

UTJECAJ ALTERNATIVNIH OTAPALA NA KOROZIJU ČELIKA U MORSKOJ VODI

Zeković, Robert

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2020

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:128:485169>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-05**



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

Specijalistički diplomski studij strojarstva

Proizvodno strojarstvo



ROBERT ZEKOVIĆ

**UTJECAJ ALTERNATIVNIH OTAPALA NA KOROZIJU
ČELIKA U MORSKOJ VODI**

DIPLOMSKI RAD

KARLOVAC, 2020.

Veleučilište u Karlovcu
Specijalistički diplomski studij strojarstva
Proizvodno strojarstvo

Robert Zeković

Utjecaj alternativnih otapala na koroziju čelika u morskoj vodi

Diplomski rad

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

Broj indeksa studenta: 0248049803

KARLOVAC, rujan 2020.

IZJAVA

Ja, **Robert Zeković**, ovime izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom **Utjecaj alternativnih otapala na koroziju čelika u morskoj vodi** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja se na izvore i radove navedene u popisu literature. Nijedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, rujan 2020.

Robert Zeković

ZAHVALA

Zahvaljujem se svome mentoru dr.sc. Jasni Halambek na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno se želim zahvaliti svojim roditeljima, bratu, sestri i svim bližnjima i prijateljima koji su me tijekom čitavog mog školovanja podržavali i poticali moju težnju k ostvarenju viših ciljeva.

Naposljetku, želim se zahvaliti svim kolegama i profesorima koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pridonijeli da to vrijeme smatram ljepšim dijelom svoga života.

Sažetak

U ovo diplomskom radu obrađena je tema utjecaja alternativnih otapala na koroziju čelika u morskoj vodi. Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline te predstavlja pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve pa čak i štetne korozijske produkte. U teorijskom dijelu rada navedene su vrste nehrđajućih čelika za primjenu u morskoj vodi, opisana su njihova svojstva te primjena. Također su opisane vrste korozijskih oštećenja u morskom okolišu te su navedene legure koje imaju otpornost prema pojedinim vrstama korozije. Kako bi se osigurala dugotrajnost i korozijska otpornost površine metala, razvijene su različite metode zaštite koje su objašnjene u dijelu osnove zaštite metala. Na kraju teorijskog dijela govori se o eutektičkim otapalima, njihovom sastavu i svojstvima, te ionskim kapljevinama.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj prirodnih eutektičkih otapala na koroziju nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl. Za određivanje brzine korozije koristila se gravimetrijska metoda, dok se metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije odredilo ponašanje čelika u 3% NaCl s dodatkom ispitivanih prirodnih eutektičkih otapala (NADES). Da bi se dokazalo djelovanje ispitivanih prirodnih eutektičkih otapala na koroziju čelika u 3% NaCl, površine uzoraka čelika snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom.

Ključne riječi: eutektička otapala, korozija, morska voda, nehrđajući čelici.

Abstract

The subject of this thesis is the effect of alternative solvents on the corrosion of steel in sea water. Corrosion is unwanted wearing of construction materials by chemical influence of its environment. It represents conversion of useful materials into unuseful compounds and even into harmful corrosion products. The types of noncorrosive steels that are used in sea waters, their features and application are described in theoretical part of thesis. The subjects of this part are also types of corrosion damages in sea environment and types of alloys that are resistant to various types of corrosion. In order to ensure the longevity and corrosion resistance of the metal surface, various protection methods have been developed and explained in the section on the basics of metal protection. In the end of this part it is written about eutectic solvents, their compound and features, and about ionic liquids.

The gravimetric method was used to determine the corrosion rate, while the behavior of stainless steel in 3% NaCl was determined by the method of electrochemical impedance spectroscopy with the addition of tested natural eutectic solvents (NADES). To prove the effect of the tested natural eutectic solvents on the corrosion of steel in 3% NaCl, the surfaces of the steel samples were imaged with an optical metallographic microscope.

Key words: corrosion, deep eutectic solvents, sea water, stainless steel.

POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela morskog okoliša (Jarić i sur., 2003.)

Slika 2. Mikrostruktura austenitnog čelika kvalitete AISI – 316 (EN 1.4401) (Voort i sur., 2011.)

Slika 3. Odnos austenita i ferita u dupleks čeliku pri različitim temperaturama (Lukačević, 1998.)

Slika 4. Mikrostruktura martenzitnog čelika kvalitete AISI 410 (EN 1.4003) (Voort, 2011.)

Slika 5. Mikrostruktura feritnog čelika (Voort, 2011.)

Slika 6. Korozijska oštećenja čeličnog vijka za učvršćivanje brodskog motora (lijevo) i shema mehanizma oštećivanja u području procjepa vijčanog spoja (desno). (Alar, 2015.)

Slika 7. Proces stvaranja biofilma (Filetin, 2011.)

Slika 8. Katodna zaštita žrtvovanom anodom (www.fsb.unizg.hr/korozija/)

Slika 9. Zaštita unutrašnjosti lista kormila i kobilice broda (Juraga i sur., 2006.)

Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti gustoće i molarnog udjela eutektičkog otapala kolin-klorid : glicerol (<https://sci-hub.tw/10.1039/c2cs35178a>)

Slika 11. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav (Sastri, 2007)

Slika 12. Randlesov krug (Stupnišek-Lisac, 2007).

Slika 13. Izmjerene pH vrijednosti u otopinama 3% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

Slika 14. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ChCit pri 25°C.

Slika 15. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom BCit pri 25°C.

Slika 16. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ProMa pri 25°C.

Slika 17. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ChMa pri 25°C.

Slika 18. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom BMa pri 25°C.

Slika 19. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom GMa pri 25°C.

Slika 20. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.

Slika 21. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala kolin-klorid: limunska kiselina (ChCit).

Slika 22. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala betain: limunska kiselina (BCit).

Slika 23. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala prolin: jabučna kiselina (ProMa).

Slika 24. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala glukoza: jabučna kiselina (GMa).

Slika 25. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala betain: jabučna kiselina (BMa).

Slika 26. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala kolin-klorid: jabučna kiselina (ChMa).

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode pri uobičajenom salinitetu (35%) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom (Jarić i sur., 2003.)

Tablica 2. Uobičajena primjena nehrđajućih čelika u morskim uvjetima (Powell i sur. 2011.)

Tablica 3 . Popis prirodnih eutektičkih otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada.

Tablica 4. Određene vrijednosti brzine korozije (v) i stupnjevi zaštite uzoraka čelika X6CrNiTi18-10 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala pri 25 °C.

Tablica 5. Određene vrijednosti brzine korozije (v) i stupnjevi zaštite uzoraka čelika X6CrNiTi18-10 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala pri 25 °C.

Tablica 6. Impedancijski parametri za čelik X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

Tablica 7. Impedancijski parametri za čelik X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T	°C	Temperatura
v	$\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	brzina korozije
Δm	mg	razlika u masi uzorka prije i nakon pokusa
S	cm^2	površina uzorka
Δt	dani	vrijeme trajanja pokusa
z	%	stupanj zaštite metala od korozije
v_0	$\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$	brzina korozije uzorka u otopinama bez prisutnosti inhibitora
v	$\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$	brzina korozije uzorka u otopinama uz prisutnost inhibitora
Z_{imag}	-	ovisnost imaginarne komponente impedancije
Z_{real}	-	ovisnost realne komponente impedancije
R_{el}	-	otpor elektrolita
R_{ct}	-	srednji otpor prijenosa naboja
R_p	-	polarizacijski otpor
R_{ct1}	$\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	otpor prijenosu naboja u otopini sa inhibitorima
R_{ct2}	$\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	otpor prijenosu naboja u otopini bez inhibitora

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Općenito o koroziji	3
2.2. Morska voda kao korozijski medij	4
2.3. Nehrđajući čelici	6
2.3.1. Općenito o nehrđajućem čeliku	6
2.3.2. Svojstva nehrđajućih čelika	7
2.3.3. Primjena nehrđajućih čelika u morskoj vodi	7
2.3.4. Vrste nehrđajućih čelika za primjenu u morskim uvjetima	9
2.3.5. Vrste korozijskih oštećenja u morskom okolišu	13
2.4. Osnove zaštite metala	16
2.4.1. Elektrokemijska zaštita	17
2.4.2. Zaštita obradom korozivne sredine	18
2.4.3. Zaštita prevlakama i premazima	20
2.5. Eutektička otapala	22
2.5.1. Sastav i svojstva eutektičkih otapala	22
2.6. Ionske kapljevine	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Materijali	26
3.1.1. Prirodna eutektička otapala	26
3.1.2. Uzorci nehrđajućeg čelika	27
3.2. Metode rada	27
3.2.1. Mjerenje pH vrijednosti	27
3.2.2. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije	27
3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	29
3.2.4. Snimanje površine uzoraka aluminijske legure metalografskim mikroskopom	31
4. REZULTATI	32
5. RASPRAVA	44
6. ZAKLJUČCI	50
7. LITERATURA	51

1. UVOD

Korozija i korozijski procesi imaju bitnu ulogu u današnjoj tehnologiji, građevini i svim drugim dijelovima industrije, a ona predstavlja nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano kemijskim, biološkim, fizikalnim i fizikalno-kemijskim agensima.

Nehrđajući čelici razvijeni su početkom 20. stoljeća, te u pravilu sadrže najmanje 12% mase kroma s ili bez dodataka ostalih legiranih elemenata (kao što su nikal, molibden, vanadij). Kao neke od svojstava nehrđajućih čelika ističu se odlične korozijske i toplinske otpornosti, visoki odnos čvrstoće s obzirom na masu, niska magnetska permeabilnost, dobra svojstva kod niskih temperatura i sl. Čelik je materijal koji se najviše upotrebljava kod izrade raznih konstrukcija, pa je potrebno jako dobro poznavati njegovo korozijsko ponašanje i antikorozivnu zaštitu. U današnje vrijeme koroziji se posvećuje puno više pažnje nego prije zbog povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije, upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade, upotrebe rijetkih i skupih metala, upotrebe metala za specijalnu primjenu, pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla.

Da bi došlo do pojave korozije materijala, mora postojati neka mehanička, kemijska, biološka ili neka druga pokretačka sila koja je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori. Stoga se danas koriste različite metode zaštite površine materijala kako bi se osigurala njegova dugotrajnost i korozijska otpornost. Najzastupljenija metoda zaštite čeličnih konstrukcija od korozije je primjena premaza. Ova tehnologija je vrlo zahtjevna te predstavlja veliki čimbenik u osiguravanju cjelokupne kvalitete konstrukcija. Vrlo jednostavna tehnika zaštite materijala se ostvaruje stvaranjem samoorganizirajućih monoslojeva koji predstavljaju organizme i gusto pakirane molekule na površini metala.

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija i kako bi se smanjili proizvodni ekonomski gubici, u industrijskim sustavima vrlo često se koriste inhibitori korozije. U današnje vrijeme nužna zamjena takvih inhibitora budući da su oni toksični i kancerogeni. S toga je modifikacija površinskog sloja metala razvojem novih ekoloških i ekonomskih prihvatljivih metoda zaštite (posebice u morskoj vodi) jedan od izazova s kojima se susreću korozijski inženjeri. Cilj ovog rada bio ispitati utjecaj šest prirodnih eutektičkih otapala (NADES) na korozijsko

ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl. Ispitivanja su se provodila primjenom gravimetrijske metode određivanja brzine korozije metala, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije i snimanjem površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o koroziji

Koroziju možemo definirati kao nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano kemijskim, biološkim ili fizikalnim agensima. Korozija je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Osim metala korodirati mogu i drugi materijali kao što su staklo, beton, keramika te polimerni materijali. Ukoliko se govori o koroziji, a ne spominje se posebno materijal, misli se na koroziju metala. Korozija metalnih struktura uzrokuje gubitak njihove funkcionalnosti, a time nanosi i znatne štete gospodarstvu te uzrokuje onečišćenje okoliša, ali i što je najopasnije ugrožava ljudske živote.

U današnje vrijeme treba posvetiti puno više pažnje pojavi korozije zbog (Stupnišek-Lisac, 2007.):

- Povećanja upotreba metala u svim područjima tehnologije
- Upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao nekad upotrebljavane teške konstrukcije
- Upotrebe metala za specijalnu primjenu ili upotrebe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtjeva posebne mjere opreza
- Pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja tla, zraka i vode.

Najpoznatiji metalni konstrukcijski materijal je čelik. Njegove konstrukcije izložene su agresivnom djelovanju različitih korozijskih medija kao što su morska voda, atmosfera, plinovi, kiseline, lužine i dr. Legure bakra s niklom su najčešće korišteni metalni materijali koji dolaze u doticaj s morskom vodom. Ovi materijali se primjenjuju u postrojenjima za desalinizaciju kao i za brodske i lučke konstrukcije. Različite metode zaštite od korozije koriste se kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija. Često se upotrebljavaju inhibitori korozije, posebice kod zatvorenih sustava, kao što su rashladni sustavi. Zbog osjetljivosti morskog ekosustava, inhibitori koji se koriste ne smiju biti štetni za morske organizme. Zbog toga danas se intenzivno radi na pronalasku novih inhibitora korozije koji su ekološki prihvatljivi za primjenu u morskoj vodi.

2.2. Morska voda kao korozijski medij

Morska voda prekriva oko 2/3 površine Zemlje. To ju čini najzastupljenijim medijem u kojem se upotrebljavaju metalne konstrukcije. Osim što se brojne konstrukcije nalaze u moru ili uz more, morska voda ima veliku ulogu u nekim industrijskim procesima pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi.

Osnovne karakteristike morske vode su:

- Visoka koncentracija soli (uglavnom natrijeva klorida)
- Visoka električna vodljivost koja ovisi o temperaturi i koncentraciji klorida
- Prisutnost otopljenog kisika (Tablica 1.)
- Relativno visoka i stalna pH vrijednost

Tablica 1. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode pri uobičajenom salinitetu (35%) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom (Jarić i sur., 2003.):

Temperatura (°C)	-2	0	5	10	15	20
Otopljeni kisik (mL/L)	8,25	8,08	7,16	6,44	5,86	5,38

Osim toga, morska voda sadrži veliki broj organizama i mikroorganizama koji uzrokuju obrastanje i mogu izazvati mikrobiološku uzrokovanu koroziju. Sulfidi i amonijevi ioni koji imaju utjecaj na različite oblike korozijskih oštećenja nalaze se u onečišćenoj morskoj vodi. Morska voda je mješavina 96,5% čiste vode i 3,5% drugih sastojaka kao što su soli, otopljene soli i organske supstance. Od soli najviše sadrži natrijev klorid, u iznosu od čak 85%. Uz natrijeve ione najzastupljeniji su kalcijevi, magnezijevi i kalijevi ioni, koji čine jake lužine te bikarbonati i sulfati, koji čine slabe kiseline što daje morskoj vodi lužnatu pH vrijednost oko 8 (Goldberg i sur., 2000.).

Morski okoliš podijeljen je u 5 zona prema La Queu: (Goldberg i sur., 2000.)

1. Zona atmosferske korozije
2. Zona prskanja
3. Zona plimnog sloja
4. Zona kontinuirane uronjenosti
5. Zona dubljih slojeva (zona mulja)

Čimbenici koji utječu na koroziju u atmosferskoj zoni su vlažnost zraka, udio soli u zraku, onečišćenja u zraku te temperatura. Brzina atmosferske korozije ugljičnih čelika i željeznih ljevova u morskim uvjetima može se kretati od 0,01 do 0,1 mm/god., što ovisi o udaljenosti od mora. Povezivanjem ugljičnog čelika s plemenitijim metalima može povećati brzinu korozije zbog galvanске korozije te na mjestima spoja može iznositi i preko 1 mm/god.

Zaštita čeličnih konstrukcija može se ostvariti na različite načine, ali se svaka zona korozije mora promatrati zasebno. Metode zaštita su katodna zaštita, zaštita oblaganjem i prevlake. Najveće brzine korozije u zoni prskanja nastaju zbog stalnog zapljuskivanja i isparavanja morske vode pri čemu na metalu zaostaju agresivni kloridi iona. Izmjerene su brzine korozije od 1,4 mm/god. u Meksičkom zaljevu te 0,9 mm/god. na Aljaski. U takvim zonama katodna zaštita nije učinkovita zato što ne postoji neprekidni kontakt s morskom vodom (elektrolitom) pa većinu vremena ne teče struja između metala. Ukoliko se koriste prevlake kao metoda zaštite od korozije one moraju biti izrazito postojane. Oblaganje neoprenom, drugim gumenim oblogama ili legurama bakra i nikla uspješno se koriste.

U plimnoj zoni najveće brzine korozije nastaju u liniji vode, na prijelazu iz vode u zrak zbog utjecaja čimbenika iz zraka i vode te razlike u koncentraciji kisika.

U zoni kontinuirane uronjenosti glavni čimbenici koji utječu na formiranje korozijskih produkata su otopljeni kisik, protok, salinitet i odgovarajuća biološka aktivnost. Najmanje brzine korozije nalaze se u zoni dubljih spojeva budući da se tamo nalazi najmanje otopljenog kisika i početni sloj korozijskih produkata se u nedostatku kisika pretvara u zaštitni sloj koji usporava korozijske procese (Jarić i sur., 2003.; Powell, 2011.).



Slika 1. Podjela morskog okoliša (Jarić i sur., 2003.)

Za većinu konstrukcijski materijala morska voda je izrazito korozivan medij, a rijetki su metalni materijali koji pokazuju otpornost prema korozijskom djelovanju morskog okoliša. Jedni od tih materijala su legure bakra i nikla, aluminijske bronce, mjedi i legure bakra i berilija, te nehrđajući čelik.

2.3. Nehrđajući čelici

2.3.1. Općenito o nehrđajućem čeliku

Nehrđajući ili korozijski postojani visokolegirani čelici važna su skupina metalnih konstrukcija te su svoju primjenu pronašli u raznim industrijama poput strojarskih i građevinskih konstrukcija do raznih predmeta koji se svakodnevno koriste. Za grane industrije poput farmaceutske, prehrambene i petrokemijske bilo bi nezamislivo poslovanje bez primjene ovih vrsta čelika. Najvažnije područje primjene imaju u izradi različitih zavarenih konstrukcija i cjevovoda, posebice u doticaju sa različitim i vrlo često agresivnim kemikalijama.

Nehrđajući čelici imaju širok raspon čvrstoće i otpornosti na koroziju u morskim uvjetima. Neki od njih nisu postojani u morskim uvjetima pa se ne mogu upotrebljavati uz dodatnu katodnu zaštitu. Drugi su visokokvalitetni pa imaju iznimno visoku otpornost na koroziju u morskoj vodi. Utjecaj na radna svojstva nehrđajućih čelika imaju temperatura, brzina protoka morske vode, stupanj legiranja, sadržaj otopljenog kisika, kloriranje i način zavarivanja te se razmatraju u odnosu na odabranu leguru i njezinu primjenu (Atlas Steels, 2010.; Baddoo i sur., 2008.).

2.3.2. Svojstva nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelik je legura željeza s najmanje 10,5% kroma te je to prvi uvjet za korozijsku postojanost. Uz ugljik i krom nehrđajući čelici također sadrže nikal, molibden silicij, mangan, titan, kobalt, wolfram itd. Drugi uvjet korozijske postojanosti je homogena monofazna mikrostruktura čelika (Baddoo, 2008.).

Krom je najvažniji legirani element nehrđajućih čelika te im on daje otpornost na hrđanje. U čeliku se spaja s kisikom iz atmosfere i formira kromove okside (Cr_2O_3), tanak pasivni film koji onemogućava doticaj čelika s okolnom atmosferom i tako sprječava opću koroziju. Debljina pasivnog sloja je svega 1-5 nm. Vrlo je tanak sloj te vrlo dobro prijanja na čelik i stabilan je u okolini običnog zraka. Sloj je također vrlo postojan i pri visokim brzinama protoka morske vode (brzinama većim od 40ms^{-1}). U uvjetima okoliša u kojima se nalazi sadržaj oksigeniranih klorida mogu se pojaviti lokalna oštećenja zaštitnog sloja što dovodi do napetosne, rupičaste ili korozije u procijepu. Odabirom legura s povećanim udjelom kroma dušika i molibdena može se povećati otpornost prema rupičastoj koroziji i koroziju u procijepu. Što se tiče napetosne korozije, otpornost povećava viši udjeli nikla, djelomično ili potpuno feritni materijali (Powell i sur., 2016.).

2.3.3. Primjena nehrđajućih čelika u morskoj vodi

Nehrđajući čelici koriste se za brojne primjene u morskoj vodi i to iz puno različitih razloga, a jedan od čimbenika je otpornost na koroziju dok drugi uključuju čvrstoću, oblikovljivost, brzinu protoka te uštedu na materijalu. U Tablici 2. prikazani su primjeri upotrebe nehrđajućih čelika u morskim uvjetima. Mogu biti dio sustava različitih metala i zaštićeni nekim drugim manje plemenitim metalima, ali u tom slučaju glavni razlog njihove upotrebe nije visoka otpornost prema koroziji.

Tablica 2. Uobičajena primjena nehrđajućih čelika u morskim uvjetima (Powell i sur., 2016)

Uvjeti	Tip legure	Primjena
Morska atmosfera	UNS S31600 (316)/ UNS S31603 (316L); Superdupleks	Cijevi, električni konektori, armatura (beton), kućišta instrumenata, nosači kablova, ograde, vijčani i zakovični spojevi, obloge dijelova naftnih platformi te brodska oprema
Morska voda s galvanskom zaštitom	UNS S31600 (316)/ UNS S31603 (316L); UNS S32205 (2205) "Mršavi" (Lean) dupleks Dupleks Precipitacijski očvrnuti	Oprema na trupu broda, cijevne rešetke, rotori pumpi, pramčana statva, ventili, vijčani i zakovični spojevi za aluminij i čelik, osovine pumpi Termalna desalinacijska postrojenja Podmorski sustavi za rukovanje s mokrim CO ₂ Specijalni pričvršćivači, vijci i sl.
Morska voda bez galvanske zaštite	UNS N08904 (904L) 6% Mo Superdupleks	Cijevi, prskalice kod termalnih desalinizacijskih postrojenja, korita Kondenzatori u elektrani, cjevovod kondenzatora, cijevi za balastnu, morsku vodu i vodu za gašenje, pumpe, ventili i postrojenja za RO desalinizaciju Visokotlačne injektirajuće pumpe (naftne bušotine),

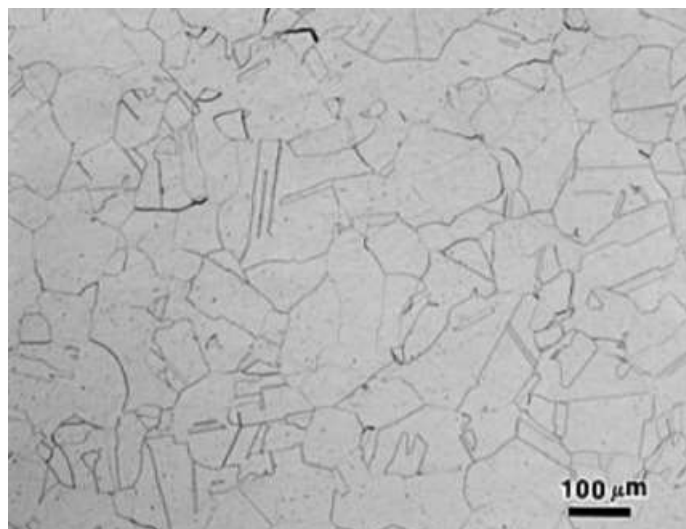
	Superferitni čelici	pumpe za morsku vodu i vodu za gašenje, propeleri, osovine, pomični pramčani sustavi, cjevovodi i ventili za morsku vodu, izmjenjivači topline (cijevni i pločasti), vijčani i zakovični spojevi, vezni kablovi ronilaca, cjevovod za RO desalinizaciju Cjevovod kondenzatora u elektrani
Deaerirana rasol	UNS S31600 (316)/ UNS S31603 (316L); Dupleks	Obloge za komoru postrojenja za "flash" desalinizaciju, cijevi za injektirane vode

2.3.4. Vrste nehrđajućih čelika za primjenu u morskim uvjetima

2.3.4.1. Austenitni nehrđajući čelici

Čelici s $<0,03$ %C ili stabilizirani čelici upotrebljavaju se isključivo za zavarene komponente u svrhu izbjegavanja intergranularne korozije u zoni utjecaja topline. Osnovni austenitni čelici za upotrebu u morskoj vodi su: UNS S31600 (316) koji sadrži 17% Cr, 2% Mo i 10% Ni te UNS S31603 (316L) koji ima nizak udio ugljika. Ovi čelici imaju ograničenu otpornost prema lokalnoj koroziji pa u slučajevima ako postoje napuknuća ili su izloženi mirujućoj morskoj vodi zahtijevaju galvansku ili katodnu zaštitu od komponenti koje ih okružuju. Današnji čelici 316 i 316L često se proizvode uz minimalni dodatak legiranih elemenata pa imaju nižu postojanost prema koroziji u morskim uvjetima od verzija čelika koji su se prije koristili.

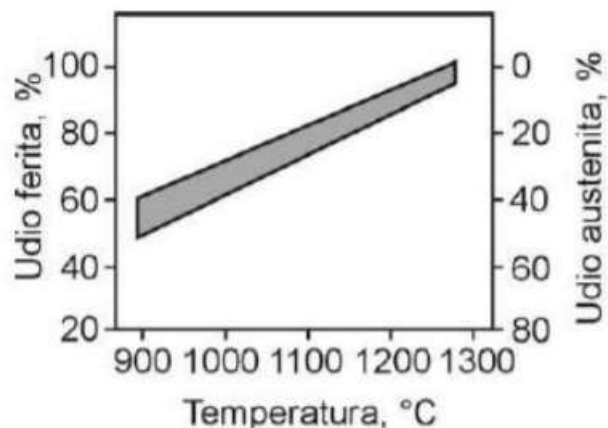
Austenitni čelik UNS N08904 (904L) ima više legiranih sastojaka (nikla i kroma) u odnosu na čelik 316L. Prvobitno je razvijen za rad sa sumpornim kiselinama, ali danas se primjenjuje u morskim uvjetima posebno u desalinaciji (Powell i sur., 2016.).



Slika 2. Mikrostruktura austenitnog čelika kvalitete AISI – 316 (EN 1.4401) (Voort, 2017.)

2.3.4.2. Dupleks nehrđajući čelici

U svojoj strukturi dupleks nehrđajući čelici sadrže i austenit i ferit i to u približno jednakim djelovanjima. U odnosu na austenitni čelik imaju veći udio kroma, ali manji udio nikla te nizak udio ugljika. Legure s nižim udjelom molibdena imaju sličnu ili nižu otpornost na lokalnu koroziju kao i 316L čelici dok "Lean" dupleks čelici s višim udjelom molibdena imaju višu otpornost na lokalnu koroziju od 316L čelika. Legura 2205 s 22% kroma ima bolju otpornost na lokalnu koroziju od 316 čelika, a sve dupleks legure pokazuju dobru otpornost prema kloridnoj napetosnoj koroziji. Granica razvlačenja 2205 čelika i "lean" dupleks legura je približno dva puta veća u odnosu na austenitne čelike što znači da čvrstoća dupleks legura iznosi oko 450 MPa u usporedbi s 316L čelicima koji imaju oko 190 MPa. Superdupleks čelici s višim udjelom kroma (oko 25%), dušika i molibdena dostupni su kao lijevani proizvodi i proizvodi oblikovani deformiranjem te imaju visoku čvrstoću kao i visoku otpornost prema koroziji kao i kod superaustenitnih legura. (Powell i sur., 2016.)

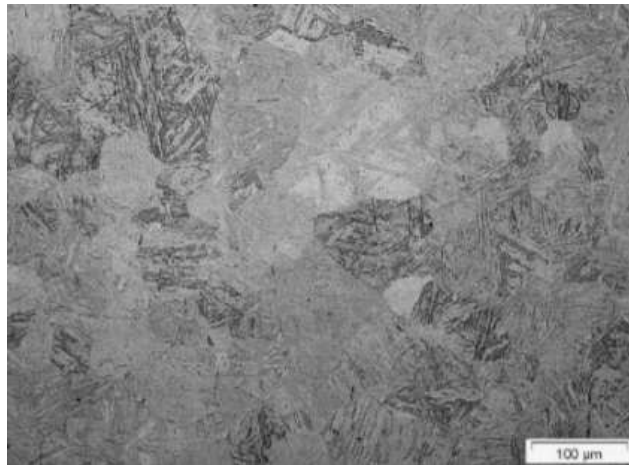


Slika 3. Odnos austenita i ferita u dupleks čeliku pri različitim temperaturama (Lukačević, 1998.)

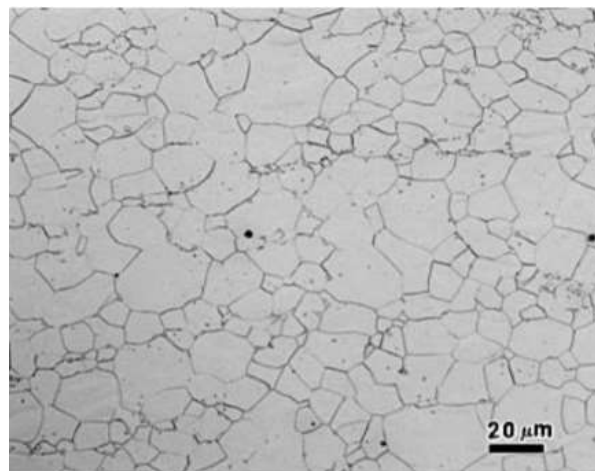
2.3.4.3. Martenzitni, feritni i precipitacijsko očvrtnuti čelici

U morskim uvjetima najčešće korišteni čelici su austenitni i dupleks čelici, ali postoje i druge vrste čelika koji su dostupni za takvu upotrebu kao što su martenzitni i feritni čelici. U pravilu martenzitni i feritni čelici imaju puno veću postojanost na morsku atmosferu u odnosu na ugljične i niskougljične čelike. Za primjenu u uronjenim sustavima oni se u pravilu ne preporučuju. U tablici 3. može se vidjeti da superferitne legure s visokim udjelima kroma i drugih legiranih sastojaka poput nikla i molibdena pokazuju dobru otpornost prema koroziju u atmosferskim i uronjenim uvjetima. Budući da ih je vrlo teško proizvesti za materijale debljih stijenki oni se uglavnom koriste za tanke dijelove kako bise izbjegli problemi sa žilavošću. Najveću primjenu pronašli su u elektranama gdje se koriste kao cijevi izmjenjivača topline kod kondenzatora.

Glavni legirani elementi precipitacijsko očvrtnutih čelika su krom i nikel. Također sadrže i Al, Nb, Mo, Ti i Cu. Ovi čelici imaju visoku čvrstoću, ali se rijetko koriste do svog maksimuma zbog osjetljivosti na napetosnu koroziju i vodikovu krhkost. Nemaju dobru otpornost prema koroziji kao austenitni i dupleks čelici pa se koriste kada je glavni zahtjev čvrstoća, uz umjerenu korozijsku postojanost ili ako su galvanski zaštićeni niskolegiranim metalima kao npr. ugljičnim čelikom. (Powell i sur., 2016)



Slika 4. Mikrostruktura martenzitnog čelika kvalitete AISI 410 (EN 1.4003) (Voort, 2011.)



Slika 5. Mikrostruktura feritnog čelika (Voort, 2011.)

2.3.5. Vrste korozijskih oštećenja u morskom okolišu

2.3.5.1. Rupičasta korozija i korozija u procijepu

Kod Ni-Cr-Mo i Ni-Fe-Cr-Mo legura, rupičasta korozija i korozija u procijepu uzrokovane su kloridima. Temperatura, pH vrijednost i dimenzije procijepa utječu na navedenu brzinu korozijskih pojava. Pri nižim temperaturama lakše se pojavljuje korozija u procijepu nego rupičasta korozija, ali povećanjem udjela kroma, molibdena i volframa poboljšava se otpornost na obje vrste korozije.

PREN (ekvivalentni broj korozijske postojanosti) je podatak kojim se uspoređuje relativna otpornost legura na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu te se može izračunati prema pojednostavljenoj formuli :

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 (\% \text{ Mo} + 0,5x\% \text{ W})$$

Legure NI-Fe-Cr-Mo kojima je PREN manji od 40 mogu biti osjetljive na pojavu korozije u procijepu u morskoj vodi i pri temperaturi okoliša pa je u tom slučaju potrebna katodna ili galvanska zaštita za vrijeme dok je legura uronjena u morskoj vodi. UNS N08825 legura u onečišćenoj morskoj vodi uz prisutnost vodikova sulfida, postojanija je u odnosu na UNS N04400 leguru koja je osjetljiva u ovakvim uvjetima.

Legure kao što su UNS N06625 i UNS N10276 sadrže visoki udio molibdena te su otpornije na koroziju u mirujućoj, protočnoj i brzoprotočnoj morskoj vodi. Na njima može doći do obrastanja morskih organizama, ali su otporne na koroziju u procijepu u ovakvim uvjetima. Kod UNS N06625 (legura 625) uski i duboki procjepi povremeno uzrokuju koroziju, ali legure koje sadrže veći udio molibdena kao što su UNS N06022, UNS N06059, UNS N06200 i UNS N06686 su izrazito korozijski postojane i u agresivnim sredinama. Ove legure imaju visoku otpornost prema rupičastoj koroziji i koroziji u procijepu čak i pri visokom stupnju kloriranja, visokim temperaturama i pri niskim pH vrijednostima. (Powell i sur., 2016.)



Slika 6. Korozijska oštećenja čeličnog vijka za učvršćivanje broskog motora (lijevo) i shema mehanizma oštećivanja u području procjepa vijčanog spoja (desno) (Alar, 2015.).

2.3.5.2. Napetosna korozija i vodikova krhkost

Pri temperaturama iznad otprilike 60°C , nehrđajući austenitni čelici serije 300 osjetljivi su na pojavu kloridne napetosne korozije zbog vlačnog naprezanja i imaju sklonost transgranularne korozije što znači da se procijepi šire kroz zrna metalne strukture, a ne pored njih. Ovakav proces odvija se uz površinske i minimalne gubitke metala, ali isto tako može doći do brzog i dubokog prodiranja u metal.

Kako bi se dobila legura otporna na kloridnu napetosnu koroziju razvijena je UNS N08825. Pri laboratorijskim uvjetima (42% MgCl_2 i pri 154°C) može doći do pojave ove vrste korozije, ali smatra se da je ova legura izrazito postojana u morskom okružju. Legure koje sadrže veći udio nikla kao što su Ni-Cr-Mo i Ni-Cu legure nisu osjetljive na napetosnu koroziju u morskim uvjetima.

Najizloženiji napetosnoj koroziji su kompenzatori koji se koriste kako bi se reguliralo širenje i stezanje cjevovoda i kanala u kojima protječe vrući fluid kao što je npr. para onečišćena s kloridima. Za tu svrhu koriste se UNS N08825 (legura 825) i UNS N06625 (legura 625).

Vodikova krhkost javlja se pri ostrim uvjetima i uz katodnu zaštitu, pa oslobađanjem vodika dolazi do smanjenja žilavosti i povećanja lomljivosti. U morskoj vodi ova pojava postaje značajna pri potencijama od -850 mV ZKE i još nižima. Legure koje su osjetljive na vodikovu krhkost mogu razviti krhkost u slučaju kada su u galvanskom članku s anodama koje proizvode elektronegativne potencijale. Materijali kao što su npr. UNS N05500 (legura K-500) i UNS

N04400 (legura 400), dupleks nehrđajući čelici, ugljični čelici visoke čvrstoće, niskolegirani čelici i neke hladno obrađene legure nikla mogu postati krhki kada su u članku s nekim legurama aluminija, magnezija ili cinka. Vijci od legure UNS N05500 pri morskim uvjetima pokazuju osjetljivost na vodikovu krhkost dok legure UNS N07725 i UNS N09925 pokazuju otpornost na ovaj proces (Alar, 2015.).

2.3.5.3. Erozijska korozija i galvanska korozija

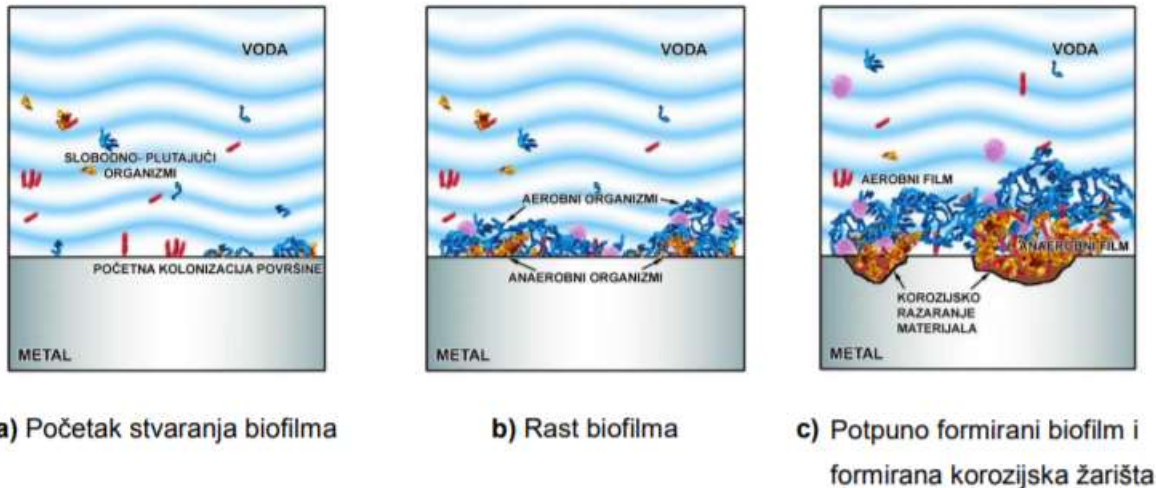
Izrazitu otpornost prema erozijskoj koroziji pokazuju Ni-Cu legure i Ni-Fe-Cr-Mo legure čak i u brzo protočnim uvjetima. Bolju otpornost pokazuju čvršće i jače Ni-Cr-Mo legure uz prisutnost čvrstih čestica (suspendirane tvari).

Legure s visokim udjelom nikla su plemenite te se povezuju s legurama koja će najlakše galvanski korodirati i to u slučaju kada su omjeri površina metala nepovoljni. Povezivanje Ni-Cu legure na bakrene čelike prihvatljivo je sve dokle god omjeri površina nisu ekstremni; lokalnu koroziju može smanjiti galvanska zaštita Ni-Cu legura. Međutim, UNS N05500 i UNS N04400 manje su plemenite u odnosu na Ni-Cr-Mo legure i visokolegirane ugljične čelike pa ukoliko se povezuju s drugim metalima to može dovesti do lokalne korozije.

2.3.5.4. Biofilmovi i mikrobiološki poticana korozija

Otpornost na lokalnu koroziju mogu smanjiti biofilmovi koji se prirodno formiraju na nehrđajućem čeliku i legurama nikla u morskoj vodi u odnosu na metale bez prisutnog biofilma. Ukoliko je razina kloriranja morske vode niska ($\sim 0,5 \text{ mgL}^{-1}$) neće doći do stvaranja biofilma te je viša otpornost na koroziju no međutim većim doziranjem klora (više od 1 mgL^{-1}), morska voda postaje dovoljno agresivna da izazove rupičastu koroziju. Biofilmovi mogu pospješiti i galvansku koroziju niže legiranih materijala u odnosu na slučajeve s kloriranim morem i bez biofilma.

Sulfat reducirajuće bakterije aktivne su u anaerobnim uvjetima te mogu izazvati mikrobiološku poticanu koroziju kod nekih legura nikla u morskoj vodi. Kako bi došlo do rasta biofilma ovaj proces najčešće zahtjeva duže izlaganje mirnoj morskoj vodi. U njihovoj prisutnosti rupčastoj koroziji mogu biti osjetljive UNS N04400 i UNS N08825 dok su UNS N06625 i više legirane legure otporne (Filetin i sur., 2011.).



Slika 7. Proces stvaranja biofilma (Filetin i sur., 2011.)

2.4. Osnove zaštite metala

Korozivni procesi pretvaraju veliki broj korisnih metala u nekorisne spojeve i štetne korozivne produkte pa se iz tog razloga smatraju spontanima između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Kako bi se spriječilo negativno korozivno djelovanje na metal, kao što su smanjenje uporabne vrijednosti i vijek trajanja konstrukcija, gubici u proizvodnji i zastoji u radu, uzrokovane nesreće i havarije te prije svega ugroženost zdravlja ljudi i sl., razvijene su različite metode zaštite materijala od korozije. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su: (Stupnišek-Lisac, 2007.).

- Elektrokemijska zaštita
- Zaštita obradom korozivne sredine
- Zaštita prevlakama i premazima

2.4.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita primjenjuje se za zaštitu ukopanih i uronjenih metalnih konstrukcija kao što su spremnici, cjevovodi, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu, lučka postrojenja i brodovi. 1824. godine Sir Humphry Davy postavio je temelje elektrokemijske zaštite od korozije koristeći cink za zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi.

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska korozija dijeli se na:

- Anodnu
- Katodnu

2.4.1.1. Anodna zaštita

Legiranjem visokim količinama metala sklonih pravoj pasivnosti ili malom količinom plemenitijih metala, povećava se anodna polarizacija. Anodna metoda zaštite vrlo je djelotvorna i na njoj se temelji antikorozijska nehrđajućih čelika te se metoda može provoditi na dva načina: (Stupnišek-Lisac, 2007.)

- Izvorom istosmjerne struje – spajanje s pozitivnim polom istosmjerne struje
- Protektorom – spajanje s elektropozitivnijim metalom

Povećanjem anodne polarizacije koroziju koče i anodni inhibitori koji dodani elektrolitu, „najčešće“ pasiviraju metal. U prisustvu klorida u elektrolitu anodna zaštita nije djelotvorna budući da kloridi sprječavaju stvaranje pasivnog filma i dovode do točkaste korozije.

2.4.1.2. Katodna zaštita

Jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima je katodna zaštita. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Katodna polarizacija se povećava legiranjem metala koji imaju visok prenapon katodne depolarizacije ili uklanjanjem djelotvornih katoda. Povećanjem katodne polarizacije koroziju koče i katodni inhibitori koji se dodaju elektrolitima. Polarizacija se

postiže na dva načina, djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktom štice metal s manje plemenitijim metalom koji se naziva žrtvovana anoda.

Katodna zaštita koristi se kod podzemnih i podvodnih konstrukcija (npr. dijelova energijskih postrojenja i magistralnih cjevovoda), dijelova energetskih postrojenja i uređaja kemijske industrije.



Slika 8. Katodna zaštita žrtvovanom anodom (www.fsb.unizg.hr/korozija/)

2.4.2. Zaštita obradom korozivne sredine

U elektrolitu čijem djelovanju je izložen metal agresivno djeluju komponente koje na površini metala uzrokuju koroziju. Primjenom odgovarajućih kemikalija tzv. inhibitora korozije metala, može se smanjiti štetno djelovanje tih komponenti. Primjenom inhibitora korozije smanjuje se korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu. Inhibitori korozije definirani su kao tvari organskog ili anorganskog podrijetla koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala do tehnološki prihvatljivih vrijednost (0,1 mm/god) (Juraga i sur., 2006.).

Inhibitore možemo podijeliti prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti te prema mehanizmu djelovanja.

Inhibitori prema sastavu i svojstvima mogu se svrstati u nekoliko kategorija: (Lisac, 2007.)

- Anorganski i organski
- Alkalni i neutralni
- Oksidirajući i neoksidirajući
- Hlapljivi i ne hlapljivi

Uvjet kako bi inhibitor bio djelotvoran je da svaki inhibitor mora biti prisutan iznad određene kritične koncentracije u elektrolitu. Ukoliko je koncentracija inhibitora niža od kritične vrijednosti, nastupit će određena korozija metala pa prema tome inhibitori prema sigurnosti mogu biti: (juraga i sur.)

- Sigurni
- Opasni

Sigurni inhibitor omogućuje nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sustavu dok opasni inhibitor omogućuje pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu (lokaliziranu) koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: (Stupnišek-Lisac, 2007.)

- Anodni – koče anodnu reakciju
- Katodni – koče katodnu reakciju
- Mješoviti – koče oba procesa, i anodni i katodni



Slika 9. Zaštita unutrašnjosti lista kormila i kobilice broda (Juraga i sur., 2006)

2.4.3. Zaštita prevlakama i premazima

Prevlake služe kao barijera agresivnom mediju, a njihovim nanošenjem može se usporiti ili spriječiti korozija metala. Prevlake imaju čestu uporabu za zaštitu od mehaničkog trošenja ili za regeneraciju istrošenih predmeta te radi estetskog dojma. Zaštitno djelovanje ovisit će o vrsti i debljini prevlake, o čvrstoći prijanjanja i o stupnju njezine kompaktnosti.

Prevlake se dijele na metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti organske i anorganske.

Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili mogu biti otpornije na koroziju od štice metal pa također djeluju kao fizička barijera. Metalne se prevlake nanose na podlogu fizikalnim ili kemiskim postupcima metalizacije ili platiranja što ovisi o događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Za zaštitu strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala.

Nemetalne anorganske prevlake nanose se mehaničkim ili kemijskim postupcima. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za temeljni metal. Mehaničkim putem dobivaju se prevlake od emajla te betonske prevlake.

Jedan od najraširenijih postupaka zaštite metala od korozije je primjena organskih prevlaka. Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi mogu dobiti nanošenjem organskih premaznih sredstava (lakiranjem i bojenjem), plastifikacijom (prevlačenjem plastičnim masama) uobičajenim

podmazivanjem, bitumenizacijom i gumiranjem. Premazom se naziva jedan ili više međusobno povezani slojevi na nekoj podlozi koji stvaraju "suhi" film. Vezivo i otapalo su sastojci koje sadržavaju sva premazna sredstva. Vezivo čini opnu prevlake, a otapalo obično otapa vezivo, a regulira viskoznost. Premazna sredstva još mogu sadržavati pigmente i punila kojima je uloga da daju nijansu i čine premaz neporoznima te aditive (Juraga i sur., 2014).

2.5. Eutektička otapala

Kao alternativa u odnosu na tradicionalna otapala i ionske tekućine, smatraju se eutektička otapala budući da su povoljnija, netoksična, sintetički dostupnija i biorazgrađiva. Eutektička otapala su smjese dobivene jednostavnim miješanjem dviju ili više komponenti u krutom ili tekućem agregatnom stanju. Njihovim miješanjem nastaje vodikova veza koja je odgovorna za delokalizaciju naboja. Pri točno određenoj temperaturi komponente prelaze u tekuću fazu u kojoj je eutektička smjesa karakterizirana nižim talištem u odnosu na njene pojedinačne sastojke. Tada sastav krute i tekuće faze postaje jednak. (Zhang i sur., 2012.; Cvjetko Bubalo i sur., 2016.)

Eutektička otapala pokazala su se kao obećavajuća zamjena za štetna, konvencionalna organska otapala. Učinkovitu primjenu pronalaze u znanstvenim područjima kemije, tehnologije, inženjerstva, fizici te znanosti o materijalima.

2.5.1. Sastav i svojstva eutektičkih otapala

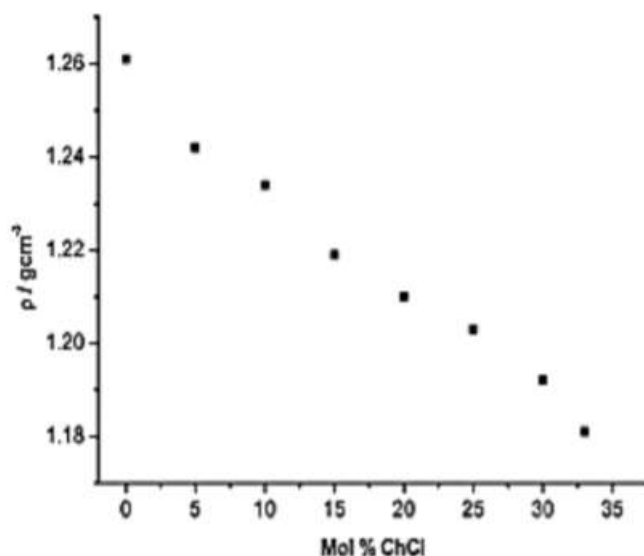
Pravilan odabir sastojaka je važan kriterij za uspješnu pripravu eutektičkih otapala s nižim talištem. Potrebno je kombinirati odgovarajuće donore i akceptore vodikove veze u unaprijed određenom molarnom sastavu. Kolin-klorid (ChCl) je najkorišteniji akceptor vodikove veze, koja je lako dostupna i vrlo jeftina, netoksična i biorazgrađiva kvaterna amonijeva sol. Budući da svojim svojstvima zadovoljava kriterije zelene kemije, kao takva ima široku primjenu u sintezi ovih otapala. Kolin-klorid sposoban je za učinkovito stvaranje eutektičkih smjesa u kombinaciji s donorima vodikove veze kao što su npr. urea i karboksilne kiseline. Izmjenom donora i akceptora vodikove veze moguće je kreirati otapala različitih svojstava. (Zhang, 2012.; Paiva i sur., 2014.)

Kako bi se zadovoljili uvjeti zelene kemije mnogi se napori ulažu u fizikalno-kemijsku karakterizaciju eutektičkih otapala pa se u tu svrhu najčešće istražuju talište, gustoća, električna vodljivost i viskoznost ovih otapala.

Do smanjenja tališta eutektičkih otapala dolazi uslijed kompleksiranja donora i akceptora vodikove veze te je takvo povezivanje popraćeno mjestimičnim premještanjem negativnog naboja i smanjenjem Columbovih interakcija između prisutnih aniona i kationa. Na taj način dolazi do narušavanja kationsko-anionske elektrostatske interakcije te kao posljedica je smanjenje tališta. Novije ab initio simulacije molekularne dinamike pokazuju da vodikove interakcije nisu jedni

razlog smanjenja tališta. Na primjeru kolin-klorida i uree u molarnom omjeru 1:2 utvrđeno je da se molekula uree spontano unosi u međuprostore kristalne rešetke otopine kolin-klorida koja narušava njegovu strukturu. Kao krajnji rezultat povećat će se entropija, a talište eutektičkog otapala postat će niže u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Talište nastale eutektičke smjese iznosi 12°C dok tališta kolin-klorida i uree iznose 302°C i 133°C. (Paiva i sur., 2014.; Stefanović i sur., 2017.; Migliorati, 2019.)

Za temeljitije razumijevanje eutektičkih otapala potrebno je poznavati utjecaj gustoće. Gustoća je jedno od najvažnijih fizičkih svojstava otapala te se gustoća eutektičkih otapala određuje pomoću specifičnog gravimetra. Gustoća je veličina koja ovisi ponajprije o temperaturi. Porastom temperature gustoća se smanjuje gotovo linearno jer anioni i kationi u eutektičkom otapalu variraju prilikom zagrijavanja. Molekularna preraspodjela uzrokuju vibracije zbog slabljenja ionskih interakcija, što dovodi do smanjenja gustoće tekućine. Osim o temperaturi, gustoća također ovisi o duljini ugljikovodičnog lanca. Kako se lanac donora vodikove veze povećava tako se gustoća drastično smanjuje. Utjecaj na gustoću eutektičkih otapala ima i molarni omjer organske soli i donora vodikove veze što se može vidjeti na slici 10.



Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti gustoće i molarnog udjela eutektičkog otapala kolin-klorid : glicerol (<https://sci-hub.tw/10.1039/c2cs35178a>)

Glavna značajka eutektičkih otapala su elektrokemijska svojstva budući da imaju značajnu ulogu u industriji. Zbog smanjenje pokretljivosti iona eutektička otapala imaju relativno nisku električnu vodljivost. Nedavno su istraživanja pokazala da molekularna struktura i temperatura donora vodikove veze mogu poboljšati provođenje električne struje. Porastom temperature raste i vodljivost, kao i povećanjem količine donora vodikove veze u eutektičkom otapalu. (AlOmar i sur., 2016.; Ghaedi i sur., 2018.)

2.6. Ionske kapljevine

Sve veći negativni učinci na okoliš i ljude, kao što su zagađenje tla, zraka i promjenu klime na globalnoj razini, posljedica su neprimjerene primjene raznih štetnih tvari koje se izravno ili neizravno primjenjuju u farmaceutskoj, biotehnološkoj, kemijskoj, petrokemijskoj i agrokemijskoj industriji. Iz tog razloga pridaje se velika pozornost pronalasku novih, ekološki prihvatljivih otapala.

Kao zelena zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala intenzivno se proučavaju ionske kapljevine koja imaju jedinstvena svojstva poput neznatne hlapljivosti, nezapaljivosti te velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti.

S obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja, ionske se kapljevine dijele na kapljevine prve druge i treće generacije. Kada govorimo o kapljevinama prve generacije soli su sastavljene od kloraluminatnih ili klorferatnih aniona s odgovarajućim organskim kationima. Ove se kapljevine nisu našle u širokoj primjeni zbog izrazite higroskopnosti, osjetljivosti na zrak i reaktivnosti s vodom. Ionske kapljevine druge generacije otkrili su Wilkes i Zaworotko 1992. godine kombinirajući 1-etil-3-metilimidazolijev kation s anionom stabilnim u vodi. Zbog niskog tališta i iznimne kemijske i toplinske stabilnosti, njihova je primjena danas iznimno zastupljena. Ionske kapljevine treće generacije poznate su još pod nazivom funkcionalne ionske kapljevine koje u strukturi sadrže neku funkcijsku skupinu kovalentno vezanu na kation odnosno anion.

Ionske kapljevine pripadaju skupini polarnih otapala i upravo su iz tog razloga izvrsna otapala za različite anorganske, organske i polimerne spojeve. Gustoća, viskoznost i površinska napetost ionskih kapljevina ovise o veličini i simetriji iona, prisutnosti drugih alkilnih supstituenata u ionima, sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza te nukleofilnosti aniona. Ove su soli

viskoznije od većine organskih otapala te je gustoća ionskih kapljevina u pravilu veća od gustoće vode.

Kada se govori o primjeni ionskih kapljevina važno je istaknuti da se ionske kapljevine zbog toplinske stabilnosti i niskog tlaka para mogu relativno jednostavno regenerirati nakon procesa, uz neznatne gubitke što je izuzetno važno s ekonomskog i ekološkog aspekta. Za sada ionske kapljevine nemaju široku komercijalnu primjenu, ali pojedine organizacije pokrenule su njihovu industrijsku uporabu. (Cvjetko Bubalo i sur., 2013.)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1. 1. Prirodna eutektička otapala

Ispitan je utjecaj prirodnih eutektičkih otapala na koroziju nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl, a otapala su pripravljena u Laboratoriju za tehnologiju i primjenu stanica i biotransformacije, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Prirodna eutektička otapala (NADES) sastoje se od dvije komponente čiji sastav je prikazan u Tablici 8. i sadržavala su 10% vode.

Tablica 3 . Popis prirodnih eutektičkih otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

Eutektičko otapalo (NADES)	Kratice
Kolin-klorid: jabučna kiselina	ChMa
Prolin : jabučna kiselina	ProMa
Betain: jabučna kiselina	BMa
Glukoza : jabučna kiselina	GMa
Kolin-klorid: limunska kiselina	ChCit
Betain : limunska kiselina	BCit

U radu su se koristile otopine koje su pripravljene tako da se u 3% otopinu NaCl dodavalo eutektičko otapalo u količini da se dobije koncentracija od 2,5 g/L i 5 g/L.

3.1.2. Uzorci nehrđajućeg čelika

U eksperimentalnom dijelu ovog rada koristili su se uzorci nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10.

Za gravimetrijska i elektrokemijska ispitivanja korišteni su uzorci oblika kvadra prosječne površine 8 cm².

3.2. Metode rada

3.2.1. Mjerenje pH vrijednosti

Određivanje pH vrijednosti provedeno je na sobnoj temperaturi. Mjerenje se provodilo na pH metru Metler Toledo (Seven Compact S220). Sonda za mjerenje pH se uroni u pripremljenu otopinu 3% NaCl bez i sa dodatkom ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) te se na pH metru nakon 1-2 minute prikaže izmjerena pH vrijednost.

3.2.2. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom zasniva se na mjerenju mase uzoraka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzoraka nakon djelovanja korozivnog medija (Esih i Dugi, 1990).

Uzorci nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 su polirani, isprani destiliranom vodom i odmašćeni acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno prije uranjanja u 3% otopinu NaCl s dodatkom ispitivanih eutektičkih otapala.

Uzorci su potom vagani na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,0001$ g, te su zatim uronjeni u laboratorijske čaše sa 50 mL otopine (3% NaCl sa i bez dodatka određene koncentracije ispitivanog eutektičkog otapala), pri čemu su se uvijek provodila paralelna mjerenja na tri uzorka, pri čemu se pazilo da uzorci cijelom svojom površinom budu uronjeni u otopinu.

Uzorci su bili izloženi djelovanju ispitivanih otopina tijekom 60 dana na sobnoj temperaturi. Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, uzorci aluminijske legure su izvađeni iz otopina, osušeni i vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

3.2.1.1. 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: Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon pokusa (mg)

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

S – površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme trajanja pokusa (dani)

3.2.2.1. Određivanje stupnja zaštite metala $z(\%)$

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzoraka metala ($z(\%)$) od 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

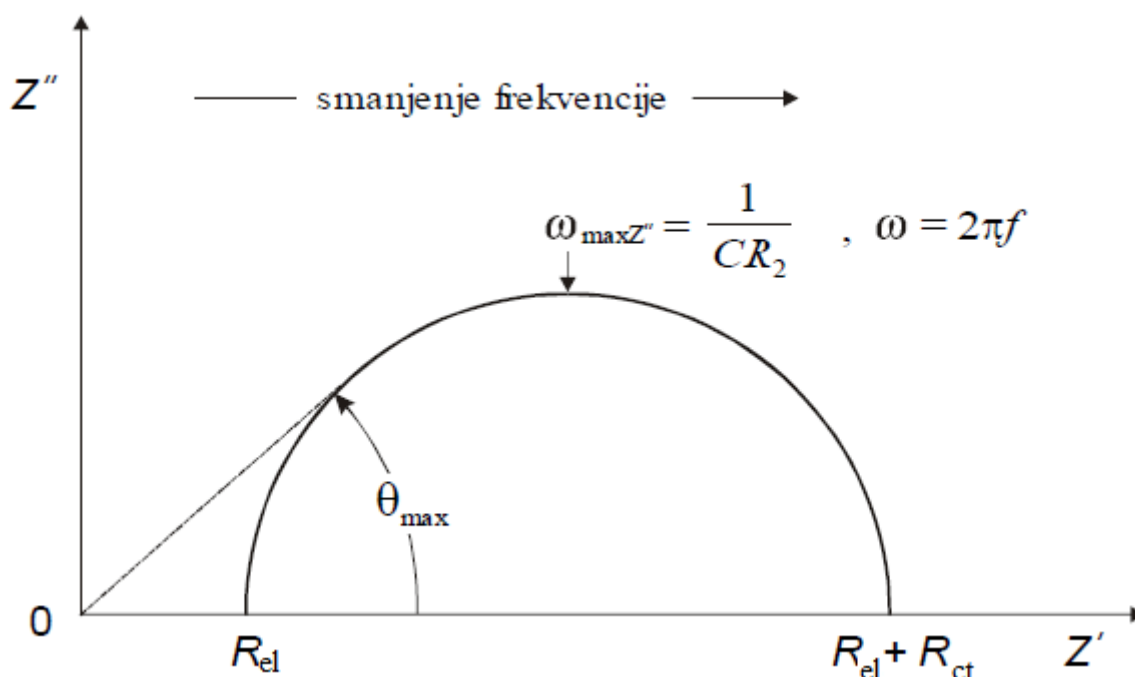
v_0 – brzina korozije uzorka u otopinama bez prisutnosti inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)

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

3.2.3. Određivanje brzine korozije AC – tehnikama – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

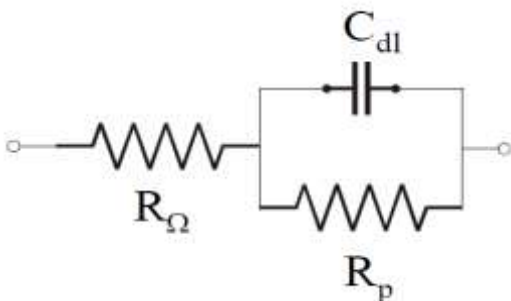
EIS metoda se zasniva na mjerenju impedancije u širokom spektru sinusidalnog signala od 0.01 Hz do 100 kHz. Nakon što je eksperiment završen, dobiveni podaci se mogu prikazati u nekoliko različitih oblika.

Osnovni je način Nyquistov prikaz koji predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobunu frekvenciju. Dobiveni dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje i iz njega je vidljivo da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana otporom elektrolita (R_{el}), pri srednjim otporom prijenosu naboja (R_{ct}), dok kod najnižih dominira polarizacijski otpor (R_p).



Slika 11. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav (Sastri, 2007)

Elektrokemijsku je ćeliju moguće prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Slika . prikazuje shemu ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije tzv. Randlesov krug.



Slika 12. Randlesov krug

3.2.3.1. Provedba elektrokemijskih mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja u ovom radu provedena su u elektrokemijskoj ćeliji volumena 150 cm³. Ćelija se sastojala od radne (zasićena kalomel elektroda) i referentne elektrode i dvije protuelektrode od grafitu. Svi potencijali dani su u odnosu prema zasićenoj kalomel elektrodi.

Radne elektrode bile su od ispitivanog nehrđajućeg čelika. Prije provođenja svakog mjerenja površina radne elektrode je očišćena na isti način kao i za gravimetrijska mjerenja.

Mjerenja se provode pri otvorenom strujnom krugu, što znači da kroz sustav ne teče struja sve dok se ne uspostavi mirujući potencijal E_{oc} (eng. open circuit potential). Snimanje EIS spektra metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je na potencijalu otvorenog kruga uz napon pobude od 10 mV u spektru frekvencija od 100 kHz do 5 mHz.

3.2.3.2. Stupnjevi djelotvornosti inhibitora određeni na osnovu elektrokemijskih ispitivanja

Stupanj djelotvornosti inhibitora određen je na temelju podataka dobivenih iz metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije pomoću izraza:

$$z (\%) = \frac{R_{ct2} - R_{ct1}}{R_{ct2}} \times 100 \quad ()$$

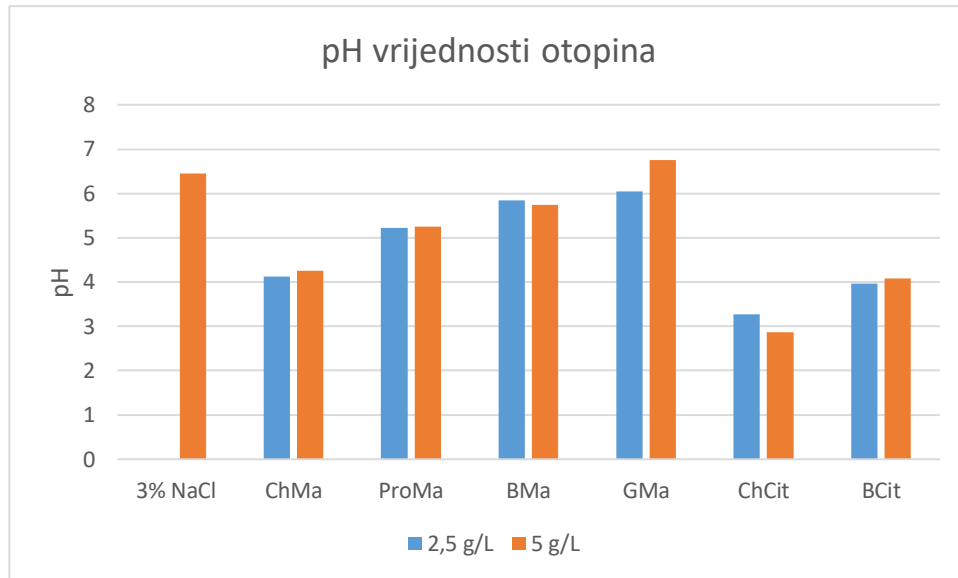
gdje je: R_{ct1} – otpor prijenosu naboja u otopini sa inhibitorom ($k\Omega \text{ cm}^{-2}$)

R_{ct2} - otpor prijenosu naboja u otopini bez inhibitora ($k\Omega \text{ cm}^{-2}$)

3.2.4. Snimanje površine uzoraka metala metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka nehrđajućeg čelika snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X u Laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu. Površine uzoraka snimljene su nakon što su uzorci bili izloženi djelovanju 3% otopine NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L i 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala tijekom 60 dana na 25°C.

4. REZULTATI



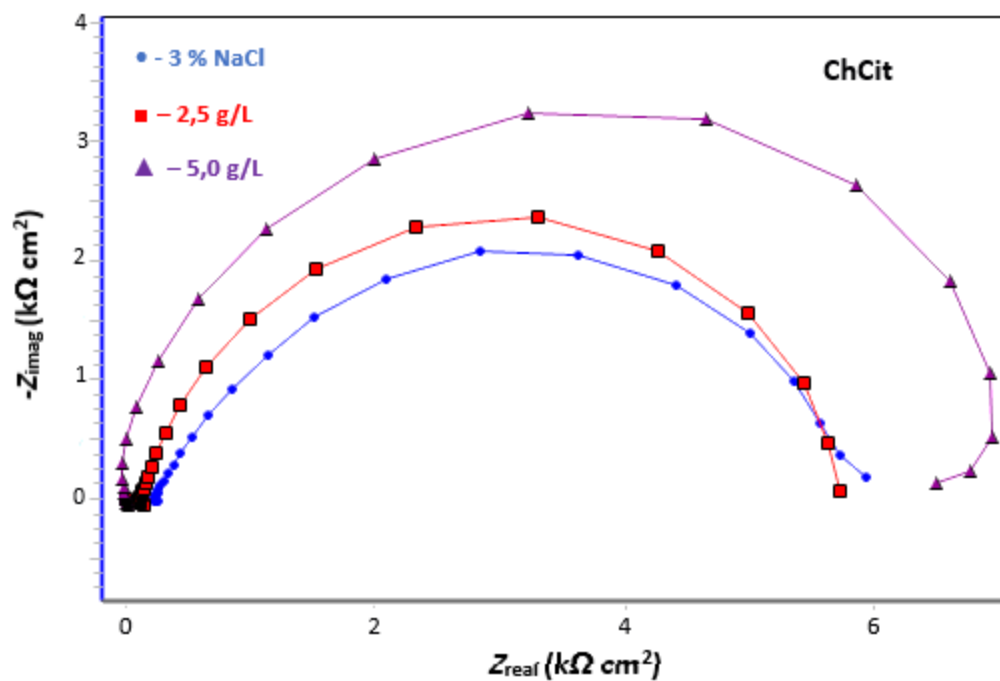
Slika 13. Izmjerene pH vrijednosti u otopinama 3% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

Tablica 4. Određene vrijednosti brzine korozije (v) i stupnjevi zaštite uzoraka čelika X6CrNiTi18-10 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala pri 25 °C.

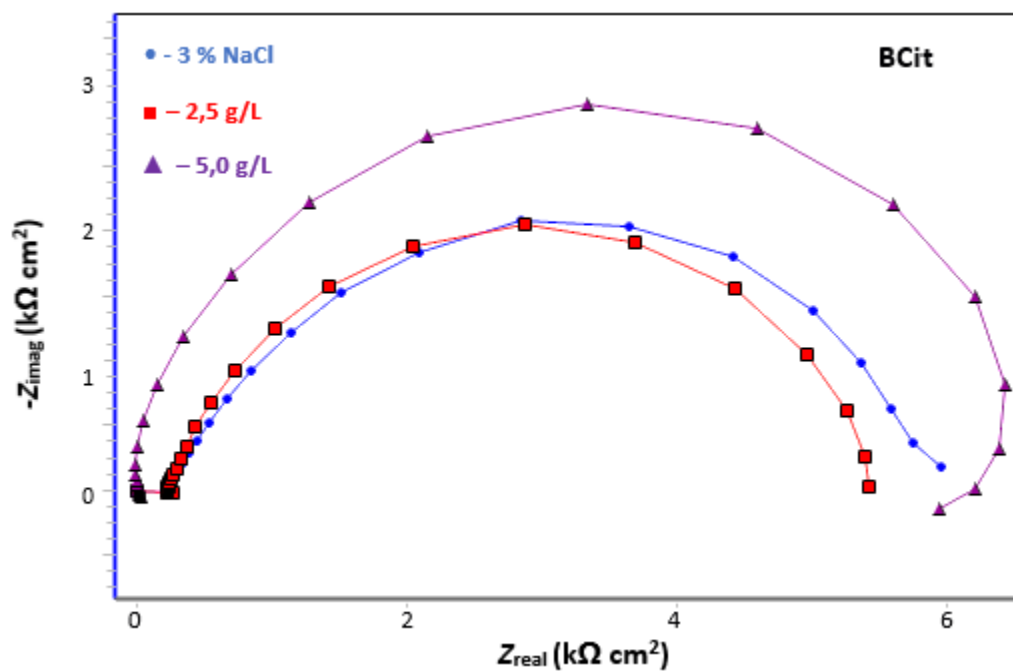
Medij	NADES 2,5 g/L	Brzina korozije, v, ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)	Stupanj zaštite, z %
3 % NaCl	-	1,80	-
	ChMa	1,42	21,1
	ProMa	1,65	8,3
	BMa	1,15	36,1
	GMa	0,68	62,2
	ChCit	1,93	-
	BCit	2,25	-

Tablica 5. Određene vrijednosti brzine korozije (v) i stupnjevi zaštite uzoraka čelika X6CrNiTi18-10 (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala pri 25 °C.

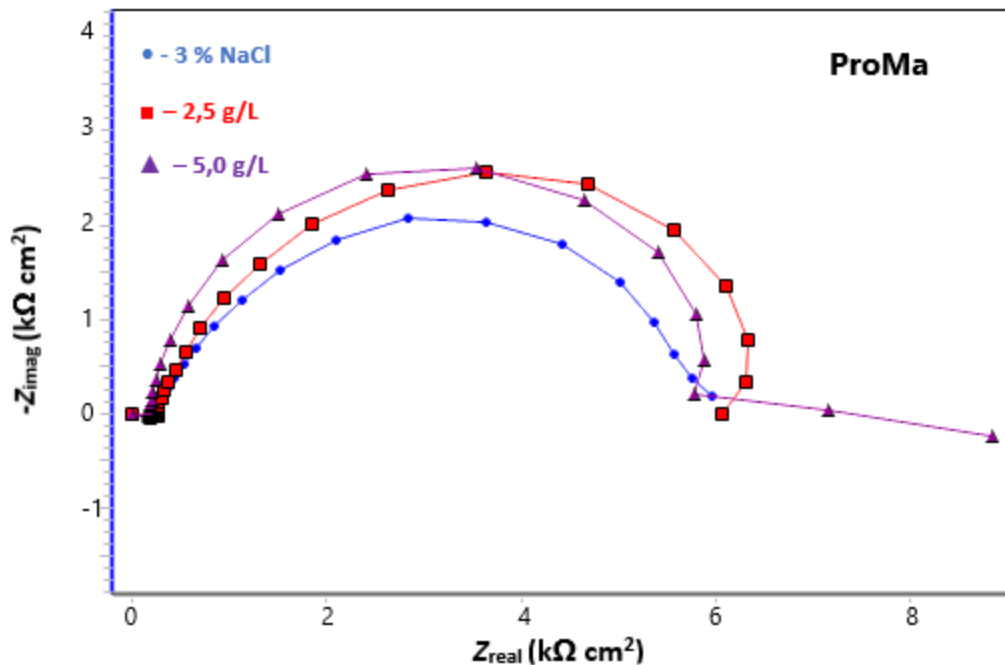
Medij	NADES 5 g/L	Brzina korozije, v, ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)	Stupanj zaštite, z %
3 % NaCl	-	1,80	-
	ChMa	1,05	41,7
	ProMa	1,12	37,8
	BMa	0,85	52,8
	GMa	0,25	86,1
	ChCit	1,32	26,6
	BCit	1,57	12,7



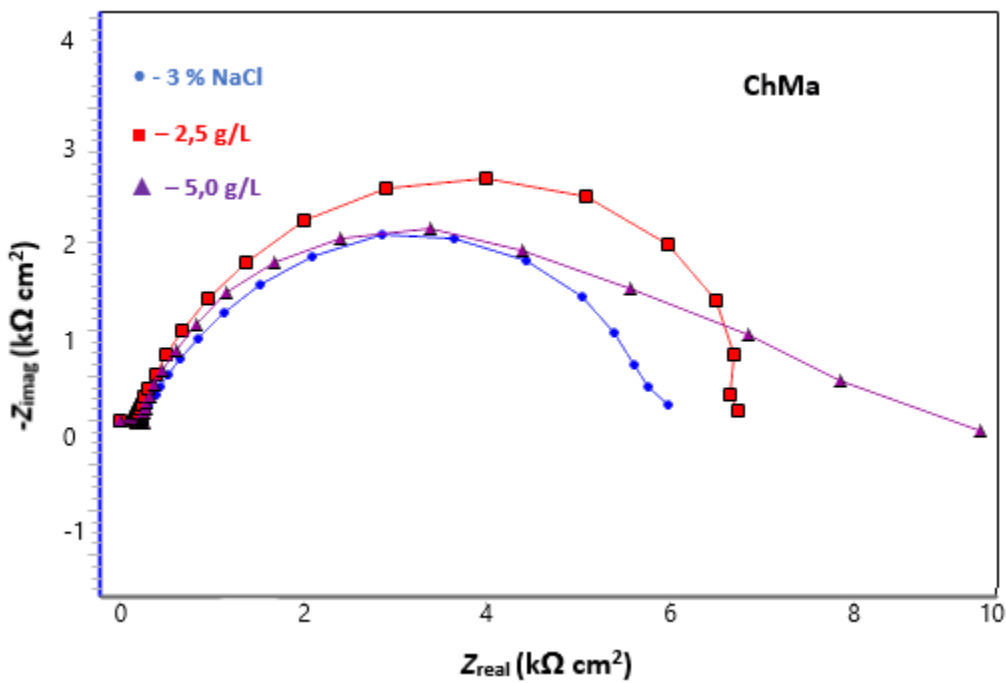
Slika 14. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ChCit pri 25°C.



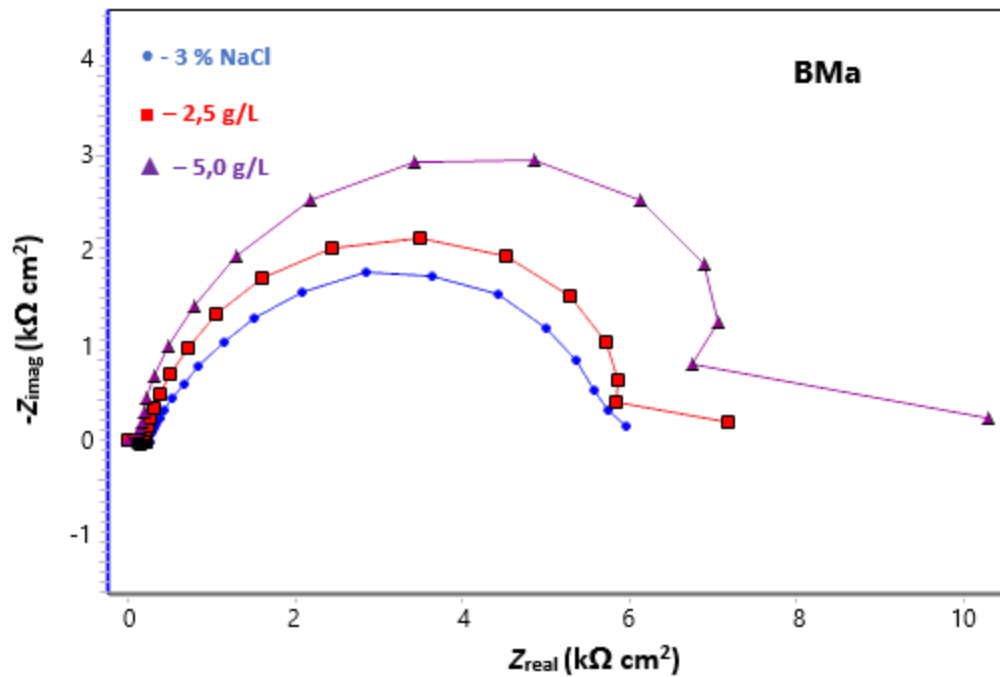
Slika 15. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom BCit pri 25°C.



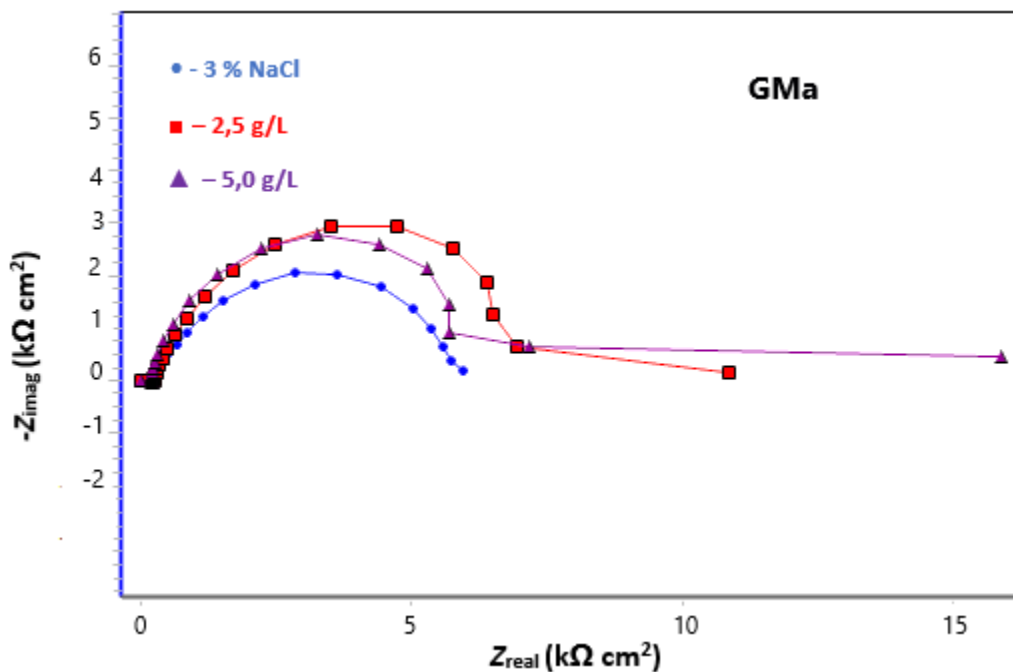
Slika 16. Nyquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ProMa pri 25°C.



Slika 17. Nyquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom ChMa pri 25°C.



Slika 18. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom BMa pri 25°C.



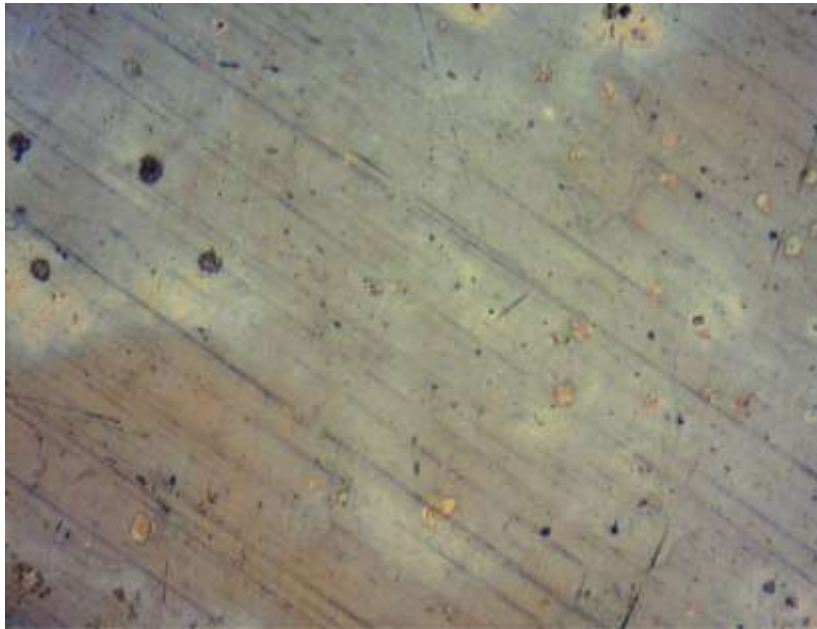
Slika 19. Niquistov prikaz EIS spektara čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom GMa pri 25°C.

Tablica 6. Impedancijski parametri za čelik X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

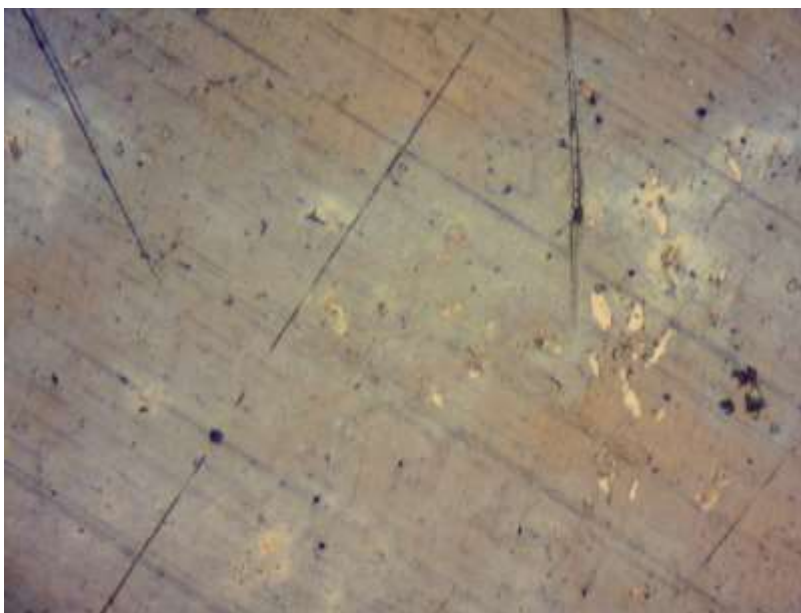
NADES	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	η_{eis} (%)
0	261	63,8	0,9425	5952	-
ChMa	198	55,2	0,9668	6710	11,0
ProMa	245	43,6	0,9524	6310	5,70
BMa	224	32,0	0,9774	7187	17,1
GMa	176	48,9	0,9891	10874	45,3
ChCit	208	51,3	0,9255	5736	-
BCit	251	45,2	0,9268	5414	-

Tablica 7. Impedancijski parametri za čelik X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C.

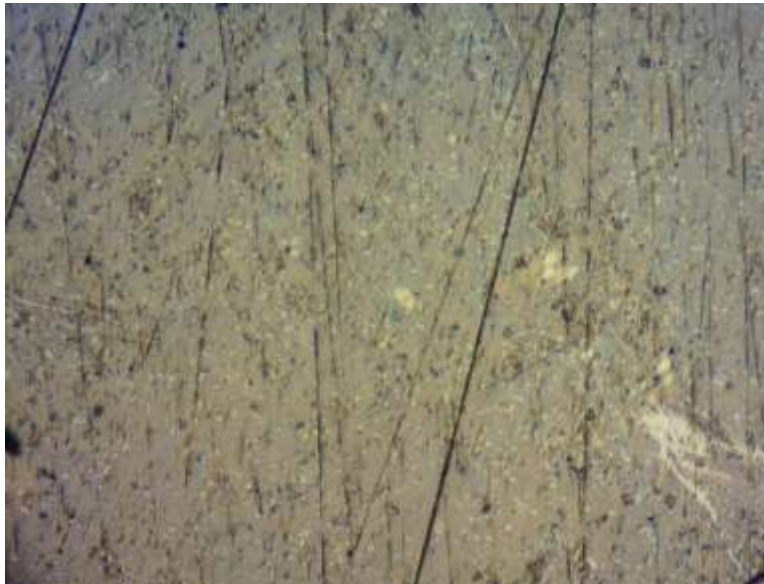
NADES	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	η_{eis} (%)
0	261	63,8	0,9425	5952	-
ChMa	182	32,8	0,9800	9340	36,3
ProMa	145	24,7	0,9771	8836	32,6
BMa	202	22,5	0,9898	10287	42,2
GMa	198	20,2	0,9931	15886	62,5
ChCit	243	43,6	0,9755	6958	14,5
BCit	176	53,2	0,9637	6209	4,1



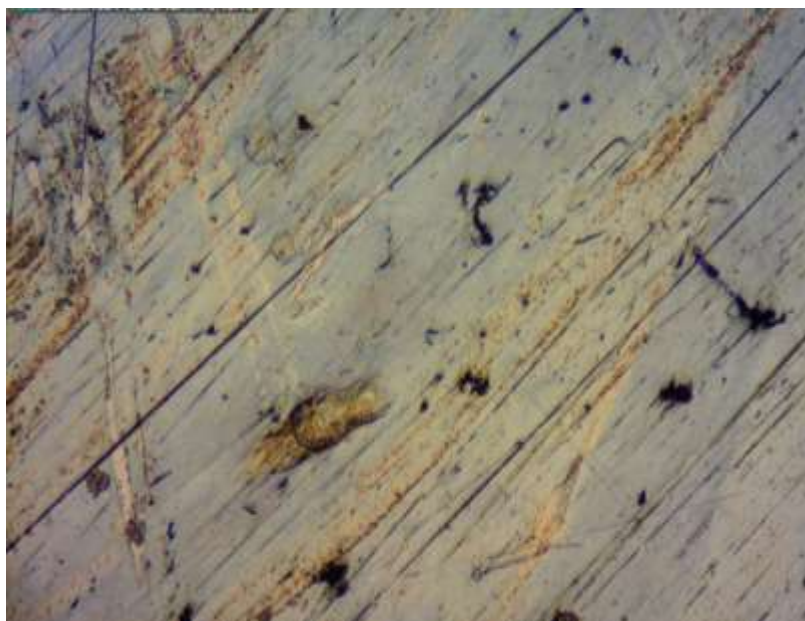
Slika 20. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.



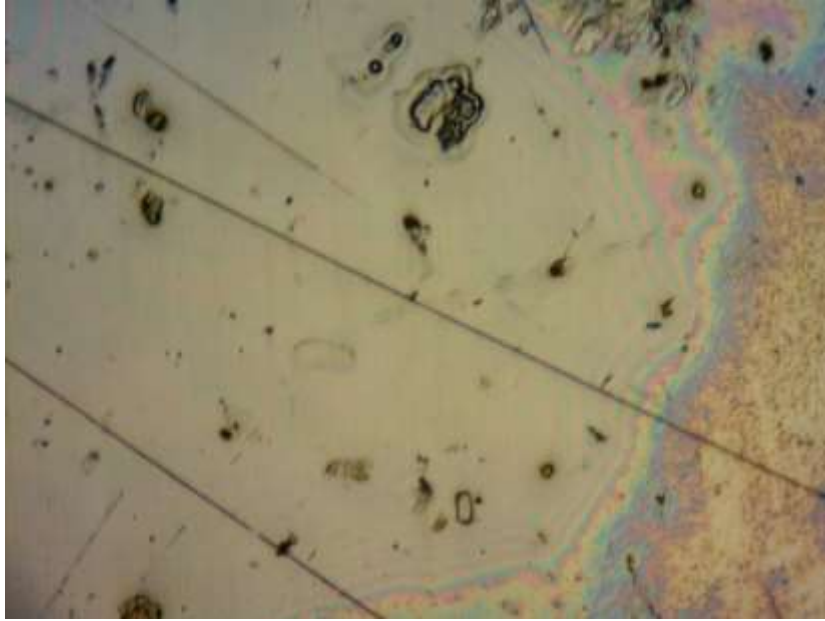
Slika 21. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala kolin-klorid: limunska kiselina (ChCit).



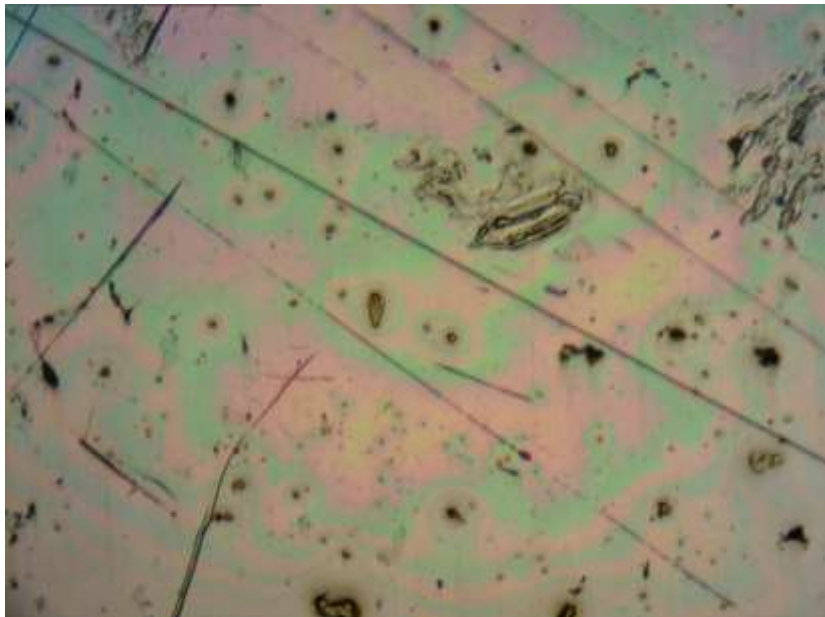
Slika 22. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala betain: limunska kiselina (BCit).



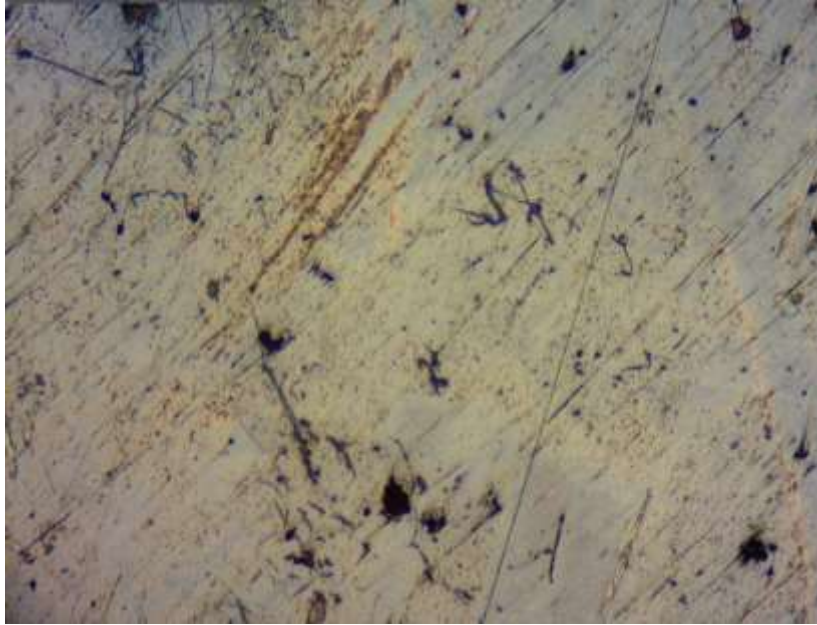
Slika 23. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 2,5 g/L eutektičkog otapala prolin: jabučna kiselina (ProMa).



Slika 24. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala glukoza: jabučna kiselina (GMa).



Slika 25. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala betain: jabučna kiselina (BMa).



Slika 26. Površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl.s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala kolin-klorid: jabučna kiselina (ChMa).

5. RASPRAVA

Istraživanja prirodnih eutektičkih otapala (NADES) do danas su se većinom usredotočila na njihovu primjenu kao alternativnih otapala najviše u području organske sinteze, elektrokemije, biokemije i separacijskih procesa (Zhang i sur., 2012; Smith i sur., 2014), dok su same interakcije NADES-a s metalima do sada vrlo malo istražene (Mitar i sur., 2019).

Upravo je stoga cilj ovog rada bio ispitati utjecaj šest prirodnih eutektičkih otapala (NADES) na korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl. Ispitivanja su se provodila primjenom gravimetrijske metode određivanja brzine korozije metala, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije i snimanjem površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom.

Kao što je već navedeno u teorijskom dijelu ovog rada, NADES se uglavnom bazira na mješavinama jeftine i lako dostupne komponente: netoksične kvarterne amonijeve soli npr. kolin klorida, i donor vodikove veze na bazi prirodnih spojeva (kao što su amini, šećeri, alkoholi i organske kiseline). U ovom radu ispitivanja su provedena sa prirodnim eutektičkim otapalima koja su sadržavala kolin-klorid, betain, prolin, glukozu, jabučnu kiselinu i limunsku kiselinu čiji sastav je prikazan u Tablici 3.

5.1. Određivanje pH vrijednosti

S obzirom da korozijsko ponašanje metala prvenstveno ovisi kako o vrsti medija s kojim je metal u kontaktu, tako i o njegovoj pH vrijednosti, bilo je potrebno ispitati pH vrijednosti pripremljenih otopina natrijevog klorida s dodatkom dvije koncentracije ispitivanih NADESa.

Na slici 13. prikazane su izmjerene pH vrijednosti u otopinama 3% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da čista 3% otopina NaCl ima pH vrijednost oko 6,5 što ukazuje na činjenicu da će čelik u ovom mediju vjerojatno biti sklon pitting koroziji, posebice zbog sadržaja kloridnih iona. S druge strane, dodatak ispitivanih NADESa dovodi do snižavanja pH vrijednosti pripremljenih otopina u rasponu od 2,9 do 5,8. Najmanja pH vrijednost izmjerena je s dodatkom 5 g/L kolin-klorida : limunska kiselina (ChCit) oko 2,9, dok je s dodatkom glukoze : jabučna kiselina (GMa) u istoj

koncentraciji došlo do blagog porasta pH vrijednosti u odnosu na čisti 3% NaCl (sa 6,5 na 6,8 pH jedinica).

5.2. Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom

Određeni uvid u korozijsko ponašanje metala, odnosno vrijednosti brzina korozije metala u određenom ispitivanom mediju mogu se odrediti jednostavnom metodom praćenja promjena mase uzoraka metala tijekom određenog vremenskog perioda. Uzorci nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 su polirani, isprani destiliranom vodom i odmašćeni acetonom prije uranjanja u 3% otopinu NaCl bez i s dodatkom ispitivanih eutektičkih otapala, a promjena mase određena je nakon 60 dana izlaganja uzoraka.

U Tablici 4. prikazane su vrijednosti brzine korozije (v) i stupnjevi zaštite uzoraka čelika X6CrNiTi18-10 (z %) dobiveni gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 2,5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala pri 25 °C. Odmah je vidljivo da je korozija ispitivanog čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl vrlo niska, i ta vrijednost iznosi svega $1,8 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$. Dodatkom 2,5 g/L ispitivanih NADESa dolazi do smanjenja vrijednosti brzina korozije i ispitivana otapala djeluju inhibirajuće na koroziju čelika u natrijevom kloridu, osim onih NADESa koji su u svom sastavu sadržavali limunsku kiselinu. Kod ChCit i BCit dolazi do blagog povećanja tih vrijednosti, iako se i te dobivene vrijednosti brzina korozije ne mogu smatrati značajnom korozijom ($1,93$ i $2,25 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$). Izračunate vrijednosti stupnjeva zaštite čelika za ostale ispitivane NADES pokazale su da najbolje inhibicijsko djelovanje i pri ovoj niskoj koncentraciji od 2,5 g/L ima NADES sastavljen od glukoze i jabučne kiseline ($z=62,2\%$), a najmanji prolin i jabučna kiselina od svega 8,3%.

Povećanjem koncentracije ispitivanih NADESa na 5 g/L (rezultati dani u Tablici 5.) dolazi do većeg smanjenja vrijednosti brzina korozije čelika u 3% NaCl, te kod ove koncentracije inhibirajuće djeluju i ChCit i BCit. Stupnjevi zaštite čelika se u ovom slučaju kreću od 12,7 % za BCit do najveće od 86,1% za GMa. Iz ovih rezultata da se naslutiti da ona eutektička otapala koja sadržavaju limunsku kiselinu u svom sastavu moraju biti dodana u određenoj povoljnoj koncentraciji (očito većoj od 2,5 g/L) da bi pokazivala inhibirajuće djelovanje na koroziju X6CrNiTi18-10.

Abbott i sur. istraživali su korozijsko djelovanje četiri eutektička otapala i to kolin-klorida s ureom, etilen glikolom, glicerolom i oksalnom kiselinom na čelik, nikal i aluminij i potvrdili da je NADES koji sadrži ureu, etilen glikol i glicerol pokazuje vrlo niske vrijednosti korozije na istraženim metalima, čak i kad je NADES sadržavao veće količine vode (do 50%). Jedino je ChCl : oksalna kiselina pokazala izrazito nagrizajuće djelovanje na čelik, sa brzinom korozije od $176 \mu\text{m}$ godišnje (Abbott i sur., 2014).

5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Da bi se dobio točniji uvid u elektrokemijsko ponašanje čelika X6CrNiTi18-10 u 3% NaCl bez i sa dodatkom određenih koncentracija ispitivanih NADESa provedena su mjerenja koristeći metodu elektrokemijske impedancijske mikroskopije. Ovom metodom može se dobiti uvid u one procese koji se odvijaju na granici faza metal-elektrolit tj. metal – korozivni medij, odnosno može se dokazati postojanje zaštitnih slojeva inhibitora na površini metala.

Mjerenja se provode pri otvorenom strujnom krugu, što znači da kroz sustav ne teče struja sve dok se ne uspostavi mirujući potencijal E_{oc} (eng. open circuit potential). Snimanje EIS spektra metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je na potencijalu otvorenog kruga uz napon pobude od 10 mV u spektru frekvencija od 100 kHz do 5 mHz.

Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazani su Nyquistovim dijagramima (slike 14. do 19.) te analizirani pomoću ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 12. (Randlesov krug). Parametri modela procijenjeni su pomoću programa Zsimp Win i odgovarajućih električnih krugova te su prikazani u Tablicama 6. i 7.

Iz dobivenih Nyquistovih dijagrama je vidljivo, da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi, što je u suprotnosti s odzivom idealnog Randlesovog kruga prikazanog na slici 12. Ovakvo ponašanje može se povezati s nehomogenostima unutar zaštitnog filma inhibitora kao i činjenicom, da površina elektrode na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna, već posjeduje površinska oštećenja. Kapacitivna petlja pripisuje se prirodi i dielektričnim svojstvima nastalog zaštitnog filma na površini.

Da bi se opisao i objasnio ovakav odziv umjesto kapaciteta idealnog kondenzatora (C_{dl}), upotrebljava se konstantno-fazni element, CPE čija je impedancija prikazana izrazom:

$$Z_{CPE} = CPE^{-1}(j\omega)^{-n} \quad ()$$

gdje je CPE konstanta.

Parametar n govori o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja, odnosno kada je $n=1$, tada se CPE ponaša kao idealni kondenzator.

Analizom vrijednosti parametara EIS metode prezentiranih u tablici 6. vidi se da dodatkom 2,5 g/L ispitivanih NADESa u 3% otopinu NaCl dolazi do povećanja otpora prijenosa naboja R_{ct} , čija se vrijednost povećava s 5952 $\Omega \text{ cm}^2$ (3% NaCl) do 10874 $\Omega \text{ cm}^2$ (dodatak GMa). I ovom metodom je dokazano da ona eutektička otapala koja su sadržavala limunsku kiselinu ne pokazuju inhibirajuće djelovanje na čelik u ovoj koncentraciji, što je vidljivo iz dobivenih vrijednosti za R_{ct} , koje su niže u odnosu na čistu otopinu NaCl bez njihovog dodatka.

Iz slika 14. do 19. je vidljivo također da povećanjem koncentracije ispitivanih NADESa na 5 g/L dolazi do porasta dijametra i veličine kapacitivne petlje, što ukazuje na fizičko blokiranje površine čelika.

Stoga su u Tablici 7. dani impedancijski parametri za čelik X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom 5 g/L ispitivanih eutektičkih otapala (NADES) pri 25°C. Kao što je već spomenuto, dodatak svih ispitivanih NADESa u koncentraciji 5 g/L dovodi do povećanja vrijednosti otpora prijenosa naboja R_{ct} , i maksimalna vrijednost postiže se dodatkom GMa od 15886 $\Omega \text{ cm}^2$. Sukladno tome, najveći stupanj zaštite čelika dobiven je upravo s dodatkom otapala glukoza:jabučna kiselina (GMa) i to od 62,55, dok najmanji stupanj pokazuje dodatak betain: limunska kiselina od samo 4,1 %.

Iz ove tablice također je vidljivo da se vrijednosti CPE smanjuju s dodatkom NADESa u 3% NaCl. Smanjenje vrijednosti CPE u odnosu na otopinu HCl bez inhibitora rezultat je smanjenja dielektrične konstante i povećanja debljine električnog dvosloja, sugerirajući da se molekule inhibitora adsorbiraju na međupovršinu metal/otopina.

Iz dobivenih rezultata EIS metode može se zaključiti da sve ispitivane NADES posjeduju inhibicijsko djelovanje na koroziju čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl kod koncentracije od

5 g/L. Najboljim inhibitorom korozije pokazala se glukoza: jabučna kiselina (GMa), a najslabijim betain : limunska kiselina (BCit).

Slično ponašanje dokazano je i u istraživanju koje su proveli Mitar i sur. 2019. godine, gdje je dokazano da čista GMa nije pokazala apsolutno nikakvu korozijsku aktivnost na čeliku X6CrNiTi18-10, unatoč dodavanju 50 % vode. Također je dokazano da betain:limunska kiselina BCit uzrokuje najveću brzinu korozije čelika (17 μm godišnje – s 50% vode).

5.4. Površine uzoraka čelika snimljene metalografskim mikroskopom

Iako gravimetrijska određivanja brzine korozije i EIS metoda nisu pokazale znatnu koroziju čelika u 3% otopini NaCl, na slici 20. gdje je prikazana površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljena optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl, jasno je vidljivo postojanje rupičastih oštećenja, kao i sloja nastalih korozijskih produkata, što ukazuje na činjenicu da je ova tip čelika ipak sklon pitting koroziji u morskoj vodi.

Na slici 21. i 22. vidljiva su još veća oštećenja, iako su nastale rupice puno manjeg promjera nego u čistom 3% NaCl, što potvrđuje da ispitivane NADES koje su sadržavale limunsku kiselinu (ChMa i BMa) ne pokazuju zaštitno djelovanje u koncentraciji od 2,5 g/L.

Na slici 23. na kojoj je prikazana površina čelika koji je bio izložen djelovanju NaCl sa ProMa vidljiva je drugačija morfologija površine od one dobivene u čistoj NaCl, te iako su vidljiva određena oštećenja, površina pokazuje određena poboljšanja. Slične metalografske snimke dobivene su i sa ChMa i BMa prikazane na slikama 25. i 26.

Na slici 24. koja prikazuje površine čelika X6CrNiTi18-10 snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 60 dana izlaganja u 3% NaCl s dodatkom 5 g/L eutektičkog otapala glukoza: jabučna kiselina (GMa), vidljiva su najmanja oštećenja površine, što potvrđuje najbolje inhibicijsko djelovanje ovog ispitivanog prirodnog eutektičkog otapala.

Iz svih prikazanih rezultata može se zaključiti da 3% NaCl uzrokuje pitting koroziju na čeliku X6CrNiTi18-10, koja je dokazana na metalografskim snimkama, dok se primjenom garvimetrijske i EIS metode ovaj oblik korozije nije mogao primjetiti.

Sve ispitivane NADES pokazuju inhibicijsko djelovanje na koroziju čelika X6CrNiTi18-10 u koncentraciji od 5 g/L.

Dvije ispitivane NADES pokazale su korozivno djelovanje ako se dodaju u količini od 2,5 g/L (ChCit i BCit), što i nije toliko neočekivano s obzirom da je izmjerena pH vrijednost ovih otopina najniža i kreće se između 3 i 4.

6. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj šest prirodnih eutektičkih otapala (NADES) na korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl. Na temelju provedenih ispitivanja gravimetrijskom metodom, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije i snimanjem površina uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom može se zaključiti da:

1. Dodatak pet ispitivanih NADESa dovodi do snižavanja pH vrijednosti otopine NaCl i najmanja pH vrijednost izmjerena je s dodatkom 5 g/L ChCit (oko 2,9), dok je s dodatkom glukoze : jabučna kiselina (GMa) u istoj koncentraciji došlo do blagog porasta pH vrijednosti u odnosu na čisti 3% NaCl (sa 6,5 na 6,8 pH jedinica).
2. Korozija ispitivanog čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl je vrlo niska ($1,8 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$).
3. Dodatkom 2,5 g/L ispitivanih NADESa dolazi do smanjenja vrijednosti brzina korozije i ispitivana otapala djeluju inhibirajuće na koroziju čelika u natrijevom kloridu, osim onih NADESa koji su u svom sastavu sadržavali limunsku kiselinu (ChCit i BCit).
4. Povećanjem koncentracije na 5 g/L dolazi do povećanja stupnjeva zaštite čelika, a najbolje inhibicijsko djelovanje pokazuje NADES sastavljen od glukoze i jabučne kiseline (GMa).
5. NADES koja sadržavaju limunsku kiselinu u svom sastavu moraju biti dodana u koncentraciji većoj od 2,5 g/L da bi pokazivala inhibirajuće djelovanje na koroziju X6CrNiTi18-10.
6. Iz dobivenih rezultata EIS metode može se zaključiti da sve ispitivane NADES posjeduju inhibicijsko djelovanje na koroziju čelika X6CrNiTi18-10 u 3% otopini NaCl kod koncentracije od 5 g/L.
7. Najboljim inhibitorom korozije pokazala se glukoza: jabučna kiselina (GMa), a najslabijim betain : limunska kiselina (BCit).
8. 3% NaCl uzrokuje pitting koroziju na čeliku X6CrNiTi18-10, koja je dokazana na metalografskim snimkama, dok se primjenom gravimetrijske i EIS metode ovaj oblik korozije nije mogao primjetiti.

7. LITERATURA

1. Abbott, A. P., Ahmed, E. I., Harris, R. C., Rydera, K. S. (2014): Evaluating water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants, *Green Chem.* **16** 4156.
2. Al Omar, M. H. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. Akib, A. Hayyan, M. A. Hashim (2016): *Journal of Molecular Liquids* 215, 98–103.
3. Alar, V. (2015): *Kemijska postojanost metala*; Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.
4. Amin, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E. E. F., Bayoumi, R. S. (2007): The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid, Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochim. Acta* **52** 3588.
5. Atlas Steels Technical Department (2010): *The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steel*.
6. Baddoo, N.R. (2008): *Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities*; The Steel Construction Institute, *Journal of Constructional Steel Research* 64, 1199–1206.
7. Cvjetko Bubalo, M. , Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Halambek, J., Vorkapić-Furač, J. Gaurina Srček, V. (2013); *Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene*, *Kemija u industriji*.
8. Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J. (2011): *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.
9. Goldberg, E. D. (2000): *Composition of seawater*, John Willey & Sons, USA.
10. Jarić, B., Rešetić, A. (2003): *Korozija – elektrokemijske osnove i katodna zaštita*, Korexpert, Zagreb.
11. Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I. (2006). *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
12. Juraga, I, Alar, V., Stojanović, I. (2014): *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
13. Lukačević, Z. (1998): *Zavarivanje*, Strojarski fakultet u Slavenskom Brodu.

14. Migliorati, V., Sessa, F., P. D'Angelo (2019): Chemical Physics Letters: X 2, 100001.
15. Mitar, M. Panić, J. Prlić Kardum, J. Halambek, A. Sander, K. Zagajski Kučan, I. Radojčić Redovniković, K. Radošević (2019): Physicochemical Properties, Cytotoxicity, and Antioxidative Activity of Natural Deep Eutectic Solvents Containing Organic Acid, Chemical and biochemical engineering quarterly, 33 1; 1-18.
16. Paiva, A., Craveiro, R. I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte (2014): ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2, 1063–1071.
17. Powell, C. , Webster, P. (2011): Copper Alloys For Marine Environments, Copper Development Association.
18. Powell, C., Francis, R. (2016): Korozijska svojstva metala u morkom okolišu: Osnovni priručnik, European Federation of Corrosion i NACE International, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb.
19. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S. (2014): Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, Chem. Rev. **114** 11060.
20. Stupnišek Lisac, E. (2007): Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u zagrebu, FKIT.
21. Voort, G. V. (2011): Microstructure of Ferrous Alloys, Vac Aero International Inc., <https://vacaero.com/information-resources/metallography-with-george-vander-voort/894-microstructure-of-ferrous-alloys.html>, pristupljeno: 20.05.2020.
22. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F. (2012): Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications, Chem. Soc. Rev. **41** 7108.