

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor

Doc. dr. sc. Vesna Alar

Hrvoje Belov

Zagreb, 2009.

## Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu „Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica“ izradilo samostalno uz potrebne konzultacije, savjete i uporabu navedene literature.

Hrvoje Belov

## **Zahvala**

Zahvaljujem se svojoj obitelji, Katarini i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mog studiranja.

Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr.sc. Vesni Alar, prof. dr. sc. Ivanu Juragi, dipl. ing. Ivanu Stojanoviću, dipl. ing. Vinku Šimunoviću na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

## **Sažetak diplomskog rada**

Diplomski rad sastoji se od dvije cjeline:

- Teorijskog dijela
- Eksperimentalnog dijela

Teorijski dio opisuje glavne metode zaštite od korozije, najvažnije značajke i područja uporabe, detaljnije se obrađuju metode zaštite od korozije uporabom inhibitora korozije. Uporaba sredstava za hlađenje i podmazivanje je obrađena kao posebno poglavlje sa posebnim osvrtom na upotrebu inhibitora korozije.

Eksperimentalni dio se sastoji od pripreme uzoraka, obrade na alatnom stroju (tokarski stroj) upotrebom različitih sredstava za hlađenje i podmazivanje. Obrađeni uzorci ispitani su na otpornost prema koroziji u agresivnim medijima (terenska ispitivanja, vlažna komora, slana komora). Ispitano je djelovanje sredstva za hlađenje i podmazivanje prema konstrukcijskom čeliku elektrokemijskim metodama. Na uzorcima je provedeno ispitivanje hrapavosti obrađene površine.

## Popis tablica

|   |    |
|---|----|
| Tablica 1: Usporedba potencijala nekih metala u 3% otopini NaCl [5].....  | 10 |
| Tablica 2: Trajanje korozijske zaštite ovisno o materijalu pakiranja za DAN [13].....                             | 35 |
| Tablica 3: Najvažnije grupe inhibitora korozije u vodorazrijedivim tekućinama za obradu metala rezanjem [14]..... | 41 |
| Tablica 4: Primjeri formula emulzija za obradu s posebnim osvrtom na vrstu inhibitora [14] .....                  | 41 |
| Tablica 5: Klasifikacija tekućina za obradu metala [14].....  | 42 |
| Tablica 6: Klasifikacija maziva za obradu metala prema ISO 6743/7 [14].....                                       | 43 |
| Tablica 7: Uzorak – Sredstvo.....   | 53 |
| Tablica 8: Slike uzoraka nakon 48 sati u vlažnoj komori.....  | 56 |
| Tablica 9: Slike uzoraka nakon 72 sata u vlažnoj komori .....   | 57 |
| Tablica 10: Parametri ispitivanja u slanoj komori.....  | 59 |
| Tablica 11: Očitane vrijednosti Rp.....   | 72 |
| Tablica 12: Korozijski potencijali u sredstvima za hlađenje i podmazivanje.....                                   | 74 |
| Tablica 13: Rezultati dobiveni analizom Tafelovih krivulja.....   | 77 |
| Tablica 14: Osnovni podaci o uređaju Perthometer S8P.....   | 79 |
| Tablica 15: Podaci dobiveni mjerenjem hrapavosti.....   | 80 |

## Popis slika

|  |    |
|--|----|
| Slika 1: Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [2].....                         | 1  |
| Slika 2: Grafički prikaz troškova djelovanja korozije u SAD.....                                     | 4  |
| Slika 3: Pourbaixov dijagram za željezo u vodi [1].....  | 6  |
| Slika 4: Prikaz toka električne struje kod sustava katodne zaštite [5].....                          | 7  |
| Slika 5: Prikaz anodne zaštite pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku [6]...8           |    |
| Slika 6: Galvansko djelovanje cinka na mjestima oštećenja prevlake [2].....                          | 11 |
| Slika 7: Preporuke postavljanja konstrukcija s obzirom na mikroklimu [9].....                        | 17 |
| Slika 8: Primjeri utjecaja oblikovanja i postavljanja konstrukcije na pojavu korozije [9].....       | 18 |
| Slika 9: Utjecaj konstrukcijskih obilježja na protok fluida i pojavu oštećenja [9].....              | 19 |
| Slika 10: Prikaz ispravno izvedenog spoja nehrđajućega i ugljičnog čelika sa vijkom [9]...20         |    |
| Slika 11: Prikaz ispravnog spajanja s materijalima koji su različiti od osnovnog materijala [9]..... | 20 |
| Slika 12: Utjecaj izloženosti zrna [9].....  | 20 |
| Slika 13: Prikaz korozije na presjecima ploče [9].....   | 21 |
| Slika 14: Prikaz konstrukcijskih rješenja za izbjegavanje napetosne korozije [9].....                | 22 |
| Slika 15: Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [2] .....   | 28 |
| Slika 16: Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [2].....                          | 29 |
| Slika 17: Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [2].....                               | 31 |
| Slika 18: Zaštita dijelova motora u omotu sa hlapivim inhibitorom korozije [12].....                 | 33 |
| Slika 19: Prikaz pješačkog oružja i omota sa hlapivim inhibitorom korozije [12].....                 | 34 |
| Slika 20: Skladištenje zapakiranog pješačkog oružja [12].....  | 34 |
| Slika 21: Primjena inhibitora korozije za zaštitu borbenih letjelica [12].....                       | 34 |
| Slika 22: Zaštita elektroničke opreme hlapivim inhibitorima [12].....                                | 34 |
| Slika 23: Struktura dicikloheksamin nitrita [13].....  | 35 |
| Slika 24: Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [12].....                                | 36 |
| Slika 25: Prikaz troškova povezanih s upotrebom SHIP-a [13].....                                     | 38 |
| Slika 26: Prikaz raspodjele nastale topline na odvojenu česticu, alat i obradak [14].....            | 40 |
| Slika 27: Slika strojne pile na kojoj su rezani uzorci.....  | 46 |
| Slika 28: Uzorci nakon rezanja.....  | 46 |
| Slika 29: Komora za pjeskarenje.....   | 46 |
| Slika 30: Uzorci pripremljeni za pjeskarenje.....  | 46 |
| Slika 31: Prikaz utisnutog broja na bočnu stranu uzorka.....   | 47 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 32: Uranjanje papirića u vodu.....  | 48 |
| Slika 33: Usporedba boja sa bojama na kutijici.....   | 48 |
| Slika 34: Miješanje koncentrata i vode.....   | 48 |
| Slika 35: Izgled refraktometra.....   | 49 |
| Slika 36: Očitavanje skale na okularu refraktometra.....  | 49 |
| Slika 37: Prikaz izvedbe toka SHIP-a u svrhu ispitivanja.....   | 50 |
| Slika 38: Tokarilica Prvomajska sistem Niles.....   | 51 |
| Slika 39: Uzorci pripremljeni za tokarenje prije obrade u drvenim držačima.....                                   | 51 |
| Slika 40: Uzorak stegnut u čeljust stroja prije obrade.....   | 52 |
| Slika 41: Obrada uzorka.....  | 52 |
| Slika 42: Obradeni uzorak.....  | 52 |
| Slika 43: Obradeni uzorak nakon vađenja iz čeljusti stroja.....   | 52 |
| Slika 44: Uzorci nakon obrade u držačima.....   | 53 |
| Slika 45: Uzorci pripremljeni za ispitivanje u vlažnoj komori.....  | 54 |
| Slika 46: Pozicija uzoraka u vlažnoj komori.....  | 55 |
| Slika 47: Uzorci nakon 5.30 h u vlažnoj komori .....  | 55 |
| Slika 48: Uzorci nakon 5.30 h u vlažnoj komori .....  | 55 |
| Slika 49: Prikaz uzoraka na kraju ispitivanja u vlažnoj komori nakon 168 sati.....                                | 58 |
| Slika 50: Prikaz uzoraka postavljenih u slanu komoru.....   | 60 |
| Slika 51: Slana komora Ascott.....  | 60 |
| Slika 52: Slike uzoraka nakon 5.5 h u slanoj komori.....  | 61 |
| Slika 53: Uzorci nakon 24 sata u slanoj komori.....   | 63 |
| Slika 54: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u gradskoj atmosferi.....   | 65 |
| Slika 55: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u morskoj atmosferi.....  | 66 |
| Slika 56: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u prigradskoj atmosferi.....  | 68 |
| Slika 57: Oprema za elektrokemijsko ispitivanje.....  | 69 |
| Slika 58: Ispitna ćelija.....   | 70 |
| Slika 59: Uzorci nakon tokarenja i nakon brušenja.....  | 71 |
| Slika 60: Brušenje uzoraka.....   | 71 |
| Slika 61: Preklopljeni dijagrami linearnih polarizacija.....  | 72 |
| Slika 62: Preklopljeni dijagrami potencijal - vrijeme.....  | 74 |
| Slika 63: Primjer određivanja struje $I_{KOR}$ i korozijskog potencijala $E_{KOR}$ pomoću Tafelovih krivulja..... | 75 |
| Slika 64: Dijagram Tafelovih krivulja sredstava i vode.....   | 76 |
| Slika 65: Uzorci nakon snimanja Tafelovih krivulja.....   | 77 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 66: Uređaj Perthometer S8P.....                                   | 78 |
| Slika 67: Mjerenje hrapavosti površine na obrađenom dijelu uzorka.....  | 78 |
| Slika 68: Prikaz određivanja srednjeg aritmetičkog odstupanja [23]..... | 79 |



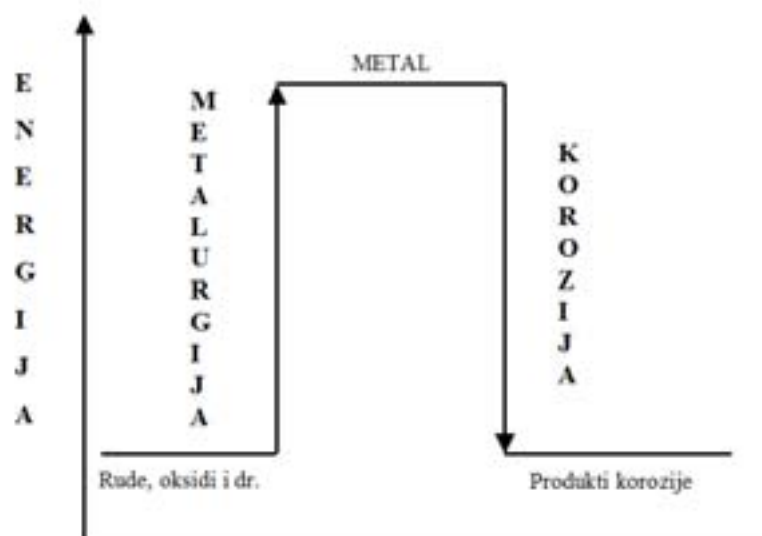
# Sadržaj

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Uvod.....  | 1  |
| 2     | Ekonomski pogled na koroziju.....  | 3  |
| 2.1   | Procijene gubitaka zbog korozije.....                                    | 4  |
| 3     | Metode zaštite od korozije.....  | 5  |
| 3.1   | Elektrokemijske metode zaštite.....                                      | 5  |
| 3.1.1 | Katodna zaštita.....   | 6  |
| 3.1.2 | Anodna zaštita.....  | 7  |
| 3.2   | Zaštita metala prevlakama.....   | 8  |
| 3.2.1 | Priprema površine metala.....  | 9  |
| 3.2.2 | Metalne prevlake.....  | 9  |
| 3.2.3 | Anorganske prevlake.....   | 11 |
| 3.2.4 | Organske prevlake.....   | 13 |
| 3.2.5 | Sastav organskih premaza.....  | 15 |
| 3.3   | Konstruktivske metode zaštite od korozije.....                           | 16 |
| 3.4   | Metode zaštite od korozije odabirom materijala otpornih na koroziju..... | 22 |
| 3.4.1 | Nehrđajući čelici.....   | 22 |
| 3.4.2 | Aluminij i njegove legure .....  | 24 |
| 3.4.3 | Bakar.....   | 24 |
| 3.4.4 | Titan i njegove legure.....  | 24 |
| 3.5   | Zaštita obradom korozivne sredine.....                                   | 25 |
| 4     | Inhibitori korozije.....   | 27 |
| 4.1   | Anodni inhibitori.....   | 28 |
| 4.2   | Katodni inhibitori.....  | 30 |
| 4.3   | Organski inhibitori.....   | 32 |
| 4.4   | Taložni inhibitori.....  | 32 |
| 4.5   | Hlapivi inhibitori.....  | 33 |
| 4.6   | Sinergistički učinak inhibitora.....                                     | 36 |
| 4.7   | Odabir sustava inhibitora.....   | 36 |
| 5     | Sredstva za obradu metala.....   | 38 |
| 5.1   | Tehnološke funkcije SHIP-a.....  | 39 |
| 5.2   | Sredstva za hlađenje i podmazivanje i korozija.....                      | 39 |
| 5.3   | Inhibitori korozije u sredstvima za obradu metala rezanjem.....          | 40 |
| 5.4   | Nomenklatura.....  | 42 |

|  |    |
|--|----|
| 6 Eksperimentalni dio.....   | 44 |
| 6.1 Sredstva za obradu metala rezanjem.....                                | 44 |
| 6.2 Priprema uzoraka.....  | 46 |
| 6.3 Priprema sredstava za hlađenje i podmazivanje.....                     | 47 |
| 6.4 Strojna obrada uzoraka.....  | 50 |
| 6.5 Ispitivanja u vlažnoj komori.....                                      | 53 |
| 6.6 Ispitivanje u slanoj komori.....                                       | 59 |
| 6.7 Terenska ispitivanja.....  | 64 |
| 6.7.1 Gradska atmosfera.....   | 64 |
| 6.7.2 Morska atmosfera.....  | 66 |
| 6.7.3 Prigradska atmosfera.....  | 67 |
| 6.8 Elektrokemijska ispitivanja.....                                       | 69 |
| 6.8.1 Snimanje krivulja linearne polarizacije.....                         | 71 |
| 6.8.2 Snimanje krivulja korozijskog potencijala u ovisnosti o vremenu..... | 73 |
| 6.8.3 Snimanje Tafelovih krivulja.....                                     | 75 |
| 6.9 Ispitivanje hrapavosti površine.....                                   | 78 |
| 7 Analiza rezultata dobivenih ispitivanjima.....                           | 81 |
| 8 Zaključak.....   | 82 |
| 9 Literatura.....  | 83 |

## 1 Uvod

Današnji tehnološki razvoj je nezamisliv bez upotrebe konstrukcijskih materijala, koje dobivamo preradom sirovina uzetih iz prirode. Čovjek je od najstarijih vremena koristio predmete i materijale koje je mogao pronaći u prirodi. Oblikujući ih i prerađujući čovjek stvara nove materijale i proizvode koji mu služe za različite namjene. Stanje materijala u prirodi gdje ih nalazimo je u ravnoteži s kemijskim reakcijama koje se dešavaju pod utjecajem kisika, vode i ostalih atmosferskih čimbenika. Konstrukcijski materijali se najčešće prerađuju te se njihov sastav mijenja, odnosno s određenim unosom energije mi mijenjamo njihov sastav da bi dobili materijale koji su upotrebljivi za razne namjene. Prirodna težnja takvih prerađenih materijala je da se vrate u prvobitno stanje kakvo je bilo dok nisu bili prerađeni. Unos energije koji su čovjek i/ili sunčana energija unijeli u materijal ostaje prikriven u strukturi materijala i odpušta se čim postoji mogućnost za to. Prelazak materijala u prirodno stanje je najčešće neželjeno i dovodi do gubitka vrijednosti materijala pa tako i konstrukcija i proizvoda koje sadrže taj materijal. Konačna posljedica prelaska i otpuštanja energije iz materijala je neupotrebljivost materijala. Ako se neupotrebljivost materijala dogodi prije roka tehničkog zastarijevanja, što je čest slučaj, govorimo o velikom problemu zbog troškova koji nastaju. Ovaj proces je slikovito prikazan na slici1 [1].



Slika 1: Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [2]

Prelazak materijala u prvobitno prirodno stanje nazivamo korozija. Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovanog fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim agensima. Riječ korozija dolazi od latinske riječi **corrodere**, što znači nagristi.

Iako je zaštita materijala poznata još od doba starog Egipta, još u prvoj polovici 20. stoljeća nije se pridavalo puno pozornosti zaštiti materijala od korozije, no neke studije koje su napravljene pokazale su da bi se moglo uštedjeti velika sredstva primjenom adekvatnih mjera zaštite od korozije. Studije koje su napravljene pokazale su da se investiranjem kapitala u zaštitu materijala dobiva produženi vijek trajanja konstrukcija, pa tako i produženi rok trajanja tehničkog zastarijevanja, odnosno uloženi kapital se isplatio u pogledu dužeg vijeka trajanja konstrukcija [2].

## 2 Ekonomski pogled na koroziju

Korozija štetno utječe na sirovine, proizvode ili poluproizvode. Štete na opremi koje izaziva korozija mogu se svrstati u dvije glavne skupine *izravne* i *neizravne* štete.

**Izravni troškovi** se vide u pogledu ranije zamijene korodiranih dijelova ili zastoja zbog provedbe antikorozivne zaštite.

**Neizravni troškovi** su troškovi koji se mogu vidjeti u pogledu smanjenih kapaciteta ili smanjenom kvalitetom proizvoda pa tako i manjom profitabilnošću opreme koja je oštećena korozijom.

Ako pogledamo zadnjih nekoliko godina možemo primijetiti da se cijene konstrukcijskih materijala, pogotovo onih postojanih (Pb, Cu, Zn, Sn) kreću prema gore zbog sve veće cijene energenata koji su potrebni za preradu sirovina, ali i zbog sve manjih zaliha sirovina za proizvodnju. Istodobno se povećava potražnja za konstrukcijskim materijalima. Zbog svega toga zaštita od korozije postaje vrlo važna zbog produljenja eksploatacije opreme i zaštite materijala, koji postaju skupi, od propadanja.

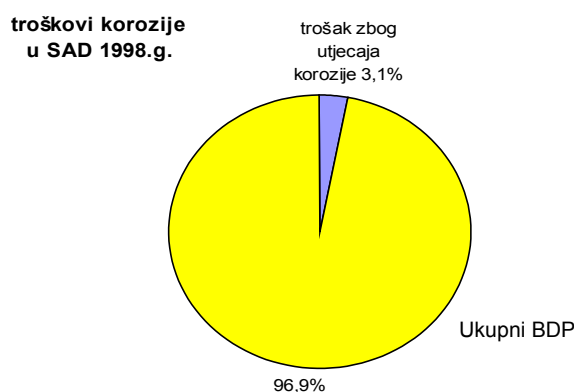
Zaštita od korozije se počela ozbiljnije primjenjivati s povećanom eksploatacijom čelika i metalnih materijala. Veliki skok u razvoju antikorozivne zaštite desio se s primjenom prvih parobroda i željeznice. Drugi svjetski rat pridonosi daljnjem razvoju antikorozivne zaštite. Jedna od grana industrije koja je u zadnjih nekoliko desetljeća pridonijela razvoju je automobilska industrija. Kako vidimo veliki skokovi u razvoju antikorozivne zaštite dešavaju se pojavama industrija koje brzo napreduju, tako da danas na razvoj najviše utječe nuklearna tehnika, elektronika, automatizacija i svemirska tehnika.

Primjena u privredi i danas zaostaje za teoretskim znanjima, što je najviše zbog razloga brzog napretka tehnologije zaštite od korozije. Brojnim studijama je dokazano da se s jednim dolarom uloženim u antikorozivnu zaštitu dobije od tri do šest dolara u pogledu dulje trajnosti i veće pouzdanosti opreme [1].

## 2.1 Procijene gubitaka zbog korozije

Procjene gubitaka uzrokovanih utjecajem korozije pokazuju da se u industrijskim zemljama troškovi kreću u rasponu od 3 do 5 posto bruto domaćeg proizvoda godišnje. Rezultati studije koju je napravila Federalna uprava za autoceste u Sjedinjenim Američkim Državama 1998. godine pokazala je da su godišnji troškovi nastali zbog utjecaja korozije na federalnoj razini otprilike 276 milijardi dolara ili 3,1% BDP-a.

Na slici 2 dan je grafički prikaz troškova zbog utjecaja korozije u SAD-u 1998. g.



Slika 2: Grafički prikaz troškova djelovanja korozije u SAD

Kada govorimo o troškovima zbog korozije podrazumijevamo zamjenu oštećene opreme, nanošenje prevlaka i provedbu drugih zaštitnih mjera, te za primjenu antikorozivnih legura umjesto ugljičnog čelika.

Procjene koje se najčešće vrše ne koriste podatke vezane uz neizravne štete zbog korozije niti podatke u kojima se ne može izravno odrediti cijena poput nesreća.

No svrha procjena nije da bi se dobilo znanje o potrebnim sredstvima koja se moraju rezervirati za obnovu opreme i primjenu antikorozivnih metoda, već da bi se pokazalo koliki je utjecaj korozije na BDP, te tako pokazalo da se s pravilnim korištenjem antikorozivnih metoda može uštedjeti značajna sredstva. Zanimljiv je i podatak da se troškovi zbog utjecaja korozije ne mogu potpuno smanjiti, ali se pravilnom upotrebom antikorozivnih mjera može postići ušteda od 30%. Ako taj podatak iznesemo u egzaktnim podacima dobivamo da su Sjedinjene Američke Države mogle uštedjeti 82,5 milijardi dolara u jednoj godini [3].

### 3 Metode zaštite od korozije

Korozijski procesi s kojima se svakodnevno susrećemo u suštini su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija tako neminovno smanjuje uporabnu vrijednost metala, pa tako i proizvoda koji su napravljeni od njega. Ekonomsko značenje korozije je veliko i ono raste s industrijalizacijom privrede.

Iz navedenog proizlazi da je pravovremena i adekvatno odabrana metoda zaštite od korozije ključna za ekonomsku isplativost objekata napravljenih od metalnih komponenata.

Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijska zaštita
- zaštita obradom korozijske sredine
- zaštitnim prevlakama
- zaštita konstrukcijskim metodama
- odabirom konstrukcijskih materijala otpornih na koroziju [4]

#### 3.1 Elektrokemijske metode zaštite

Temelje elektrokemijske zaštite postavio je 1824. godine Sir Humphry Davy, koji je upotrijebio cink kao zaštitu bakrenih oklopa na drvenim brodovima ratne mornarice.

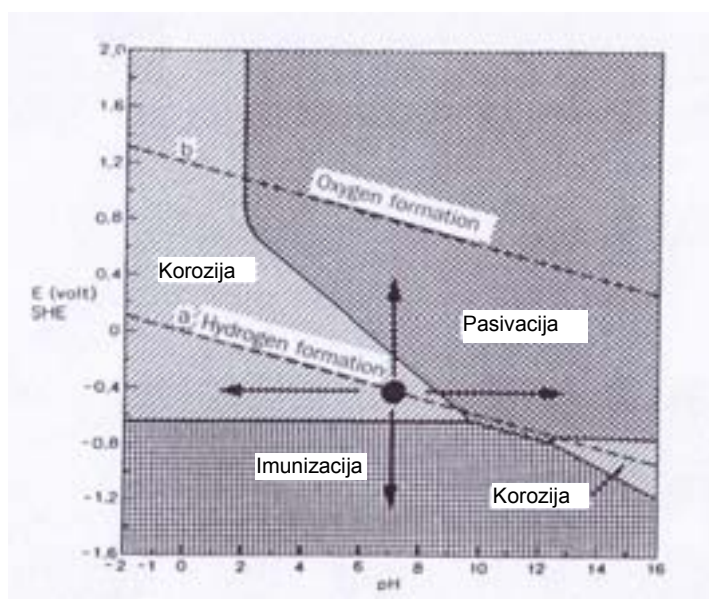
Glavni polazni podaci za primjenu elektrokemijske metode zaštite od korozije daju Pourbaixovi dijagrami koji pokazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima vodenih otopina. Pourbaixov dijagram za željezo je prikazan na slici 3. Iz ovih se dijagrama može s termodinamičkog stajališta procijeniti područje korozije, imuniteta i pasivnosti.

Danas se elektrokemijske metoda zaštite od korozije upotrebljava tamo gdje nije moguće ili je otežana primjena ostalih metoda zaštite. Vrlo čest se koristi i kao sekundarna zaštita metala. Neki od primjera gdje se upotrebljava elektrokemijska

zaštita su: brodovi, cjevovodi, kabeli, lučka postrojenja, rezervoari, izmjenjivači topline, kondenzatori.

Danas poznajemo dvije metode elektrokemijske zaštite koje ovise o načinu polarizacije, a to su:

- **katodna zaštita**
- **anodna zaštita[2]**



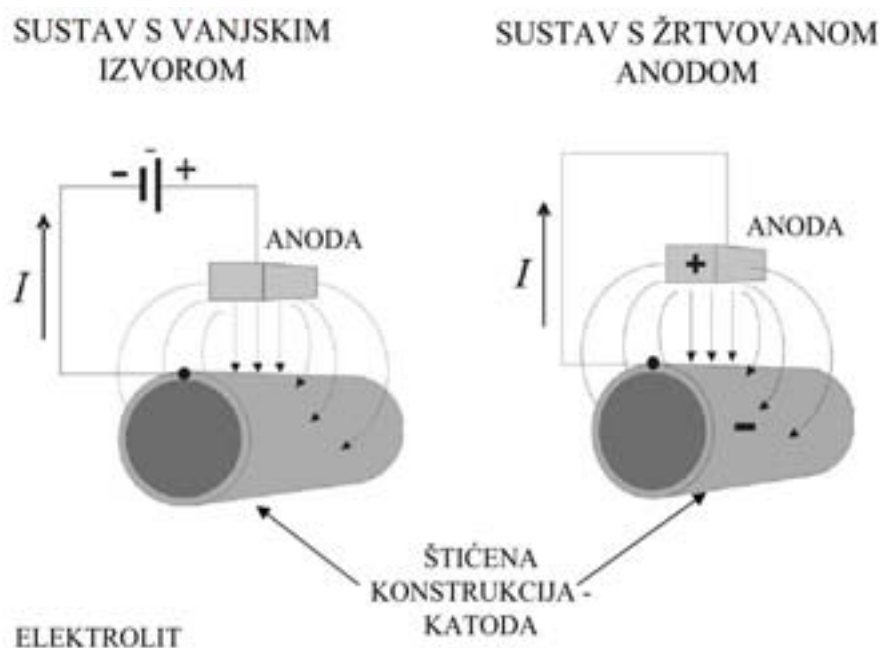
Slika 3: Pourbaixov dijagram za željezo u vodi[1]

### 3.1.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite metala u elektrolitu. Katodna zaštita djeluje na metal tako da pomiče elektrokemijski potencijal u negativnom smjeru tj. usporava otapanje metala katodnom polarizacijom. U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite:

- katodna zaštita s vanjskim izvorom struje
- katodna zaštita s žrtvovanom elektrodom





Slika 4: Prikaz toka električne struje kod sustava katodne zaštite [5]

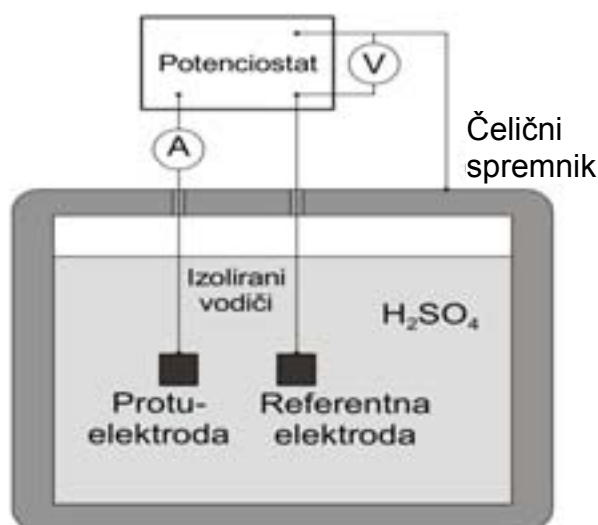
Primjena katodne zaštite uvelike ovisi o objektu kojega se štiti, tako da za stacionarne objekte češće koristi metoda s vanjskim izvorom struje dok se kod pokretnih objekata i sustava gdje postoji opasnost od iskrenja i zapaljenja medija češće koristi metoda s žrtvovanom elektrodom. Katodna zaštita se koristi u brodogradnji, kod zaštite cjevovoda i tankova i najčešće kao sekundarna zaštita raznih pokretnih objekata.

### 3.1.2 Anodna zaštita

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se njihova zaštita od korozije, tzv. anodna zaštita. Ova metoda je novijeg datuma od katodne zaštite i pokazala je dobre rezultate kod pasivacije metala u kiselim medijima. Tehnika je posebno pogodna za korištenje kod spremnika i reaktora koji sadrže jake mineralne i organske kiseline. [6].

Slično katodnoj zaštiti i anodna zaštita metala provodi se na dva načina:

- zaštita pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje (slika 5.)
- zaštita protektorom



Slika 5: Prikaz anodne zaštite pomoću vanjskog izvora struje na čeličnom spremniku [6]

Jedan od nedostataka ove metode je visoka cijena opreme, tako da se koristi samo u sustavima gdje nije moguće izvesti neke druge oblike zaštite od korozije. Često se kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita. Prednosti ove metode su što se struja pasivacije automatski namješta i može se lagano očitati sa potenciostata.

### 3.2 Zaštita metala prevlakama

Zaštita metala prevlakama je danas najrašireniji oblik zaštite metala od korozije. Prevlčenje metala predstavlja dugotrajnu zaštitu bilo da se radi o atmosferskim utjecajima, ili o utjecajima najagresivnijih kemijskih spojeva. Glavna funkcija prevlaka je da izolira osnovni materijal koji je korozivan, od medija koji ga okružuje i koji dovodi do korozije, zbog njegovog kemijskog djelovanja s osnovnim materijalom. Prevlaka zato mora biti postojana na svim dijelovima materijala koji se štiti. Pojava bilo kakve nesavršenosti ili neprekrivanja podloge dovodi do razvoja korozije na tom mjestu.

Kvaliteta presvlake ovisi o mnogo faktora. Neki od najbitnijih faktora su pripremljenost površine, kvaliteta prevlake, debljina prevlake, tvrdoća na mehanička oštećenja, kemijska postojanost. Prevlake se mogu koristiti ne samo kao korozijske zaštita nego i kao površine koje pridonose većoj kvaliteti proizvoda kao na primjer, bolja frikcijska svojstva, bolja lemljivost, poboljšavanje određenih električnih svojstava itd.

Prevlake mogu biti grubo podijeljene u tri glavne skupine:

- metalne prevlake
- anorganske prevlake
- organske prevlake [2]

### 3.2.1 Priprema površine metala

Korektno izvođenje tehnoloških operacija od iznimne je važnosti u tehnologiji nanošenja premaza. Pod time podrazumijevamo pripremu podloge za nanošenje premaza tj. čišćenje i pripremanje materijala radi što boljeg prianjanja prevlake. Nanošenje premaza na ne pripremljenu ili ne adekvatno pripremljenu površinu rezultira ne kvalitetnom prevlakom.

Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu proizvoda.

Postupci pripreme površine prije zaštitnog presvlačenja su:

- mehanički
- kemijski
- elektrokemijski
- termičkom obradom
- odmašćivanje [2]

### 3.2.2 Metalne prevlake

Metalne prevlake najčešće se nanose jednom od sljedećih tehnika:

- vruće uranjanje
- elektrodepozicija
- štrcanje
- difuzija
- navarivanje
- vakuumska depozicija
- ionska izmjena
- oblaganje ili platiranje

Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje (u nekim literaturama se navode kao anodne prevlake, npr. cinkove, manganske, kadmijeve i aluminijske prevlake) ili metal s kojim se prevlači može imati bolja antikorozivna svojstva tako da služi za odvajanje osnovnog materijala od okoline (u nekim literaturama se nazivaju katodne prevlake, npr. prevlake nikla, kroma i olova).

Prevlake metalom koji ima galvansko djelovanje su danas u širokoj upotrebi. Kadmijeve prevlake se danas izbjegavaju zbog svoje toksičnosti. Prevlake s anodnim djelovanjem imaju zadatak ne samo zaštititi osnovni materijal izoliranjem okolnog medija, već i elektrokemijski zaštititi osnovni materijal. Elektrokemijska zaštita je moguća zbog toga što metal kojim se prevlači osnovni materijal ima negativniji elektrodni potencijal od osnovnog materijala (najčešće čelik). Usporedba korozijskih potencijala metala prevlake i čelika prema zasićenoj kalomel elektrodi u 3% otopini NaCl prikazana je u tablici 1.

Tablica 1: Usporedba potencijala nekih metala u 3% otopini NaCl [5]

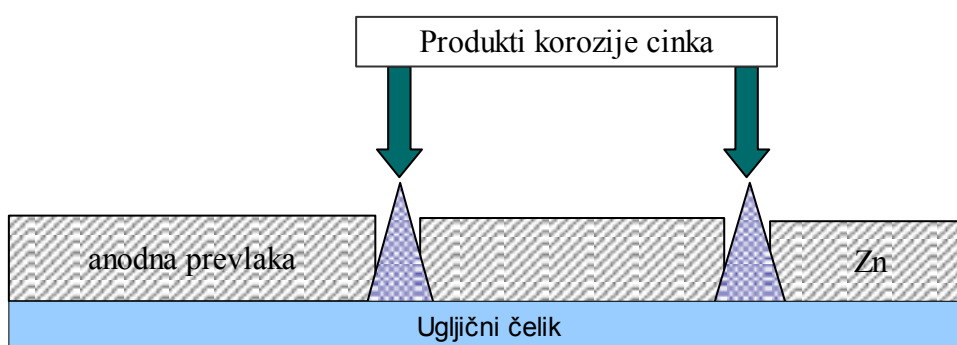
| Metal | $E_{\text{KOR vs ZKE}}$ [V] |
|-------|-----------------------------|
| Mn    | -1.50                       |
| Zn    | -1.03                       |
| Al    | -0.79                       |
| Cd    | -0.7                        |
| čelik | -0.61                       |

Galvanske metalne prevlake štite materijal na tri načina.

- **Primarno barijerno djelovanje.** Proces stvaranja površinskih oksidnih slojeva koji imaju dobru otpornost na koroziju odvija se gotovo trenutno. Primjeri: stvaranje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na aluminijskim prevlakama ili stvaranje ZnO na cinkovim prevlakama
- **Sekundarno barijerno djelovanje.** Pod utjecajem atmosfera stvaraju se korozijski produkti na površini metalne prevlake koji predstavljaju zaštitni sloj. Ta barijera ima svojstvo samoobnovljivosti, tako da vrijeme zaštite osnovnog

materijala uvelike ovisi sekundarnom barijernom djelovanju korozivskih produkata.

- **Galvansko djelovanje.** Galvansko djelovanje nastaje na mjestima na kojima je zbog različitih razloga nastalo oštećivanje metalne prevlake te je osnovni metal izložen atmosferskim utjecajima. Na mjestu oštećenja javlja se galvanski članak, a kako je prevlaka elektronegativnija od osnovnog materijala ona se otapa i djeluje kao anoda. Taloženje korozivskih produkata na mjestu oštećenja predstavlja sekundarno barijerno djelovanje opisano u prethodnom odjeljku. Slika 6 prikazuje oštećenje prevlake cinka na ugljičnom čeliku.



Slika 6: Galvansko djelovanje cinka na mjestima oštećenja prevlake [2]

Prevlake sa boljim antikorozivnim svojstvima, ili katodne prevlake, zaštićuju osnovni materijal mehanički. Neki od metala koji se nanose na čelik su zlato, srebro, krom, nikal i olovo. Zaštita materijala je dobra samo ako je pokrivenost osnovnog materijala potpuna i kompaktna. Porozne prevlake ne predstavljaju dobru zaštitu.

Ove prevlake imaju sposobnost da svojim korozivskim produktima popunjavaju rupe u kojima dolazi do korozije i time usporavaju daljnje širenje korozije [2][6].

### 3.2.3 Anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake nanose se kemijskim ili mehničkim postupkom sa ili bez prisustva električne struje. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida. Taj novonastali sloj oksida ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Anorganske prevlake dobivene mehničkim

putem slabije prijanjaju za podlogu. Mehaničke anorganske prevlake se dobivaju emajliranjem ili nanošenjem sloja betona.

**Emajliranje** je nanošenje sloja na bazi alkalijsko-borosilikatnog stakla na površinu metala, najčešće to su čelični limovi i proizvodi od čeličnih lijevova. Emajliranje se provodi tako da se stakleni prah nanese na metal te se pečenjem dobiva kompaktni sloj na površini. Modificiranjem stakla mogu se dobiti slojevi koji predstavljaju dobru zaštitu metala u jako agresivnim atmosferama. Nedostatak emajla je što ima malu žilavost te je jako podložan pucanju čak i pri manjim udarcima.

Kemijskim putem najčešće se nanose oksidni, kromatni i fosfatni slojevi. Prevlaka ima bar djelomično, karakter korozijskog produkta.

**Oksidne** presvlake najčešće se nanose na čelik, aluminij i bakar, te neke njihove legure. Kod čelika to je najčešće proces bruniranja kojim se dobiva sloj oksida koji je plemenitiji od samog čelika, ali nije pogodan za zaštitu od korozije zbog svoje poroznosti tako da se brunirani sloj impregnira strojnim uljem. Kod aluminija oksidiranje se provodi uranjanjem aluminijskih predmeta u vrelu vodu ili struju vodene pare. Tim postupkom dobiva se bemit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a postupak se naziva bemitiranje.

**Fosfatne** prevlake najčešće se koriste na čeliku. Karakteristike fosfatnih presvlaka je da su prilično krte, dobar su izolator i dobro prijanjaju za površinu osnovnog materijala. Deblje fosfatne prevlake služe za antikoziivnu zaštitu. Nedostaci prevlake su poroznost, te se često mora naknadno impregnirati strojnim uljem ili se kromatiraju. Deblje prevlake mogu imati i pogodna svojstva za obradu metala deformiranjem tako da smanjuju trenje između otkovka i alata za kovanje.

**Kromatirane** prevlake nanose se najčešće na prevlake cinka i kadmija. Funkcija kromatiranih površina je da djeluju pasivizirajuće na osnovni metal zbog postojanja kromat iona  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Postupak kromatiranja je brz i jeftin i pruža dobru zaštitu od atmosferilija, no slojevi nisu otporni prema abraziji, vrlo dobro prijanjaju za podlogu [7].

### 3.2.4 Organske prevlake

Danas najraširenija metoda zaštite od korozije je nanošenje organskih prevlaka na površinu metala.

**Organskim prevlakama** se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [8].

Glavni načini razvrstavanja organskih premaza su:

- prema sastavu – najčešće prema vrsti veziva
- prema osnovnoj namjeni – premazi za zaštitu od korozije, premazi protiv biološkog obraštanja, za zaštitu od požara, za bolja mehanička svojstva površina, dekorativni premazi
- prema izgledu – sjajne i mat boje, bezbojni premazi, boje, neprozirne boje i lakovi itd.
- Prema podlogama na koje se nanose – premazi za drvo, metal, plastiku, građevinske boje itd.
- Prema broju sastojaka koje se miješaju prije nanošenja – jednokomponentno, dvokomponentno, višekomponentno.
- Prema načinu skrućivanja sloja – fizikalno isparavanje razrjeđivača ili otapala, kemijsko otvrdnjavanje reakcijama s vezivom.[8]

Organske prevlake najčešće se nanose na metalne površine u dva ili više slojeva.

**Primarni sloj** ili često nazivan primer ili temeljni sloj je jedan od najvažnijih slojeva svih antikorozivnih premaza. Dobar temeljni sloj mora imati sposobnost da zaustavi ili uspori lokalnu koroziju. Primarne funkcije svih primera su:

- dobra prionjivost i adhezija za površinu metala
- dobra kohezija
- inertnost prema okolini

- dobra prionjivost prema međusloju
- prikladna fleksibilnost

**Međusloj** se najčešće koristi u sustavima premaza kod kojih je važno dobiti određenu debljinu premaza. Glavne funkcije međusloja su:

- pružiti sustavu određenu debljinu
- visoka kemijska otpornost
- otpornost na prolazak vlage
- povećati električnu otpornost sustava
- osigurati snažnu koheziju sustava premaza
- osigurati dobru prionjivost na primarni i vanjski sloj

**Završni sloj** je "prva linija" obrane od korozije. Završni slojevi obično koriste boje koje se suše na zraku ili lakove na bazi ulja koje otvrdnjavaju pri oksidaciji s kisikom; zatim akrilne i ostale lakove koji se suše isparavanjem razrijeđivača; poliuretanske i epoxy premazi koji otvrdnjavaju kemijskim umrežavanjem; i premazi koji otvrdnjavaju na povišenim temperaturama. Glavni zadaci završnog sloja su :

- predstavljaju barijeru za ostale slojeve antikorozivnog premaza
- predstavljaju barijeru za okoliš
- otpornost prema kemikalijama, vodi i atmosferskim utjecajima
- otpornost na mehanička oštećenja
- dekorativna svojstva

Površina metala treba biti prethodno očišćena i pripremljena za nanošenje temeljnog sloja. Svi slojevi kojima se tretira površina čine sustav premaza. Najčešće se koriste ovi sustavi:

- Bojenje i lakiranje
- Plastifikacija
- Gumiranje



- Bitumenizacija
- Konzervacija

Tendencija razvoja premaza kreće se prema razvoju ekološki prihvatljivih proizvodima s malo ili bez hlapivih tvari koje najviše onečišćuju zrak, te mogu biti štetne za zdravlje ljudi pri dužoj izloženosti [4].

### 3.2.5 Sastav organskih premaza

Kao **veziva** za boje i lakove često služe neisparljive organske tvari u obliku smola ili viskoznih kapljevina. Vrlo često se kombiniraju više vrsta veziva u jednom premaznom sredstvu da bi se postiglo željeno antikorozivno djelovanje. Veziva se rade na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog i umjetnog kaučuka.

**Punila** se miješaju u organske premaze kako bi snizila cijenu premaza, ali i kako bi poboljšala neka svojstva. Kao punila se rabe prirodne i umjetne anorganske tvari kao što su  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , tinjac, talk, i azbest koji se danas izbjegava zbog svojeg kancerogenog djelovanja. Važno je istaći da punila i veziva moraju biti kompatibilna jedna s drugim kako bi se dobio kvalitetan premaz.

**Pigmenti** mogu biti dekorativna, antikorozijska i dekorativno-antikorozijska. Funkcija antikorozijskih pigmenata je da štite od korozije kada korozijski medij prodre kroz premaz do metalne površine i da štite od tog prodora tj. da su otporni na utjecaj medija kojim su podvrgnuti. Antikorozivni učinak pigmenata zasniva se na inhibiciji korozije, katodnoj zaštiti, neutralizaciji kiselih tvari iz otopine i na taloženju aniona iz okoline.

**Otapala** u premazima služe ponajprije za snižavanje viskoznosti premaza kako bi se mogli dobro aplicirati na površinu. Najčešće se rade od raznih vrsta ugljikovodika, alkohola, ketona, estera itd. Otapala i razrjeđivači dodaju se premazima u tvornicama, ali postoje i koncentрати premaza kojima se otapalo dodaje neposredno prije nanošenja. Pri hlapljenju otapala u zrak se otpuštaju pare koje su štetne za zdravlje ljudi i vrlo zapaljive, tako da postoji opasnost od eksplozije. Današnja tendencija je da se otapala

zamjenjuju vodom i vodenim disperzijama.

Glavna karakteristika **aditiva** je da se dodaju premazima u malim udjelima koji ne prelaze 5 % masenih udjela. Glavni aditivi su katalizatori oksidativne polimerizacije, omekšivači veziva i organski inhibitori korozije. Postoje i aditivi koji služe za neke sporedne funkcije premaza poput bojila, fungicida, stabilizatori, antioksidansi, površinski aktivne tvari.[8]

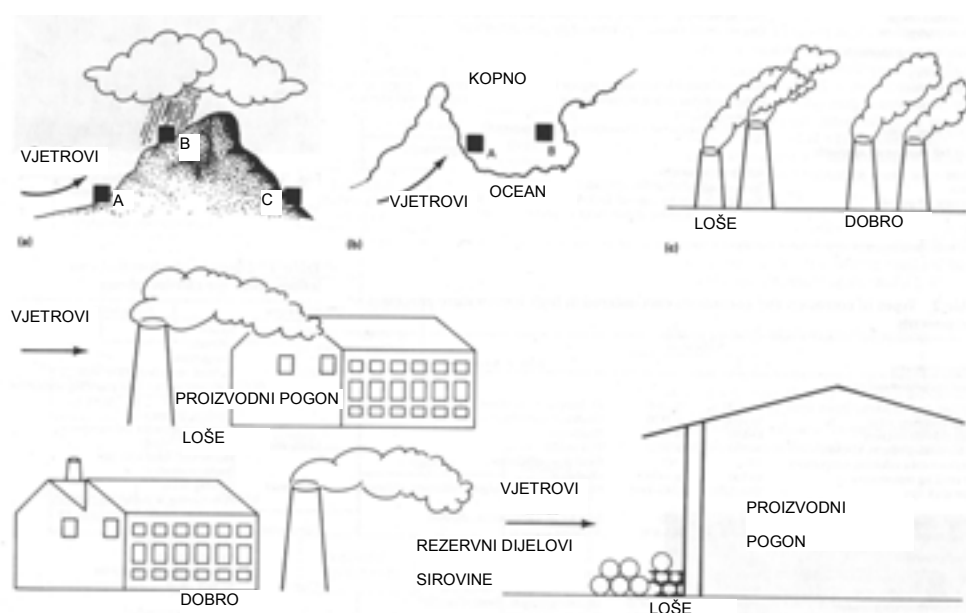
### 3.3 Konstruktivske metode zaštite od korozije

Pri dizajniranju novih postrojenja i objekata često se moraju pronaći kompromisi koji ovise o resursima, pozicioniranjem komponenata unutar drugih proizvoda, dostupnom materijalu, cijeni objekata i komponenata potrebnih za gradnju. Kod konstruiranja novih proizvoda i objekata kao što su marine, platforme za naftne bušotine, mostovi itd. možemo uštedjeti znatna sredstva ispravnim izvođenjem i pozicioniranjem. Troškovi koji se mogu smanjiti pojavljuju se u obliku smanjene potrebe za presvlačenjem materijala, rjeđem izvođenju održavanja prevlaka, dužem vijeku trajanja proizvoda. Stoga se pri konstruiranju moraju uzeti u obzir faktori koji utječu na smanjenu pojavu korozije. Faktori koji utječu na smanjenu pojavu korozije su:

- pozicioniranje
- oblikovanje
- kretanje fluida
- kompatibilnost materijala
- interkristalna korozija na rubovima ekstrudiranih i valjanih profila
- efekti lutajućih struja
- galvanska korozija
- izolacija
- naprezanja[9]

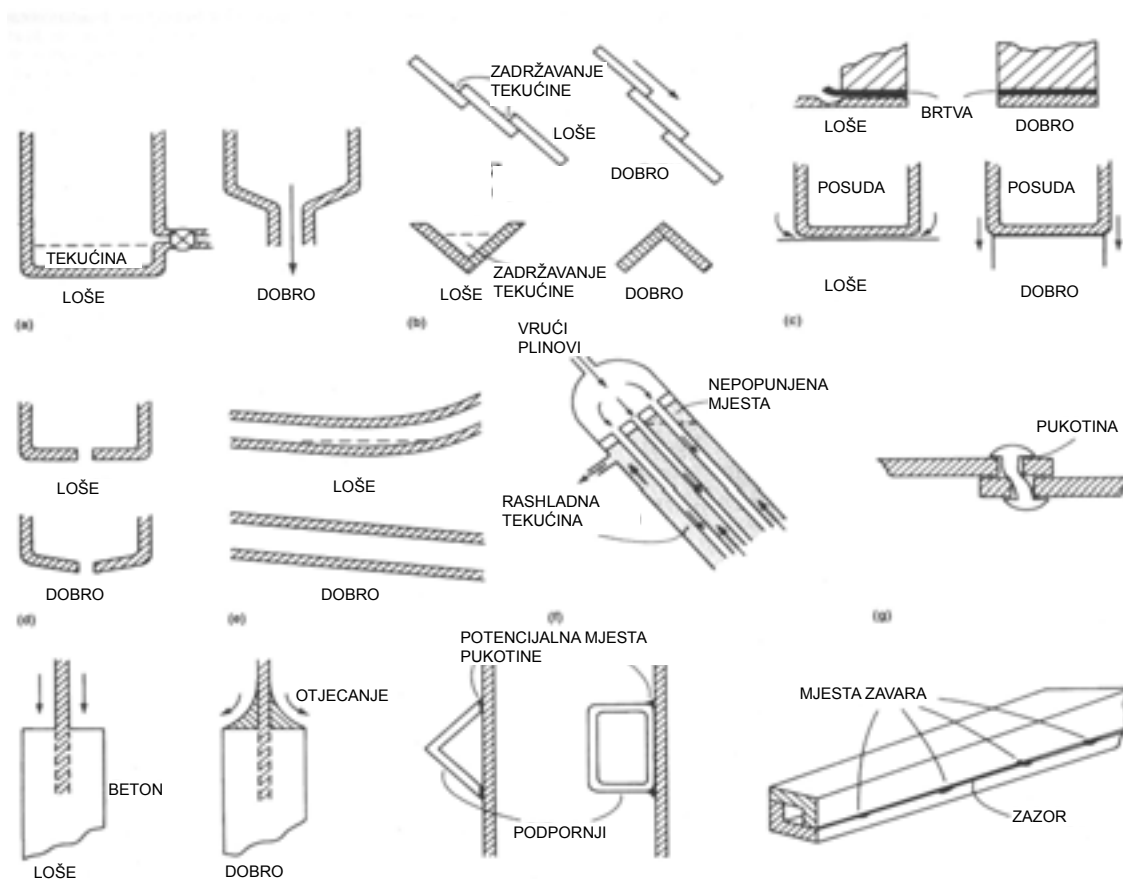
Kod **pozicioniranja** važno je uzeti u obzir izloženost opreme vjetru i česticama u zraku. Uobičajeni vjetrovi i kapljice mora moraju biti uzeti u obzir kod konstruiranja

građevina, skladišta, dimnjaka itd. Od velike važnost su i godišnja doba za opremu koja je izložena utjecajima korozije samo dio sezone, npr. turistička oprema, oprema za skijaše, itd. Primjeri dobro i loše pozicionirane opreme dani su na slici 7. Na slici 7. a) je prikazano je gdje je bolje pozicionirati objekte s obzirom na topografsku poziciju, pozicija C je bolja s gledišta zaštite od korozije. Slika 7. b) pokazuje kako bi trebalo postavljati građevine i opremu s obzirom na poziciju prema vjetrovima koji većinom pušu na nekom području, pozicija B je bolja s gledišta zaštite od korozije.



Slika 7: Preporuke postavljanja konstrukcija s obzirom na mikroklimu [9]

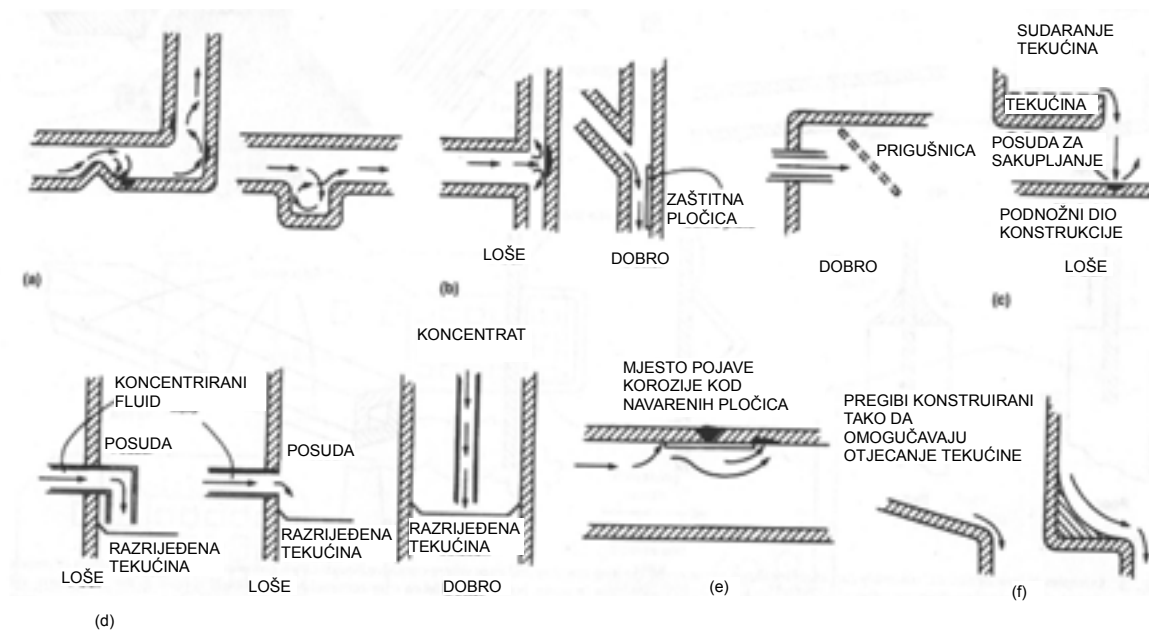
Kada se govori o **oblikovanju** glavna misao je da se izbjegnu situacije koje dovode od pojave korozije ili ju ubrzavaju. Bitno je naglasiti da se malim utjecajima u fazi konstruiranja mogu uštedjeti velika sredstva tijekom eksploatacije. Ako se ne obraća dovoljno pozornosti kod konstruiranja korozijski procesi se mogu pojaviti na područjima gdje se dešavaju zapljuskivanja medija, brzi protoci tekućina, zadržavanje tekućina, postojanje prepreka toku plinova i tekućina itd. Ovi problemi koji su navedeni dovode do oštećivanja površine materijala i kraćeg vremena trajanja opreme. Na slici 8. su prikazani slučajevi dobrog i lošeg konstruiranja opreme.



Slika 8: Primjeri utjecaja oblikovanja i postavljanja konstrukcije na pojavu korozije[9]

Na slici 8 a), b), d), e) su prikazani različiti slučajevi dobrog i lošeg konstruiranja opreme prema zadržavanju vode.

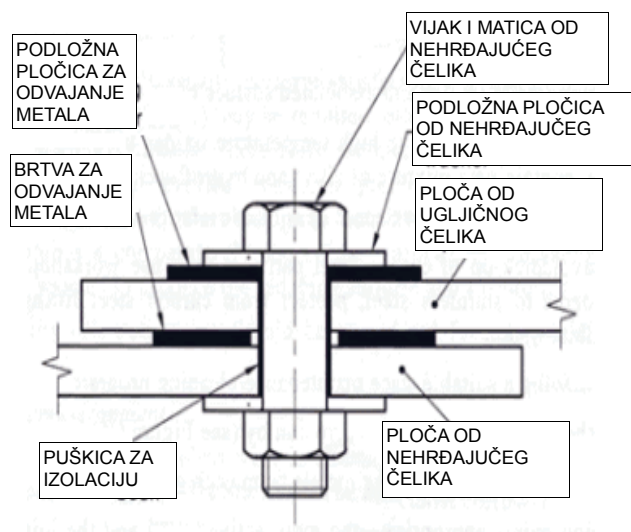
**Kretanje fluida** ne smije biti pretjerano tako da oštećuje materijal. Svakako se u obzir trebaju uzeti sastav medija koji teče i materijal od kojeg je napravljena stjenka cijevi ili tanka. Geometrijski oblici mogu dovesti do otežanog protoka i pojave vrtložnog strujanja, što pogoduje pojavi korozije i erozije. Na mjestima gdje se ne mogu izbjeći udari struja fluida u stjenke trebaju se koristiti zamjenjive zaštitne pločice i rešetke za prigušivanje strujanja. Na slici 9. su prikazani tipični primjeri gdje geometrijske značajke utječu na protok fluida pa time i na pojavu korozije i erozije[9].



Slika 9: Utjecaj konstrukcijskih obilježja na protok fluida i pojavu oštećenja [9]

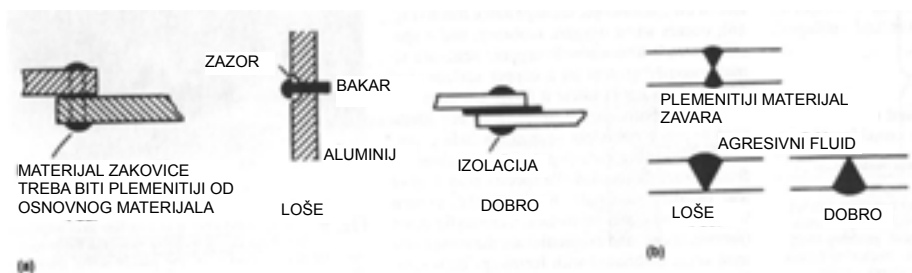
Na slici 9. (a) prikazano je gdje se pojavljuju vrtložne struje, takva konstrukcijska rješenja se trebaju izbjegavati. Pod (b) je prikazano kako protok fluida utječe na razaranje stijenke cijevovoda i primjer rješenja problema. Slike (c) i (d) prikazuju utjecaj zapljuskivanja medija po stijenkama tankova i cijevovoda. Zapljuskivanje se treba izbjegavati ako je to moguće. Slika (e) prikazuje gdje se očekuju korozijska oštećenja stijenke cijevovoda pri korištenju pločica za zavarivanje. Na slici (f) je pokazano kako bi se trebali izvoditi pregibi na konstrukcijama kako bi se izbjeglo nakupljanje i zadržavanje tekućine.

Kada govorimo o **odabiru i kompatibilnosti materijala** najčešće govorimo o pojavi galvanske korozije koja se javlja zbog dodira dvaju različitih metala i prisustva elektrolita. Često je neophodno da se u konstrukcijama koriste različiti materijali. Potrebno je koristiti materijale koji se "dobro podnose" odnosno koji imaju približno isti potencijal za tekućinu kojoj su izloženi. Na slici 10 je prikazano kako ispravno, s pogleda na koroziju, spojiti dva metalna dijela s vijkom od materijala koji dovodi do korozije. Galvanska korozija se pojavljuje i na granicama zrna, no to se prilično dobro izbjegava propisno izvedenim procesima obrade i odabirom materijala [9].



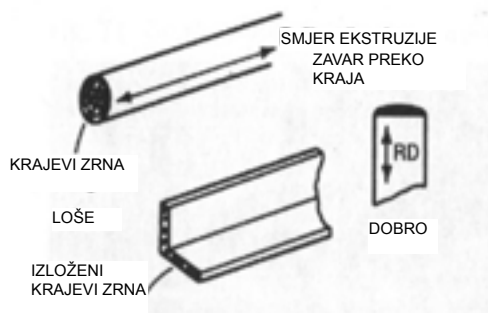
Slika 10: Prikaz ispravno izvedenog spoja nehrđajućega i ugljičnog čelika sa vijkom [9]

Na slici 11 je prikazano još nekoliko primjera kako izbjegavati koroziju ako su upotrebljeni različiti materijali.



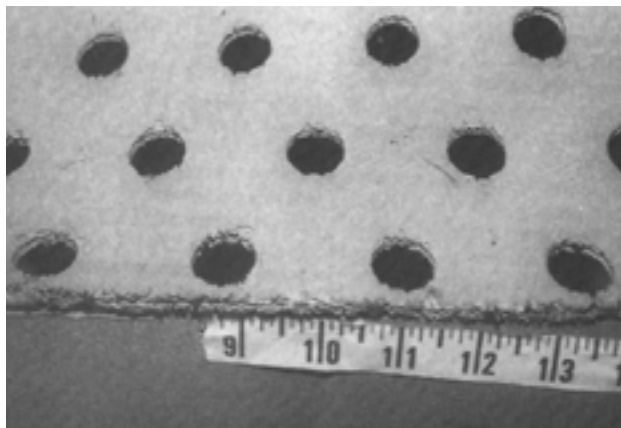
Slika 11: Prikaz ispravnog spajanja s materijalima koji su različiti od osnovnog materijala [9]

**Interkristalna korozija** se javlja na presjecima profila ili ploča koji su strojno izrezani. Kod takvih presjeka koji su izvedeni pod kutem prema smjeru ekstruzije izloženost zrna dovodi do pojave korozije, kako je prikazano na slici 9.



Slika 12: Utjecaj izloženosti zrna [9]

Na slici 13 je prikazana korodirana ploča reaktora. Na slici se jasno vidi da je korozija nastupila na mjestima gdje je ploča rezana, te je presjek zrna bio izložen korozivnom mediju.

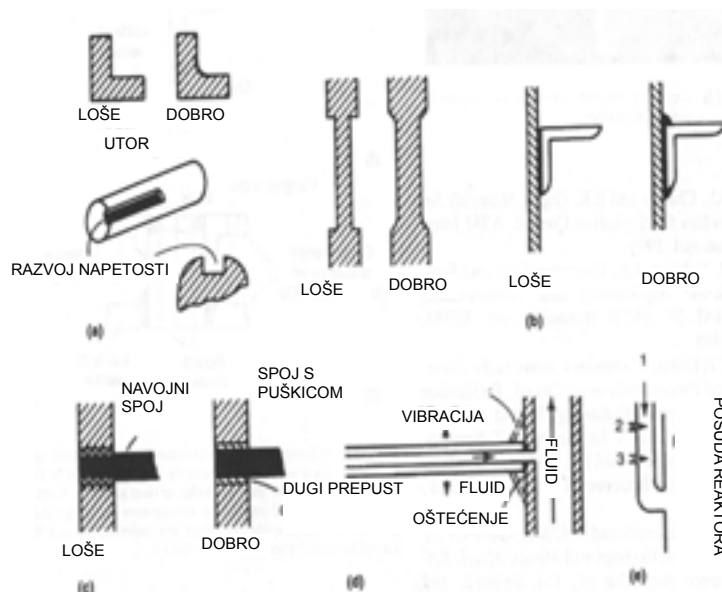


Slika 13: Prikaz korozije na presjecima ploče [9]

**Korozija ispod izolacije** se često događa u praksi. Najveći razlozi tome su nedovoljno očišćene površine na koje naliježu izolacije, zatim nedovoljno kvalitetni materijali izolacije, pucanje izolacije usljed prevelikog pritiska. Konstrukcijskim zahvatima, odabirom kvalitetnijih masa za brtvljenje, odabirom materijala otpornih na koroziju može se efikasno smanjiti mogućnost pojave korozije ispod izolacije.

Ako su pokraj korozijskog medija prisutni i utjecaji mehaničke napetosti materijala korozija se ubrzava i dovodi do vrlo naglog i nepredvidivog razaranja materijala.

**Napetosna korozija** je vrlo opasna i nepredvidiva. Pri konstrukciji se treba voditi računa o izbjegavanju naprezanja kod dijelova koji su izloženi korozivnom mediju ili izbjegavati korozivne medije kod istih dijelova. Napetosna korozija može se pojaviti i zbog naglih temperaturnih oscilacija, kako je prikazano na slici 14(e). Pri konstruiranju bi se trebali izbjegavati profili oštih bridova, prikazano na slici 14(a)[9].



Slika 14: Prikaz konstrukcijskih rješenja za izbjegavanje napetosne korozije [9]

Na slici 14. d) je prikazano kako vibracija može potencirati pojavu napetosne korozije. Kako bi se izbjegla pojava korozije na mjestima s intenzivnom vibracijom preporučuje se postavljanje ukruta ili smanjenje prepusta, te korištenje materijala koji su manje osjetljivi na pojavu ove vrste korozije.

### 3.4 Metode zaštite od korozije odabirom materijala otpornih na koroziju

Kao što je već prije istaknuto različiti metalni materijali imaju različitu sklonost koroziji u različitim medijima. Kažemo da je neki materijal otporan na koroziju ako je brzina prodiranja korozije u nekom mediju manja od  $0,1 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$ . No ako materijal ima brzinu prodiranja korozije od  $10 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  ili više govorimo o materijalu koji nije primjenjiv za dani medij. U području između  $0,1 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  i  $10 \text{ mm} \cdot \text{god}^{-1}$  kažemo da je materijal uvjetno primjenjiv.[8].

#### 3.4.1 Nehrđajući čelici

Nehrđajući čelici spadaju u tehnički značajne materijale. Danas je njihova upotreba raširena na industriju obrade vode, petrokemijsku industriju, brodsku tehniku, građevinske komponente, dekorativne predmete itd. Nehrđajući čelici pripadaju u kategoriju visokolegiranih čelika, čiji je sadržaj ugljika manji od 0,2 %. Otpornost prema



koroziji i mehaničkom naprezanju postiže se legiranjem željeza sa niklom, manganom, kromom, molibdenom, titanom i drugim manje zastupljenim elementima. Glavni mehanizam za ostvarivanje antikorozivne zaštite je legiranje s kromom kojeg mora biti najmanje 12 % ili iznad granice pasivnosti. Krom na površini metala tvori kromov oksid koji je otporan na koroziju i kompaktno tako da ne dopušta prolaz mediju i daljnju koroziju. Na površini se dakle stvara pasivni sloj. Neke kiseline kao što su klorovodična i sumporna kiselina dovode do depasivacije površine čak i pri malim koncentracijama, što dovodi do opće korozije. Puno opasnija pojava korozije kod nehrđajućih čelika je lokalna korozija kao što su pitting, igličasta korozija i interkristalna korozija. Morska voda vrlo često dovodi do pojave lokalnih korozijskih procesa na nehrđajućim čelicima tako da je njihova upotreba u morskoj vodi diskutabilna.

Prema sastavu i strukturi nehrđajući čelici mogu biti:

- feritni
- perlitni
- martenzitni
- austenitni
- feritno-austenitni ili duplex čelici

Najzastupljeniji su austenitni čelici koji sadrže 18 % Kroma i 8 % Nikla. Ponekad se legiraju i s 2 % molibdena.

Duplex čelici s 50 % ferita i 50 % austenita pokazuju dobra svojstva prema napetosnoj koroziji, rupičastoj koroziji i morskoj vodi, tako da nalaze svoju primjenu u petrokemijskoj industriji i naftnim platformama.

Danas se u svijetu razvijaju novi čelični materijali od kojih je važno spomenuti WS čelike (weathering steel) i "Cor – Ten" čelici. WS čelici pokazuju visoku otpornost prema atmosferskoj koroziji i vrlo dobra mehanička svojstva.

Čelici otporni na koroziju su znatno skuplji od običnih čelika, no primjenom takvih materijala možemo uštedjeti znatna sredstva u pogledu manjih zahtjeva za antikorozivnom zaštitom. Veća pouzdanost takovih konstrukcija je još jedan bitan faktor kod odabira ovih materijala [2].

### 3.4.2 Aluminij i njegove legure

Prema zastupljenosti u proizvodnji aluminij drži drugo mjesto iza čelika. Njegova glavna karakteristika je da je vrlo reaktivan s kisikom i vlažnim zrakom. No njegova reaktivnost je baza za dobra korozijska svojstva. Aluminij na svojoj površini tvori tanki sloj debljine 0,01 – 0,05  $\mu\text{m}$  koji je nevodljiv za elektrone, te tako koči elektrokemijske reakcije. Na površini nastaje oksid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aluminij nalazi veliku primjenu i zbog njegove male gustoće. Njegova mehanička svojstva nisu dobra kao kod željeza i čelika, te se zbog toga legira s bakrom, magnezijem i manganom. Kod aluminija vrijedi pravilo što je čišći to su mu bolja antikorozivna svojstva. Aluminij i njegove legure se masovno upotrebljavaju u građevinarstvu, avionskoj, automobilskoj i elektroteničkoj industriji [2].

### 3.4.3 Bakar

Bakar pokazuje vrlo dobra svojstva kada su u pitanju dobra električna vodljivost zatim toplinska vodljivost, istezljivost i žilavost. Također bakar pokazuje i odlična antikorozivna svojstva slična aluminiju. U tijeku korozijskog procesa na bakru se javlja dobro prijanjajući zaštitni sloj. U vlažnoj atmosferi bakar se presvlači zelenkastom ili plavkastom prevlakom koja vrlo dobro koči koroziju. Ovaj oksidni sloj na bakru se vrlo često naziva patina. Velika uloga bakra je u metalurgiji za dobivanje legura s drugim materijalima. Najpoznatije su mjedi i bronce. Mjed je stabilna na zraku i posjeduje lijep izgled zbog čega se koristi pri izradi puhačkih instrumenata, namještaja i ostalih dekorativnih predmeta. Bronce su po korozijskom ponašanju vrlo slične bakru, uz iznimku mjedi koja ima bolja antikorozivna svojstva[2].

### 3.4.4 Titan i njegove legure

Titan je metal koji se zbog svojih dobrih svojstava sve više koristi u proizvodnji. Njegove osobine su: velika otpornost na koroziju, otpornost na povišene temperature, mala elastičnost, visoka čvrstoća. Mala gustoća od samo  $4,54 \text{ g/cm}^3$  i visoka čvrstoća razlozi su velike upotrebe titana u zrakoplovnoj i raketnoj industriji. Titan se počinje upotrebljavati tek 50-ih godina prošlog stoljeća. Razlog tomu je vrlo teška proizvodnja i veliki utrošak energije koji je potreban za preradu. Za jednu tonu titana potrebno je utrošiti 16 puta više energije nego za istu masu čelika. Zbog velike potrebe za energijom pri preradi titan je vrlo skup i koristi se samo na mjestima koja opravdavaju

visoku cijenu. Često se legira s aluminijem, kromom, kositrom, vanadijem i molibdenom [2].

Titan je otporan na koroziju u raznim uvjetima. Ova koruzijska otpornost je ponajviše uzrokovana nastajanjem površinskog oksidnog sloja, koji je kompaktan i tvori barijeru za daljnji napredak korozije. Titan oksidira sporo na temperaturama manjim od 249°C. Brzina oksidacije se povećava s porastom temperature. Titan je otporan na vlažni klorini plin, klorne otopine, oksidne kiseline i na većinu organskih kiselina na sobnoj temperaturi [10][2].

### 3.5 Zaštita obradom koruzijske sredine

Zaštita konstrukcijskih materijala obradom koruzijske sredine provodi se mijenjanjem vanjskih faktora koji utječu na koroziju. Pod obradom koruzijske sredine smatramo:

- potpuna zamjena medija
- promjena koncentracije odnosno udjela pojedinih tvari u mediju koje izazivaju koroziju ili dodavanjem inhibitora korozije
- promjena fizikalnih veličina medija kao što su brzina strujanja, temperatura medija, mehanička naprezanja konstrukcije, itd.

**Potpuna zamjena** medija koristi se u borbi protiv koruzije metala u vrućim oksidativnim plinovima i u vodenim medijima cirkulacijskih sustava za izmjenu topline. Vrući zrak i oksidativni plinovi nastali potpunim izgaranjem zamjenjuju se smjesama dušika i vodika. Kod toplinske obrade metala u pećima koriste se zaštitne atmosfere plinova koje sprečavaju oksidaciju metala u vrućem stanju. Ovaj način zaštite od koruzije se koristi i kod zavarivanja električnim lukom. Kod zavarivanja najčešće se koriste smjese argona i helija. Kod žarenja metala se koriste se smjese soli (npr. NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>).

**Promjena koncentracije** oksidativne tvari danas je često korištena metoda zaštite od koruzije. Koriste se razne metode uklanjanja oksidacijskih tvari iz medija ovisno o vrsti medija. Podjela metoda uklanjanja oksidacijskih tvari se vrši prema tome

uklanja li se tvar kemijskim ili fizikalnim putem.

Kada govorimo o vlažnom zraku najvažniji korozivni sastojci su vodena para, kisik i neki oksidi nemetala kao  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ . Uklanjanje vodene pare iz zraka se vrši silikagelom, omatanjem raznim vrstama polimera, kondenzacijom i kokonizacijom.

U pogonima gdje se razvijaju pare kiselih otopina glavni način zaštite je ventilacija. Odsisani zrak se najčešće čisti propuhivanjem kroz NaOH, kako bi se zaštitilo ljudsko zdravlje.

Primjena vakuuma je još jedna od metoda uklanjanja korozivni komponenta medija. Poznato je da sniženi tlak plinova snižava i parcijalne tlakove svih sastojaka pa tako i agresivnih para. Tako se naprimjer za žarenje metala koriste vakuumske peći. Vakuum se koristi još kod lemljenja i zavarivanja metala. Jedan od često susretanih primjera korištenja vakuuma je obična žarulja u kojoj se volframova nit štiti vakuumom.

Kod vodenih otopina korozivnost je moguće smanjiti uklanjanjem ili smanjenjem udjela korozivnih sastojaka. Najčešće se smanjuje koncentracija iona. Agresivnost vode osjetno slabi uklanjanjem iona iz nje. Postupci uklanjanja iona iz vode se provodi destilacijom i deionizacijom. Deionizirana voda se koristi u termotehnici i procesnoj industriji. Smanjenje iona same vode  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  se provodi deionizacijom kojom se regulira pH vrijednost vode. Deaktivacijom vode uklanja se otopljeni kisik. Deaktivacija vode može se vršiti i kemijskim putem. Često se vrše deaktivacije vode sa  $\text{N}_2\text{H}_4$ , i  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Kemijskom deaktivacijom vode može se postići koncentracija kisika od samo  $5\mu\text{g}$  po litri vode.

Voda se može deaktivirati i prolaskom vode kroz odmašćenu željeznu strugotinu. Voda se mora zagrijati na temperaturu od otprilike  $85^\circ\text{C}$  te se laganim propuštanjem kroz filter od strugotine odvaja kisik iz vode. Voda mora biti u kontaktu s strugotinom barem 5 minuta kako bi se postiglo uklanjanje kisika. Takvi filteri se moraju povremeno čistiti, a to se vrši obrnutim prolaskom vruće vode [8].

## 4 Inhibitori korozije

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u mediju u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Upotreba inhibitora za smanjenje brzine širenja korozije je vrlo raznolika. U nekim granama industrije upotreba inhibitora korozije se smatra prvom linijom obrane od korozije, kao na primjer u procesnoj i naftnoj industriji.

Inhibitori se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu uvelike doprinijeti smanjenju intenziteta širenja korozije. Mnoge znanstvene studije se bave primjenom inhibitora u zaštiti materijala od korozije. No najviše znanja o inhibitorima i njihovom djelovanju se dobilo primjenom metode pokušaja i pogrešaka u laboratorijima i na terenu [8].

Pravilan izbor inhibitora je vrlo važan podatak, ako znamo da pojedini inhibitor zaustavlja koroziju samo za određeni sustav medij/metal. U razvoju inhibitora korozije laboratorijska ispitivanja nisu uvijek praćena praktičnom primjenom ili ona često nastupa znatno kasnije od pronalaska. Tako na primjer natrijev nitrid je opisan u literaturi još 1899. godine dok je primjena u praksi počela tek 1940. godine [2].

Klasifikacija inhibitora korozije nije cjelovita pa tako razlikujemo:

- anorganske i organske inhibitore
- alkalni i neutralni inhibitori
- hlapivi i nehlapivi
- oksidirajući i neoksidirajući

Klasifikacija prema mehanizmu djelovanja:

- anodni (koče anodnu reakciju)
- katodni (koče katodnu reakciju)
- mješoviti (koče oba procesa)

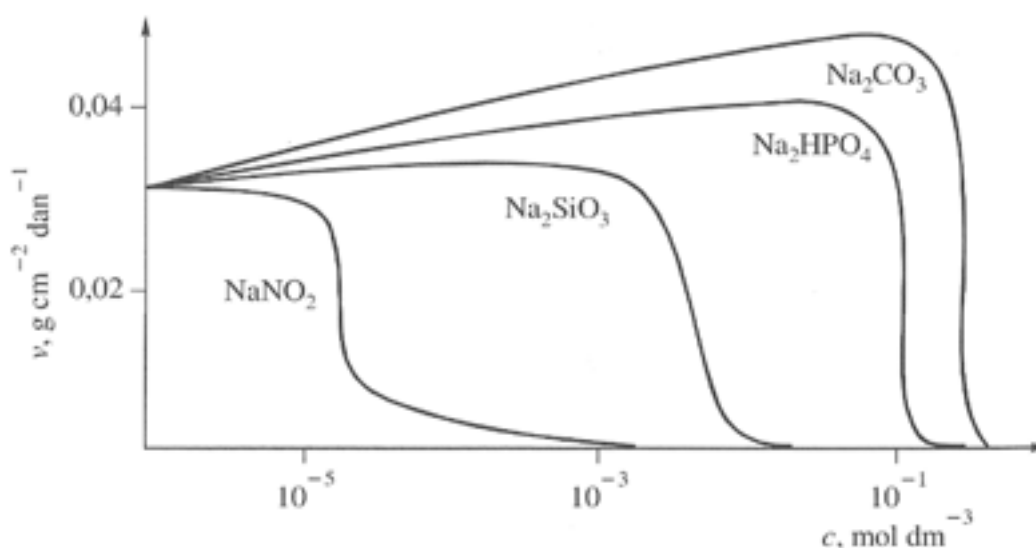
Danas je najčešće korištena shema podjele inhibitora korozije prema funkcijskom djelovanju, tako da imamo:

- Anodni
- Katodni
- Organski
- Taložni
- Hlapivi [1]

#### 4.1 Anodni inhibitori

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama.

Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao "opasni" inhibitori. Na slici 15 je prikazana ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji. Dodatak karbonata, fosfata i silikata povećava brzinu korozije pri koncentracijama nižim od one koja je potrebna za kompletnu inhibiciju.

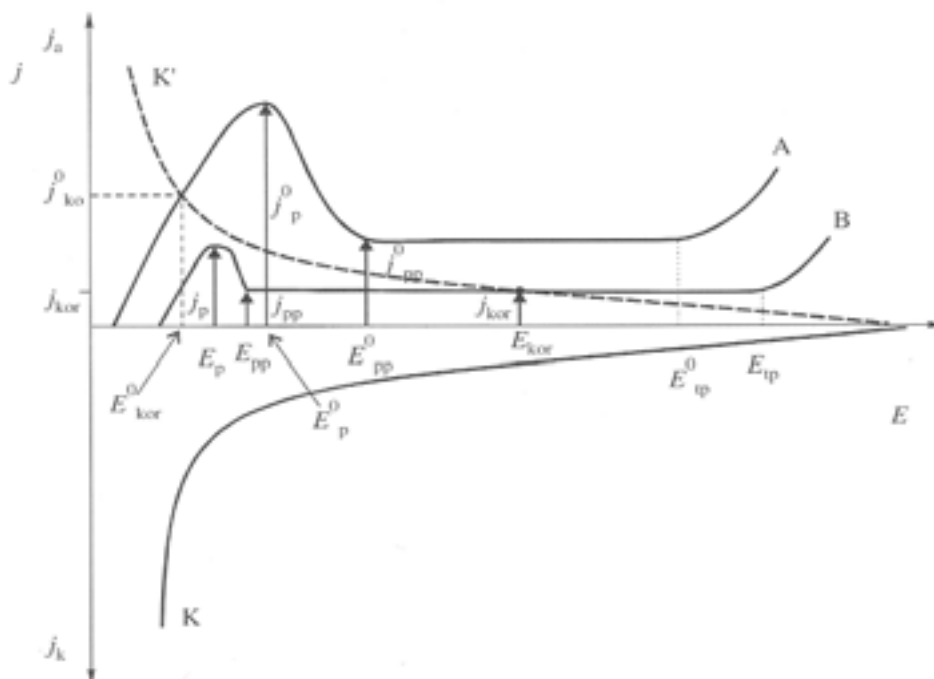


Slika 15: Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [2]

Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokalnu koroziju (*pitting*). Međutim, to nije svojstvo svih anodnih inhibitora. Na primjer natrijev benzoat je anodni inhibitor sposoban da djelomično inhibira koroziju, a da pri tome raspodjela korozije ostane efektivno nepromijenjena, dakle, ne postaje "opasan" ukoliko je prisutan u premaloj koncentraciji.

Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

Na slici 16. prikazana je anodna krivulja (A) sustava koji se teško pasivira. Dodatkom anodnog inhibitora (krivulja B) smanjuju se anodne struje i pomiču se potencijali. Budući da je dodan anodni inhibitor katodna krivulja (K) ostaje nepromijenjena, a preslikana je crtkanom linijom u prvom kvadrantu ( $K'$ ).



Slika 16: Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [2]

Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju. U njihovoj se prisutnosti smanjuju kritična gustoća struje pasiviranja ( $j_p$ ) i gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju ( $j_{pp}$ ). Potencijali početka pasiviranja ( $E_p$ ) i kraja pasiviranja ( $E_{pp}$ ) pomiču

se prema negativnijim vrijednostima dok potencijal transpasivnog stanja ( $E_{tp}$ ) postaje pozitivniji. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja (gustoća struje korozije  $j_{kor}^o$ ) u pasivno područje ( $j_{kor}$ ). Prvi neophodan uvjet za smanjenje brzine korozije metala uvođenjem anodnog inhibitora u otopinu je pozitivniji korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) od potencijala potpunog pasiviranja ( $E_{pp}$ ), a negativniji od potencijala transpasivnog stanja ( $E_{tp}$ ).

Ovisnost brzine korozije o koncentraciji inhibitora u otopini ukazuje da se zaštita metala od korozije pri uporabi inhibitora može ostvariti samo pri onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja.

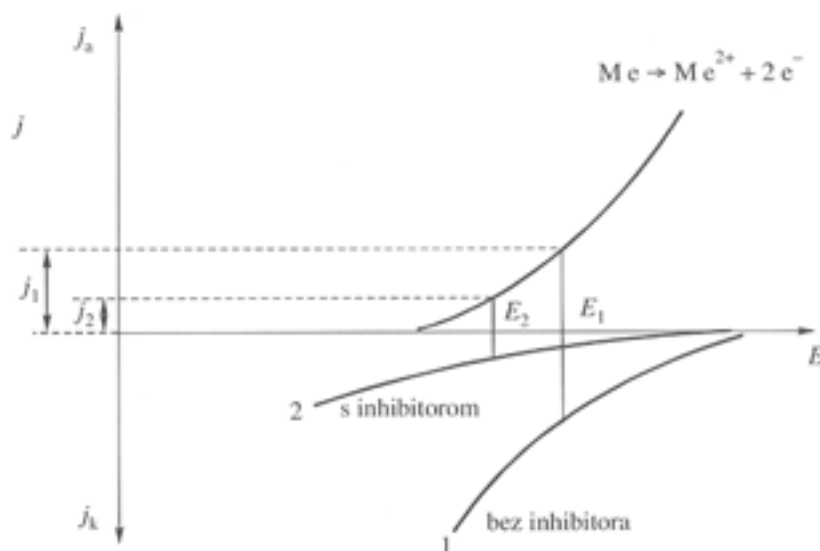
Sama činjenica da mnogi anorganski spojevi s kisikom pomažu nastajanje oksidnog filma, a neki su od njih djelotvorni samo u prisutnosti kisika u otopini, sugerira povezanost djelotvornosti anodnih inhibitora s oksidirajućim svojstvima spoja. Međutim, to nije uvijek slučaj. Dok su kromati i nitriti vrlo dobri inhibitori korozije željeza, nitrati su manje djelotvorni, a sulfati, klorati i permanganati, na primjer, imaju zanemarivo malu inhibitorsku aktivnost. Uz to, kromati i nitriti djeluju inhibirajuće i u odsutnosti kisika, dok su spojevi kao benzoati, borati, karbonati i silikati (koji sadrže kisik) djelotvorni samo u prisutnosti otopljenog kisika.

Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje.[2]

## 4.2 Katodni inhibitori

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina; usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. Na slici 17. je prikazano djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav.





Slika 17: Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [2]

U prisustvu katodnog inhibitora metal korodira uz razvijanje vodika s gustoćom struje  $j_2$  koja je manja od  $j_1$ . Međutim, postoji opasnost u primjeni ove metode zaštite od korozije jer adsorbirani vodikov atom koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost.

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje djelotvorni u ekvivalentnim koncentracijama. Na primjer, katodni inhibitor 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$  smanjuje koroziju željeza približno 80%, a anodni inhibitor  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (nažalost toksičan) potpuno inhibira već u koncentraciji od 0,001 M. Katodni inhibitori se općenito smatraju "sigurnim" jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju.

Budući da je djelovanje katodnih inhibitora vezano za područje izvora elektrona, oni su uglavnom pozitivno nabijeni ioni koji se transportiraju do katodnih mjesta. U neutralnim i lužnatim sredinama djelotvorni su anorganski katodni inhibitori (soli cinka i nikla s odgovarajućim topljivim hidroksidima). U kiselim otopinama prednost imaju organski katodni inhibitori agar-agar, dekstrin i adelhidi koji se adsorbiraju na katodnim dijelovima metala i povećavaju prenapon izlučivanja vodika.

### 4.3 Organski inhibitori

Najčešće se radi o mješovitim inhibitorima koji zaustavljaju i katodnu i anodnu reakciju. Organski inhibitori tako zahvaćaju cijelu površinu metala ako su dodani u odgovarajućoj koncentraciji. Organski inhibitori najčešće djeluju ako tako da stvaraju film na metalnoj površini. Njihova uspješnost u sprečavanju korozije ovisi o mnogo faktora kao što su afinitet prema površini metala, molekularna struktura, kemijski sastav. Pošto je stvaranje filma na površini metala adsorpcijski proces važni faktori su temperatura medija, brzina kretanja i tlak medija. Kationski inhibitori će se različito adsorbirati na površinu ovisno o tome jeli metalna površina nabijena pozitivno ili negativno. Snaga adsorpcijskog prijanjanja je ključni faktor kod primjene topivih organskih inhibitora.

Ovi materijali tvore zaštitne filmove na površini materijala koji tvore zaštitne barijere za razgradnju metala u elektrolitu. Prekrivenost metala zaštitnim filmom uvelike ovisi o koncentraciji inhibitora. Stoga je ispravan odabir koncentracije od ključne važnosti za zaštitu materijala od korozije primjenom ove metode [8].

### 4.4 Taložni inhibitori

Taložni inhibitori su tvari koje formiraju zaštitne filmove na površini metala. Glavna razlika od organskih inhibitora je da se zaštitni film stvara izlučivanjem tvari iz medija ili metala na površini metala, te se tako zaustavlja korozija. Stvoreni film koči i anodnu i katodnu reakciju. Tako na primjer tvrda voda je mnogo manje opasna u pogledu korozije nego meka voda. To je tako zbog izlučivanja kalcija i magnezija na površini metala. Nataložene molekule kalcija i magnezija predstavljaju zaštitni film koji koči napredovanje korozije.

Najzastupljeniji inhibitori ove vrste su silikati i fosfati. Tako npr. natrij silikat se vrlo često koristi u kućnim omekšivačima vode da bi se spriječila pojava takozvane "hrđave" vode. U sistemima u kojima je prisutna vruća aerirana voda natrij silikat zaštitno djeluje na čelik, bakar i broncu. No zaštita nije uvijek pouzdana i uvelike ovisi o pH vrijednosti i stupnju zasićenosti vode koji ovisi o svojstvima vode i temperaturi. Fosfati zahtijevaju prisutnost kisika kako bi djelovali inhibirajuće. Iako fosfati i silikati ne daju stupanj zaštite

kao kromati i nitriti, oni nalaze svoju primjenu u sustavima gdje se zahtjeva da medij kojem se dodaje inhibitor ne bude otrovan, npr. prehrambena industrija[2][8].

#### 4.5 Hlapivi inhibitori

Hlapivi inhibitori korozije često se nazivaju i inhibitori u parnoj fazi ili VCI (engl. volatile corrosion inhibitors) ili VPI (engl. Vapour phase inhibitors). To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom učinile okolni zrak ili neki drugi plin nekorozivnim. Ti tlakovi se kreću u rasponu od 0,1 do 100 Pa, što omogućuje apsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Hlapivi inhibitori služe za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima zato što isparavaju zajedno s tekućinama. Na taj se način štite kondenzatori parnih kotlova, destilacijskih i rashladnih uređaja. Općenito možemo reći da se hlapivi inhibitori primjenjuju u zatvorenim prostorima, te za vrijeme skladištenja i transporta robe. Hlapivi inhibitori pomoću difuzije prolaze kroz plinsku fazu i absorbiraju se na metalnu površinu u gustoći od nekoliko monoslojeva i na taj način stvaraju zaštitu od korozije. Najčešće hlapivi inhibitori formiraju hidrofoban zaštitni sloj na metalu.[11]

Neki primjeri korištenja hlapivih inhibitora korozije prikazani su na slikama 12, 13, 14, 15 i 16.



Slika 18: Zaštita dijelova motora u omotu sa hlapivim inhibitorom korozije[12]



Slika 19: Prikaz pješačkog oružja i omota sa hlapivim inhibitorom korozije[12]



Slika 20: Skladištenje zapakiranog pješačkog oružja[12]



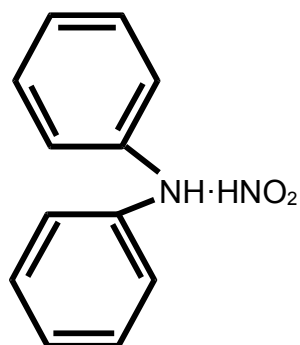
Slika 21: Primjena inhibitora korozije za zaštitu borbenih letjelica[12]



Slika 22: Zaštita elektroničke opreme hlapivim inhibitorima[12]

Hlapivi inhibitori nastaju reakcijom amina ( $\text{NH}_2^-$ ) i nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ). Kao rezultat te reakcije najčešće se dobivaju aminokarboksilati koji su najviše upotrebljavani hlapivi inhibitori. Pri korištenju ove metode mora se obratiti pozornost na pritisak pare koju daje sami inhibitor. Inhibitori sa višim tlakovima para se koriste za materijale koji nisu otporni na koroziju, dok se niži tlakovi para koriste za materijale koji pokazuju otpornost prema koroziji. Viši tlakovi para ujedno znače da će se inhibitor brže ispariti tj. potrošiti, te je potrebna češća izmjena.[13]

Jedan od tipičnih predstavnika hlapivih inhibitora je dicikloheksamin nitrit, ili skraćeno DAN, čija je struktura prikazana na slici 23.



Slika 23: Struktura dicikloheksamin nitrita [13]

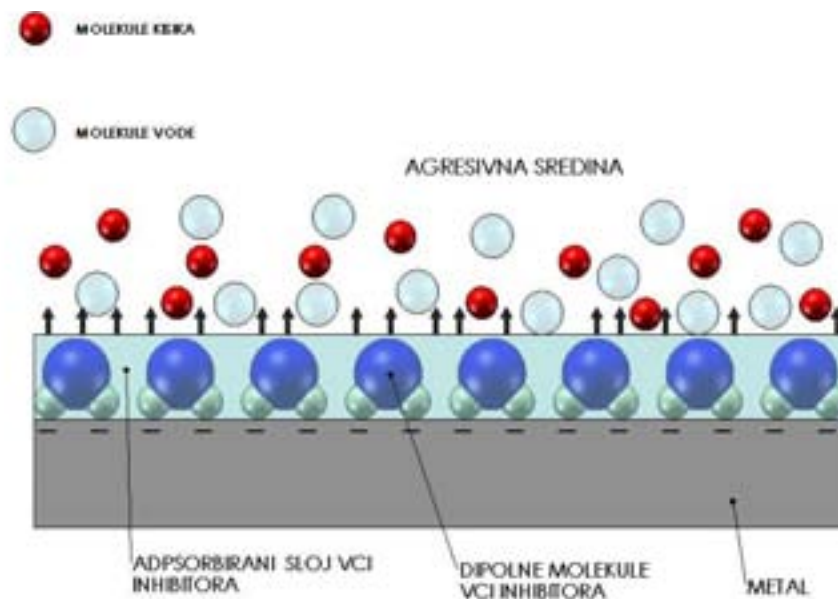
Njegova upotreba je pokazala dobre rezultate na čeliku, ali ubrzava koroziju na bakrenim legurama. Vrlo često se koristi kao inhibitor kod pakiranja dijelova. Zaštita od korozije se ostvaruje na vrijeme od mjesec dana do nekoliko godina. U tablici 2 je pokazano kako ovisi vrijeme zaštite o materijalu u koji se pakiraju proizvodi.

Tablica 2: Trajanje korozijske zaštite ovisno o materijalu pakiranja za DAN[13]

| Materijal ambalaže       | Vrijeme zaštite od korozije |
|--------------------------|-----------------------------|
| Ambalažni papir          | 3-15 mjeseci                |
| Karton                   | 9-14 mjeseci                |
| Masni ambalažni papir    | 24-54 mjeseci               |
| Masni karton             | 24-54 mjeseci               |
| Plastični omotači        | 60-120 mjeseci              |
| Metalna folija na papiru | 90-120 mjeseci              |

Hlapivi inhibitori se rabe u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri i porozne tvari (različite umjetne spužve).

Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora prikazan je na slici 20. Iz slike se vidi kako se dipolne molekule inhibitora nakupljaju na površini metala te tako tvore zaštitni, hidrofoban film koji ne dopušta prolazak molekulama vode i kisika.



Slika 24: Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [12]

## 4.6 Sinergistički učinak inhibitora

Upotreba dva ili više inhibitora zajedno daje često veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja. Primjer ovakvog ponašanja je cinkova sol koja se dodaje kromatima tako da tvori  $ZnCr_4$ . I  $Zn^{2+}$  i  $Cr_2^{2-}$  su katodni inhibitori, no njihova kombinacija daje puno bolji efekt nego kad se koriste zasebno. Inhibitor  $ZnCr_4$  se danas rijetko koristi zbog toksičnosti cinka i kroma (teški metali)[2]. Ova pojava se naziva sinergistički efekt. Sinergistički efekt se najčešće javlja prilikom kombinacije anodnih i katodnih inhibitora.

Današnji inhibitori korozije se rijetko upotrebljavaju zasebno. Najčešće se koriste smjese tri ili više inhibirajućih tvari u jednom sustavu zaštite. Razlog tome je što jedno inhibirajuće sredstvo štiti samo određeni metal, pa zaštita više metala zahtjeva više vrsta inhibitora, nadalje primjena više inhibitora pospješuje antikorozijsko djelovanje tako da se za isti stupanj zaštite mogu koristiti manje koncentracije inhibitorских sredstava.[2]

## 4.7 Odabir sustava inhibitora

Odabir odgovarajućih inhibitora za zaštitu treba se napraviti tako da se u obzir uzmu kemijska svojstva inhibitora i uvjeti nastajanja korozije za određeni sistem metal-

medij. Kod obabira inhibitora u obzir se u većini slučajeva uzimaju sljedeći faktori:

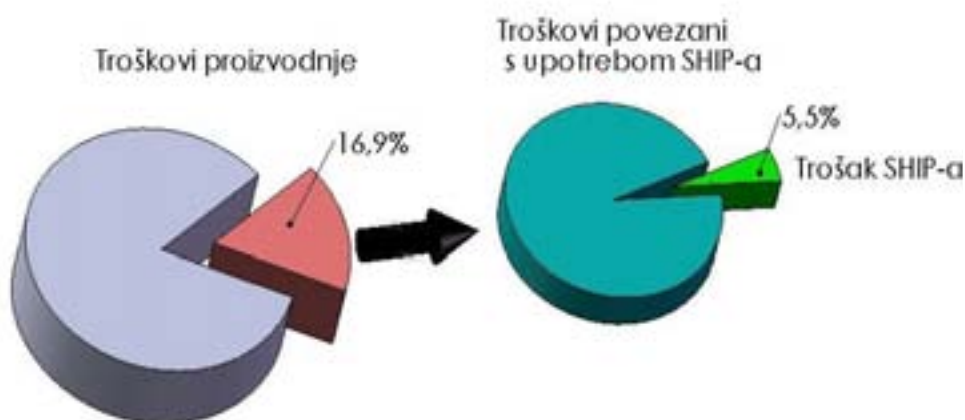
- fizička svojstva inhibitora (VCI, tekući, kruti)
- temperature primjene
- vremenska degradacija
- kompatibilnost sa drugim aditivima u mediju sustava
- cijena
- koncentracija
- toksičnost
- brzina strujanja medija
- tlakovi koji se javljaju tijekom procesa kruženja medija itd.

Iako se teoretskim metodama može odrediti odgovarajući inhibitor ili smjesa inhibitora eksperimentalni testovi su neophodni. Eksperimenti se trebaju izvoditi tako da se simuliraju svi uvjeti koji se mogu pojaviti prilikom primjene. Eksperimenti koji se provode moraju simulirati najteže uvjete eksploatacije, tako se naprimjer pri simuliranju moraju uzeti u obzir vruća mjesta na izmjenjivačima topline ili povišenja, na stijenkama tankova ili cjevovoda, uzrokovana zavarima. Pri projektiranju sustava inhibitorске zaštite moraju se predvidjeti načini kontrole, vremenski intervali provjera, zatim načini testiranja i potrebna oprema. Kod primjene VCI inhibitora često se na opremi izvode otvori kroz koje se kontrolira i zamjenjuje inhibitor. Primjer takvih konstrukcijskih rješenja nalazimo u brodogradnji, kod zaštite bočnih stabilizatora, lista kormila itd [2][1].

## 5 Sredstva za obradu metala

Jedan od glavnih zadataka u razvitku obrade odvajanjem čestica je povećati proizvodnost svake operacije obrade, povećati točnost i kvalitetu površine. Postizanje gore navedenih zahtjeva nije moguće bez upotrebe sredstava za hlađenje i podmazivanje, kraće nazvan SHIP (sredstva za hlađenje i podmazivanje).

Sredstva za hlađenje i podmazivanje predstavljaju u današnjoj proizvodnji važna i neophodna sredstva za obavljanje procesa obrade. No upotreba SHIP-a ima i negativne strane. Kao prvo treba naglasiti ekološke zahtjeve koji danas sve više postaju ključni za uspjeh tvrtki i proizvoda. S ekološkog stanovišta SHIP je nepovoljan zbog sadržaja ulja koje je raspršeno u vodi. SHIP se mora nakon upotrebe deponirati na za to propisani način. Drugi bitan faktor za izbjegavanje upotrebe SHIP-a je ekonomski. Iako direktni troškovi nisu veliki, zbroj indirektnih i direktnih troškova daje značajan postotak. Udjeli troškova emulzije i opreme prikazani su u grafu 7.



Slika 25: Prikaz troškova povezanih s upotrebom SHIP-a [13]

Tendencija današnje proizvodnje je da se smanji ili izbjegne upotreba SHIP-a, u engleskoj literaturi ovakav način obrade se naziva "Dry machining". Veliki napredak je postignut u razvoju materijala alata. Današnji najnoviji materijali ne zahtijevaju upotrebu SHIP-a ili koriste minimalnu količinu.

Glavni sastavni dijelovi tekućina za obradu metala rezanjem su:

- hidrokarbonati mineralnih ulja



- sintetički hidrokarbonati, sintetski esteri, masne kiseline
- emulgatori
- inhibitori korozije
- stabilizatori
- aditivi za ekstremne tlakove
- aditivi protiv naljepljivanja
- agensi za smanjenje pjenjenja
- mikrobiocidi
- kompleksni agensi[14]

## 5.1 Tehnološke funkcije SHIP-a

U zavisnosti od sastava, svojstava i načina izrade sredstava za hlađenje i podmazivanje kod svih operacija obrade metala odvajanjem čestica imaju sljedeće tehnološke funkcije:

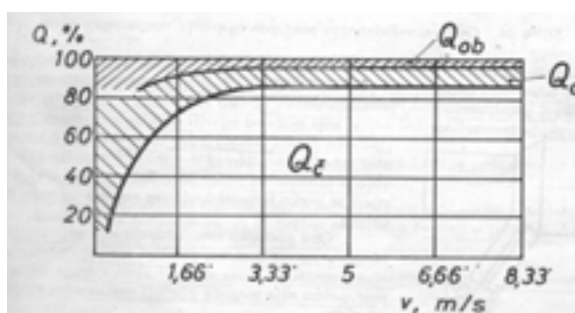
1. Podmazivanje površine alata na kojima se razvija trenje, olakšavanje procesa deformacije odrezanog sloja, poboljšavanje kvalitete obrađene površine.
2. Hlađenje alata i obradka odvođenjem dijela topline nastale od deformacije i trenja.
3. Evakuacija odvojene čestice, metalne prašine i drugih tvari iz zone obrade.
4. Smanjenje djelovanja sila rezanja.
5. Osiguravanje kemijske zaštite obradka i alata u toku i nakon obrade.

Svi tehnološki zadaci tekućine za obradu imaju jedan glavni cilj, a to je povećati proizvodnost i smanjiti troškove. Kemijska zaštita obradaka nije glavna zaštita od korozije gotovog proizvoda, već je namijenjena zaštiti komada u proizvodnji, na skladištu rezervnih dijelova, zatim pri transportu, sve do ugradnje obradaka u neke veće sklopove u kojima su mjere zaštite od korozije provedene na neki drugi način. Ovaj oblik zaštite nazivamo i međufazna zaštita [15].

## 5.2 Sredstva za hlađenje i podmazivanje i korozija

Kod upotrebe mineralnih ulja koja se ne miješaju s vodom ne dolazi do pojave

korozije, dok kod primjene emulzija koje sadrže 85-97% vode može se pojaviti korozija. Da bi se izbjegla korozija potrebno je miješati emulzije u točno navedenom omjeru koncentrat-voda. Kod koncentracija je potrebno napomenuti da povećana koncentracija u pravilu ne dovodi do korozije, no ako se sadržaj ulja smanji ispod najniže navedene koncentracije (pa čak i za nekoliko promila) pojava korozije je vrlo vjerojatna. Korozija se javlja na obradku ali i na alatu iz razloga što karbidi (sastavni dijelovi materijala alata) predstavljaju mikrokatode, a osnova alata koja je najčešće od kobalta mikroanode. Ovakva struktura čini velik broj mikrogalvanskih elemenata čiji je učinak poznat. Nepovoljno na koroziju alata djeluje i povišena temperatura koja se javlja na alatu i prisustvo elektrolita. Na slici 26 je prikazano kakva je raspodjela topline ovisno o brzini rezanja ( $Q_c$  - toplina odvojene čestice,  $Q_a$  – toplina alata,  $Q_{ob}$  - toplina obratka). Prema očitavanju s grafa 8 vidimo da su više brzine rezanja povoljnije u pogledu korozije zbog toga što većina topline odlazi u odvojenu česticu, dok alat i obradak ostaju "hladniji". Ova pojava je posljedica kratkog vremena kontakta strugotine i površine alata tako da toplina "nema vremena" prijeći sa strugotine na alat i obradak[14].



Slika 26: Prikaz raspodjele nastale topline na odvojenu česticu, alat i obradak [14]

Jedan od najvažnijih problema kod primjene tekućina za obradu metala je njihova osjetljivost na razvoj mikroorganizma. Mikroorganizmi snižavaju pH vrijednost tekućine i razlažu inhibitore korozije. Korozija metala može nastupiti zbog snižene pH vrijednosti, te zbog nepostojanja inhibitora korozije koje mikroorganizmi koriste za svoje metaboličke procese[14].

### 5.3 Inhibitori korozije u sredstvima za obradu metala rezanjem

Kod primjene sintetskih tekućina za tvorbu emulzija zaštita od korozije je otežana i problematična. Primjena inhibitora korozije u takvim tekućinama je propisana ovisno o vrsti sintetičke tekućine. Karboksilne kiseline, posebno alkalne i alkalnoaminske soli, se

koriste duže vrijeme i pokazuju dobra svojstva u svim sintetskim tekućinama. Ova vrsta inhibitora, derivati karboksilne kiseline, se danas koristi u sve većem postotku. U tablici 3 su prikazani inhibitori koji se danas najčešće koriste[22].

Tablica 3: Najvažnije grupe inhibitora korozije u vodorazrijedivim tekućinama za obradu metala rezanjem [14]

|                                      |                                     |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Lužine karboksilne kiseline          | Sulfati                             |
| Lužine naftnih kiselina              | Amini                               |
| Amidi                                | Derivati benzoatne kiseline         |
| Soli amina, esteri fosforne kiseline | Spojevi bora                        |
| Lužine nitrida                       | Lužine karbonata                    |
| Derivati karboksilne kiseline        | Alkilsulfoamid karboksilne kiseline |
| Arilsulfoamid karboksilne kiseline   | Masni sarkosidi                     |
| Fenoksi derivati                     | Natrij molibden                     |

U tablici 4 su dana 4 primjera formula vodarazrijedivih emulzija koje sadrže mali udio ili ne koriste mineralna ulja sa posebnim osvrtom na vrstu inhibitora.

Tablica 4:Primjeri formula emulzija za obradu s posebnim osvrtom na vrstu inhibitora [14]

| Inhibitorski sistem       | Maseni udio [%]                         | Sastojak                           |
|---------------------------|---|------------------------------------|
| Sulfat – naftat - nitrid  | 14                                      | Mineralno ulje                     |
|                           | 1,1                                     | Natrij sulfat                      |
|                           | 1,6                                     | Natrij naftat                      |
|                           | 8                                       | Naftatne kiseline                  |
|                           | 11,8                                    | Monoisopropanolamin                |
|                           | 2,5                                     | Natrij nitrid                      |
|                           | 61                                      | Voda                               |
| Borat – amid- karboksilat | 20,7                                    | Mineralno ulje                     |
|                           | 15,8                                    | Voda                               |
|                           | 5,8                                     | Natrij borat                       |
|                           | 12,6                                    | Polipropilen etilen oksid          |
|                           | 8                                       | Amidi masnih kiselina              |
| 37,1                      | Alkaloaminske soli karboksilne kiseline |                                    |
| Boramid                   | 30                                      | Amid borne kiseline                |
|                           | 5                                       | Poliester                          |
|                           | 10                                      | Alkanolamin                        |
|                           | 1                                       | Biocid                             |
|                           | 54                                      | Voda                               |
| karboksilat               | 25                                      | Alkaloaminske soli uljnih kiselina |
|                           | 5                                       | Hidrokarbonati (mineralna ulja)    |
|                           | 5                                       | Glikol                             |
|                           | 1                                       | Biocid                             |
|                           | 64                                      | Voda                               |

## 5.4 Nomenklatura

Klasifikacija vodorazrijedivih sredstava za obradu metala rezanjem sve donedavna nije bila napravljena. Tek posljednjih nekoliko godina pojavile su se neke klasifikacije koje se oslanjaju na sastav tvari u tekućini ili namjenu tekućina za pojedine vrste obrade, npr. sredstva za brušenje, sredstva za bušenje itd. U tablici 5 je dana klasifikacija sredstava za obradu metala prema DIN-u 51 385.

Tablica 5: Klasifikacija tekućina za obradu metala[14]

| Termini prema DIN-u 51 385 |   | Kodna slova |
|----------------------------|---|-------------|
| 0                          | Sredstvo za obradu metala                 | S           |
| 1                          | Sredstva koje se ne miješaju s vodom      | SN          |
| 2                          | Koncentrati tekućina za miješanje s vodom | SE          |
| 2,1                        | Koncentrati koji tvore emulzije           | SEM         |
| 2,2                        | Vodorazrijedivi koncentrati               | SES         |
| 3                          | Razrijeđena sredstva za obradu metala     | EW          |
| 3,1                        | Emulzije za obradu metala (ulje i voda)   | SEMW        |
| 3,2                        | Otopine tekućina za obradu metala         | SESW        |

Prema DIN-u 51 385 najznačajnije razlike su napravljene prema tome miješaju li se tekućine s vodom ili dolaze do korisnika u već razrijeđenom stanju. Sljedeći stupanj podjele je izvršen prema tome tvore li tekućine emulzije ili otopine. U praksi se sve ove tekućine najčešće nazivaju emulzije, iako je ovdje napravljena razlika na emulzije i otopine koja je bitna zbog toga što govori kojeg je sastava tekućina. Slovo E označava mazivo ulje koje se miješa sa vodom, dok slovo S označava tekućinu za obradu metala. Slovo M označava tekućinu koja sadrži mineralno ulje. Spomenuto obilježavanje slovima je pobliže objašnjeno u DIN-u 51 502, iako slova N i W nisu uvrštena[14].

Za razliku od njemačke terminologije opisane u DIN 51 385, ISO norma se koristi u međunarodnoj terminologiji. Slovo L označuje mazivo (eng. Lubricant) dok slovo M označava da se radi o sredstvu za obradu metala (eng. metalworking). Ostala slova su skraćenice i nisu detaljno opisana u normi.

U tablici 6 je prikazana norma ISO 6743/7 [14].

Tablica 6: Klasifikacija maziva za obradu metala prema ISO 6743/7[14]

| Skraćenica | Opis sredstva   |
|------------|---|
| L-MHA      | Tekućine koje mogu imati antikorozivna svojstva   |
| L-MHB      | Tekućine tipa MHA sa svojstvima reduciranja trenja  |
| L-MHC      | Tekućine tipa MHA sa kemijski neaktivnim sredstvima za ekstremne tlakove                              |
| L-MHD      | Tekućine tipa MHA sa kemijski aktivnim sredstvima za ekstremne tlakove                                |
| L-MHE      | Tekućine tipa MHB sa kemijski neaktivnim sredstvima za ekstremne tlakove                              |
| L-MHF      | Tekućine tipa MHB sa kemijski aktivnim sredstvima za ekstremne tlakove                                |
| L-MHG      | Masti, paste, i voskovi namjenjeni za upotrebu sa sredstvima MHA tipa, razrijeđeni ili čisti          |
| L-MHH      | Sapuni, puderi i čvrsta maziva  |
| L-MAA      | Koncentrati koji daju, pomiješani sa vodom, mliječne emulzije sa antikorozivnim svojstvima            |
| L-MAB      | Koncentrati MAA tipa sa svojstvima redukcije trenja   |
| L-MAC      | Koncentrati MAA tipa sa dodatkom sredstava za visoke tlakove i L-MAI                                  |
| L-MAD      | Koncentrati MAB tipa sa sredstvima za visoke tlakove  |
| L-MAE      | Koncentrati koji daju, pomiješani s vodom, djelomično prozirne emulzije sa antikorozivnim svojstvima  |
| L-MAF      | Koncentrati MAE tipa sa dodatkom sredstava za redukciju trenja i/ili sredstava za visoke pritiske     |
| L-MAG      | Koncentrati koji daju, pomiješani s vodom, daju potpuno prozirne otopine sa antikorozivnim svojstvima |
| L-MAH      | Koncentrati MAG tipa sa dodatkom sredstava za redukciju trenja i/ili sredstava za visoke pritiske     |
| L-MAI      | Masti i paste koje se miješaju sa vodom   |

## 6 Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio sastojao se od tokarenja uzoraka od konstrukcijskog čelika sa pet različitih vodorazrijedivih sredstava te ispitivanja utjecaja pojedinih sredstava na korozijsku postojanost. Provedeno je tokarenje u tvrtci Sila d.o.o. iz Zagreba. Ispitivanja su bila provedena u slanoj komori, vlažnoj komori, zatim elektrokemijska ispitivanja, ispitivanje hrapavosti površine i terenska ispitivanja. Terenska ispitivanja su obavljena na tri različite lokacije. U središtu Zagreba pokušalo se simulirati gradsku atmosferu, u Domaslovcu nedaleko Samobora se pokušalo simulirati prigradsku atmosferu, te na otoku Murteru gdje se pokušalo simulirati morsku atmosferu. Cilj ispitivanja je dokazati kako inhibitori korozije osiguravaju međufaznu zaštitu od korozije dijelova koji se strojno obrađuju.

U eksperimentu je korišteno 40 uzoraka od konstrukcijskog čelika Č0361 koji su prilikom tokarenja hlađeni i podmazivani sa 5 različitih vodorazrijedivih sredstava za hlađenje i podmazivanje. Osnovni uzorci su bili okrugle šipke  $\varnothing$  20 mm, koje su bile tokarene na  $\varnothing$  18,5 mm.

### 6.1 Sredstva za obradu metala rezanjem

**Sredstvo broj 1** je polusintetska tekućina sa niskim udjelom mineralnih ulja. Namijenjena je za razrijeđivanje s vodom, s kojom tvori neprozirnu bijelu emulziju. Osnovna namjena je za obradu željeznih legura, no pokazuje dobra svojstva i pri obradi aluminija. Koncentrat sadrži inhibitore korozije. Može se koristiti u centralnim sustavima podmazivanja kao i u zasebnim sustavima. Sredstvo ima malu sklonost stvaranju pjene. Sredstvo sadrži biocide protiv stvaranja mikroorganizama. Ne sadrži nitride niti PTBB kiseline tako da ne predstavlja prijetnju za zdravlje ljudi. Tekućina sadrži kemijski aktivne aditive za visoke pritiske. Faktor refraktometra je 1,05 [15].

**Sredstvo broj 2** je multifunkcionalni biorazgradivi koncentrat za hlađenje, podmazivanje, i zaštitu metala od korozije. Koncentrat sadrži aditive koji sprečavaju sljepljivanje alata i obradka. Može se miješati sa vodom i tada tvori stabilne bijele neprozirne emulzije. Može se koristiti i čist nerazrijeđen. Proizvod je ekološki prihvatljiv i biorazgradiv, jer je u osnovi napravljen od biljnih ulja. Ne sadrži mineralna ulja koja su

štetna za ljude. Ne sadrži kromate, nitride ni PTBB kiseline (para tercijarna butil benzojeva kiselina). Korozija se sprečava odstranjivanjem kontakta vode i metalne površine, uslijed sadržaja inhibitora, kako je prikazano na slici 18. Glavne primjene su kod teških uvjeta glodanja, savijanja, bušenja, tokarenja. Koristi se i kao biorazgradiva konzervacija vruće valjanih profila, galvaniziranog metala i aluminiziranog metala, prilikom obrade, transporta i skladištenja. Faktor refraktometra je 5 [16].

**Sredstvo broj 3** je polusintetski koncentrat. Ne sadrži spojeve bora ni nitrida tako da nije štetan za zdravlje ljudi. Ne sadrži mineralna ulja, već mu se maziva svojstva zasnivaju na tehnologiji estera. Koncentrat sadrži inhibitore korozije. Kada se miješa s vodom tvori poluprozirnu emulziju. Sadrži aditive koji produljuju vijek trajanja alata, i doprinose boljem izgledu površine. Sredstvo sadrži aditive za sprečavanje razvoja mikroba. Sadrži i aditive za visoke pritiske kao i sredstva protiv pjenjenja. Namjena ovog sredstva je za obradu aluminija i čelika. Faktor refraktometra je 2 [17].

**Sredstvo broj 4** je polusintetski koncentrat. Sadrži aditive koji sprečavaju naljepljivanje metala na alat. Sadrži biocide i aditive protiv pjenjenja. Ne sadrži kloride ni nitride tako da nije štetan za ljude. Koncentrat sadrži inhibitore korozije. Pogodan je za korištenje u centralnim sustavima kao i u pojedinačnim sustavima. Glavna namjena mu je za obradu ljevanog željeza i niskolegiranog čelika. Kada se pomiješa s vodom tvori poluprozirnu bijelu emulziju. Faktor refraktometra je 1,6 [18].

**Sredstvo broj 5** je potpuno sintetski koncentrat koji je razvijen za upotrebu pri obradi željeznih materijala. Kada govorimo o tipu obrade osnovna namjena je za tešku obradu i obradu brušenjem. Koncentrat sadrži inhibitore korozije. Razlika od ostalih koncentrata je u tome što je proizvod namijenjen velikoj proizvodnosti što znači rad sa visokim brzinama rezanja i velikim posmacima. Ne sadrži mineralna ulja. Sadrži aditive koji sprečavaju pjenjenje i aditive koji koče razvoj mikroba. Ne sadrži nitride, kloride ni fenole tako da ne škodi zdravlju ljudi koji su u kontaktu s otopinom. Faktor refraktometra je 1,41 [19].

## 6.2 Priprema uzoraka

Prvi korak u pripremi uzoraka je bio rezanje uzoraka na strojnoj pili. Rezanje je provedeno na duljinu od 150 mm. Na slici 27 je prikazana strojna pila na kojoj su se rezali uzorci iz šipke duljine 6 metara. Pila ima automatski dodavač šipke i automatsku stegu. Nakon piljenja uzorci su pjeskareni, jer su zbog dugotrajnog stajanja na vanjskom skladištu bili znatno oštećeni korozijom što se vidi na slici 28.



*Slika 27: Slika strojne pile na kojoj su rezani uzorci*



*Slika 28: Uzorci nakon rezanja*

Pjeskarenje je bilo otežano zbog malih dimenzija uzoraka. Zbog toga su uzorci pjeskareni u košari, slika 30, kako ih mlaz pijeska ne bi razbacao po komori koja je prikazana na slici 29.



*Slika 29: Komora za pjeskarenje*



*Slika 30: Uzorci pripremljeni za pjeskarenje*



Sljedeća faza u pripremi uzoraka je bila obilježavanje. Uzorci su se obilježavali s bočne strane tako da broj ne smeta ispitivanjima. Brojevi su bili utiskivani upotrebom čekića i brojeva visine 5 mm, iz alatnice firme Sila d.o.o. Slika 31 prikazuje utisnut broj na uzorku.



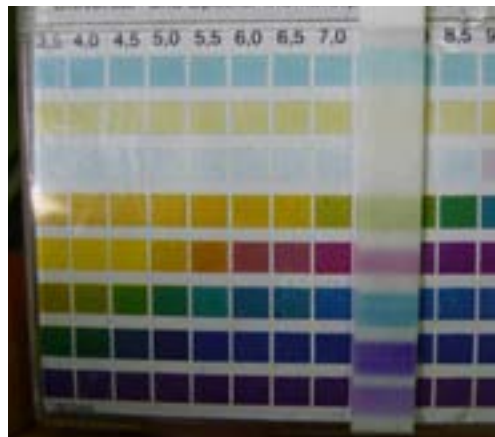
*Slika 31: Prikaz utisnutog broja na bočnu stranu uzorka*

### **6.3 Priprema sredstava za hlađenje i podmazivanje**

Nakon utiskivanja brojeva na uzorcima, pripremljeno je sredstvo za hlađenje i podmazivanje. Prvo mjerenje obuhvaća određivanje pH vrijednosti vodovodne vode. pH vrijednost vode je izmjerena pomoću indikatorskih listića. Listići se uranjaju u otopinu i drže neko vrijeme dok se na listiću ne pojave boje. Boje se zatim uspoređuju s bojama na kutiji, te se prema odgovarajućoj kombinaciji boja određuje pH vrijednost otopine. Kako bi se bolje odredila pH vrijednost, ispitivanje je ponovljeno tri puta. Na slikama 32 i 33 je prikazano mjerenje pH vrijednost vode.



Slika 32: Uranjanje papirića u vodu



Slika 33: Usporedba boja sa bojama na kutijici

Kako se vidi na slici 32 za sva tri ispitivanja dobilo se da otopina ima pH vrijednost 7. Nakon ispitivanja pH vrijednosti vode uslijedilo je miješanje koncentrata i vode. Svi koncentri imaju dosta širok preporučeni opseg koncentracije u vodi. Odabrana je koncentracija od 5% volumnih udjela, koja iskustveno daje dobre rezultate za vrstu ovu vrstu obrade. Prema preporuci proizvođača miješanje treba provoditi tako da se u vodu dodaje koncentrat uz miješanje. Na slici 34 je prikazano miješanje vode i koncentrata.



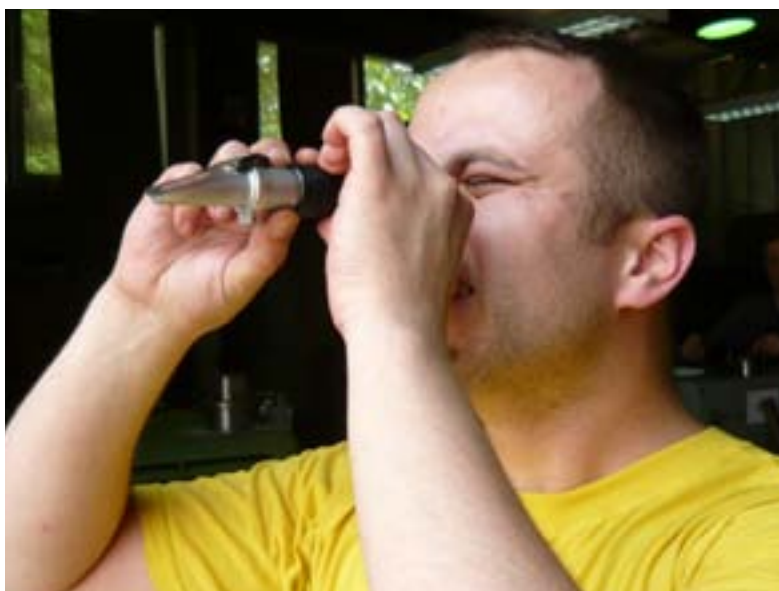
Slika 34: Miješanje koncentrata i vode

Nakon miješanja koncentrata i vode koncentracija se provjerava refraktometrom. Refraktometar je optička mjerna naprava kojom se mjeri koncentracija otopine. Princip rada instrumenta se zasniva na principu lomljenja svjetlosti, a kut loma svjetlosti ovisi o zastupljenosti konstituenata u otopini. Bitan ulazni podatak za računanje koncentracije otopine je faktor refraktometra koji je drugačiji za svaki koncentrat, a daje ga

proizvođač. Mjerenje refraktometrom se provodi tako da se na staklenu površinu kapne mala količina otopine, zatim se na stakalce postavi poklopac od prozirne plastike te se kroz okular gleda prema izvoru svjetlosti. Kroz okular se vidi skala i bijelo i plavo područje. Očitava se mjera na skali gdje se susreću bijelo i plavo polje, te se taj podatak množi s faktorom refraktometra i dobiva se točna koncentracija otopine. Na slici 35 je prikazan refraktometar koji se koristi u firmi Sila d.o.o. za mjerenje koncentracije otopine, dok je na slici 36 prikazano provođenje mjerenja.



Slika 35: Izgled refraktometra

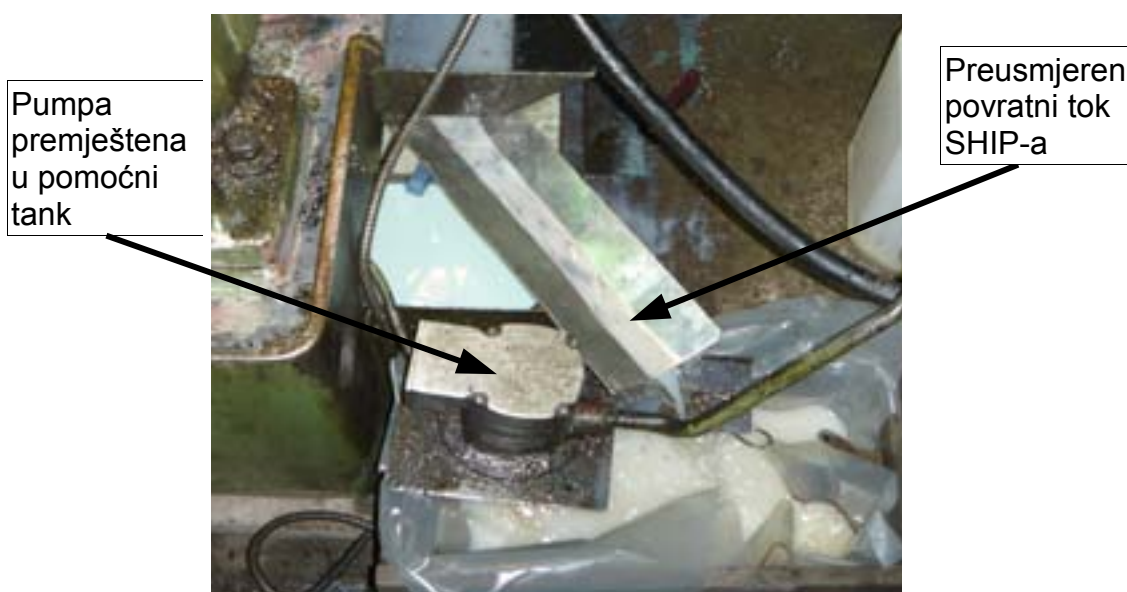


Slika 36: Očitavanje skale na okularu refraktometra

Nakon mjerenja provodi se korekcija koncentracija otopina. Otopine su miješane u plastičnim posudama.

## 6.4 Strojna obrada uzoraka

Nakon pripreme uzoraka i otopina sredstava za hlađenje i podmazivanje provedena je priprema stroja i postupak tokarenja. Kako se ne bi onečistio spremnik s otopinom na stroju spremnik za ispitivanje je bio odvojen od spremnika koji se inače koristi tijekom radnog vremena. Otopine se ne smiju pomiješati zbog toga što kasnije može doći do pojave pjenjenja. Jednako tako pumpa za SHIP je bila odvojena od stroja i postavljena u tankove iz kojih su bile crpljene probne otopine SHIP-a. Povratna struja SHIP-a koja se vraća u tank je bila preusmjerena u tankove za ispitivanje. Na slici 37 je prikazan položaj pomoćnog spremnika za SHIP i preusmjerenje povratne struje SHIP-a.



Slika 37: Prikaz izvedbe toka SHIP-a u svrhu ispitivanja

Pomoćni spremnik je bio izveden tako da se u običnu drvenu kutiju postavila obloga od najlona kako se ne bi pomiješale otopine. Nakon završetka rada s jednom vrstom sredstva promijenjen je najlon za oblaganje spremnika i prve dvije litre SHIP-a koje su protekle kroz sistem su bile deponirane u bačve za potrošeni SHIP. Time se osiguralo ispiranje sistema od prethodnog sredstva za hlađenje i podmazivanje

Uzorci su bili obrađivani na tokarskom stroju proizvođača Prvomajska model napravljen prema sistemu Niles. Ova tokarilica je klasične izvedbe, ima vreteno snage 15 kW. Vreteno ima maksimalnu brzinu vrtnje od 2000 okretaja po minuti. Tokarilica je prikazana na slici 38.



Slika 38: Tokarilica Prvomajska sistem Niles

Uzorke se obrađivalo sljedećim parametrima obrade:

- $n$  (broj okretaja) = 1000 o/min
- $a_p$  (dubina rezanja) = 0,75 mm, (1,5 mm u promjeru)
- $f_z$  (posmak po okretaju) = 0,1 mm/okr

Duljina rezanja ja bila otprilike 100 mm tako da ostaje dovoljno neobrađenog dijela da se uzorak stegne u čeljust stroja i da se može manipulirati obrađenim uzorcima bez da se prstima kontaminira obrađena površina. Za obradu se koristio tokarski nož oznake SVJBR 2525 M16 sa pločicom od tvrdog metala ISO oznake VBMT 16 04 04 - PM. Na slici 39 su prikazani uzorci spremni za tokarenje.



Slika 39: Uzorci pripremljeni za tokarenje prije obrade u drvenim držačima

Prije obrade napravljeni su drveni držači za uzorke koji su omogućili da se rukama ne dodiruje obrađena površina uzoraka tokom obrade i kasnije u toku ispitivanja uzoraka na terenu i pri postavljanju uzoraka u slanu i vlažnu komoru. Nakon



pripremnih radnji pristupa se obradi uzoraka. Na slikama 40, 41, 42 i 43 je prikazano tokarenje uzoraka.



*Slika 40: Uzorak stegnut u čeljust stroja prije obrade*



*Slika 41: Obrada uzorka*



*Slika 42: Obradeni uzorak*



*Slika 43: Obradeni uzorak nakon vađenja iz čeljusti stroja*

Na slikama 42 i 43 se vidi da izvan čeljusti stroja imama dovoljan dio neobrađenog uzorka koji omogućuje da se manipulira uzorkom bez da se dodiruje obrađena površina uzorka. Za svaku vrstu SHIP-a bilo je predviđeno 8 uzoraka. Nakon obrade s jednom vrstom SHIP-a oštrica alata je bila zamijenjena. To je omogućilo da se promatra hrapavost površine koja nastaje nakon obrade pojedinom vrstom sredstva za hlađenje i podmazivanje. Na slici 44 su prikazani uzorci nakon obrade u drvenim držačima.



Slika 44: Uzorci nakon obrade u držačima

Tijekom obrade u pogonu se mjerila vlaga zraka, temperatura i tlak zraka. Na mjernom aparatu su bili očitani sljedeći podaci:

- Tlak zraka: 1016 hPa
- Vlaga zraka: 47 %
- Temperatura zraka: 24 °C

## 6.5 Ispitivanja u vlažnoj komori

U tablici 7 je pokazano koja sredstva su korištena za uzorke. Uzorke pod rednim brojem 2, 10, 18, 26, 34 su bili odabrani za ispitivanje u vlažnoj komori.

Tablica 7: Uzorak – Sredstvo

| Broj uzorka | Korišteno sredstvo za hlađenje i podmazivanje |
|-------------|---|
| 1 do 8      | Otopina sredstva 1                            |
| 9 do 16     | Otopina sredstva 2                            |
| 17 do 24    | Otopina sredstva 3                            |
| 25 do 32    | Otopina sredstva 4                            |
| 33 do 40    | Otopina sredstva 5                            |

Za ispitivanje su bili korišteni prepiljeni drveni držači koji su služili za

manipuliranje i transport uzoraka. Svaki držač je prepolovljen na dva jednaka dijela tako da u jednom držaču bude 5 mjesta za uzorke. Uzorci su ispitivani prema normi DIN EN ISO 6270 – 2. Ispitivanje po ovoj normi se vrši u atmosferi vodene pare, te služi za određivanje ponašanja materijala uz djelovanje toplog zraka zasićenog vlagom uz prisutnost kondenzirane vode i sobne atmosfere. Za ispitivanje se koristi nepropusna komora. Temperatura u komori se postiže zagrijavanjem vode u posudi koja je postavljena na dnu komore. Krovna stjenka komore je napravljena pod kutem kako kondenzirana vodena para ne bi kapala po uzorcima. Komora posjeduje termostat koji osigurava konstantnu temperaturu ispitivanja od  $40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . Vlaga u komori je 100 %. Na slici 45 je prikazano kako izgledaju uzorci prije ispitivanja, postavljeni u držač od drvenih dasaka.



*Slika 45: Uzorci pripremljeni za ispitivanje u vlažnoj komori*

Na slici 46 je prikazano kako su uzorci bili pozicionirani u vlažnoj komori.





Slika 46: Pozicija uzoraka u vlažnoj komori

### Stanje uzoraka nakon 5.30 h



Slika 47: Uzorci nakon 5.30 h u vlažnoj komori

(1. strana)



Slika 48: Uzorci nakon 5.30 h u vlažnoj komori

(2. strana)

Kako se vidi, slike 47 i 48, na uzorcima nema znakova korozijskog oštećenja. Vidi se također da je vodena para kondenzirala na uzorcima.

### Stanje uzoraka nakon 48 h










Stanje uzoraka nakon 48 sati je prikazano u tablici 8.

Tablica 8: Slike uzoraka nakon 48 sati u vlažnoj komori

| Broj uzorka | Korišteno sredstvo za hlađenje i podmazivanje | Slika uzorka   |   |
|-------------|---|--|---|
|             |   | Pogled 1   | Pogled 2  |
| 2           | Sredstvo 1                                    |    |    |
| 10          | Sredstvo 2                                    |    |    |
| 18          | Sredstvo 3                                    |   |   |
| 26          | Sredstvo 4                                    |  |  |
| 34          | Sredstvo 5                                    |  |  |

- **Stanje uzoraka nakon 72 sata**










Tablica 9: Slike uzoraka nakon 72 sata u vlažnoj komori

| Broj uzorka | Korišteno sredstvo za hlađenje i podmazivanje | Slika uzorka   |   |
|-------------|---|--|---|
|             |   | Pogled 1   | Pogled 2  |
| 2           | Sredstvo 1                                    |    |    |
| 10          | Sredstvo 2                                    |    |    |
| 18          | Sredstvo 3                                    |   |   |
| 26          | Sredstvo 4                                    |  |  |
| 34          | Sredstvo 5                                    |  |  |

Na uzorcima 2, 18 i 34 se jasno vide korozijski procesi. Na uzorku 26 se vide korozijska oštećenja, ali su nešto slabije izražena, dok na uzorku 10 nisu vidljiva korozijska oštećenja.

**Stanje uzoraka nakon 168 sati (7 dana)**

Dobiveni rezultati su prikazani na slici 49.

| Broj sredstva<br>za hlađenje i<br>podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 2                         |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 10                        |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 18                        |  |  |
| sredstvo 4<br>uzorak 26                        |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 34                        |  |  |

Slika 49: Prikaz uzoraka na kraju ispitivanja u vlažnoj komori nakon 168 sati

Uzorak pod rednim brojem 10 je pokazao odličnu otpornost prema koroziji u



vlažnoj atmosferi, dok su ostali uzorci više ili manje zahvaćeni korozijom. Bitno je napomenuti da je materijal koji je korišten u ispitivanjima obični konstrukcijski čelik pod oznakom Č0361 ili St 37 prema DIN-u koji u uvjetima vlažne atmosfere jako korodira, nažalost nije bilo moguće koristiti sredstvo bez inhibitora korozije kako bi se usporedili rezultati za nezaštićeni uzorak. Razlog tomu je što današnji proizvodi za miješanje SHIP-a svi posjeduju neku vrstu inhibitora korozije. Uzorci 2 i 34 su najviše zahvaćeni korozijom, iako i na njima primjećujemo da postoje veliki dijelovi površine koji su ostali zaštićeni. Na uzorcima 18 i 26 korozija je nastupila, ali ne u velikoj mjeri. Na njima se vide vrlo velike površine koje nisu oštećene. Zaključak ovog ispitivanja je da je sredstvo pod rednom brojem 2 potpuno zadovoljilo u pogledu zaštite metala od korozije u vlažnim uvjetima. Ostala sredstva su pokazala da štite površinu metala u vlažnim uvjetima, ali ne u dovoljnoj mjeri da ne bi nastali korozijski produkti.

Kako je otprije poznato inhibitori korozije štite metal samo za određeni sustav metal elektrolit tako da rezultati dobiveni ovom metodom ispitivanja nam govore samo za slučaj vlažne atmosfere. Da bi se dobio potpuni uvid u zaštićenost metalnih površina potrebno je izvršiti i ostala ispitivanja

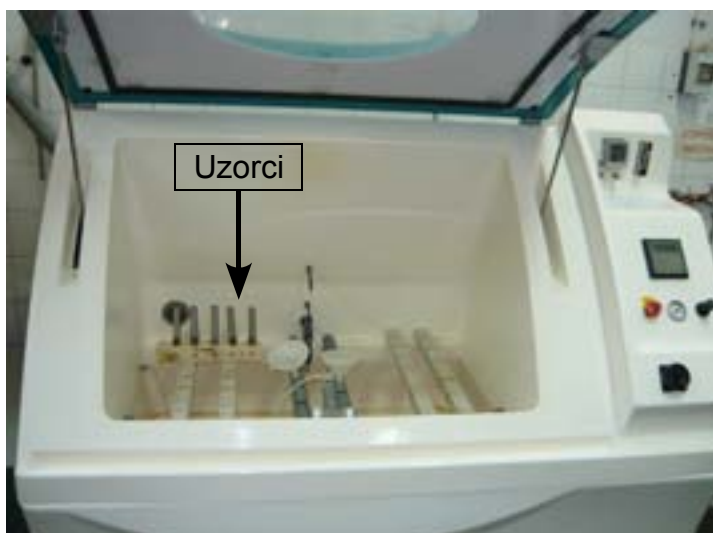
## 6.6 Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori provodi se prema normi HRN ISO 9227. Za ispitivanje se koristila 5%-tna otopina NaCl, a temperatura u slanoj komori je iznosila 35 °C. Ispitivanje je trajalo 24 sata. Za ispitivanje se koristi slana komora proizvođača Ascott, model S450, prikazana na slici 51. Ostali parametri ispitivanja dani su u tablici 10.

Tablica 10: Parametri ispitivanja u slanoj komori

| Parametri ispitivanja                                  | Uvjeti ispitivanja |
|--|--------------------|
| Trajanje ispitivanja, <i>h</i>                         | 24                 |
| Temperatura ispitnog prostora, °C                      | 35 ± 0,1           |
| Volumen ispitnog prostora, <i>l</i>                    | 450                |
| Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka, °C         | 47                 |
| Tlak komprimiranog zraka, <i>bar</i>                   | 0,98               |
| Korištena otopina                                      | NaCl               |
| Koncentracija korištene otopine, %                     | 5                  |
| Količina sakupljenog kondezata, <i>ml / 80cm / h</i>   | 2                  |
| pH vrijednost kondezata pri 25 ± 2 °C                  | 7,14               |
| Provodljivost destilirane vode, μ S / cm pri 25 ± 2 °C | ≤ 10               |

Za ispitivanje su bili korišteni uzorci 3, 11, 19, 27 i 35. Uzorci su bili smješteni u drveni držač uzoraka, kako je prikazano na slici 50.













Slika 50: Prikaz uzoraka postavljenih u slanu komoru



Slika 51: Slana komora Ascott

### Stanje uzoraka nakon 5,5 sati

Ispitivanje u slanoj komori je prilično agresivno ispitivanje. Zato je ispitivanje rađeno u kraćem vremenskom intervalu kako bi se mogli komparirati dobiveni podaci prije nego korozija zahvati cijelu površinu uzoraka. Prva provjera uzoraka je bila nakon 5,5 sati od početka ispitivanja. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 52.

| Broj sredstva<br>za hlađenje i<br>podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 3                         |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 11                        |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 19                        |   |   |
| sredstvo 4<br>uzorak 27                        |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 35                        |  |  |

Slika 52: Slike uzoraka nakon 5.5 h u slanoj komori

U slanoj komori je prisutno strujanje atmosfere, te se zbog toga vidi da se pogledi 1 i 2 znatno razlikuju za pojedine uzorke. Zato je analiza provedena komparirajući poglede 1 i poglede 2 zasebno, jer su površine uzoraka prilikom strujanja atmosfere u slanoj komori za poglede 1 imali drugačije uvjete od uvjeta površina uzoraka na pogledu 2. Na slikama se vidi da su svi uzorci zahvaćeni općom korozijom. Vidi se da su uzorci 27 i 35 manje zahvaćeni od uzoraka 11, 3 i 19. Rezultati ispitivanja se razlikuju od rezultata iz vlažne komore, ponajviše zbog strujanja atmosfere i agresivnijeg elektrolita. Ova spoznaja samo potvrđuje teoretsku postavku da su inhibitori tvari koje štite od korozije samo za određene sustave metal elektrolit.











### **Stanje uzoraka nakon 24 sata**

Nakon 24 sata ispitivanje u slanoj komori je bilo završeno. Uzorci su bili izvađeni iz slane komore. Na slici 53 su prikazani dobiveni rezultati.

Kako je bilo prije rečeno uspoređuju se zasebno pogledi 1 i pogledi 2. Zbog velike agresivnosti slane komore inhibitoraska zaštita s zadnje strane uzoraka (pogled 2) je popustila i korozija je jako oštetila uzorke do te mjere da je pogled 2 ne iskoristiv za analizu. Ali ako se promatraju pogledi 1 koji nisu dokraja oštećeni vidi se da su uzorci 11, 27 i 35 nešto manje oštećeni od ostala dva uzorka. Iako se rezultati razlikuju od rezultata u vlažnoj komori vidimo da je sredstvo broj 2 pokazalo dobre rezultate u oba testiranja.

Kako je bilo prije rečeno uspoređuju se zasebno pogledi 1 i pogledi 2. Zbog velike agresivnosti slane komore inhibitoraska zaštita s zadnje strane uzoraka (pogled 2) je popustila i korozija je jako oštetila uzorke do te mjere da je pogled 2 ne iskoristiv za analizu. Ali ako se promatraju pogledi 1 koji nisu dokraja oštećeni vidi se da su uzorci 11, 27 i 35 nešto manje oštećeni od ostala dva uzorka. Iako se rezultati razlikuju od rezultata u vlažnoj komori vidimo da je sredstvo broj 2 pokazalo dobre rezultate u oba testiranja.



| Broj sredstva<br>za hlađenje i<br>podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 3                         |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 11                        |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 19                        |   |   |
| sredstvo 4<br>uzorak 27                        |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 35                        |  |  |

Slika 53: Uzorci nakon 24 sata u slanoj komori

## 6.7 Terenska ispitivanja











Terenska ispitivanja su se provodila na tri lokacije:

- I. Gradska atmosfera – Zagreb, Trnje, Supilova ulica
- II. Prigradska atmosfera – Domaslovec,
- III. Morska atmosfera – Otok Murter

### 6.7.1 Gradska atmosfera

Za ovo ispitivanje uzorci su bili postavljeni na krov garaže u zagrebačkom naselju Trnje, nedaleko autobusnog kolodvora. Gradska atmosfera je specifična zbog svoje zagađenosti teškim metalima i produktima izgaranja fosilnih goriva. Zbog toga je gradska atmosfera ponekad agresivnija čak i od morske. Uzorci su bili izloženi svim meteorološkim utjecajima u trajanju od 20 dana, od 18. 05. '09 do 06. 06. '09. Srednja temperatura u razdoblju ispitivanja je iznosila 19,1 °C. Broj dana s padalinama je iznosio 7, a ukupno je bilo 39,6 litara oborina po m<sup>2</sup>. U prilogu su dani ostali meteorološki podaci za razdoblje ispitivanja. Na slici 54 su prikazani uzorci nakon ispitivanja.









U gradskoj atmosferi svi uzorci su oštećeni korozijom. Iako se ne vide bitne razlike u stupnju oštećenosti, možemo primijetiti da su uzorci 12 (sredstvo 2) i 36 (sredstvo 5) nešto manje zahvaćeni korozijom. Ostali uzorci su pretrpjeli jača koruzijska oštećenja. Na uzorcima 12 i 36 koruzija je na svim dijelovima površine ravnomjerno oštetila materijal, dok su na drugim uzorcima oštećenja neravnomjerna i jačeg intenziteta.

| Broj sredstva<br>za hlađenje i<br>podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 4                         |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 12                        |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 20                        |   |   |
| sredstvo 4<br>uzorak 28                        |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 36                        |  |  |

Slika 54: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u gradskoj atmosferi



## 6.7.2 Morska atmosfera

| Broj sredstva za hlađenje i podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 1                   |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 9                   |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 17                  |  |  |
| sredstvo 4<br>uzorak 25                  |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 33                  |  |  |

Slika 55: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u morskoj atmosferi







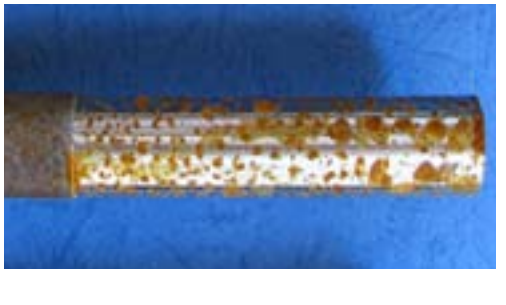



Kako bi proveli testiranje u morskoj atmosferi uzorke smo odnijeli u terensku ispitnu stanicu na otok Murter. Morska atmosfera je specifična zbog visokog sadržaja morske soli u zraku. Uzorci su bili izloženi atmosferskim utjecajima u trajanju od 20 dana, u razdoblju od 15. 05. '09. do 03. 06. '09. Srednja temperatura u razdoblju ispitivanja je iznosila 21,8 °C. Broj dana s padalinama je iznosio 4, a ukupno je bilo 96,7 litara oborina po m<sup>2</sup>. Podaci o ostalim meteorološkim uvjetima u danom razdoblju dani su u prilogu. Na slici 55 su prikazani rezultati ispitivanja u morskoj atmosferi.

Na slici 55 se vidi da su svi uzorci pretrpjeli znatna oštećenja. Također se vidi da je morska atmosfera bila agresivnija u pogledu korozije nego gradska atmosfera. Uzorci su oštećeni do te mjere da nije moguće ocijeniti djelovanje inhibitorne zaštite. Ako usporedimo ispitivanje u slanoj komori i morskoj atmosferi možemo zaključiti da inhibitorno djelovanje (ovdje ispitivanih sredstava za hlađenje i podmazivanje) u medijima u kojima je prisutna morska sol ne pruža zadovoljavajuću korozivnu zaštitu.

### **6.7.3 Prigradska atmosfera**

Za ispitivanje uzoraka u prigradskoj atmosferi uzorci su bili postavljeni na ispitivanje u selu Domaslovec nedaleko Samobora. Uzorci su bili izloženi atmosferskim utjecajima 20 dana u razdoblju od 18. 05. '09 do 06. 06. '09. Srednja temperatura u razdoblju ispitivanja je iznosila 18,5 °C. Broj dana s padalinama je iznosio 6, a ukupno je bilo 45,2 litara oborina po m<sup>2</sup>. Ostali meteorološki podaci za Samobor su dani u prilogu. Specifičnosti prigradske atmosfere su veći temperaturni raspon tokom dana, nego u gradskoj atmosferi, i orošavanje uzoraka tijekom jutarnjih sati zbog blizine površina prekrivenih raslinjem (livade i šume). Na slici 56 je prikazano stanje uzoraka nakon ispitivanja.

Na slici 56 se vidi da su svi uzorci oštećeni korozijom, no uzorak 37 se razlikuje u pogledu korozije. Na uzorku 37 se vide samo mala lokalna oštećenja dok su na drugim uzorcima primjetna puno jača korozivna djelovanja. Ako se usporede terenska ispitivanja zaključuje se da sredstva 2 i 5 imaju dobra antikorozivna svojstva u atmosferama koje ne sadrže velik udio soli, dok ostala sredstva pokazuju podjednaka, nešto slabija antikorozijska svojstva.

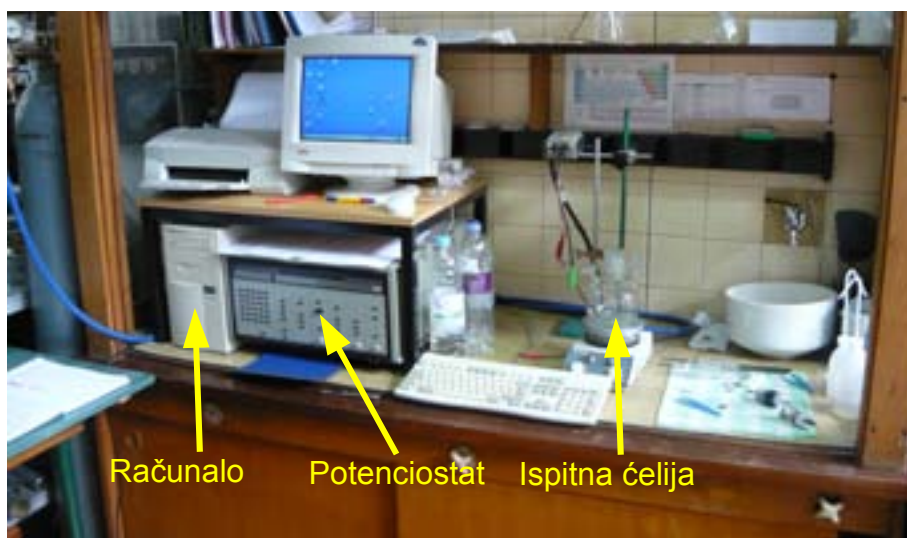
| Broj sredstva<br>za hlađenje i<br>podmazivanje | Pogled 1  | Pogled 2   |
|--|---|--|
| sredstvo 1<br>uzorak 5                         |    |    |
| sredstvo 2<br>uzorak 13                        |    |    |
| sredstvo 3<br>uzorak 21                        |   |   |
| sredstvo 4<br>uzorak 29                        |  |  |
| sredstvo 5<br>uzorak 37                        |  |  |

Slika 56: Prikaz stanja uzoraka nakon 20 dana u prigradskoj atmosferi

## 6.8 Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja bitan su izvor informacija kada se radi o korozijskim ispitivanjima u vodenim medijima. Bez obzira na oblik pojave korozija u vodenom okolišu se uvijek odvija prema mehanizmu elektrokemijske korozije. Galvanske veličine koje nam govore o korozijskom djelovanju su napon i gustoća struje.

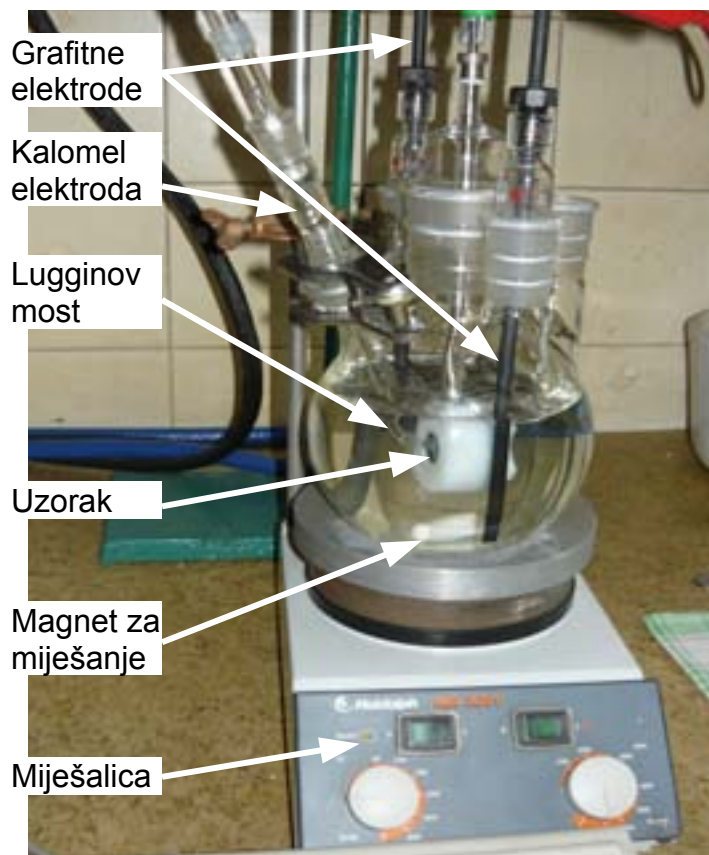
Za elektrokemijska ispitivanja potrebna je sofisticirana oprema. Laboratorij za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje je opremljen opremom za takvu vrstu ispitivanja. Na slici 57 su prikazani osnovni dijelovi opreme.



Slika 57: Oprema za elektrokemijsko ispitivanje

Elektrokemijska ispitivanja se provode u staklenoj ispitnoj ćeliji koja je oblikovana tako da ima dosjede za elektrode. Tijekom mjerenja uzorak se spaja u strujni krug i uranja u elektrolit. U procesu mjerenja uzorak predstavlja radnu elektrodu. Tijekom mjerenja strujni krug prolazi kroz uzorak, elektrolit i protuelektrode koje su napravljene od grafita, kako bi što bolje provodile el. struju. Referentna elektroda služi samo mjerenju i ona ne sudjeluje u strujnom krugu. Kao referentna elektroda upotrebljava se zasićena kalomel elektroda (ZKE). Standardni elektrodni potencijal ZKE u odnosu na vodikovu elektrodu iznosi  $+0,242$  V. Kalomel elektroda se čuva uronjena u zasićenu otopinu kalijevog klorida, te zbog toga nije uronjena direktno u elektrolit već preko Lugginovog mosta. Na slici 58 je prikazana ispitna ćelija tijekom ispitivanja.





Slika 58: Ispitna ćelija

Tijekom ispitivanja na zaslonu potenciozata se očitavaju vrijednosti jakosti struje i napona. Potenciostat je spojen na računalo, tako da tijekom mjerenja možemo pratiti očitavanja na ekranu. Kod ispitivanja kod kojih je prirast napona konstantan bilježi se krivulja struje u ovisnosti o vremenu. Tijekom mjerenja elektrolit se miješa na 1000 okretaja u minuti kako bi se simulirali uvjeti obrade na alatnom stroju. Miješanje elektrolita se izvodi pomoću mješalice i magneta prikazanog na slici 58. Miješalice proizvodi magnetsko polje koje okreće magnet, a time i elektrolit.

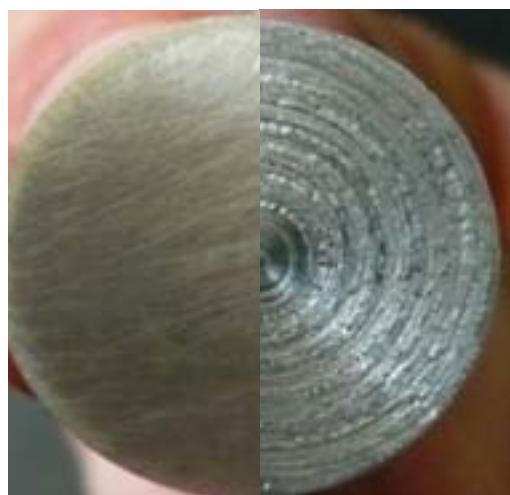
Miješalice ima i mogućnost zagrijavanja tekućine u ispitnoj ćeliji no u ovom testiranju to nije potrebno.

Uzorci za elektrokemijska ispitivanja su napravljeni od istog profila kao i uzorci za vizualne metode ispitivanja. Uzorci su valjčiči promjera 16 mm i debljine 3 mm. Prije ispitivanja potrebno je uzorke brusiti kako bi se smanjila površina metala na definiranu vrijednost, te kako bi se mogli promatrati korozijski produkti na površini uzoraka. Prednja površina uzoraka je brušena na vodobrusnom papiru gradacije 800, slika 60. Prije uranjanja u elektrolit uzorke je potrebno odmastiti. Odmašćivanje se vrši etanolom, koji se ispiru destiliranom vodom. U držaču uzoraka je postavljena gumica promjera 12 mm koja osigurava da će elektrolitu biti izložena površina od 1 cm<sup>2</sup>. Time se pojednostavljaju jednadžbe s kojima se računa pri interpretiranju rezultata ispitivanja. Na slici 59 je prikazano stanje uzoraka prije i nakon brušenja.





Slika 60: Brušenje uzoraka



Slika 59: Uzorci nakon tokarenja i nakon brušenja

U Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva brodogradnje u Zagrebu elektrokemijska mjerenja su provedena upotrebom potenciostata (odražava stalni prirast napona) /galvanostata (održava stalni prirast jakosti struje) a rezultati ispitivanja se obrađuju i prezentiraju uz pomoć programskog paketa EG&G, Corrosion Software 352.

Elektrokemijska ispitivanja obuhvaćaju mjerenja općih parametara korozije i to:

- snimanje krivulja korozijskog potencijala u ovisnosti o vremenu
- snimanje krivulja linearne polarizacije
- snimanje Tafelovih krivulja

### 6.8.1 Snimanje krivulja linearne polarizacije

Linearnom polarizacijom određuje se polarizacijski otpor materijala ( $R_p$ ) odnosno otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz metala u elektrolit i obratno. Što je iznos polarizacijskog otpora viši, veća je stabilnost elektrode (uzorka) za zadani medij.

Iznos polarizacijskog otpora određuje se postavljanjem tangente na krivulju dobivenu linearnom polarizacijom, a iznos otpora jednak je omjeru narinutog potencijala i jakosti struje.

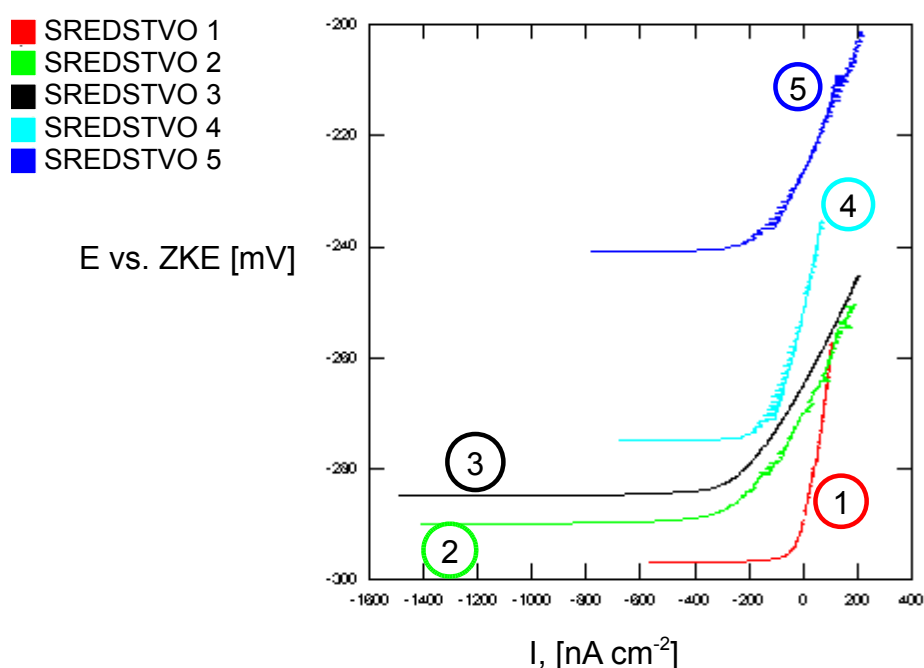
Kako bi se usporedilo sredstva za hlađenje i podmazivanje promatraju se krivulje linearne polarizacije za svako sredstvo. Na slici 61 su prikazane preklopljene krivulje

linearne polarizacije za 5 promatranih sredstava.

Nakon povlačenja tangenata na krivulje dobivamo vrijednosti polarizacijskih otpora materijala za određeni elektrolit, u ovom slučaju za određeno sredstvo za hlađenje i podmazivanje. Vrijednosti  $R_p$  dobivamo prema formuli:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

U tablici 11 su dane očitane vrijednosti polarizacijskih otpora.



Slika 61: Preklopljeni dijagrami linearnih polarizacija

Tablica 11: Očitane vrijednosti  $R_p$

| Sredstvo | $R_p$ [k $\Omega$ ] |
|----------|---------------------|
| 1        | 275,3               |
| 2        | 90                  |
| 3        | 86,3                |
| 4        | 197                 |
| 5        | 108                 |

Linearna polarizacija pokazuje da sredstvo pod rednim brojem 1 ima daleko najbolja antikorozijska svojstva. Sredstvo 4 također vrlo dobro štiti od korozije, dok su

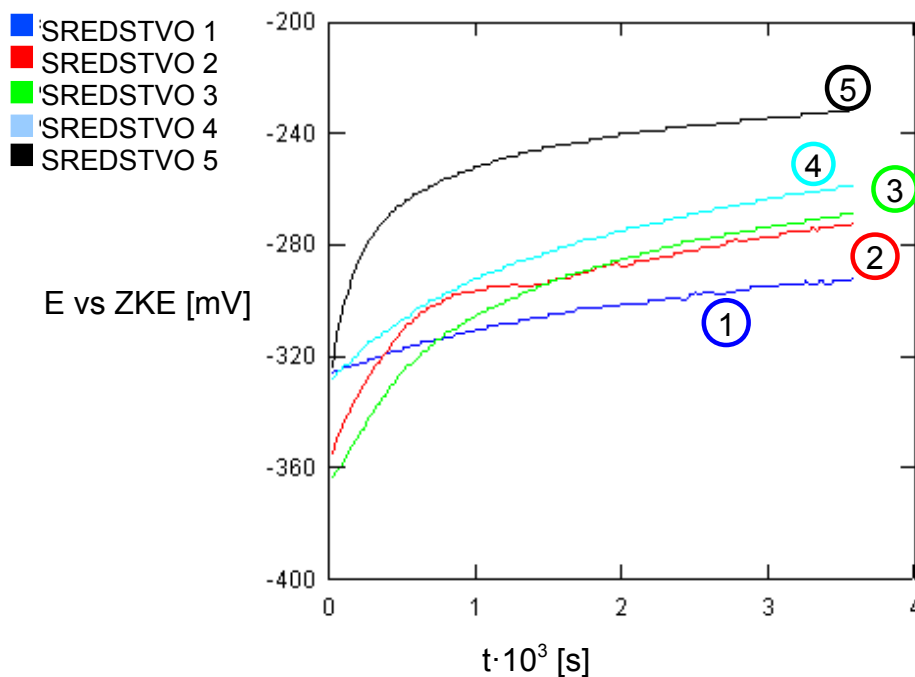
ostala sredstva pokazala podjednake, nešto slabije rezultate. Podaci dobiveni ovim ispitivanjem se razlikuju od podataka dobivenih vizualnim metodama, gdje je sredstvo 1 pokazalo lošije rezultate u usporedbi sa sredstvom 2 ili 5. Ovaj rezultat dovodi do zaključka da sredstvo 1 ima vrlo dobra antikorozijska svojstva za metale koji su u direktnom kontaktu s njim, no nakon sušenja sredstva ono gubi svoja antikorozijska svojstva. Sredstvo 1 će biti jako dobro za zaštitu komponenata alatnog stroja koje su u kontaktu s njim (tankovi za rashladno sredstvo, pumpe, filteri), ali ne pruža zaštitu za obradak koji se obrađuje.

### **6.8.2 Snimanje krivulja korozijskog potencijala u ovisnosti o vremenu**

Korozijski potencijal je jedinstvena vrijednost za svaki sustav metal-elektrolit i označava vrijednost potencijala pri kojemu su brzine odvijanja anodne i katodne reakcije jednake. Poznato je da brzine anodne i katodne reakcije ovise jedna o drugoj. Ako se smanji jedna od ovih dviju reakcija smanjuje se i ukupna brzina korozije. Prilikom određivanja korozijskog potencijala strujni krug se drži otvorenim (na uzorku se ne odvija elektrokemijska reakcija). Od tuda i često upotrebljavani naziv potencijal otvorenog strujnog kruga.

Ako se u određenom vremenskom roku vrijednosti potencijala mijenjaju od negativnijeg prema pozitivnijem, znači da dolazi do spontane pasivacije uzorka. Ako se vrijednosti potencijala ne mijenjaju ili se one s vremenom kreću prema negativnijim vrijednostima, znači da dolazi do razaranja materijala i ubrzane korozije.

Za ispitivanje su se koristila sredstva za hlađenje i podmazivanje kao elektrolit, te materijal uzoraka kao ispitivana elektroda. Na slici 62 su prikazani preklopljeni grafovi krivulja korozijskog potencijala. Vrijeme trajanja ispitivanja je bilo postavljeno na 1 sat (3600 sekundi).



Slika 62: Preklapljeni dijagrami potencijal - vrijeme

Na slici 62 se vidi da sve krivulje imaju tendenciju porasta korozivnog potencijala s vremenom. To ukazuje da se na površinama uzoraka stvara pasivni film koji predstavlja otpor otapanju metala u elektrolitu. Sredstvo 5 pokazuje najbolja svojstva, dok sredstvo 1 pokazuje tek neznatno povišenje korozivnog potencijala. U tablici 12 su prikazani očitani korozivni potencijali 1 sat nakon uranjanja u sredstva za hlađenje i podmazivanje.

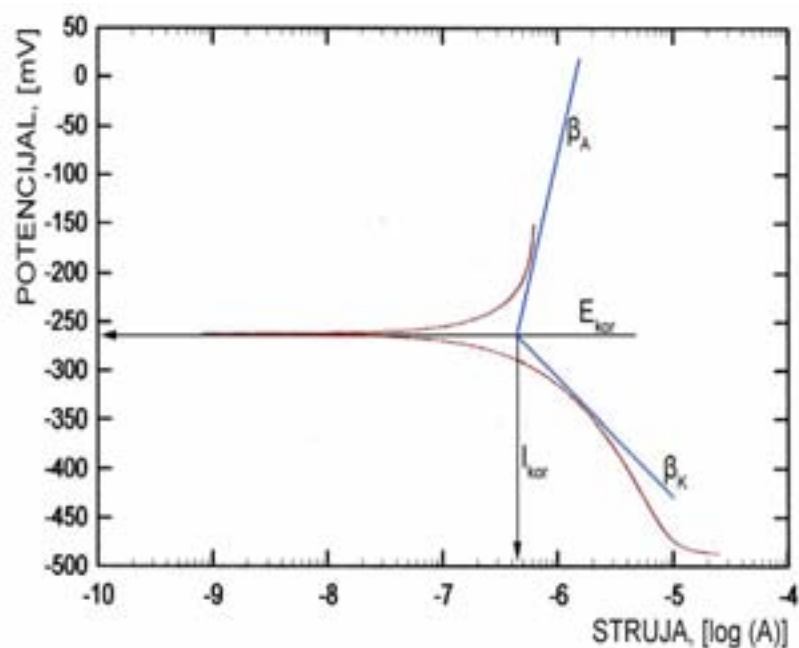
Tablica 12: Korozivni potencijali u sredstvima za hlađenje i podmazivanje

| Sredstvo   | E vs ZKE [mV] |
|------------|---------------|
| Sredstvo 1 | -294          |
| Sredstvo 2 | -275          |
| Sredstvo 3 | -279          |
| Sredstvo 4 | -262          |
| Sredstvo 5 | -233          |

### 6.8.3 Snimanje Tafelovih krivulja

Metoda potenciostatske polarizacije provedena je snimanjem polarizacijskih krivulja u području potencijala od - 250 mV od korozijskog potencijala do +450 mV, uz brzinu promjene potencijala  $0.5 \text{ mVs}^{-1}$ .

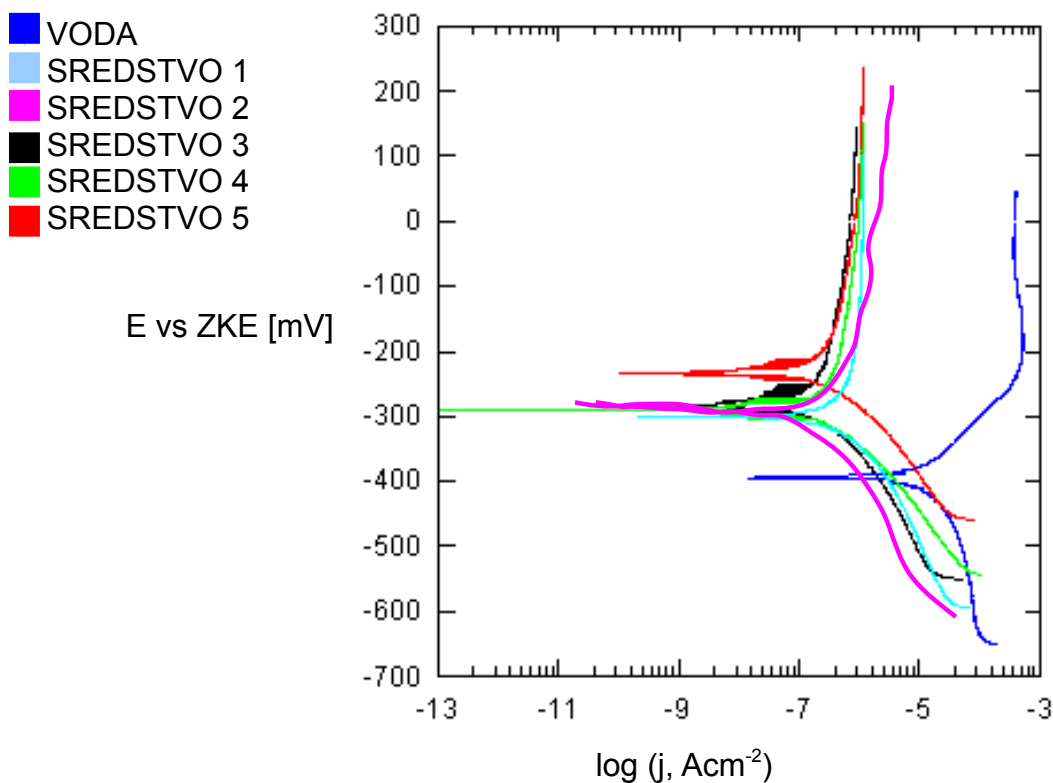
Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije određen je korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{kor}$ ), te djelotvornost inhibitora ( $z$ ). Na stereomikroskopu su provedena ispitivanja stanja površine ugljičnog čelika sa i bez inhibitora [23].



Slika 63: Primjer određivanja struje  $I_{KOR}$  i korozijskog potencijala  $E_{KOR}$  pomoću Tafelovih krivulja

Na slici 64 su prikazane Tafelove krivulje za sredstva za hlađenje i podmazivanje koja su ispitivana i obične vodovodne vode. Vodovodna voda je korištena kao referentna otopina, kako bi se prikazalo koliko dodatak koncentrata za razrijeđivanje poboljšava svojstva otopine.

Na slici 64 se vidi da sva sredstva za hlađenje i podmazivanje pomiču korozijski potencijal ( $E_{KOR}$ ) u pozitivnom smjeru, tj. smanjuju korozijski afinitet. Daljnja analiza se provodi upotrebom programskog paketa SoftCorr III. U tablici 13 su dani podaci koji su dobiveni analizom.



Slika 64: Dijagram Tafelovih krivulja sredstava i vode

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja (retardacije)  $f_u$  definiranim kao

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i}$$

odnosno stupnjem inhibicije  $\eta_i$  jednakim

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\%$$

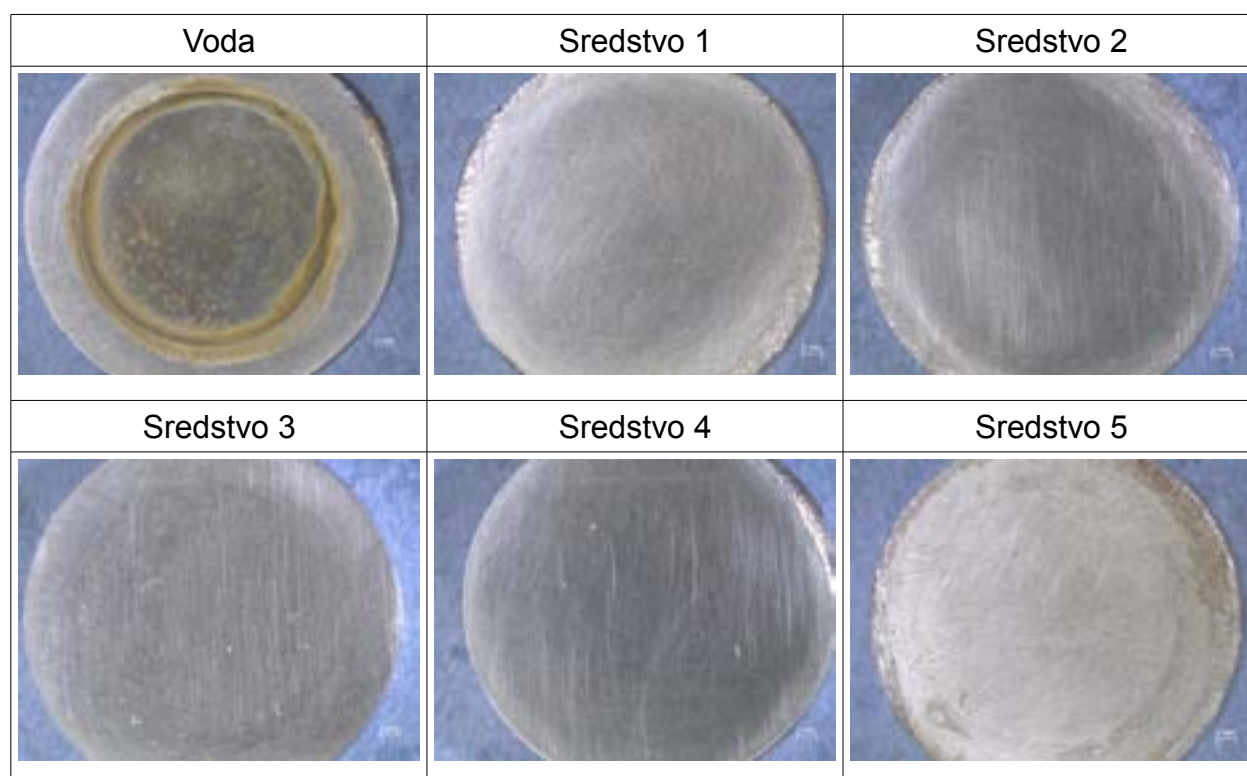
gdje je  $(v_{kor})_{ni}$  brzina korozije u neinhibiranom mediju, a  $(v_{kor})_i$  brzina korozije u inhibiranom mediju [12].

Tablica 13: Rezultati dobiveni analizom Tafelovih krivulja

| Ispitivano sredstvo | $\beta_A$<br>[mV/dek] | $\beta_K$<br>[mV/dek] | $j_{KOR}$<br>[ $\mu A\ cm^{-2}$ ] | $V_{KOR}$<br>[mm god <sup>-1</sup> ] | Z<br>[%] | $f_u$ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------|-------|
| voda                | 106,9                 | 230,9                 | 10,74                             | 0,124                                | -        | -     |
| Sredstvo 1          | 863                   | 144                   | 0,29                              | 0,003                                | 97,3     | 41,33 |
| Sredstvo 2          | 974                   | 274                   | 2,2                               | 0,025                                | 79,84    | 4,96  |
| Sredstvo 3          | 901                   | 205                   | 1,28                              | 0,014                                | 88,71    | 8,86  |
| Sredstvo 4          | 499                   | 106                   | 0,3                               | 0,003                                | 97,58    | 41,33 |
| Sredstvo 5          | 662                   | 111                   | 0,35                              | 0,004                                | 96,77    | 31    |

Na slici 65 su prikazani uzorci nakon snimanja Tafelovih krivulja u sredstvima za hlađenje i podmazivanje i u vodi.

Na površinama uzoraka koji su bili uronjeni u sredstva za hlađenje i podmazivanje nisu vidljivi korozijski produkti, dok se na površini uzorka koji je bio uronjen u vodu vide korozijski produkti. Ovim rezultatom dokazano je povoljno djelovanje inhibitora korozije.



Slika 65: Uzorci nakon snimanja Tafelovih krivulja

## 6.9 Ispitivanje hrapavosti površine

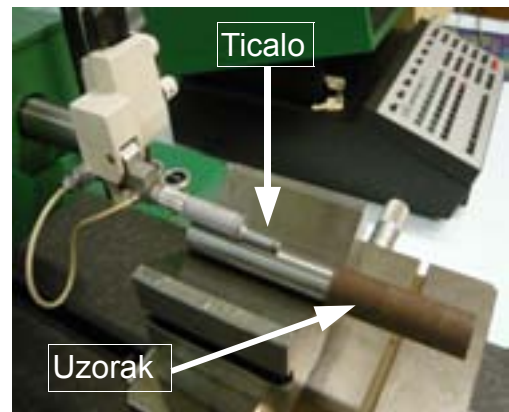
Hrapavost površine znatno ovisi o mazivim svojstvima sredstva za hlađenje i podmazivanje. Kako bi se moglo uspoređivati sredstva za hlađenje i podmazivanje, nakon obrade jednom vrstom sredstava rezna oštrica je bila zamijenjena novom tako da su uzorci 6, 14, 22, 30 i 38 bili obrađivani reznom oštricom koja je bila u zahvatu približno jednako vrijeme prije obrade navedenih uzoraka. Time se preko snimanja hrapavosti površine omogućuje praćenje:

- potrošenosti rezne oštrice koja ovisi samo o sredstvu za hlađenje i podmazivanje
- mazivih svojstava sredstva za hlađenje i podmazivanje

Hrapavost se ispitivala u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za ispitivanje se koristio uređaj s ticalom Perthometer S8P, koji je prikazan na slici 66. Na slici 67 je prikazano mjerenje uzorka s ticalom.



Slika 66: Uređaj Perthometer S8P



Slika 67: Mjerenje hrapavosti površine na obrađenom dijelu uzorka

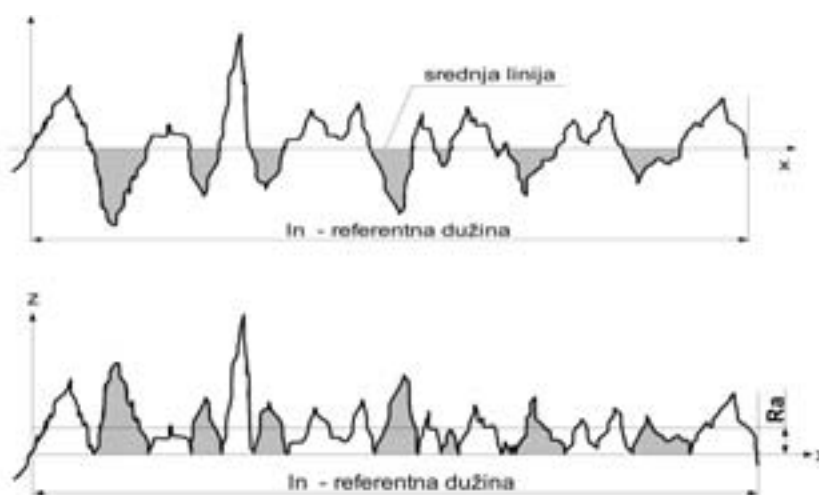
Ovaj uređaj je prvenstveno namijenjen 2D mjerenju hrapavosti, odnosno ispitivanju profila i izračunavanju 2D parametara hrapavosti. U tablici 14 su navedeni osnovni podaci i tehničke karakteristike uređaja.



Tablica 14: Osnovni podaci o uređaju Perthometer S8P

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Proizvođač                            | Feinprüf Perthen GmbH, Njemačka  |
| Tragovi                               | Od 0,4 do 128 sa 8064 točaka po tragu  |
| Duljina očitavanja [mm]               | 0,56; 1,75; 5,6; 17,5; 56,0  |
| Standardni mjerni putovi [mm]         | 0,4; 1,25; 4,0; 12,5; 40,0   |
| Cut-off (granične valne duljine) [mm] | 0,025; 0,08; 0,25; 0,8; 2,5; 8,0   |
| Mjeni opseg [ $\mu\text{m}$ ]         | $\pm 12,5$ ; $\pm 62,5$ ; $\pm 125$ ; $\pm 625$ ; $\pm 2500$                                       |
| Profili                               | D-direktni, G-ispravljeni, P-ispravljeni bez početnog i završnog dijela, W-valovitost, R-hrapavost |
| Tip filtera                           | Gaussov filter, RC filter, osni filter (cut-off kod 50% i 75%)                                     |

Na svakom uzorku su se obavila 4 očitavanja. Tragovi očitavanja su bili jednako udaljeni od neobrađenog dijela uzorka, kako bi se smanjio utjecaj vibracija na hrapavost obrađene površine. Svaki trag je duljine 4 mm. U mjerenjima se prati srednje aritmetičko odstupanje  $R_a$  i statistički parametri s obzirom na 4 mjerenja. Na slici 68 je prikazan primjer određivanja srednjeg aritmetičkog odstupanja.



Slika 68: Prikaz određivanja srednjeg aritmetičkog odstupanja [23]

U tablici 15 su dani podaci mjerenja (sa S je označeno standardno odstupanje, R raspon između najvećeg i najmanjeg očitavanja, Max je maksimalno očitana vrijednost dok je Min minimalno očitana vrijednost).

Tablica 15: Podaci dobiveni mjerenjem hrapavosti

|            | Ra [ $\mu\text{m}$ ] | S [ $\mu\text{m}$ ] | R [ $\mu\text{m}$ ] | Max [ $\mu\text{m}$ ] | Min [ $\mu\text{m}$ ] |
|------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Sredstvo 1 | 1,53                 | 0,21                | 0,45                | 1,82                  | 1,37                  |
| Sredstvo 2 | 1,39                 | 0,07                | 0,18                | 1,46                  | 1,29                  |
| Sredstvo 3 | 1,87                 | 0,09                | 0,2                 | 1,99                  | 1,79                  |
| Sredstvo 4 | 1,79                 | 0,18                | 0,39                | 2,05                  | 1,67                  |
| Sredstvo 5 | 1,85                 | 0,24                | 0,58                | 2,12                  | 1,54                  |

Iz podataka dobivenih mjerenjem hrapavosti može se zaključiti da su sredstva 1 i 2 pokazala dobra svojstva kada je u pitanju hrapavost površine, dok su ostala sredstva pokazala podjednaka, nešto slabija svojstva.

## 7 Analiza rezultata dobivenih ispitivanjima

Analizom rezultata svih provedenih ispitivanja (elektrokemijskih, vizualnih i terenskih) mogu se, bez obzira što je riječ o ispitnim metodama različitog karaktera, izvesti važni zajednički zaključci o značajkama korozijskog ponašanja ispitivanih sredstava za hlađenje i podmazivanje:

1. Sva sredstva za hlađenje i podmazivanje, svojim inhibirajućim djelovanjem na površinu obrađene površine, poboljšavaju otpornost materijala (konstrukcijski čelik) na koroziju.
2. Sva sredstva za hlađenje i podmazivanje poboljšavaju svojstva vode, odnosno smanjuju korozijski potencijal vode prema čeliku.
3. Komparirajući rezultate vizualnih metoda ispitivanja primjećuje se da neka sredstva za hlađenje i podmazivanje posjeduju bolja antikorozijska svojstva u vlažnim atmosferama u kojima nije veliki udio soli i teških metala, dok druga pokazuju bolja svojstva u atmosferama u kojima su prisutan sadržaj soli i teških metala.
4. Sva sredstva štite metalne površine od korozije dok su u neposrednom kontaktu s njima. Sredstva 1, 3 i 4 su pokazala bolja svojstva prema površini metala dok su u kontaktu s njima, no nakon sušenja površina antikorozijsko djelovanje je prisutno, ali je primijetno manje. Sredstva 2 i 5 pokazuju upravo suprotna svojstva. Ona štite površinu materijala dok je sredstvo za hlađenje i podmazivanje u neposrednom kontaktu s njom, ali osjetno manje nego sredstva 1, 3 i 4, no pokazuju vrlo dobra antikorozijska svojstva nakon sušenja površina. Može se dakle zaključiti da sredstva za hlađenje i podmazivanje pod rednim brojem 1, 3 i 4 svoje antikorozijsko djelovanje više usmjeruju prema dijelovima alatnog stroja s kojim su u stalnom kontaktu, dok sredstva 2 i 5 usmjeravaju svoje antikorozijsko djelovanje prema obradku.

## 8 Zaključak

Inhibitori korozije su tvari koje uspješno štite površinu metala od korozije. Pravilan odabir inhibitora je od velike važnosti. Svaki inhibitor korozije štiti površinu metala samo za jedan sustav metal-elektrolit. Zbog toga se vrlo često koristi sinergijski učinak više inhibitorских tvari. Sredstva za podmazivanje i hlađenje koja sadrže inhibitorске tvari pridonose korozijskoj postojanosti materijala. Prema analizi ispitivanja može se zaključiti da današnja sredstva za hlađenje i podmazivanje imaju dvije funkcije gledano sa stajališta zaštite od korozije:

1. Zaštita alatnog stroja – zaštita površine metala dok je u kontaktu sa sredstvom za hlađenje i podmazivanje.
2. Zaštita obradaka – zaštita površine metala nakon sušenja površine.

Alatni strojevi koji posjeduju sustav za dobavu sredstva za hlađenje i podmazivanje kroz centar alata posjeduju skupocjenu opremu (visokotlačne pumpe, filteri, posebna vretena stroja) koja je u stalnom kontaktu sa sredstvom za hlađenje i podmazivanje. Kod takvih strojeva preporučuje se odabiranje sredstava koja štite površinu metala dok je u kontaktu s sredstvom za hlađenje i podmazivanje.

Ako su vremena međusklađištenja, skladištenja, poluproizvoda ili proizvoda koji nemaju predviđenu drugu zaštitu od korozije velika, te ako je mjesto skladištenja na otvorenom preporučuje se korištenje sredstava za hlađenje i podmazivanje koja štite površinu metala nakon sušenja sredstva, tvorbom zaštitnog filma.

## 9 Literatura

- [1] Pierre R. Roberge: "Handbook of corrosion engineering" McGraw Hill 1999.g.
- [2] Ema Stupnišek-Lisac: "Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [3] Dostupno na: Nace international ([www.nace.org](http://www.nace.org)) [15. svibnja 2009.]
- [4] Dostupno na: [www.pfst.hr/data/materijali/skriptaFSB.pdf](http://www.pfst.hr/data/materijali/skriptaFSB.pdf) [16. svibnja 2009.]
- [5] Dostupno na: [www.corrosion-project.info/Predavanja/EKM/Predavanje0102006.pdf](http://www.corrosion-project.info/Predavanja/EKM/Predavanje0102006.pdf) [15. svibnja 2009.]
- [6] Dostupno na: [www.fkit.hr/files/nastava/zel/14-Pasivacija%20i%20pasivnost%20metala.pdf](http://www.fkit.hr/files/nastava/zel/14-Pasivacija%20i%20pasivnost%20metala.pdf) [18. svibnja 2009]
- [7] Ivan Esih: Tehnička enciklopedija, poglavlje: "Korozija metala", Jugoslavenski leksikografski zavod, 1977
- [8] Ivan Esih: "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2003.g.
- [9] ASM International, "Corrosion: fundamentals, testing and protection", ASM handbook – Volume 13, Materials Park, 2000.
- [10] Dostupno na: [www.mf.unze.ba/materijali/GPM/Seminarski\\_Hodzic\\_Mujcin.pdf](http://www.mf.unze.ba/materijali/GPM/Seminarski_Hodzic_Mujcin.pdf)  
Hodžić Mujčin: "Titan i njegove legure" [10. svibnja 2009.]
- [11] M. Kharsan, A. Furman, B. Mikšić, I. Rogan: "Hlapivi inhibitori", Cortec Corporation, Minnesota, USA, 2006.
- [12] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: "Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji", Opatija, Sorta 2006.
- [12] Denny A. Jones: "Principles and prevention of corrosion", Prentice Hall Inc. USA 1996.
- [13] Theo Mang, Wilfred Dresel: "Lubricants and Lubrications", Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [14] Šme Šavar: "Obrada odvajanjem čestica" 1. dio, fakultet strojarstva i

brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1977.

[15] Dostupno na: <http://www.fuchs.com.my/en/products/metalworking.php?id=933>; [03. lipnja 2009]

[16] Dostupno na: [www.cortecmetalworking.com](http://www.cortecmetalworking.com) [03. lipnja 2009.]

[17] Dostupno na: <http://www.castrol.com/castrol/productdetailmin.do?categoryId=9025034&contentId=7047812> [03. lipnja 2009.]

[18] Dostupno na: <http://www.castrol.com/castrol/productdetailmin.do?categoryId=9025027&contentId=7047922> [03. lipnja 2009.]

[19] Dostupno na: [www.castrol.com/liveassets/bp\\_internet/castrol/castrol\\_advantage/STAGING/local\\_assets/downloads/s/ECR\\_Syntilo\\_9954.pdf](http://www.castrol.com/liveassets/bp_internet/castrol/castrol_advantage/STAGING/local_assets/downloads/s/ECR_Syntilo_9954.pdf) [03. lipnja 2009]

[20] Dostupno na: [www.finalube.com/reference\\_material/European\\_Lubricants\\_Coding.htm](http://www.finalube.com/reference_material/European_Lubricants_Coding.htm),

[18. svibnja 2009.]

[21] Dostupno na: [www.machiningefficiencies.com](http://www.machiningefficiencies.com) [25. svibnja 2009.]

[22] Dostupno na: [www.princetonappliedresearch.com/products/](http://www.princetonappliedresearch.com/products/) [05. lipnja 2009.]

[23] S. Mahović: "Teorija i tehnika mjerenja", neautorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb