaštita (skripta), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [8] Strephonsays, Razlika između anodne i katodne zaštite <https://hr.strephonsays.com/anodic-and-cathodic-protection-8530>
Pristupljeno 16.8.2022.
- [9] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije – autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [10] Pačarek, G., Laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti lakohlapljivih inhibitora korozije, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
- [11] Biancolievito, Gelatin mass, <https://biancolievito.com/gelatin-mass/> Pristupljeno 21.8.2022.
- [12] Zbornik 3/3 kolegija Toplinske obrade u ak.god. 2020./2021., Veleučilište u Karlovcu, 2021.
- [13] Scitation, Effect of chloric acid concentration on corrosion behavior of Ni/Cr coated on carbon steel, <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.5038300> Pristupljeno 22.8.2022.
- [14] Gagula, I.: Poboljšavanje čelika, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2020.

[15] Pavić, M.: Inhibicijska djelotvornost R-(-)-karvona na koroziju aluminija, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, prehrambeno-biotehnološki fakultet, 2014.