

ISPITIVANJE DJELOTVORNOSTI LIMONENA I KARVONA KAO INHIBITORA KOROZIJE ČELIKA U SOLNOJ KISELINI

Bedeniković, Ivana

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2023

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:128:520803>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



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

IVANA BEDENIKOVIĆ

**Ispitivanje djelotvornosti limonena i
karvona kao inhibitora
korozije čelika u solnoj kiselini**

DIPLOMSKI RAD

Karlovac, 2023.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STROJARSKI ODJEL
SPECIJALISTIČKI DIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ STROJARSTVA

IVANA BEDENIKOVIĆ

**Ispitivanje djelotvornosti limonena i
karvona kao inhibitora
korozije čelika u solnoj kiselini**

DIPLOMSKI RAD

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

Karlovac, 2023.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Klasa:

602-11/___-01/____

ZADATAK ZAVRŠNOG / DIPLOMSKOG RADA

Datum:

Ime i prezime	Ivana Bedeniković	
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 limonena i karvona kao inhibitora korozije čelika u solnoj kiselini	
Naslov teme na engleskom: Testing the effectiveness of limonene and carvone as inhibitors of steel corrosion in hydrochloric acid	
Opis zadatka: Cilj rada je ispitati inhibicijsko djelovanje otopina karvona i limonena na koroziju čelika u 10% otopini solne kiseline. Paralelno će se ispitati i njihovo zajedničko djelovanje na kiselinsku koroziju čelika. Također, ispitivanja će se provesti na uzorcima čelika koji nisu prethodno mehanički obrađeni, te na uzorcima koji su brušeni i polirani da bi se ispitaio utjecaj obrade površine na inhibicijsko djelovanje karvona i limonena. Sva ispitivanja provesti će se u laboratorijima Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju ispitati će se brzine korozije, dok će se u strojarском laboratoriju provesti poliranje uzoraka čelika, odrediti hrapavost površine na uzorcima, te ispitati površine uzoraka čelika optičkim metalografskim mikroskopom. Teorijski dio dati će osvrt na koroziju i primjenu inhibitora korozije.	
Mentor:	Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

Izjava

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

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

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i svima koji su mi na bilo koji način pružili podršku i motivaciju tokom studiranja.

Ivana Bedeniković

Sažetak

Korozija metalnih materijala od davnina predstavlja problem koji još i danas usprkos značajnom razvoju znanosti i tehnologije nije još uvijek u potpunosti riješen. Korozija osim što dovodi do značajnog propadanja materijala, uzrokuje i značajne ekonomske gubitke, ali utječe i na pogoršanje stanja okoliša. Zaštita, posebno metalnih materijala od korozije uvjetuje korištenje ekološki prihvatljivih metoda i tvari. Jedna od najviše upotrebljivanih metoda zaštite, posebice u vodenim medijima kao što su otopine kiselina je primjena inhibitora korozije.

U ovom radu dan je teorijski pregled korozijskih procesa i metoda zaštite od korozije, dok se eksperimentalnim dijelom nastojala dokazati potencijalna inhibicijska djelotvornost dva prirodna organska spoja, karvona i limonena u zaštiti čelika Č.5426 od korozije u 10% otopini solne kiseline.

Ključne riječi: čelik, inhibitori, korozija, karvon, limonen.

Summary

Corrosion of metal materials has been a problem since ancient times, which even today, despite the significant development of science and technology, has not yet been fully resolved. Corrosion, in addition to leading to significant deterioration of materials, also causes significant economic losses, but also affects the deterioration of the environment. Protection, especially of metal materials from corrosion, requires the use of environmentally friendly methods and substances. One of the most used protection methods, especially in aqueous media such as acid solutions, is the application of corrosion inhibitors.

This paper presents a theoretical overview of corrosion processes and methods of corrosion protection, while the experimental part tried to prove the potential inhibitory effectiveness of two natural organic compounds, carvone and limonene, in protecting steel Č.5426 from corrosion in a 10% hydrochloric acid solution.

Key words: steel, inhibitors, corrosion, carvone, limonene.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Čelik	2
2.1.1 Dobivanje čelika.....	2
2.1.2 Vrste čelika	4
2.2 Korozija	6
2.2.1 Klasifikacija korozije.....	7
2.2.1.1 Kemijska korozija	8
2.2.1.2 Elektrokemijska korozija.....	10
2.2.1.3 Opća korozija	10
2.2.1.4 Lokalna korozija	11
2.2.1.5 Pjegasta korozija.....	12
2.2.1.6 Rupičasta korozija.....	13
2.2.1.7 Potpovršinska korozija.....	14
2.2.1.8 Kontaktna korozija.....	14
2.2.1.9 Selektivna korozija.....	16
2.2.1.10 Interkristalna korozija.....	17
2.3 Zaštita od korozije	18
2.3.1 Elektrokemijske metode zaštite	18
2.3.2 Zaštita promjenom okolinosti	19
2.3.3 Primjena korozijski postojećih materijala	19
2.3.4 Konstrukcijsko tehnološke mjere	19
2.3.5 Zaštita prevlakama	20
2.4 Utjecaj korozije na okoliš.....	20
2.5 Korozija čelika u otopinama kiselina	21
2.5.1 Korozija čelika u otopini solne kiseline.....	22
2.5.2 Korozija čelika u otopini sumporne kiseline.....	22
2.6 Inhibitori korozije	23
2.6.1. Općenito	23
2.6.1.1 Anodni inhibitori.....	24
2.6.1.2 Katodni inhibitori.....	24
2.6.1.3 Mješoviti inhibitori	24
2.7 Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije	25

2.7.1 Limonen.....	26
2.7.2 Karvon.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Cilj rada.....	30
3.2. Materijali	30
3.2.1. Uzorci čelika.....	30
3.2.2. Kemikalije	31
3.2.3. Priprema otopina.....	31
3.3. Metode rada.....	31
3.3.1. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije	31
3.3.1.1. Određivanje brzine korozije	32
3.3.1.2. Određivanje pokrivenosti površine čelika i stupnja djelotvornosti inhibitora	32
3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka	33
3.3.3. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1. Određivanje brzine korozije čelika Č.5426 u 10% otopini solne kiseline	34
4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika	43
4.3. Površine uzoraka čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom	46
5. ZAKLJUČCI.....	51
6. LITERATURA.....	52

Popis slika

Slika 1. Visoka peć (https://bs.wikipedia.org/wiki/Visoka_pe%C4%87 , Pristupljeno 15.12.2022.)	3
Slika 2. Elektrolučna peć (https://www.exportersindia.com/product-detail/electric-arc-furnace-818224.htm , Pristupljeno 15.12.2022.).....	3
Slika 3. Mikrostrukture čelika (Zbornik 3/3 kolegija Toplinske obrade u ak.god. 2020./2021., Veleučilište u Karlovcu, 2021., Pristupljeno 16.12.2022.).....	5
Slika 4. Korozija (https://www.gradnja.me/clanak/8/Za%C5%A1tita-%C4%8Deli%C4%8Dnih-konstrukcija-od-korozije , Pristupljeno 9.1.2023.).....	6
Slika 5. Korozijski ciklus (http://repozitorij.fsb.hr/407/1/13_11_2008_DIPLOMSKI_RAD_GORAN_MANCE_2008.pdf , Pristupljeno 9.1.2023.).....	7
Slika 6. Klasifikacija korozijskih procesa [5]	8
Slika 7. Plinska korozija (http://bs.scribd.com/doc/219168839/Kotlovski-Materijali-i-Opterecenja , Pristupljeno 20.12.2022.)	9
Slika 8. Kemijska korozija automobila (https://www.autopress.hr/sto-je-zracna-hrda-i-kako-je-pravilno-ukloniti/ Pristupljeno 20.12.2022.)	9
Slika 9. Elektrokemijska korozija (https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija Pristupljeno 20.12.2022.)	10
Slika 10. Opća korozija pumpe od lijevanog željeza koren [17]	11
Slika 11. Shema korozije - (a) ravnomjerna i (b) neravnomjerna (https://dokumen.tips/documents/korozija-i-zastita-fsb.html Pristupljeno 30.07.2021.)	11
Slika 12. Vrste lokalne korozije- (a) pjegasta, (b) rupičasta, (c) kontaktna, (d) potpovršinska [1]	12
Slika 13. Pjegasta korozija na oštrici noža (http://www.bladeforums.com/forums/showthread.php/1026109-SURVIVE!-GSO-10-initial-review-with-photos-(warning-pic-heavy)/page2 , Pristupljeno 20.12.2022.)	12
Slika 14. Rupičasta korozija dijela osovine nehrđajućeg čelika (http://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/Metals.htm , Pristupljeno 20.12.2022.).....	13

Slika 15. Potpovršinska korozija (http://www.materialsperformance.com/articles/corrosion-basics/2008/february/forms-of-corrosion , Pristupljeno 20.12.2022.)	14
Slika 16. Galvanska korozija (https://www.slideserve.com/silas/vrste-korozije-s-obzirom-na-geometrijski-oblik-razaranja , Pristupljeno 20.12.2022.)	15
Slika 17. Korozija u procijepu između dva jednaka metala na konstrukciji mosta (http://www.termarust.com/resources/tp1.php , Pristupljeno 20.12.2022.)	16
Slika 18. Puknuće ventila uslijed decinkacije mjedi (http://www.oceanmarinesurveys.co.uk/through-hull-fittings/ , Pristupljeno 20.12.2022.)	16
Slika 19. Grafitizacija sivog lijeva (http://archive.constantcontact.com/fs183/1102968923619/archive/1111673141894.html , Pristupljeno 20.12.2022.)	17
Slika 20. Interkristalna korozija (https://degradationeng.wordpress.com/2014/10/23/forms-of-corrosion/ , Pristupljeno 20.12.2022.)	17
Slika 21. Tanker Erika (https://www.maritimejournal.com/news101/industry-news/erika-trial-sparks-european-debate , Pristupljeno 21.12.2022.).....	21
Slika 22. Podjela inhibitora korozije [14]	23
Slika 23. Korica limuna – limonen (https://www.consumerlab.com/answers/can-d-limonene-help-fight-cancer/d-limonene-cancer/ , Pristupljeno 3.1.2023.).....	26
Slika 24. Enantiomeri limonena (https://www.istockphoto.com/id/vektor/chiralitas-limonen-gm1226706142-361513320 , Pristupljeno 20.12.2022.)	27
Slika 25. Biljka kima (https://www.agroportal.hr/ljekovite-biljke/25297 Pristupljeno 3.1.2023.)	28
Slika 26. Dva oblika karvona (https://interactivescientific.com/2017/03/30/my-molecule-carvone/ , Pristupljeno 3.1.2023.).....	28
Slika 27. Brzina korozije (v) pri različitim koncentracijama karvona u otopini solne kiseline na neobrađenom i poliranom čeliku	36
Slika 28. Brzina korozije (v) pri različitim koncentracijama limonena u otopini solne kiseline na neobrađenom i poliranom čeliku	38
Slika 29. Brzina korozije (v) pri različitim koncentracijama karvona i limonena pri jednakim omjerima u otopini solne kiseline na neobrađenom i poliranom čeliku	40

Slika 30. Stupanj djelotvornosti karvona, limonena i smjese limonena i karvona na brušenim i poliranim uzorcima	41
Slika 31. Stupanj djelotvornosti karvona i smjese limonena i karvona na brušenim i neobrađenim uzorcima	42
Slika 32. Površine čelika Č.5426 brušenog i poliranog, P (lijevo) i mehanički neobrađenog, N (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine solne kiseline.	46
Slika 33. Površine čelika Č.5426 brušenog i poliranog, P (lijevo) i mehanički neobrađenog, N (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline pri 25°C.	46
Slika 34. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak karvona od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.	47
Slika 35. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.	47
Slika 36. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena i karvona od 100 ppm (lijevo) i 1000 ppm (desno) pri 25°C.	48
Slika 37. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak karvona od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.	48
Slika 38. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.	49
Slika 39. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena i karvona od 100 ppm (lijevo) i 1000 ppm (desno) pri 25°C.	49

Popis tablica

Tablica 1. Sastav ispitivanog čelika č. 5426 [18].....	30
Tablica 2. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona pri 25°C na čeliku Č.5426-polirani (P).....	34
Tablica 3. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).	35
Tablica 4. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija limonena pri 25°C na brušenom i poliranom čeliku Č.5426 (P).	37
Tablica 5. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija limonena pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).....	37
Tablica 6. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom karvona i limonena pri 25°C na brušenom i poliranom čeliku Č.5426 (P).	39
Tablica 7. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom karvona i limonena pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).	39
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.5426 koji su bili mehanički obrađeni i polirani (P), te neobrađenih uzoraka čelika (N) prije izlaganja djelovanju 10% solne kiseline i nakon djelovanja solne kiseline pri 25°C.....	43
Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.5426 koji su bili mehanički obrađeni i polirani (P) nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak ispitivanih inhibitora pri 25°C.	44
Tablica 10. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.5426 koji nisu bili mehanički obrađeni (N) nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak ispitivanih inhibitora pri 25°C.	45

1. UVOD

Od davnina čovječanstvo koristi materijale koji se mogu pronaći u prirodi. Njihovim oblikovanjem i preradom dobivani su materijali poželjnih svojstava i otkrivani novi. Danas, kada su konstrukcijski materijali potrebni više no ikada, razvoj materijala koji moraju ispunjavati određene zahtjeve, kao i pronalazak novih metoda zaštite materijala od degradacije još uvijek su u fokusu mnogih istraživanja.

No, bez obzira na određene mjere i postupke, na neke se procese ne može utjecati. Tako da se čovjek prilagođava živjeti uz njih i barem ih malo usporiti. Korozija je vrlo štetan proces koji svojim djelovanjem razara i uništava materijal. Naime, to je spontani proces između metala i okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje.

Čovjek svakodnevno razvija razne metode zaštite kako bi usporio koroziju, a dva najzastupljenija principa su primjena organskih premaza i inhibitora korozije. Današnju popularnost odnose premazi koji su vodotopivi i vodorazrjeđivi, premazi sa visokim udjelom suhe tvari, praškasti premazi, te premazi koji otvrdnjavaju zračenjem. Njihova sve veća primjena je pojačana zbog zakonskih odredbi koje ograničavaju emisiju hlapivih organskih otapala.

Vrlo važan zahtjev, a možda i najvažniji koji danas moraju ispunjavati sredstva koja se koriste u premazima, a ujedno i kao inhibitori korozije jest njihova ekološka prihvatljivost. Iako su mnoge organske i anorganske tvari vrlo djelotvorne kao inhibitori korozije, prednost se daje prirodnim tvarima i komponentama koje su netoksične za okoliš i ljude, a to su između ostalog i ekstrakti različitih biljaka, kao i aktivne tvari izolirane iz istih. Upravo stoga u ovom radu ispitano je inhibicijsko djelovanje karvona i limonena na koroziju čelika u otopini solne kiseline.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Čelik

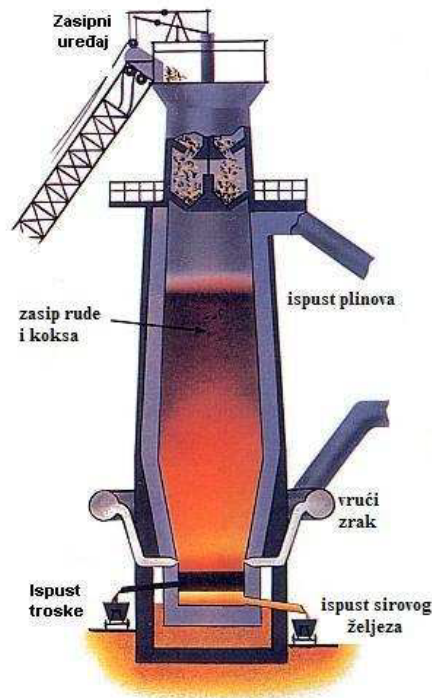
Postoji mnoštvo definicija čelika. Možemo reći da one točne i jedne jedine nema. Svaka literatura navodi svoju definiciju. Svima je zajedničko da je čelik željezni materijal koji se može obrađivati. Ovaj materijal se još naziva i metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika. U strukturi čelika se nalaze razni elementi pratiooci i nečistoće uz dodatak legirnih elemenata. Svaki pojedini element utječe na neko od svojstava čelika. Neki ih poboljšavaju, a neki utječu negativno i nisu toliko poželjni unutar čelika. Ugljik svojim udjelom utječe na mikrostrukturu čelika pa tako i na njegova svojstva. Upravo iz navedenih razloga, čelik je u današnje vrijeme jako raširen i neophodan materijal na tržištu. [1]

2.1.1 Dobivanje čelika

Jedan od procesa dobivanja čelika iz rude se odvija unutra visoke peći uz prisutan kisik i ugljen, odnosno ugljik. Ugljik reducira željeznu rudu u tekuće sirovo željezo. Procesom nastaju i nusprodukti ugljični dioksid i ugljični monoksid.

Kako bi se uklonile nečistoće, dodaje se vapnenac (kalcijev karbonat) koji otapanjem stvara tekuću šljaku. Takvo sirovo željezo nije pogodno za uporabu niti obradu jer sadrži nečistoće i ugljik koji mu povećavaju krhkost.

Iz peći dobivamo bijelo sirovo željezo koje je osnova u proizvodnji čelika i čeličnog lijeva, i sivo sirovo željezo koje se koristi u svrhu dobivanja sivih lijevova. Kako bi se eliminirao sav višak ugljika iz tekućeg sirovog željeza, u peć se upuhuje kisik. Tako se dobiva tekući čelik. [2]



Slika 1. Visoka peć (https://bs.wikipedia.org/wiki/Visoka_pe%C4%87, Pristupljeno 15.12.2022.)

Drugi način dobivanja čelika je reciklažom staroga željeza. U elektrolučnim pećima se, pomoću topline električnog luka, tali staro željezo koje se kasnije koristi za izradu čeličnih ljevova. Čelik se iz električne peći lijeva u kalupe ili se izrađuju limovi.



Slika 2. Elektrolučna peć (<https://www.exportersindia.com/product-detail/electric-arc-furnace-818224.htm>, Pristupljeno 15.12.2022.)

2.1.2 Vrste čelika

Čelik se dijeli na više načina prema određenim kriterijima.

Podjela s obzirom na kemijski sastav: [3]

- Ugljični čelik- čelik na čija svojstva utjecaj ima uglavnom ugljik, dok drugih elemenata ima samo u tragovima koji nemaju utjecaj na svojstva
- Legirani čelik- čelik na čija svojstva utjecaj imaju legirni elementi, tj. elementi koji se namjerno dodaju da bi se postigla određena svojstva. Razlikuju se visokolegirani (više od 5% dodanih elemenata) i niskolegirani (manje od 5% dodanih elemenata).
- Nehrdajući čelik- slitina željeza koja sadrži najmanje 10,5% kroma

Podjela prema namjeni: [3]

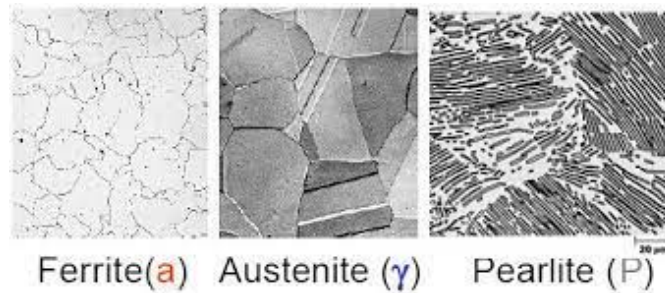
- Konstrukcijski čelik- ugljični čelik koji sadrži manje od 0,6% ugljika ili legirani. Koriste se za čelične konstrukcije, dijelove strojeva i različitih uređaja. Razlikuju se obični čelici za masovnu uporabu i plemeniti ugljični ili legirani čelici za određene dijelove koji imaju veće zahtjeve
- Alatni čelik- plemeniti ugljični ili legirani čelik koji sadrži od 0,6% do 2,06% ugljika ili legirani. Najčešće se koriste za izradu alata.
- Specijalni čelik

Podjela prema načinu prerade: [3]

- Sirovi čelici
- Lijevani čelici
- Valjani čelici
- Kovni čelici
- Vučeni čelici

Podjela prema mikrostrukтури: [3]

- Feritni čelik
- Perlitni čelik
- Martenzitni čelik
- Ladeburitni čelik
- Austenitni čelik



Slika 3. Mikrostrukture čelika (Zbornik 3/3 kolegija Toplinske obrade u ak.god. 2020./2021., Veleučilište u Karlovcu, 2021., Pristupljeno 16.12.2022.)

2.2 Korozija

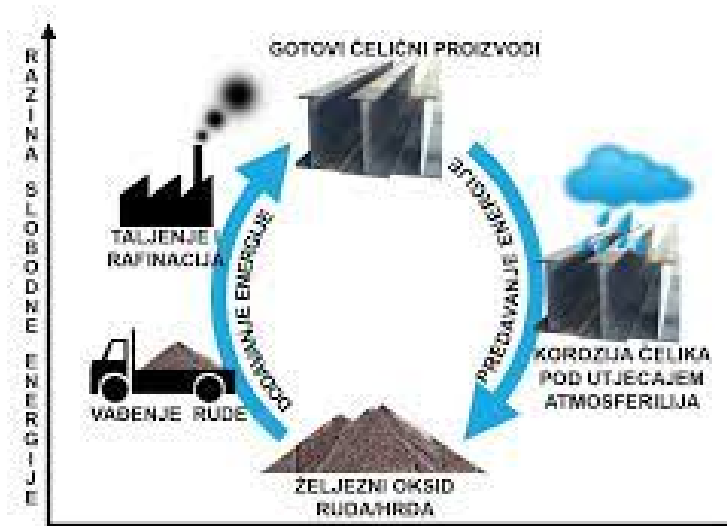
Korozija je fizikalno kemijska interakcija okoliša i materijala. Rezultat korozije su promjene u svojstvima materijala koje vode slabljenju nosivosti i funkcionalnosti samog materijala. Korozija razara konstrukcijski materijal pod kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša.

Čine je kemijske i elektrokemijske promjene tijekom kojih metal mijenja svojstva. Sama brzina i tok korozije ovise o sklonosti materijala korodiranju, vanjskim čimbenicima, ali i o raznim zaštitama, ukoliko postoje.



Slika 4. Korozija (<https://www.gradnja.me/clanak/8/Za%C5%A1tita-%C4%8Deli%C4%8Dnih-konstrukcija-od-korozije>, Pristupljeno 9.1.2023.)

Čovjek iz prirode uzima sirovine koje se nalaze u termodinamički stabilnom stanju. Unosom energije, oblikovanjem i preradom mijenja im se sastav kako bi se dobio konstrukcijski materijal sa željenim svojstvima. Takav materijal se nalazi u termodinamički nestabilnom stanju pa se želi vratiti u stabilno stanje. To nije korisna niti željena pojava. Događa se jer su prirodni materijali u ravnoteži s kemijskim reakcijama. Čovjek svojim unošenjem energije i preradom prirodnih materijala prikriva promjene u strukturi i time ostvaruje potrebna svojstva čelika. Nakon toga je samom materijalu težnja vratiti se u stabilnost i to se naziva korozijski ciklus.



Slika 5. Korozijski ciklus

(http://repozitorij.fsb.hr/407/1/13_11_2008_DIPLOMSKI_RAD_GORAN_MANCE_2008.pdf , Pristupljeno 9.1.2023.)

2.2.1 Klasifikacija korozije

Kako bi se materijal zaštitio od korozije i produžio vijek trajanja, potrebno je odrediti vrstu korozije koja se pojavljuje. Najčešće se može odrediti golim okom, a ovisi o različitim uvjetima.

Glavni čimbenici koji utječu na vrstu korozije su dizajn proizvoda, kombinacija materijala i okoline, stanje površine i ostala mehanička svojstva. Koroziji su podložni i metali i nemetali pa je osnovna podjela korozije prema materijalu koji korodira, na koroziju metala i koroziju nemetala. [4]

No, kako je u strojarstvu osnovni materijal metal, pojam korozije odnosi se na koroziju metala.

Najvažnija podjela korozije prema mehanizmu procesa je na:

- Kemijsku koroziju
- Elektrokemijsku koroziju.

Kako materijal ne korodira istom brzinom i intenzitetom po površini, slijedi podjela po geometrijskom obliku korozijskog razaranja: [5]

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



Slika 6. Klasifikacija korozijskih procesa [5]

2.2.1.1 Kemijska korozija

Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivne tvari na površinu materijala. Događa se u neelektrolitima, odnosno u medijima koji ne provode električnu struju. Prepoznaje se prema promjeni vanjskog izgleda i pojavi opne na površini metala.

Kemijska korozija se dijeli prema mediju u kojem se odvija na:

- Plinsku koroziju
- Koroziju u tekućim neelektrolitima

Plinska korozija se pojavljuje kod ventila i ispušnih cijevi motora broda te kod toplinske obrade čelika jer je uzrokovana plinovima izgaranja na visokim temperaturama. [6]



Slika 7. Plinska korozija (<http://bs.scribd.com/doc/219168839/Kotlovski-Materijali-i-Opterecenja>, Pristupljeno 20.12.2022.)

Koroziju u tekućim neelektrolitima nalazimo u organskim tekućinama i otopinama raznih susstanci.

Najbolji primjer kemijske korozije je stvaranje okujine na čeliku. To je i najčešći slučaj u praksi. Okujina je površinski produkt koji se formira u uvjetima djelovanja oksidacijske atmosfere na čeliku. Na njeno stvaranje, veliki utjecaj ima i toplina.



Slika 8. Kemijska korozija automobila (<https://www.autopress.hr/sto-je-zracna-hrda-i-kako-je-pravilno-ukloniti/> Pristupljeno 20.12.2022.)

2.2.1.2 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija se javlja na metalima i legurama koje su u dodiru sa elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli. Tu nastaju reakcije oksidacije i redukcije. Elektrokemijsku koroziju prate anodni i katodni proces. Područje oksidacije (gubitka elektrona) naziva se anoda, a područje redukcije (primanja elektrona) se naziva katoda.

Elektrokemijska korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu i u vlažnoj atmosferi. Elektrokemijskoj koroziji su izložene rudarske instalacije, energetska i metalurška postrojenja, građevine, oružje, kućanski aparati itd. [6]



Slika 9. Elektrokemijska korozija (<https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija>, Pristupljeno 20.12.2022.)

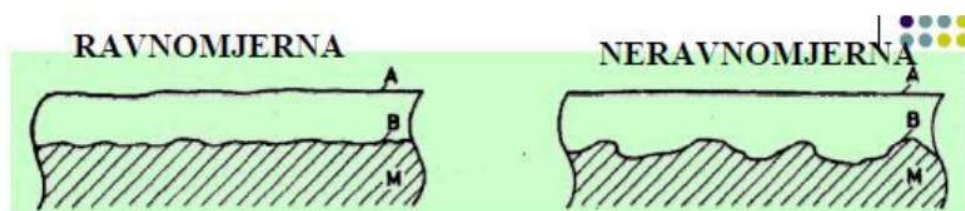
2.2.1.3 Opća korozija

Opća korozija zahvaća cijelu površinu materijala. To je korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala, kada je cijela površina izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Vrlo je česta i raširena, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. [1]



Slika 10. Opća korozija pumpe od lijevanog željeza [17]

Ravnomjerna korozija je manje opasna jer se jednako širi po površini i moguće ju je pratiti i predvidjeti popravak i zamjenu materijala. Uz nju glatka površina materijala postaje hrapavija. Neravnomjerna korozija je puno opasnija jer je nepredvidiva. Opća korozija se mjeri gubitkom dimenzija ili gubitkom mase. [1]



Slika 11. Shema korozije - (a) ravnomjerna i (b) neravnomjerna

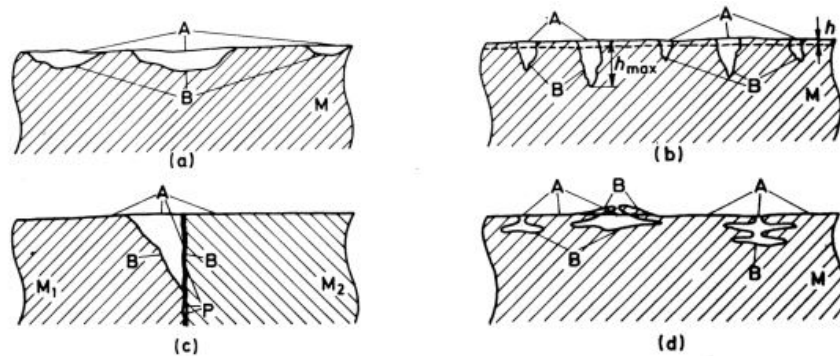
(<https://dokumen.tips/documents/korozija-i-zastita-fsb.html>, Pristupljeno 30.07.2021.)

Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od lokalnih oblika korozije jer omogućava lako predviđanje vijeka trajanja konstrukcije.

2.2.1.4 Lokalna korozija

Lokalna korozija je najrašireniji oblik korozije. Nastaje na mikroskopskoj razini. Napada samo neke dijelove površine izloženih materijala. Vrlo je nepredvidiva i teško

ju je kontrolirati zbog pojavljivanja na određenim mjestima. Dijeli se na pjegastu, točkastu, kontaktnu i potpovršinsku. [1]



Slika 12. Vrste lokalne korozije- (a) pjegasta, (b) rupičasta, (c) kontaktna, (d) potpovršinska [1]

2.2.1.5 Pjegasta korozija

Pjegasta korozija je najraširenija vrsta lokalne korozije. Napada samo izložene dijelove materijala. Ona djeluje u dubinu materijala. [1]



Slika 13. Pjegasta korozija na oštrici noža

([http://www.bladeforums.com/forums/showthread.php/1026109-SURVIVE!-GSO-10-initial-review-with-photos-\(warning-pic-heavy\)/page2](http://www.bladeforums.com/forums/showthread.php/1026109-SURVIVE!-GSO-10-initial-review-with-photos-(warning-pic-heavy)/page2), Pristupljeno 20.12.2022.)

2.2.1.6 Rupičasta korozija

Rupičasta korozija se još naziva i jamičasta ili pitting korozija. Ona stvara rupičasta oštećenja, a širi se u dubinu materijala. Kod nje ne dolazi do znatnog smanjenja mase što otežava njezino otkrivanje. Teško je uočljiva što ju čini jako opasnom, a najčešće je se ne može otkriti dok ne dođe do potpunog puknuća stjenke.

Brzina nastajanja raste s porastom temperature. Rupice koje nastaju na površini obično su skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije. Nehrđajući čelici su vrlo podložni rupičastoj koroziji ukoliko se nalaze u vodi ili agresivnom okolišu posebice u prisutnosti kloridnih iona. [7]



Slika 14. Rupičasta korozija dijela osovine nehrđajućeg čelika
(<http://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/Metals.htm>,
Pristupljeno 20.12.2022.)

Uvjeti uspostavljanja rupičaste korozije su:

- Postojanje oksidnog filma na površini metala
- Prisutnost agresivnih iona u otopini
- Potencijal mora prijeći kritičnu vrijednost E_{pit} koja označava kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije rupičaste korozije

Kako bi se smanjila sklonost rupičastoj koroziji, postoji nekoliko načina zaštite kao na primjer povećanjem otpornosti materijala, smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša, inhibicijom, katodnom zaštitom ili smanjenjem hrapavosti površine.

2.2.1.7 Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija se još naziva i listanje ili slojevita korozija. Kod nje se žarište širi u dubinu materijala i raslojava ga. Najčešće se može vidjeti na valjanim metalima u dodiru s morskom vodom ili kiselinama. Na površini se stvaraju mjehuri jer se u materijalu gomilaju korozijski produkti čiji je volumen veći od volumena uništenog metala. Na slici 15. se jasno vidi upravo to karakteristično listanje materijala. [8]



Slika 15. Potpovršinska korozija

(<http://www.materialsperformance.com/articles/corrosion-basics/2008/february/forms-of-corrosion>, Pristupljeno 20.12.2022.)

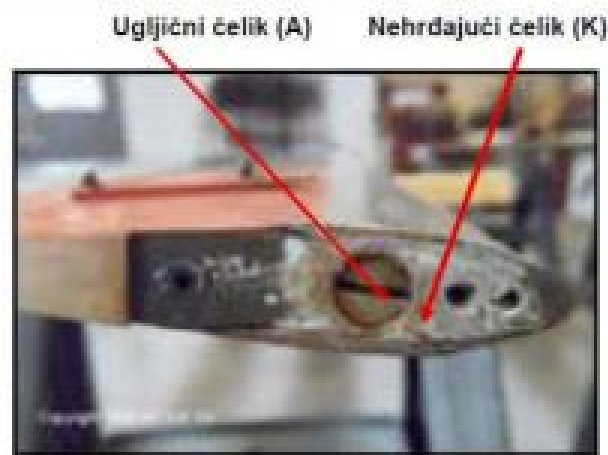
2.2.1.8 Kontaktna korozija

Kontaktna korozija se dijeli na galvansku i koroziju u procjepu.

Galvanska korozija nastaje kontaktom metala različitih električnih potencijala u elektrolitu. Tako nastaje galvanski članak gdje jedan od metala postaje anoda koji

korodira većom brzinom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak. Drugi metal postaje katoda i korodira sporije nego bi korodirao da je izvan galvanskog članka.

Važni činitelji koji utječu na galvansku koroziju su korozijski potencijal metala koji čine galvanski par, anodna polarizacija te relativne površine jednog i drugog metala koji čine galvanski par. Na ulogu elektrolita mogu utjecati vlaga i nečistoće na površini metala. [8]



Slika 16. Galvanska korozija (<https://www.slideserve.com/silas/vrste-korozije-s-obzirom-na-geometrijski-oblik-razaranja>, Pristupljeno 20.12.2022.)

Sklonost galvanskoj koroziji se može smanjiti odabirom kombinacije metala bliskih korozijskih potencijala, izolacijom kontakta različitih metala ili izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša.

Korozija u procjepu se pojavljuje u dodiru dva ista metala ili između metala i nemetala u koncentraciji elektrolita. Slična je rupičastoj koroziji, samo što umjesto rupica ima procjepe na metalu. Može se smanjiti izbjegavanjem uskih procijepa pri konstruiranju, osiguranjem drenaže, izbjegavanju naslaga, izbjegavanjem stagnacije medija te katodnom zaštitom. [9]



Slika 17. Korozija u procijepu između dva jednaka metala na konstrukciji mosta
(<http://www.termarust.com/resources/tp1.php>, Pristupljeno 20.12.2022.)

2.2.1.9 Selektivna korozija

Selektivna korozija predstavlja koroziju pri kojoj dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente ili faze legure. Pojavljuju se mjestimično na površini i širi se prema unutrašnjosti presjeka materijala. Pri ovoj koroziji ne dolazi do značajne promjene dimenzija, ali legura znatno slabi i postoji velika mogućnost od iznenadne havarije.

Najvažniji primjeri selektivnog otapanja su decinkacija mjedi (komponentna) i grafitizacija sivog lijeva (fazna). [1]



Slika 18. Puknuće ventila uslijed decinkacije mjedi
(<http://www.oceanmarinesurveys.co.uk/through-hull-fittings/>, Pristupljeno 20.12.2022.)



Slika 19. Grafitizacija sivog lijeva

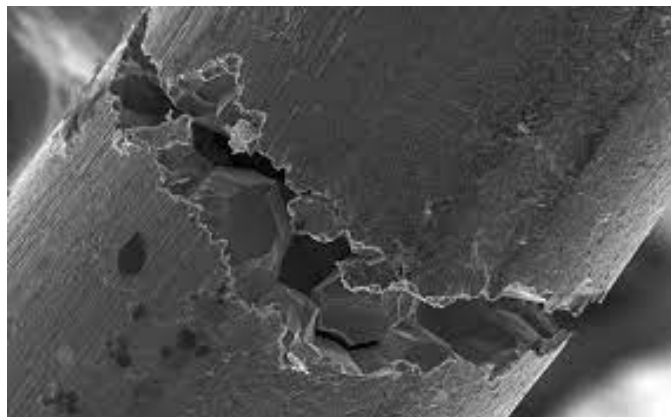
(<http://archive.constantcontact.com/fs183/1102968923619/archive/1111673141894.html>, Pristupljeno 20.12.2022.)

2.2.1.10 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je lokalna korozija koja razara materijal na granicama zrna šireći se u dubinu.

Javlja se kod nehrđajućih čelika, legura na bazi aluminija i nikla. Može dugo ostati neprimjećena i naglo smanjiti čvrstoću i žilavost materijala.

Smanjenje sklonosti interkristalnoj koroziji postiže se žarenjem, stabilizacijom i snižavanjem udjela ugljika ispod 0,03%. [1]



Slika 20. Interkristalna korozija

(<https://degradationeng.wordpress.com/2014/10/23/forms-of-corrosion/>, Pristupljeno 20.12.2022.)

2.3 Zaštita od korozije

Ljudi su oduvijek tražili način da zaštite metale od korozije. Metodama zaštite materijala sprječava se ili koči nastanak korozijskih razaranja. Metode su temeljene na promjenama unutrašnjih ili vanjskih čimbenika ili odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija nanošenjem prevlaka.

Korozijski procesi su vrlo spontani procesi između metala i komponenata okoline. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala pa je potrebna pravovremena i pravilno odabrana metoda zaštite od korozije. [1]

Metode zaštite od korozije: [5]

1. Elektrokemijske metode zaštite
 - Katodna zaštita
 - Anodna zaštita
2. Zaštita promjenom okolnosti
 - Uklanjanje aktivatora korozije
 - Inhibitorima korozije
3. Primjena korozijski postojanih materijala
4. Konstrukcijsko- tehnološke mjere
5. Zaštita prevlakama.

2.3.1 Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijska metoda zaštite od korozije se provodi tako da se metal održava ili u pasivnom ili u imunom stanju kada ne korodira.

Ovom zaštitom se štite konstrukcije koje su uronjene ili ukopane, a nisu lako pristupačne za održavanje premazima (cjevovodi, brodovi, spremnici). Elektrokemijska zaštita, s obzirom na način polarizacije može biti katodna i anodna. [10]

2.3.2 Zaštita promjenom okolnosti

Ova metoda se koristi najviše za zaštitu parnih kotlova, kondenzatora, cisterni za prijevoz agresivnih otopina itd. jer su to okoline koje se ne obnavljaju ili se povremeno obnove. Smanjenje korozivnosti se provodi na dva načina, a to su uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine ili uvođenje inhibitora korozije u agresivnu sredinu. [11]

U praksi se vrlo često korozija smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori su tvari anorganskog ili organskog porijekla koje smanjuju brzinu korozije. Radi se o stvaranju zaštitnog filma između okoline i metala ili pak o promjeni okoline materijala koji se štiti. Inhibitori se najčešće koriste za usporavanje korozije u tekućinama. Postoje anodni, katodni i mješani inhibitori.

2.3.3 Primjena korozijski postojanih materijala

Glavni zadatak svakog dobrog konstruktora je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala, uzimajući u obzir sve kriterije.

Tako je potrebno uzeti korozijski postojaniji materijal, a to je onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manjeg razaranja na površini ili mikrostrukturi.

Odabirom korozijski postojanijeg materijala se utječe i na ekonomsku isplativost proizvoda. [10]

2.3.4 Konstrukcijsko tehnološke mjere

Konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti koroziju i produžiti vijek trajanja.

Pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija kao i tehnologijom izrade može se znatno utjecati na smanjenje korozijskih procesa.

Ove mjere treba koristiti što je moguće više kako bi se postigla projektirana korozijska postojanost. [8]

2.3.5 Zaštita prevlakama

Još jedna metoda sprječavanja korozije su prevlake koje služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake se dijele na metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti organske i anorganske. To je jedna od najraširenijih korozijskih zaštita.

Kako će prevlaka štiti ovisi o debljini i vrsti prevlake, stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja te postupku nanošenja.

Prevlake se koriste i za zaštitu od mehaničkog trošenja, estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih dijelova. [4,5]

2.4 Utjecaj korozije na okoliš

Korozija stvara brojne probleme te može dovesti do katastrofalnih posljedica. Proces korozije može djelovati izrazito agresivno na pojedini metal, no ponekad to djelovanje može biti sporo i praktički neprimjetno. Kakva god bila, nosi velike probleme i troškove.

Jedna od najvećih ekoloških katastrofa u Europi kojoj je uzrok korozija, dogodila se 1999. u Velikoj Britaniji. Naime, prilikom prijevoza 315 000 t nafte došlo je do puknuća tankera Erika koji je ubrzo i potonuo. Pri tome je došlo do onečišćenja 400 km obale. Sve se dogodilo zbog toga što je korozija oslabila trup broda. [12]



Slika 21. Tanker Erika (<https://www.maritimejournal.com/news101/industry-news/erika-trial-sparks-european-debate>, Pristupljeno 21.12.2022.)

Korozija kao vrlo opasna i štetna pojava nastaje samo ukoliko postoji neka pokretačka sila kao što je kemijska, mehanička, biološka ili neka druga. Brzina korozije ovisi o samoj veličini te sile, te ukoliko je pokretačka sila velika, tada raste i brzina korozije.

2.5 Korozija čelika u otopinama kiselina

Korozija čelika u otopinama kiselina naziva se još i kiselinskom korozijom koja se javlja pri niskim pH vrijednostima otopina, kao i u odsutnosti kisika. Metalni materijali su vrlo osjetljivi na kiselinsku koroziju, a u eksploataciji mogu biti izloženi raznim kiselim elektrolitima među kojima su najčešće solna kiselina (HCl), sumporna kiselina (H_2SO_4), dušična kiselina (HNO_3), fosforna kiselina (H_3PO_4) i octena kiselina (CH_3COOH). Kiselinska korozija najčešće se javlja kod ugljičnih čelika, iako su mnogi drugi metali također podložni ovakvoj koroziji. U kiselom mediju, produkti korozije su topivi i ne pružaju nikakvu zaštitu od korozije. [13]

2.5.1 Korozija čelika u otopini solne kiseline

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

Kada tog pasivnog sloja nema, čelik počinje aktivno korodirati. To može dovesti do rupičaste korozije ili loma uslijed napetosne korozije. Rješenje za to je pronađeno u korištenju duplex čelika ili dodatkom od 6% Mo za uporabu u razrijeđenim otopinama solne kiseline pri sobnoj temperaturi.

Sprječavanje korozije je moguće dodatnom zaštitom debelim standardnim premazima na bazi cinka ili šaržno pocinčavanje. Obje metode su jako skupe i utječu na uporabna svojstva. Nanošenjem tankog sloja NiCoCr premaza također se može postići otpornost na koroziju. [13]

2.5.2 Korozija čelika u otopini sumporne kiseline

Pri samom kontaktu otopine sumporne kiseline i čelika, dolazi do stvaranja plinovitog vodika i iona željeza, koji stvaraju zaštitni sloj željezovog sulfata (FeSO_4) na metalnoj površini.

Taj zaštitni sloj sprječava naknadno djelovanje sumporne kiseline na metal. To znači da trajnost dijelova od ugljičnog čelika ovisi o očuvanju tog sloja.

Čimbenici koji povećavaju brzinu korozije ugljičnog čelika u sumpornoj kiselini su:

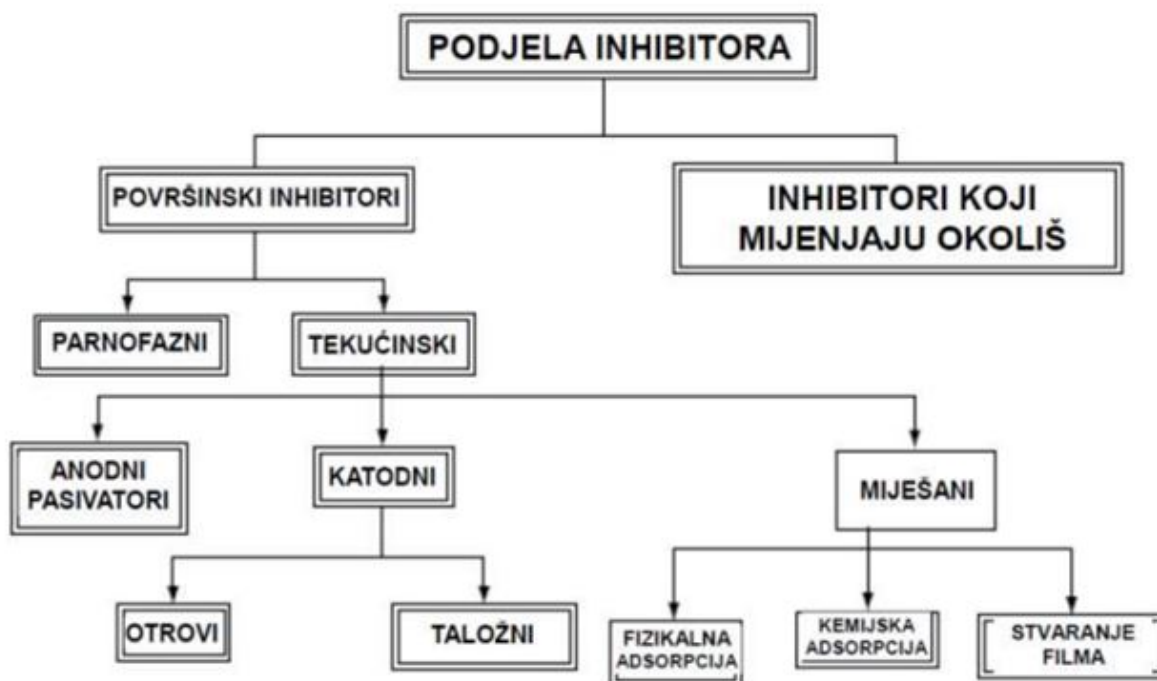
- Topivost FeSO_4 sloja u kiselini - što je veća koncentracija kiseline, veća je stopa korozije
- Temperatura – rastom temperature raste i brzina korozije radi povećanja topivosti FeSO_4
- Relativno kretanje između metala i otopine kiseline [13].

2.6. Inhibitori korozije

2.6.1. Općenito

Inhibitori su tvari koje mogu smanjiti brzinu korozije metala i legura u velikoj mjeri. Inhibitori se najčešće adsorbiraju na površini metala procesom fizisorpcije ili procesom kemisorpcije. Upotrebljava ih se u vodenom ili djelomično vodenom okolišu. Koriste se u rafinerijama, kemijskoj industriji i raznim drugim industrijama.

S obzirom na kemijski sastav, inhibitore se može podijeliti na organske i anorganske, a s obzirom na mehanizam djelovanja razlikujemo katodne, anodne i miješovite inhibitore. [14]



Slika 22. Podjela inhibitora korozije [14]

2.6.1.1 Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji anodni inhibitori su pasivatori, odnosno topljive soli oksidativnih aniona, kao što su kromati, nitriti, volframati, molibdati i vanadati koji u otopinama s pH 5-9 prevode željezo, nikal, kobalt i njihove legure u pasivno stanje.

Takvi inhibitori su opasni jer ukoliko se uzme nedovoljna koncentracija, neće pasivirati cijelu metalnu površinu. Tako će smanjiti anodnu i povećati katodnu površinu što izaziva jamičastu koroziju.

Među anodne inhibitore se ubrajaju i taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala daju slojeve netopljivih korozijskih produkata.

Tu se ističe vodeno staklo koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata. [15]

2.6.1.2 Katodni inhibitori

Ovi inhibitori izravno koče katodnu reakciju i djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći netopljive produkte. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli.

Kada se katodni inhibitori dodaju u bilo kojoj količini, smanjuju brzinu korozije i nisu opasni. [15]

2.6.1.3 Mješoviti inhibitori

Ovi inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i katodno i anodno. Najčešće je riječ o organskim spojevima koji se adsorbiraju na metalnu površinu u obliku monomolekulskih filmova, pa se zato nazivaju adsorpcijski inhibitori.

Najpoznatiji mješoviti inhibitori su želatina, škrob, tanin itd. U ovu skupinu pripadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, organski spojevi s dušikom i njihove soli te spojevi sa sumporom i sulfidi. [15]

2.7 Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Porastom zagađenja okoliša su se pojavili ekološki prihvatljivi inhibitori korozije. Postalo je nužno uvesti strože uvjete kojima se ograničava korištenje raznih kemikalija koje su štetne za okoliš. Glavna tema je postala biorazgradivost, netoksičnost i ekološka prihvatljivost kad je riječ o inhibitorima. Neki su čak zabranjeni, kao što su kromati jer su toksični jer mogu dovesti do povećanja razvoja algi u prirodnim vodotocima.

Briga za okoliš zahtjeva da inhibitori korozije budu netoksični i ekološki prihvatljivi. Neki od ekološki prihvatljivih inhibitora korozije su biljni ekstrakti, prirodni polimeri, aminokiseline, lijekovi, ionske tekućine, itd.

Prednost ovih inhibitora je jednostavnost dobivanja, netoksičnost i biorazgradivost. Bez obzira na cjelokupne prednosti, najveći nedostatak je reaktivnost u vodenim otopinama kiselina i baza što je posljedica njihove biorazgradivosti.

Također razvili su se i vodorazrjeđivi premazi čija uporaba još nije velika zbog visoke cijene. No veliku prednost im nosi to što nisu štetni ni za ljude, ni za okoliš. [14]

Prednosti vodorazrjeđivih premaza su: [14]

- Smanjena emisija hlapivih organskih spojeva
- Primjena konvencionalnih postupaka nanošenja
- Lako čišćenje alata vodom
- Smanjena otrovnost, a time i povećana sigurnost radnika
- Minimalan opasni otpad
- Dobro vrijeme skladištenja
- Mala zapaljivost
- Primjena na različitim metalima

Nedostaci su: [14]

- Relativna vlažnost mora biti u rasponu od 50-70%, ali ne preko 85%, a temperatura aplikacije ne ispod 12° C
- Potrebno je dulje vrijeme sušenja
- Zahtijevaju izrazito čistu površinu bez masnoće i prašine

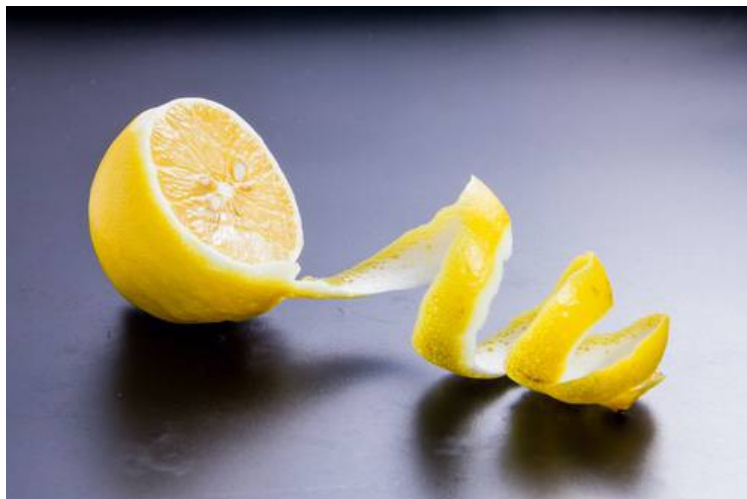
- Teško se postižu visoko sjajni premazi
- Viša cijena
- Dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film
- Osjetljivi su na visoku vlagu
- Imaju manju temperaturnu otpornost
- Imaju tendenciju stvaranja pjene

Ekološki propisi postaju sve stroži što se tiče premaza u svrhu dekoracija, ali i industrijskih premaza.

Ovi premazi još uvijek nisu dovoljno korišteni radi svoje cijene i nedostataka. No, u budućnosti se očekuje sve veća uporaba ukoliko im se dodatno poboljšaju svojstva novim vrstama ekološki prihvatljivih premaza. [13]

2.7.1 Limonen

Limonen je tekućina bez boje koja priprada cikličkim terpenima. Ime je dobio prema korici limuna od kuda se najčešće i dobiva. Velika količina limonena nalazi se i u narančinim košticama. Limonen ima dokazano protuupalna, antioksidacijska i antistresna svojstva.

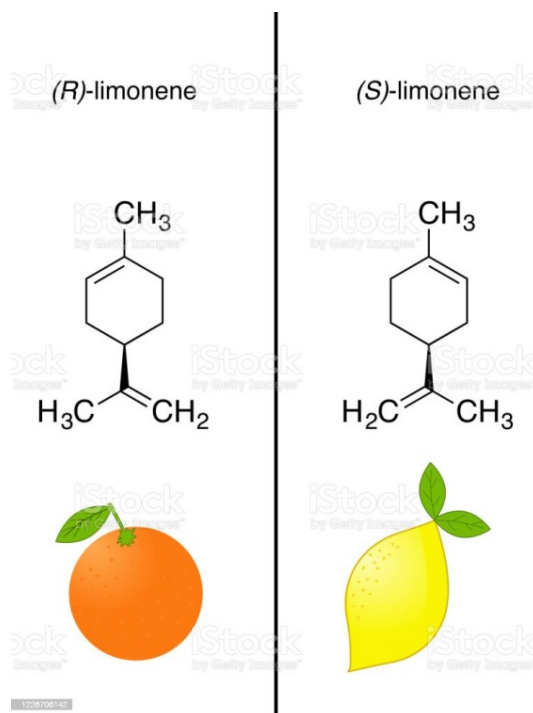


Slika 23. Korica limuna – limonen (<https://www.consumerlab.com/answers/can-d-limonene-help-fight-cancer/d-limonene-cancer/>, Pristupljeno 3.1.2023.)

Dobiva se destilacijom vodenom parom iz citrusnog voća kao što su limun, limeta, naranča, grejp i slično. Limonen se koristi kao otapalo u sredstvima za čišćenje u kućanstvu. Zatim kao aroma u parfemskoj industriji radi dobre topivosti ulja u njemu. Nalazi se i u raznim proizvodima za osobnu higijenu poput šampona ili losiona za brijanje. [16]

Ovaj spoj može uzrokovati iritaciju na koži prilikom direktnog nanošenja. Limonen se uvelike koristi i kao prirodni insekticid i herbicid. Limonen ima svojstvo da, kada se zagrijava jedan enantiomer pri 300°C, daje racemičnu smjesu (+) i (-) limonena, koji se naziva dipenten.

Limonen je monoterpen koji se u prirodi nalazi u dva enantiomera: (*R*) - limonen i (*S*) – limonen.



Slika 24. Enantiomeri limonena (<https://www.istockphoto.com/id/vektor/chiralitas-limonen-gm1226706142-361513320>, Pristupljeno 20.12.2022.)

Svaki enantiomer ima dobro prepoznatljiv okus i aromu. Češće se susreće sa (R)-limonenom koji se nalazi u uljima citrusa. On ima okus i miris naranče. Drugi enantiomer je (S)- limonen kojeg proizvode biljke kima, kopra i bergamota. On ima miris borovine koja doprinosi okusima i aromama jestivih dijelova biljaka. [16]

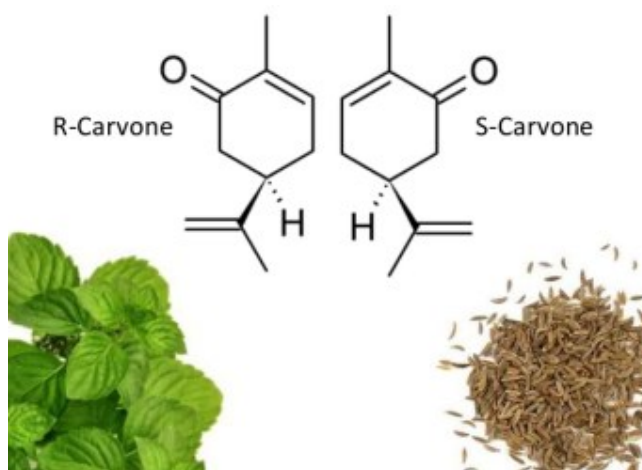
2.7.2 Karvon

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



Slika 25. Biljka kima (<https://www.agroportal.hr/ljekovite-biljke/25297> Pristupljeno 3.1.2023.)

Karvon se javlja u dva enantiomera. R(-)-karvon ima slatkasti miris po menti, poput lišća zelene metvice. Njegova zrcalna slika, S(+)-karvon, ima ljutu aromu, poput sjemenki kima. [13]



Slika 26. Dva oblika karvona (<https://interactivescientific.com/2017/03/30/my-molecule-carvone/>, Pristupljeno 3.1.2023.)

S- (+)- karvon je glavni sastojak ulja koje daju sjemenke kima i kopra. Godišnje ga se proizvede oko 10 tona te se koristi i za sprječavanje preranog nicanja krumpira tijekom skladištenja.

R-(-)-karvon se najčešće nalazi u eteričnom ulju nekoliko vrsta metvice, posebice ulju zelene metvice čiji je većinski udio. Karvon se koristi u prehrambenoj industriji, u proizvodnji osvježivača zraka itd.

Oba karvona se danas koriste u raznim industrijama. Prirodni (R)-karvon se koristi za aromatiziranje žvakaćih guma i bombona s mentom, te za arome u proizvodima za osobnu njegu, osvježivačima zraka i uljima za aromaterapiju. Američka agencija za zaštitu okoliša registrirala ga je za upotrebu u repelentima za insekte.

S 3800 t/godišnje, svjetsko tržište za (R)-karvon mnogo je veće od tržišta njegovog (S)-izomera (10 t/godišnje). Velik dio (R)-karvona ekstrahira se iz prirodne metvice, ali oko polovice komercijalnog proizvoda sintetizira se iz (R)-limonena. [13]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj rada bio je ispitati inhibicijsko djelovanje otopina karvona i limonena na koroziju čelika u 10% otopini solne kiseline, kao i njihovo zajedničko djelovanje na kiselinsku koroziju čelika. Također, ispitivanja su provedena na uzorcima čelika Č. 5426 koji nisu bili prethodno mehanički obrađeni, te na uzorcima istog čelika koji su brušeni i polirani da bi se ispitaio utjecaj obrade površine na inhibicijsko djelovanje karvona i limonena.

Sva ispitivanja provedena su u laboratorijima Veleučilišta u Karlovcu. U kemijskom laboratoriju provedena su gravimetrijska određivanja brzine korozije.

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

3.2. Materijali

3.2.1. Uzorci čelika

Za sva ispitivanja koristili su se uzorci čelika Č.5426 prosječne površine 11 cm². Za ispitivanja su se koristili uzorci čelika koji su brušeni i polirani (oznaka P), kao i uzorci čelika bez prethodne obrade (oznaka N) koji su samo odmašćeni u etanolu, osušeni i korišteni za daljnja ispitivanja. Sastav čelika dan je u Tablici 1:

Tablica 1. Sastav ispitivanog čelika č. 5426 [18]

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Fe
0,11- 0,17	< 0,40	0,30- 0,60	< 0,035	< 0,035	1,25- 1,75	3,25- 3,75	ostalo

3.2.2. Kemikalije

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

Solna kiselina, HCl (37 %, Lachner).

(R)-(-) -Karvon ($C_{10}H_{14}O$, 98%, Sigma Aldrich)

(R)-(+)- Limonen ($C_{10}H_{16}$, 97%, Sigma Aldrich)

Etanol (96%, Lachner)

3.2.3. Priprema otopina

Otopina solne kiseline pripremljena je razrjeđivanjem 37% kiseline s destiliranom vodom da bi se dobila 10% otopina. Karvon i limonen su se najprije razrijedili s etanolom da bi se dobile 30% (v/v) otopine navedenih inhibitora u etanolu (96%). Takve 30% etanolne otopine dodavale su se direktno mikropipetom u 10% otopinu solne kiseline u koncentracijama od 200, 600, 1000 i 2000 ppm.

3.3. Metode rada

3.3.1. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Gravimetrijska metoda jedna je od najjednostavnijih metoda za određivanje brzine korozije i učinkovitosti inhibitora, a bazira se na mjerenju gubitka mase uzoraka metala u agresivnom mediju sa dodatkom ispitivanog inhibitora, kao i u čistim otopinama medija.

Za ispitivanja korišteni su uzorci čelika Č.5426 bez prethodne mehaničke obrade kao i uzorci koji su mehanički obrađeni. Mehanička obrada površine odnosila se na brušenje brusnim papirom (finoće 400, 600 i 800), poliranje, ispiranje destiliranom vodom, odmašćivanje etanolom te sušenje glatkim filter papirom. Uzorci čelika koji nisu mehanički obrađivani isprani su u etanolu i osušeni. Nakon sušenja svi uzorci su

vagani na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,0001$ g, i uronjeni u kivete sa 50 mL 10% otopine solne kiseline, sa i bez dodatkom određenih koncentracija inhibitora (karvona i limonena), pri čemu su se uvijek vodila paralelna mjerenja na dva uzorka, vodeći računa sa su uzorci čelika kompletno uronjeni u otopinu.

Svi uzorci su bili u kontaktu s otopinama u vremenu od 2 sata. Nakon što su se uzorci izvadili iz otopina, isprani su destiliranom vodom, sušeni i ponovno vagani na analitičkoj vagi. Gravimetrijska mjerenja provedena su pri temperaturi od 25°C.

3.3.1.1. Određivanje brzine korozije

Iz dobivenih podataka gravimetrijskih mjerenja brzina korozije se računa prema sljedećem izrazu:

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

gdje je: Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon mjerenja (mg)

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

S – površina uzorka čelika (cm^2)

Δt – vrijeme izloženosti uzorka otopini (sati)

3.3.1.2. Određivanje pokrivenosti površine čelika i stupnja djelotvornosti inhibitora

Na osnovi izračunatih brzina korozije izračunava se pokrivenost površine uzoraka 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 djelotvornosti inhibitora (z) računa se prema izrazu:

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

3.3.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka

Hrapavost površine uzoraka čelika Č.5426 ispitana je na prijenosnom uređaju za mjerenje površinske hrapavosti MITUTOYO SURFTEST SJ-210. Hrapavost je određena na uzorcima čelika prije mehaničke obrade, nakon mehaničke obrade i poliranja te nakon izlaganja uzoraka 10% otopini solne kiseline bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora. S obzirom na veličinu uzoraka ispitivanja su provedena na 4 različita mjesta na uzorku.

3.3.3. Snimanje površina uzoraka čelika metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka čelika Č.5426 snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 100 X. Površine uzoraka snimljene su na uzorcima čelika prije mehaničke obrade, nakon mehaničke obrade i poliranja te nakon izlaganja uzoraka 10% otopini solne kiseline bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora i to najmanje i najveće koncentracije na 25°C.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje brzine korozije čelika Č.5426 u 10% otopini solne kiseline

Mogućnost zaštitnog djelovanja prirodnih spojeva karvona i limonena od kiselinske korozije čelika Č.5426 ispitana je gravimetrijskom metodom mjerenja gubitka mase uzoraka čelika. Uzorci čelika su bili izloženi djelovanju 10% otopine solne kiseline u trajanju od 2 sata pri temperaturi od 25°C sa i bez dodatka različitih koncentracija karvona i limonena, kao i njihovom kombinacijom.

Uzorci su izvagani prije uranjanja u kiselinu, a nakon 2 sata izlaganja u kiselini, isprani su i osušeni na zraku. Nakon sušenja su izvagani ponovo. Na temelju razlike u masi prije i poslije izlaganja kiselini bez i sa različitim koncentracijama ispitivanih inhibitora, izračunate su vrijednosti brzina korozije.

Rezultati gravimetrijskih ispitivanja prikazani su u Tablicama 2. do 7. i slikama 27. do 31. Izračunate brzine korozije izražene su u $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a pokrivenost površine i stupnjevi djelotvornosti u %.

Tablica 2. Brzine korozije (v), pokrivenost površine i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona pri 25°C na čeliku Č.5426-polirani (P).

Karvon ppm	Brzina korozije, v , ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	3,6140	-	-
200	1,2155	0,6637	66,37
600	0,5120	0,8583	85,83
1000	0,4195	0,8839	88,39
2000	0,3875	0,8928	89,28

Tablica 3. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).

Karvon ppm	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	0,7285	-	-
200	0,5879	0,1930	19,30
600	0,4736	0,3499	34,99
1000	0,4002	0,4507	45,07
2000	0,3242	0,5550	55,50

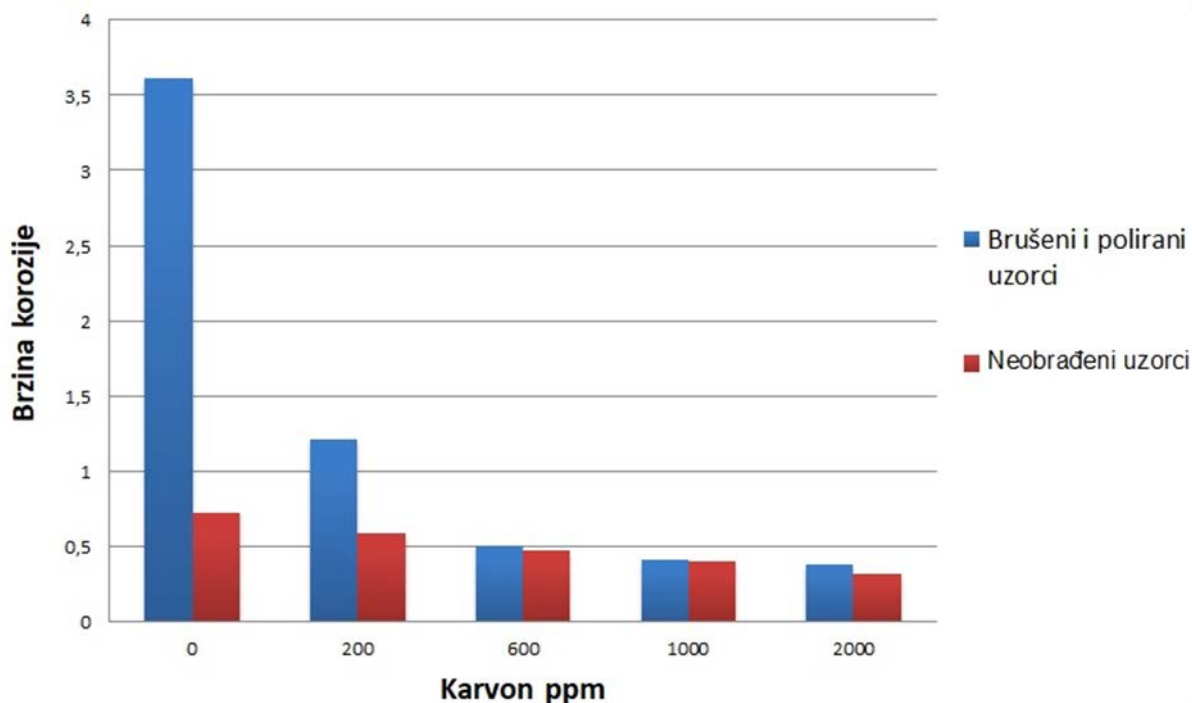
U Tablici 2. prikazani su rezultati dobiveni gravimetrijskim mjerenjima koji se odnose na brušeni i polirani čelik Č.5426 (P), dok se u Tablici 3. nalaze rezultati dobiveni za neobrađeni čelik (N), a ispitane su djelotvornosti različitih koncentracija karvona u 10% otopini solne kiseline. Iz rezultata se može vidjeti da brzina korozije kako uzoraka čelika Č.5426 koji su bili mehanički obrađeni, tako i neobrađenih uzoraka opada porastom koncentracije karvona, dok istovremeno pokrivenost površine i stupanj djelotvornosti inhibitora raste. Stupanj djelotvornosti karvona kod poliranog čelika je veći u odnosu na iste primijenjene koncentracije kod neobrađenog čelika i kreće se u rasponu od 66% za najmanju koncentraciju od 200 ppm do 89% za 2000 ppm. Ono što treba naglasiti jest činjenica da povećanje koncentracije iznad 600 ppm ne dovodi do značajnijeg povećanja stupnja djelotvornosti (86% za 600 ppm i 89% za 2000 ppm) pa se zbog ekonomskih razloga optimalnom koncentracijom može smatrati koncentracija od 600 ppm karvona.

U Tablici 3. prikazani su rezultati za iste koncentracije karvona, ali je njegovo djelovanje na uzrocima čelika koji nisu mehanički obrađivani (N) daleko slabije, odnosno stupnjevi djelotvornosti kreću se u rasponu od 19% do maksimalno 56% za

najveću primijenjenu koncentraciju od 2000 ppm. Ovi rezultati jasno ukazuju da stanje površine očito znatno utječe na inhibicijsku djelotvornost karvona.

Na slici 27. dana je usporedba dobivenih vrijednosti brzina korozije čelika koji je bio poliran i brušen, te neobrađenih uzoraka. Iz slike je jasno vidljivo da 10% solna kiselina djeluje agresivnije na uzorke brušenog i poliranog čelika, u odnosu na mehanički neobrađeni čelik. Iako je kod mehanički neobrađenog čelika povećana kontaktna površina, pa bi bilo za očekivati da je djelovanje solne kiseline agresivnije na poliranom čeliku. Ovdje to nije slučaj jer kod mehanički neobrađenog čelika na njegovoj površini imamo prisutan sloj oksida i vjerojatno nečistoća koje su spriječile direktno djelovanje solne kiseline.

No s druge strane, inhibicijsko djelovanje karvona je znatno bolje na uzorcima čelika koji su prije djelovanja kiseline bili brušeni i polirani. Ovakvo djelovanje karvona se može pripisati samoj adsorpciji molekula karvona na površinu čelika, jer je kod brušenih i poliranih uzoraka olakšan pristup molekulama karvona da se svojim aktivnim mjestima adsorbiraju na čelik.



Slika 27. Brzina korozije (v) čelika Č. 5426 u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija karvona na neobrađenom i poliranom čeliku.

Tablica 4. Brzine korozije (v), pokrivenost površine i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija limonena pri 25°C na brušenom i poliranom čeliku Č.5426 (P).

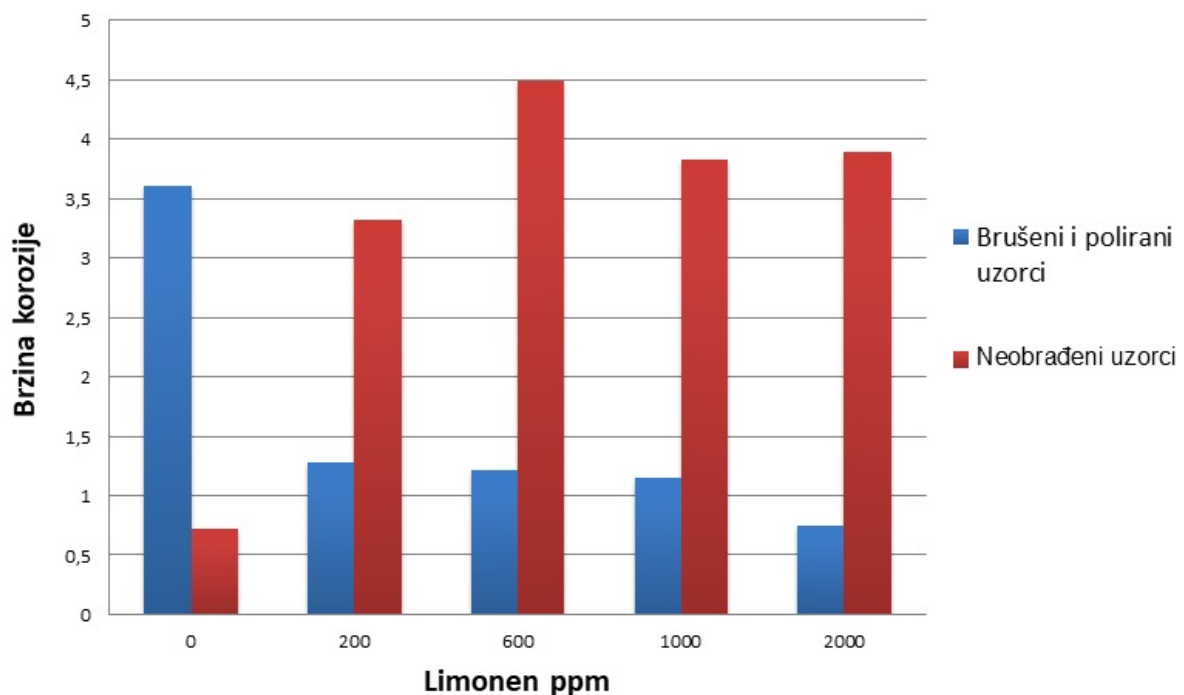
Limonen ppm	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	3,6140	-	-
200	1,2849	0,6445	64,45
600	1,2207	0,6622	66,22
1000	1,1552	0,6804	68,04
2000	0,7509	0,7922	79,22

Tablica 5. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija limonena pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).

Limonen ppm	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	0,7285	-	-
200	3,3276	-	-
600	4,4956	-	-
1000	3,8371	-	-
2000	3,9009	-	-

U Tablicama 4. i 5. prikazani su rezultati gravimetrijskih mjerenja dobiveni za limonen. Iz tablice 4. može se primijetiti da i limonen pokazuje dobra inhibicijska svojstva na brušenom i poliranom čeliku, što je jasno vidljivo iz dobivenih stupnjeva djelotvornosti koji se kreću u rasponu od 66% do 80%. Interesantni rezultati dobiveni su kod mehanički neobrađenog čelika, a oni ukazuju na činjenicu da limonen uopće ne pokazuje inhibicijsko djelovanje u 10% otopini solne kiseline ni kod jedne primijenjene koncentracije, dapače, dodatak limonenena u 10% otopinu solne kiseline dovodi do ubrzanе koroziје mehanički neobrađenog čelika Č. 5426. Iz ovog se može zaključiti da limonen nema inhibicijsko djelovanje na neobrađenom čeliku i da zapravo u ovom slučaju djeluje kao aktivator korozijskog procesa.

Na Slici 28. usporedba dobivenih vrijednosti brzina koroziје čelika koji je bio poliran i brušen, te neobrađenih uzoraka u 10% otopini solne kiseline bez i sa dodatkom različitih koncentracija limonena.



Slika 28. Brzine koroziје (v) pri različitim koncentracijama limonena u otopini solne kiseline na neobrađenom i poliranom čeliku Č.5426.

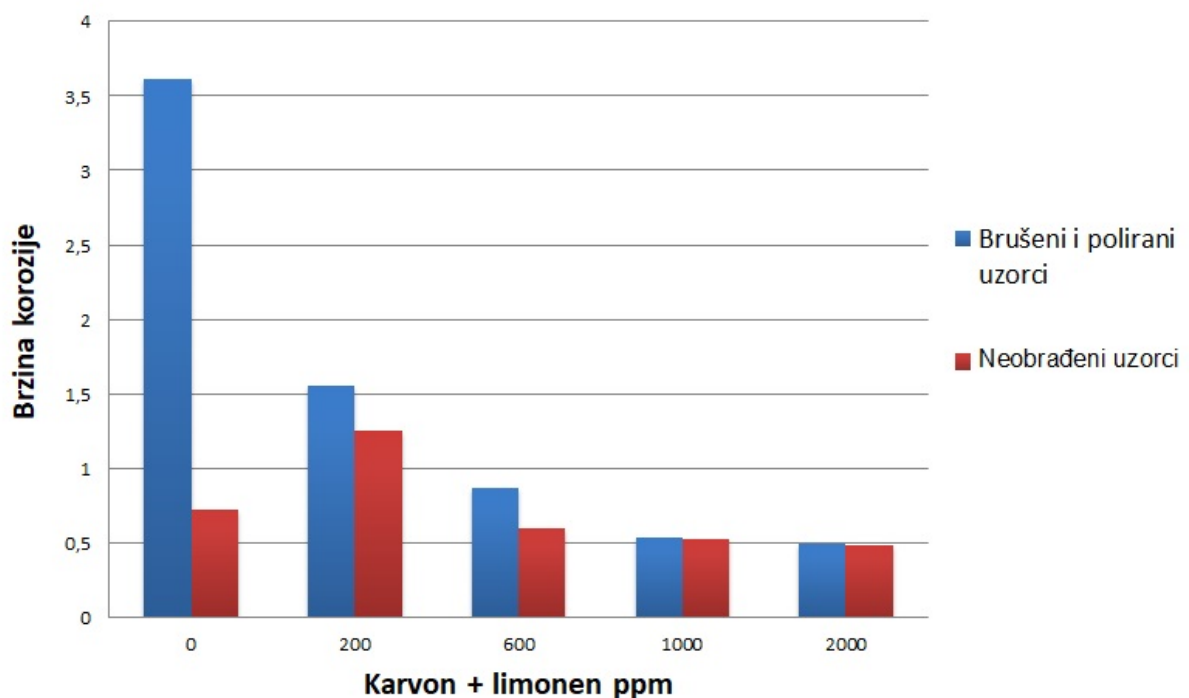
Tablica 6. Brzine korozije (v), pokrivenost površine i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom karvona i limonena pri 25°C na brušenom i poliranom čeliku Č.5426 (P).

Karvon ppm	+ Limonen ppm	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	0	3,6140	-	-
100	100	1,5638	0,5673	56,73
300	300	0,8760	0,7576	75,76
500	500	0,5442	0,8494	84,94
1000	1000	0,5005	0,8615	86,15

Tablica 7. Brzine korozije (v), pokrivenost površine i vrijednosti stupnjeva djelotvornosti (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 10% otopini HCl bez i sa dodatkom karvona i limonena pri 25°C na mehanički neobrađenom čeliku Č.5426 (N).

Karvon ppm	+ Limonen ppm	Brzina korozije, v , (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Pokrivenost površine Θ	Stupanj djelotvornosti, z %
0	0	0,7285	-	-
100	100	1,2556	-	-
300	300	0,6003	0,1760	17,60
500	500	0,5328	0,2686	26,86
1000	1000	0,4885	0,3294	32,94

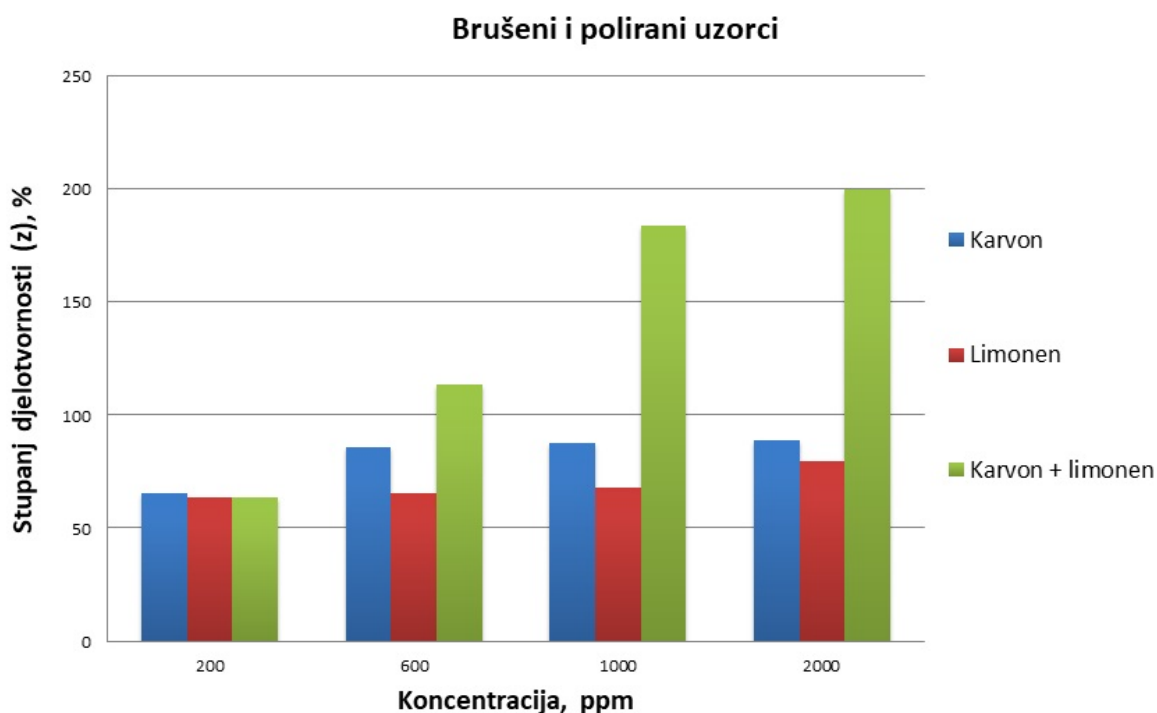
U Tablicama 6. i 7. prikazani su rezultati gravimetrijskih mjerenja za obrađene i neobrađene uzorke čelika gdje je ispitana djelotvornost kombinacije limonena i karvona u istim omjerima. Iz tablice 6. je vidljivo da se kombinacijom limonena i karvona postižu vrlo dobri rezultati, odnosno da smjesa limonena i karvona pokazuje inhibicijsku djelotvornost do 86% na obrađenim i poliranim uzorcima čelika u 10% otopini solne kiseline. Kod mehanički neobrađenog čelika primijećeno je da dodatak karvona limonenu može spriječiti aktivatorsko djelovanje samog limonena koje je uočeno kod neobrađenih uzoraka čelika.



Slika 29. Brzina korozije (v) pri različitim koncentracijama karvona i limonena pri jednakim omjerima u otopini solne kiseline na neobrađenom i poliranom čeliku Č.5426.

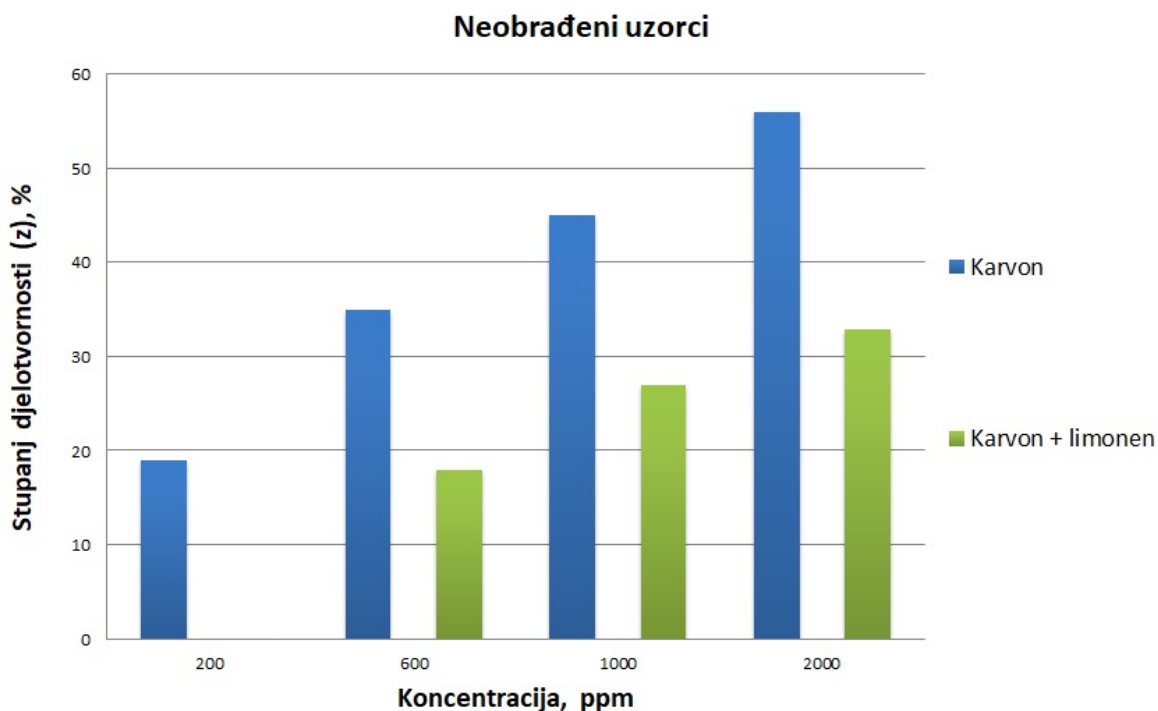
Usporedbe radi, na Slici 29. prikazane su vrijednosti brzine korozije uzoraka čelika dobivene u 10% solnoj kiselini s dodatkom karvona i limonena u otopinu.

Na slici 30. prikazana je usporedba stupnjeva djelotvornosti karvona i limonena pojedinačno, kao i stupnjevi djelotvornosti dobiveni za kombinaciju oba ispitivana inhibitora na brušenim i poliranim uzorcima. Može se uočiti da najveći stupanj djelotvornosti pokazuje kombinacija karvona i limonena i to pri koncentraciji od 1000 ppm+1000 ppm. Najmanji stupanj djelotvornosti je postignut kod svih inhibitora pri koncentraciji od 200 ppm.



Slika 30. Stupanj djelotvornosti karvona, limonena i smjese limonena i karvona na brušenim i poliranim uzorcima čelika Č.5426.

Na Slici 31. su prikazani stupnjevi djelotvornosti karvona i kombinacije karvona i limonena na neobrađenim uzorcima. Karvon je pokazao najbolju djelotvornost pri dodatku od 2000 ppm dok je njihova kombinacija dala nešto slabije rezultate.



Slika 31. Stupanj djelotvornosti karvona i smjese limonena i karvona na neobrađenim uzorcima čelika Č.5426.

Na temelju podataka dobivenih eksperimentalnim dijelom rada može se uočiti da je zaštita čelika Č.5426 od kiseline korozije u otopinama s dodacima različite koncentracije i kombinacije inhibitora na poliranom i neobrađenom čeliku potpuno drugačija. Na poliranom čeliku najbolji rezultati dobiveni su kombinacijom limonena i karvona u koncentracijama od 1000 ppm karvona i 1000 ppm limonena. Kod neobrađenih uzoraka čelika najveću djelotvornost ima karvon sa 56% pri dodatku od 2000 ppm.

Najmanji stupanj djelotvornosti dobiven kod poliranih uzoraka je 64%, a koji dobivamo s dodatkom 200 ppm limonena u 10% otopinu HCl. Isti rezultat se dobije i pri kombinaciji limonena i karvona (svaki 100 ppm). Iako stupnjevi djelotvornosti nisu preko 80%, možemo zaključiti da odabrani inhibitori stvaraju dobru zaštitu na poliranim uzorcima.

4.2. Određivanje hrapavosti površine uzoraka čelika

Hrapavost površine uzoraka mjerena je na uzorcima čelika Č. 5426 prije izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline, te nakon 2h izlaganja kiseline bez i sa dodatkom ispitivanih inhibitora i to u najmanjoj i najvećoj koncentraciji.

Rezultati su dani kao vrijednost R_a , odnosno vertikalni parametar hrapavosti koji predstavlja srednje aritmetičko odstupanje od profila, odnosno na jediničnoj dužini površine od ukupnih iznosa amplituda hrapavosti izračuna se srednja vrijednost. Rezultati mjerenja hrapavosti prikazani su u Tablicama 8. do 10.

Tablica 8. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzorcima čelika Č.5426 koji su bili mehanički obrađeni i polirani (P), te neobrađenih uzoraka čelika (N) prije izlaganja djelovanju 10% solne kiseline i nakon djelovanja solne kiseline pri 25°C.

R_a (μm)		
Uzorci	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
P - prije izlaganja kiseline	0,558	0,264
P- nakon djelovanja 10% HCl	6,433	3,876
N - prije izlaganja kiseline	18,867	16,554
N- nakon djelovanja 10% HCl	22,872	19,870

Iz tablice 8. vidi se maksimalna i minimalna vrijednost parametara R_a čelika Č.5426 prije i nakon izlaganja solnoj kiseline. Vidljivo je povećanje hrapavosti površine nakon djelovanja kiseline. Isto tako vidljiva je i značajna razlika između hrapavosti poliranog uzorka i neobrađenog uzorka, što je i bilo za očekivati.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.5426 koji su bili mehanički obrađeni i polirani (P) nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak ispitivanih inhibitora pri 25°C.

R_a (μm)		
10 % HCl	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
+ 200 ppm karvona	2,873	1,719
+ 2000 ppm karvona	0,714	0,625
+ 200 ppm limonena	3,098	2,625
+ 2000 ppm limonena	1,308	0,823
+ 100 ppm karvona i 100 ppm limonena	4,244	3,872
+ 1000 ppm karvona i 1000 ppm limonena	1,543	1,085

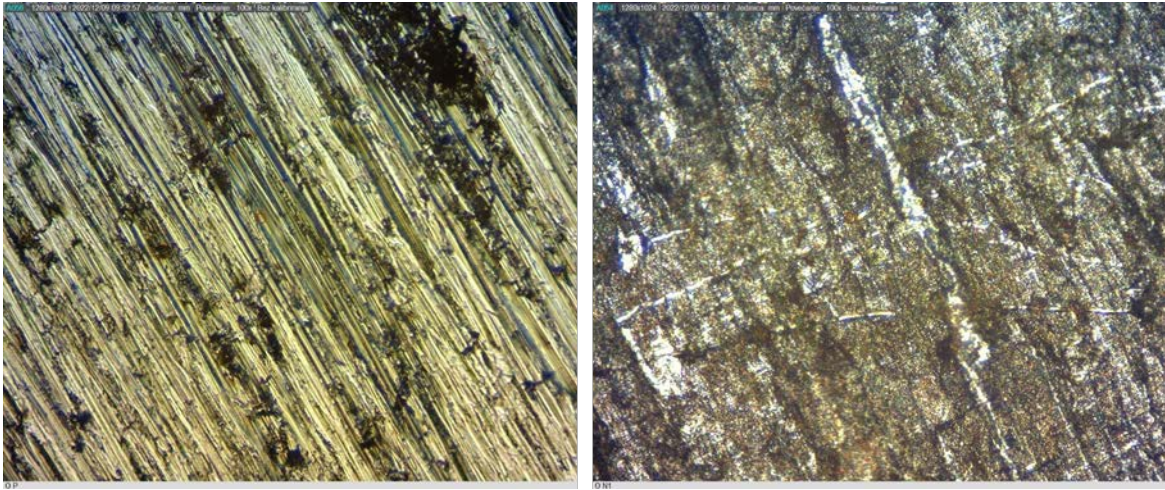
U tablici 9. su prikazane vrijednosti parametara R_a na uzorcima čelika Č.5426 koji su bili brušeni i polirani, nakon djelovanja 10% otopine solne kiseline i dodatka različitih koncentracija zadanih inhibitora pri dvosatnom izlaganju na temperaturi od 25°C. S povećanjem koncentracije inhibitora, smanjuje se hrapavost površine uzoraka u odnosu na kontrolni uzorak koji je bio izložen djelovanju čiste 10% otopine solne kiseline, što pokazuje da su inhibitori djelotvorni.

Tablica 10. Izmjerene vrijednosti parametra R_a na uzrocima čelika Č.5426 koji nisu bili mehanički obrađeni (N) nakon djelovanja 10% solne kiseline uz dodatak ispitivanih inhibitora pri 25°C.

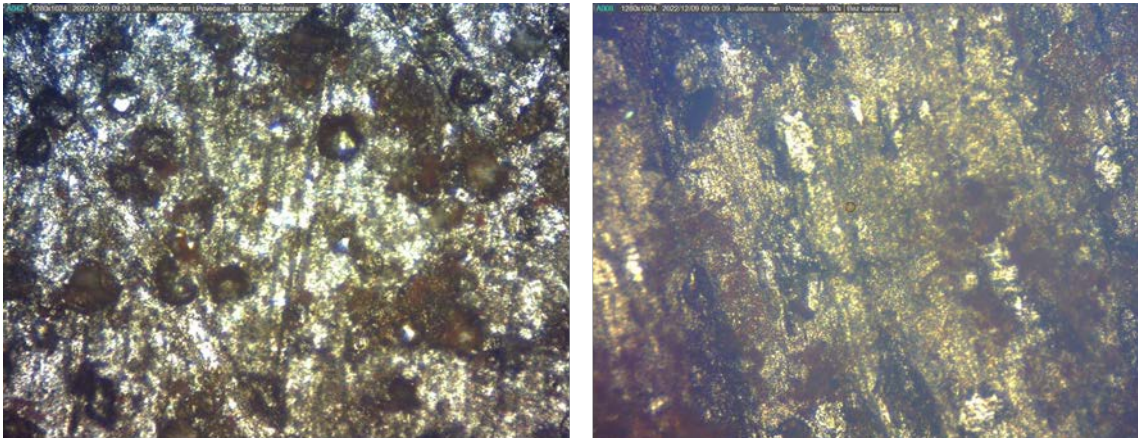
R_a (μm)		
10 % HCl	Maks. vrijednost	Min. vrijednost
+ 200 ppm karvona	22,344	20,002
+ 2000 ppm karvona	20,663	19,008
+ 200 ppm limonena	30,421	28,776
+ 2000 ppm limonena	28,225	25,322
+ 100 ppm karvona i 100 ppm limonena	25,006	24,652
+ 1000 ppm karvona i 1000 ppm limonena	22,108	19,874

U tablici 10. je isto tako vidljivo da se i na neobrađenim uzorcima, povećanjem koncentracije inhibitora smanjuje hrapavost površine uzoraka čelika, ali samo kod karvona i kombinacijom karvona i limonena, a dodatkom limonena je uočeno povećanje hrapavosti površine u odnosu na uzorak koji je bio izložen djelovanju čiste 10% otopine solne kiseline, što potvrđuje rezultate gravimetrijskih mjerenja.

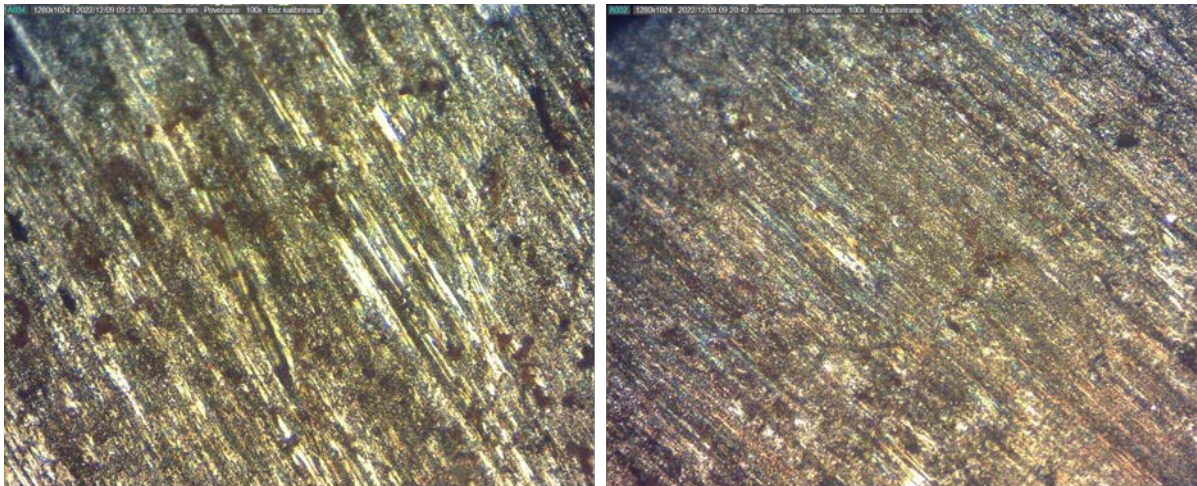
4.3. Površine uzoraka čelika snimljene optičkim metalografskim mikroskopom



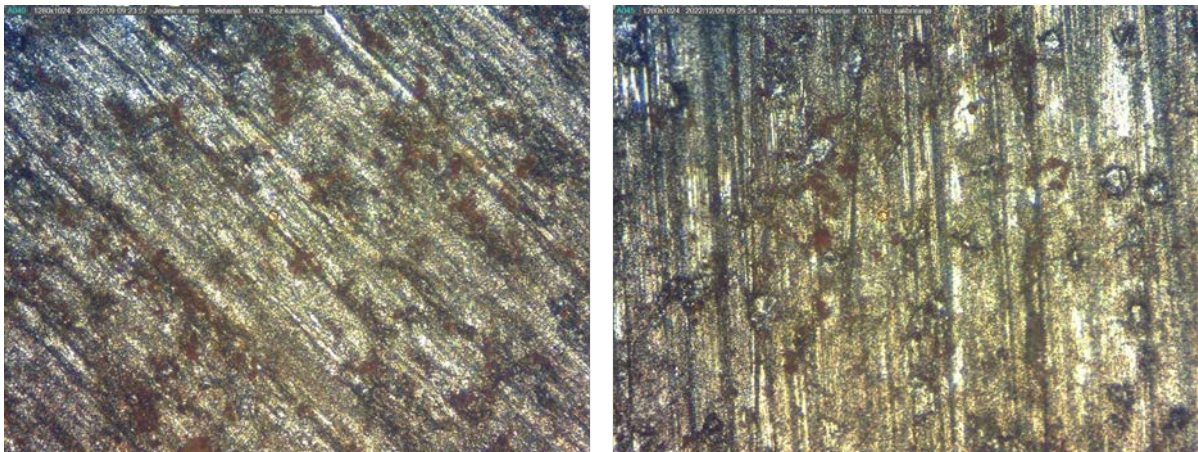
Slika 32. Površine čelika Č.5426 brušenog i poliranog, P (lijevo) i mehanički neobrađenog, N (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja djelovanju otopine solne kiseline.



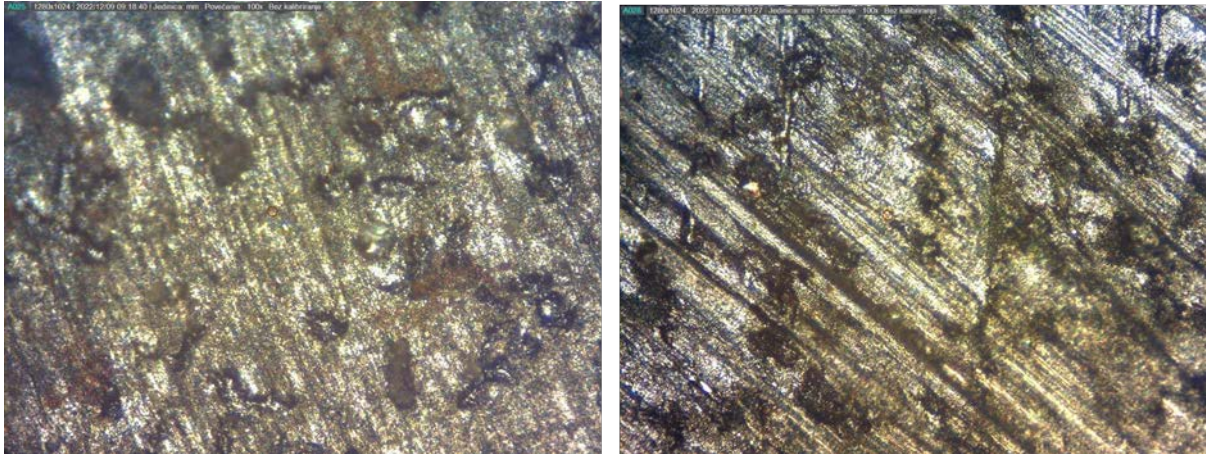
Slika 33. Površine čelika Č.5426 brušenog i poliranog, P (lijevo) i mehanički neobrađenog, N (desno) snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline pri 25°C.



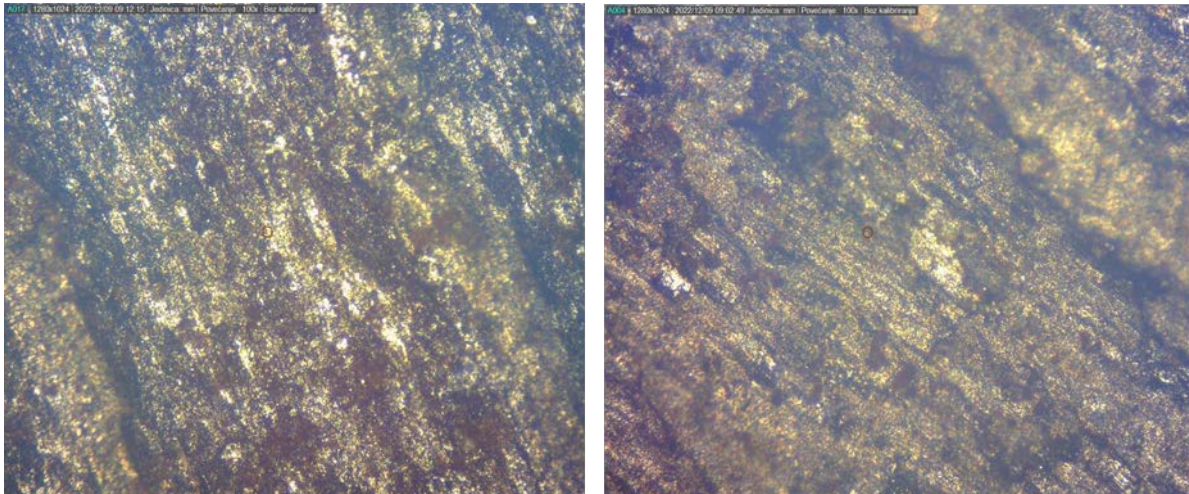
Slika 34. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak karvona od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.



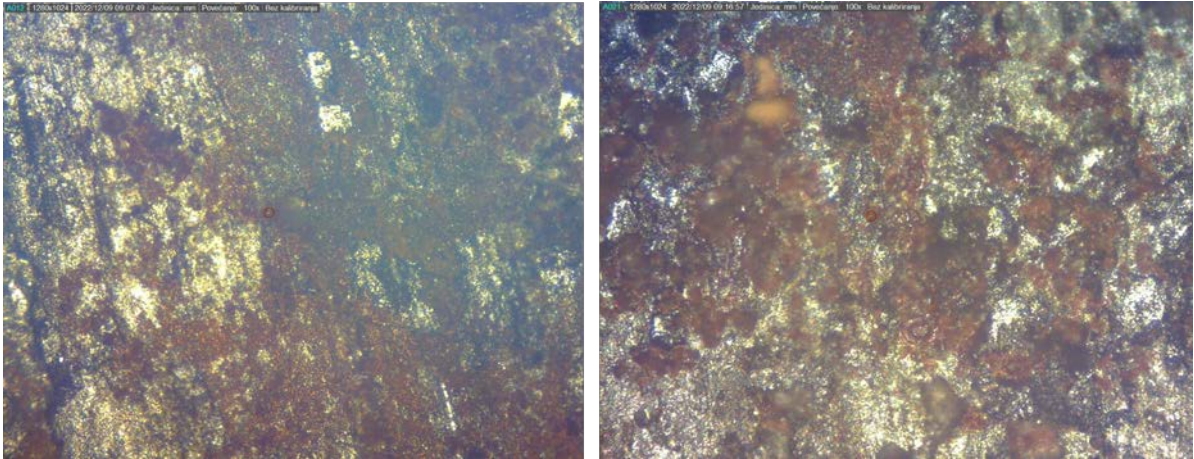
Slika 35. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.



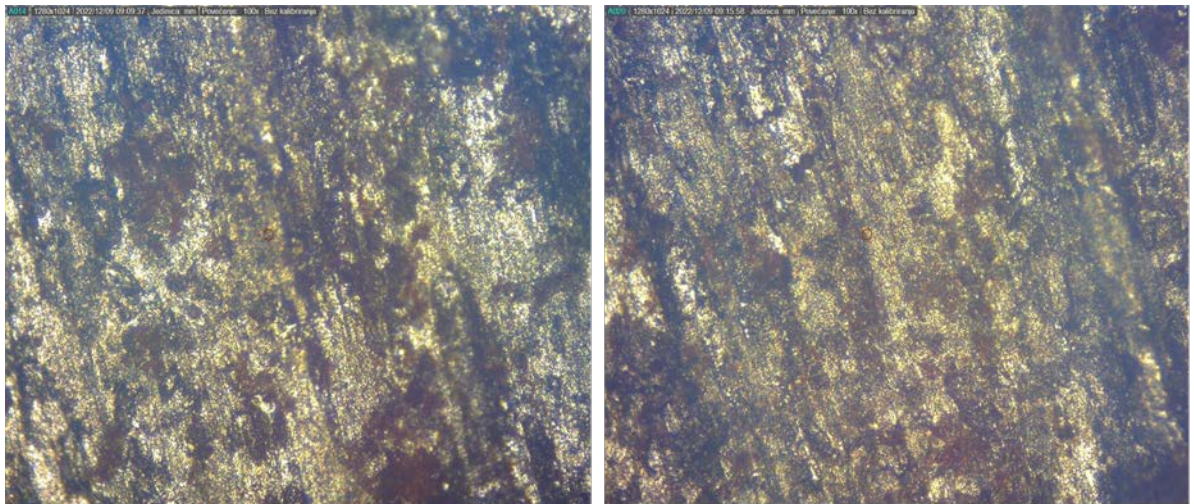
Slika 36. Površine čelika Č.5426, brušenog i poliranog, P snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena i karvona od 100 ppm (lijevo) i 1000 ppm (desno) pri 25°C.



Slika 37. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak karvona od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.



Slika 38. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena od 200 ppm (lijevo) i 2000 ppm (desno) pri 25°C.



Slika 39. Površine čelika Č.5426, mehanički neobrađenog, N snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline uz dodatak limonena i karvona od 100 ppm (lijevo) i 1000 ppm (desno) pri 25°C.

Slika 32. Prikazuje brušeni i polirani (lijevo) i neobrađeni uzorak (desno) prije izlaganja otopini solne kiseline. Na slici 33. su prikazane površine nakon izlaganja djelovanju 10% otopine solne kiseline. Vidljive su razlike, jer su se nakon djelovanja čiste 10% otopine solne kiseline pojavile sitne rupice i promjena u boji površine uzoraka čelika Č.5426, što ukazuje na pojavu piiting korozije. To potvrđuju prethodno dobivene rezultate gdje je vidljivo kako je hrapavost uzoraka porasla nakon djelovanja čiste solne kiseline bez inhibitora. Iz slika 34., 35. i 36. koje prikazuju brušene i polirane uzorke čelika Č.5426 nakon djelovanja 10% HCl uz dodatak

ispitivanih inhibitora, može se primijetiti znatno poboljšanje površine dodatkom veće koncentracije ispitivanih inhibitora. Na slikama 37., 38. i 39. su uspoređene površine neobrađenih uzoraka čelika Č.5426 gdje je vidljiva znatno manja djelotvornost ispitivanih inhibitora u odnosu na one uzorke koji su bili prethodno brušeni i polirani. Štoviše, na slici 38. koja prikazuje površinu neobrađenog čelika koji je bio izložen djelovanju solne kiseline uz dodatak limonena vidljiva su najveća oštećenja površine i to u obliku dubokih rupa i korozijskih produkata.

5. ZAKLJUČCI

Kako je cilj rada bio ispitati inhibicijsko djelovanje otopina limonena i karvona na koroziju čelika Č.5426 u 10% otopini solne kiseline, kao i njihovo zajedničko djelovanje, nakon provedenih istraživanja došlo se do sljedećih zaključaka:

- 10% solna kiselina djeluje agresivnije na uzorke brušenog i poliranog čelika, u odnosu na mehanički neobrađeni čelik.
- Karvon je pokazao dobra inhibicijska svojstva kako na brušenim i poliranim uzorcima čelika, tako i na neobrađenim uzorcima, iako je njegovo djelovanje znatno bolje na poliranim uzorcima.
- Povećanje koncentracije karvona iznad 600 ppm kod poliranog čelika ne dovodi do značajnijeg povećanja stupnjeva djelotvornosti, pa se zbog ekonomskih razloga optimalnom koncentracijom može smatrati koncentracija od 600 ppm.
- Limonen pokazuje inhibicijska svojstva samo na brušenom i poliranom čeliku, dok kod mehanički neobrađenog čelika uopće ne pokazuje inhibicijsko djelovanje ni kod jedne primjenjene koncentracije.
- Dodatak limonena u 10% otopinu solne kiseline dovodi do ubrzane korozije mehanički neobrađenog čelika, odnosno djeluje kao aktivator korozijskog procesa.
- Kombinacija limonena i karvona pokazuje vrlo dobru inhibicijsku djelotvornost u 10% otopini solne kiseline i to do 86%, na obrađenim i poliranim uzorcima čelika.
- Kod mehanički neobrađenog čelika primijećeno je da dodatak karvona limonenu može spriječiti aktivatorsko djelovanje samog limonena koje je uočeno kod neobrađenih uzoraka čelika.
- Bolja inhibicijska svojstva karvona u odnosu na limonen mogu se pripisati samoj kemijskoj strukturi molekule karvona, jer karvon za razliku od limonena ima u svojoj strukturi atom kisika koji je odgovoran za adsorpciju na površinu čelika.

6. LITERATURA

- [1] Alar, V.: Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] Kostadin, T.: Čelici i željezni ljevovi, Materijali II - interna skripta, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
- [3] tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/celik.pdf
- [4] Alar, V, Šimunović, V., Juraga, I., Korozija i zaštita (skripta), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [5] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije – autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [6] Jelić Mrčelić G.: Korozija i zaštita materijala, skripta, PFST, Split, 2010.
- [7] Andrić, I., Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2017.
- [8] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [9] https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_02.predavanje_Mehanizam_korozije_metala.pdf, dostupno 04.08.2015.
- [10] Levanić, T. (2009): Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb.
- [11] Stupnišek-Lisac, E. (2007.): Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilišni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb
- [12] Port State Control and Flag State Control - Global Logistics Know How (maxfreights.com)
- [13] Petrić, S.: Ispitivanje djelotvornosti karvona i otopina želatine kao inhibitora korozije čelika u sumpornoj kiselini, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2021.

[14] Štiglić, I.: Ispitivanje korozije čelika u otopini solne kiseline uz primjenu premaza na bazi kitozana i titanijevog dioksida, Diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, 2021.

[15] Pačarek, G., Laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti lakohlapljivih inhibitora korozije, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.

[16] Belančić, I., Stereokemija spojeva iz biljnih ekstrakata, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2022.

[17] Koren, D.: Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza, Završni rad, Sveučilište Sjever, 2016.

[18] Kraut, B.: Krautov strojarski priručnik, Sajema d.o.o., Zagreb, 2009.