

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU**

**DIPLOMSKI RAD**  
sveučilišnog diplomskog studija

**Goran Pačarek**

**12128170**

**Slavonski Brod 2014**

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU**

**DIPLOMSKI RAD**  
sveučilišnog diplomskog studija

**Goran Pačarek**

**12128170**

Mentor diplomskog rada:  
**prof.dr.sc. Stjepan Aračić**

**Slavonski Brod 2014**

**I. AUTOR**

Ime i prezime: Pačarek Goran  
Mjesto i datum rođenja: Osijek, 27.9.1988  
Adresa: Svete Ane 10, Osijek

**STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU**

**II. DIPLOMSKI RAD**

Naslov: Laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti lakohlapljivih inhibitora korozije

Naslov na engleskom jeziku: Laboratory testing of the effectiveness of volatile corrosion inhibitors

Ključne riječi: Korozija, hlapljivi inhibitori, zaštita metala, paneli, konzerviranje

Ključne riječi na engleskom jeziku: corrosion, volatile inhibitor, protection of metal, samples, canning

Broj stranica : 52 slika: 32 tablica: 0 priloga: 0 bibliografskih izvora: 14

Ustanova i mjesto gdje je rad izrađen: STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU

Stečen akademski naziv: **Magistar inženjer strojarstva**

Mentor rada: prof.dr.sc. Stjepan Aračić

**Obranjeno na Strojarskom fakultetu u Slavonskom Brodu**

dana \_\_\_\_\_

Oznaka i redni broj rada: \_\_\_\_\_

## **IZJAVA**

Izjavljujem da sam diplomski rad izradio samostalno, koristeći se vlastitim znanjem, literaturom i provedenim eksperimentima.

U radu mi je pomagao savjetima i uputama mentora diplomskog rada prof.dr.sc. Stjepan Aračić, te mu iskreno zahvaljujem.

Zahvaljujem se gđi. Snježani Mikolić i EcoCortec-u što su mi pružili pomoć pri izradi završnog rada.

## SAŽETAK

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela. U teorijskom dijelu obrađena je korozija, vrste korozija, mehanizmi korozije i inhibitori s posebnim osvrtom na hlapljive inhibitore. Pojašnjene su metode zaštite metala, transport i skladištenje proizvoda pod zaštitom inhibitora, odabir metode konzerviranja i ekološke zaštite okoliša.

U eksperimentalnom dijelu prikazana je djelotvornost inhibitora na metalnu površinu ugljičnog čelika i napravljena su tri ispitivanja: razor blade test, VIA test i test kapljicom vode.

## **ABSTRACT**

The work consists of theoretical and experimental parts. Theoretical part deals with corrosion, types of corrosion, mechanisms of corrosion inhibitors with special reference to volatile inhibitors. Methods used to protect metals are explained, also transport and storage of the product under the protection of the inhibitor, the selection methods of conservation and ecological protection of the environment.

Experimental part shows the effectiveness of the inhibitor on the metal surface of carbon steel and three test are made: razor blade test, the VIA test and water drop test.

## **PREGLED VELIČINA, OZNAKA I JEDINICA**

$v$  – brzina korozije / mm/god

$\Delta m$  – razlika u masi prije i nakon pokusa / kg

$S$  – površina uzorka / mm<sup>2</sup>

$\Delta t$  – vrijeme trajanja pokusa / h

$z$  – stupanj zaštite / %

$v_0$  – brzina korozije bez dodatka inhibitora / mm/god

$v_i$  – brzina korozije uz dodatak inhibitora / mm/god

$j_0$  – gustoća korozijske struje u otopini bez inhibitora

$j_i$  – gustoća korozijske struje u otopini s inhibitorom

## SADRŽAJ

### PREGLED VELIČINA, OZNAKA I JEDINICA

1	UVOD .....	1
2	KOROZIJA .....	2
2.1	OPĆENITO O KOROZIJI.....	2
2.2	SKLONOST KOROZIJI .....	4
2.3	ELEKTROKEMIJSKI POTENCIJAL .....	4
2.4	KLASIFIKACIJA KOROZIJE.....	5
3	MEHANIZMI KOROZIJE .....	6
3.1	KEMIJSKA KOROZIJA .....	6
3.2	ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA.....	8
	INHIBITORI KOROZIJE .....	11
3.3	OPĆENITO O INHIBITORIMA .....	11
3.4	KLASIFIKACIJA INHIBITORA .....	11
3.5	ANODNI INHIBITORI.....	12
3.6	KATODNI INHIBITORI .....	13
3.7	MJEŠOVITI INHIBITORI.....	14
3.8	HLAPLJIVI INHIBITORI KOROZIJE .....	14
4	ZAŠTITE METALA INHIBITORIMA .....	16
4.1	OPTIMALNA KONCENTRACIJA INHIBITORA .....	16
4.2	SINERGIJSKI EFEKT .....	17
4.3	PRIMJENA INHIBITORA KOROZIJE .....	17
4.4	MEHANIZAM INHIBIRANJA KOROZIJE.....	19
4.4.1	METALNA POVRŠINA BEZ OKSIDA.....	19
4.4.2	METALNA POVRŠINA PREKRIVENA OKSIDIMA .....	20
4.5	EFIKASNOST INHIBITORA .....	21
5	EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
5.1	RAZOR BLADE TEST .....	22



5.2	VIA TEST.....	26
5.3	TEST KAPLJICOM VODE .....	30
6	METODE ZAŠTITE METALA .....	32
6.1	ELEKTROKEMIJSKE METODE ZAŠTITE.....	32
6.1.1	ANODNA ZAŠTITA .....	32
6.1.2	KATODNA ZAŠTITA .....	34
6.2	ZAŠTITA OD KOROZIJE OBRADOM KOROZIVNE SREDINE .....	35
6.3	ZAŠTITA OBLIKOVANJEM I KONSTRUKCIJSKIM MJERAMA.....	36
7	ZAŠTITA MATERIJALA PREVLAČENJEM.....	37
7.1	MEHANIČKA PREDOBRAĐBA .....	38
7.2	KOROZIJSKA ZAŠTITA METALA PREVLAČENJEM.....	39
7.2.1	METODA DOBIVANJA PREVLAKA.....	39
7.3	ZAŠTITA ORGANSKIM PREMAZIMA .....	40
8	IZBOR I EFIKASNOST METODE KONZERVIRANJA.....	41
9	TRANSPORT I SKLADIŠTE .....	42
9.1	METODA SUHIH TVARI.....	42
9.2	VCI METODA .....	43
10	EKOLOŠKA ZAŠTITA OKOLIŠA .....	45
11	ZAKLJUČAK .....	47
12	LITERATURA.....	48

## 1 UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstruktivske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje, tj. u sirovu obliku, odnosno u obliku poluproizvoda, proizvoda ili dijela tehničkog sustava tijekom prerade, obrade, skladištenja, prijevoza, montaže, primjene, zastoja i popravka. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (sredinom, okolinom), tj. s plinom ili kapljevinom. [1]

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije te uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Primjerice, prema istraživanju iz 2003. Godine u SAD-u direktni troškovi korozije iznose: 3.1% BDP-a, 276 milijardi US \$ odnosno 1000 US \$ godišnje po stanovniku. Ovi podaci nisu cjeloviti budući da njima nisu obuhvaćene sekundarne štete nastale od korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr. Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti uporabom suvremenih tehnologija. [2]

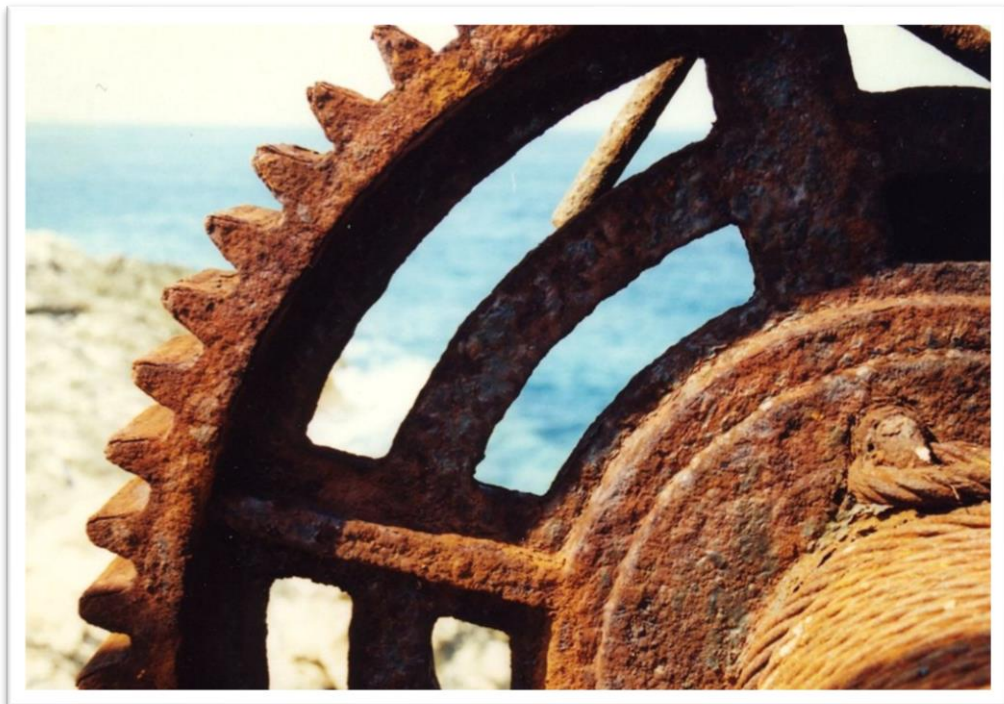
Najrašireniji je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar, pri čemu se najčešće nepoželjno mijenja i sastav medija. Takvo oštećivanje konstruktivskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima zaštite materijala od kojih je jedna metoda primjena inhibitora korozije. [1]

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa.

## 2 KOROZIJA

### 2.1 OPĆENITO O KOROZIJI

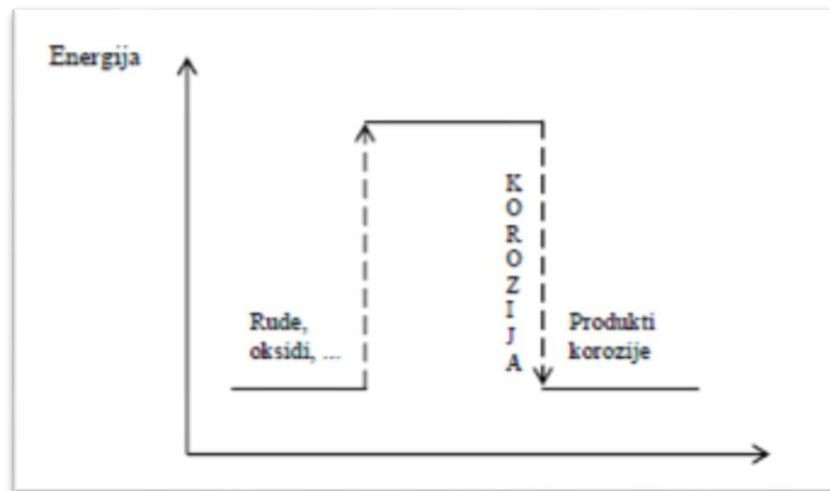
Korozija je fizikalno kemijska interakcija između materijala i okoliša, čiji rezultat su promjene u svojstvima materijala koja mogu voditi k slabljenju nosivosti i funkcionalnosti konstrukcije. Također je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala pod kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša. Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju procesu. [1]



*Slika 2.1 Korodirani zupčanik [1]*

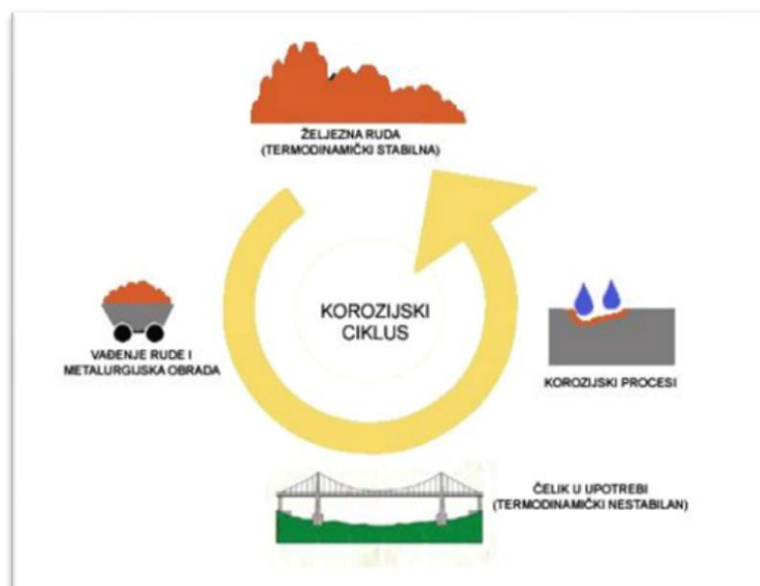
Korozija je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reaguju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (oksidi i dr.) iz kojih su dobiveni. Prirodna težnja metala je da reaguju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze

u stanja niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije. Na slici 2.2. prikazana je energetska promjena pri dobivanju i koroziji metala. [2]



*Slika 2.2 Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [2]*

Konstruktivski metali se dobivaju iz rudače uz upotrebu energije, odnosno iz prirodnih i stabilnih spojeva s malo energije (taljenjem) proizvedu se čisti metali koji su u nestabilnom stanju. Prema zakonima termodinamike tako proizvedeni metali teže se vratiti u stabilno-prirodno prvotno stanje. Takvo stanje se postiže korozijskim procesima, prilikom kojih se energija oslobađa, a korozijski produkt je sličan početnoj rudači. Prirodni zaokruženi proces korozije prikazan je na slici 2.3 [1]



*Slika 2.3 Korozijski ciklus od vađenja rude do ponovnog vraćanja u elementaran oblik [1]*

## 2.2 SKLONOST KOROZIJI

Metali općenito prema korozivskom ponašanju mogu biti:

- Imuni - ako ne korodiraju jer ne postoji afinitet za proces korozije
- Aktivni - ako korodiraju
- Pasivni - ako vrlo sporo korodiraju zbog snažnog kočenja procesa korozije [1]

## 2.3 ELEKTROKEMIJSKI POTENCIJAL

Skлонost metala prema koroziji ovisi o njegovom potencijalu. Što mu je potencijal viši, odnosno što je metal plemenitiji to je manje sklon koroziji. Potencijal E određuje se prema skali ravnotežnih potencijala gdje je nula definirana kao ravnotežni potencijal vodikove elektrode. Jednak je razlici ravnotežnih potencijala promatrane reakcije i reakcije standardne vodikove elektrode. Veća razlika potencijala dva metala, uzrokuje jaču koroziju. Oštećuje se više neplemenitiji (negativniji) metal. [1]

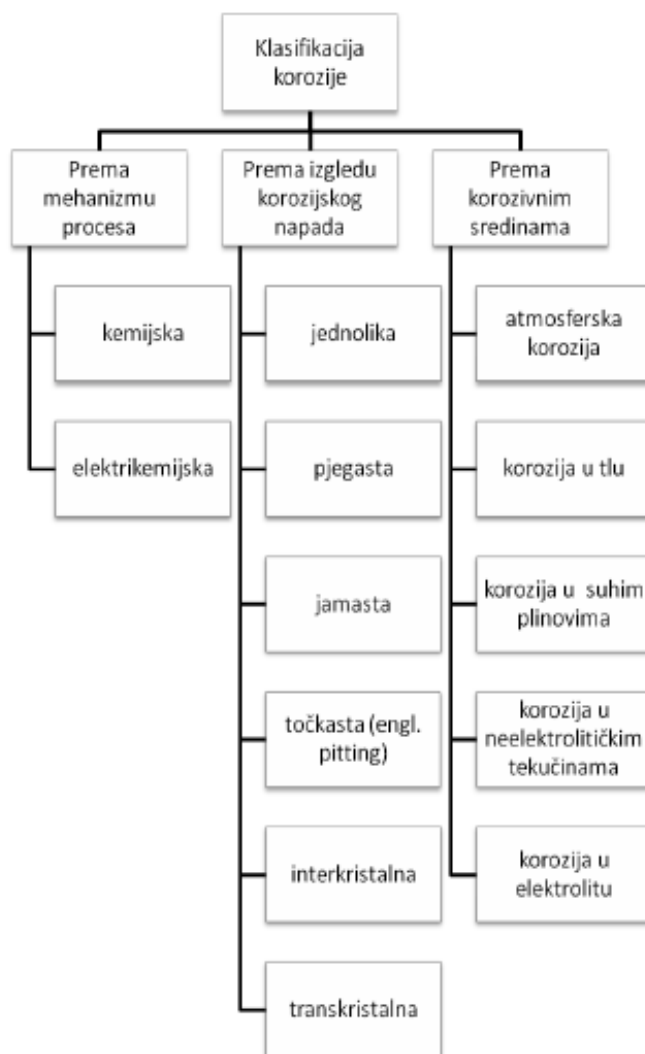
Element	Simbol	Vjerojatnost korozije	Potencijal (V)
Kalij	K	<b>AKTIVNA</b>	-2,922
Aluminij	Al		-1,670
Cink	Zn		-0,762
Željezo	Fe		-0,440
Nikal	Ni		-0,250
Vodik	H	Referenta	0,000
Bakar	Cu	<b>PASIVNA</b>	+0,345
Srebro	Ag		+0,800
Platina	Pt		+1,118
Zlato	Au		+1,680

Slika 2.4 Elementi i njihove potencijalne vrijednosti

## 2.4 KLASIFIKACIJA KOROZIJE

Područje korozije je vrlo široko i raznovrsno, ali se može svesti na tri osnovne grane prema:

- mehanizmu
- izgledu korozijskog napada
- korozivnim sredinama



Slika 2.5 Klasifikacija korozije

### 3 MEHANIZMI KOROZIJE

#### 3.1 KEMIJSKA KOROZIJA

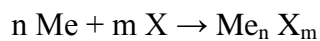
Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog elementa na površinu materijala, a zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Kemijska korozija prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na površini metala.

U kemijsku korozije spada tzv. plinska korozija uzrokovana plinovima izgaranja na visokim temperaturama (O, S, N). Najčešće se pojavljuje kod ventila i u ispušnih cijevima motora broda, te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradbi itd.) i pri radu uređaja na visokim temperaturama, gdje se korozijski oksidni produkt pojavljuje u obliku okujine.

Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih supstancija u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva). Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije.

Kemijska se korozija odvija direktnim sudarima atoma reaktanata plinova i metala. Energija reaktanata mora biti dovoljna za svladavanje aktivacijske barijere pri njihovom sudaru. [3]

Kemijska korozija pokazuje se ovom jednostavnom jednačbom:



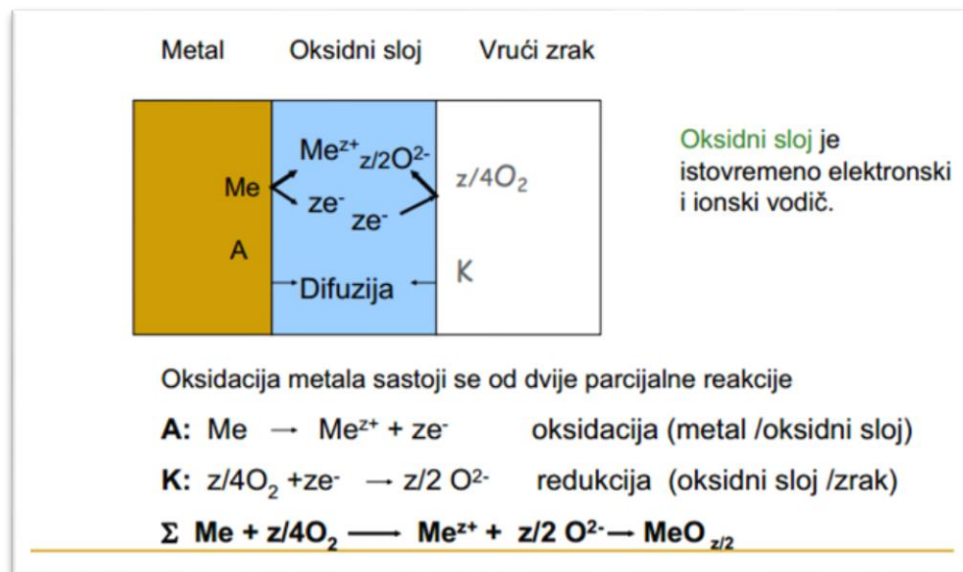
gdje je:

$n, m$  = cijeli brojevi (1, 2, 3 ili 4),

$\text{Me}$  = atom metala,

$\text{X}$  = agresivna komponenta okoline.

Wagnerova teorija kemijske korozije i oksidacija metala u vrućem zraku prikazani su na slici 3.1.



Slika 3.1 Oksidacija na vrućem zraku [3]

Oksidni spojevi mogu biti:

- Netopivi, postojani i gusti,
- Propusni i porozni.

Netopivi, postojani i gusti oksidni spojevi

- Dobre prionljivosti za metal (npr. aluminijev oksid),
- Istovremeno su zaštita,
- Proces korozije teče sve sporije s formiranjem takvog zaštitnog sloja, npr. bakreni pokrov.

Brzina i tok kemijske korozije ovise o:

- metalu koji korodira (sastav, struktura i tekstura)
- agresivnoj okolini koja ga okružuje (sastav i koncentracija okoline)
- korozijskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije)
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti)
- brzini gibanja okoline
- s povišenjem temperature. [3]



### 3.2 ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijska korozija javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Proces je prikazan na slici 3.2. [3]

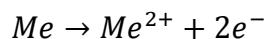
Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju:

- anodni proces i
- katodni proces.

*Anodni proces* (oksidacija ili ionizacija metala) je proces pri kojem element otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijeni ion - kation. Kod anodnog procesa jednostavno se stvaraju metalni kationi, katodnih procesa ima više.

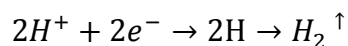
#### 1. ANODNI PROCES (oksidacija ili ionizacija metala )

- Otapanje metala
- stvaranje elektrona



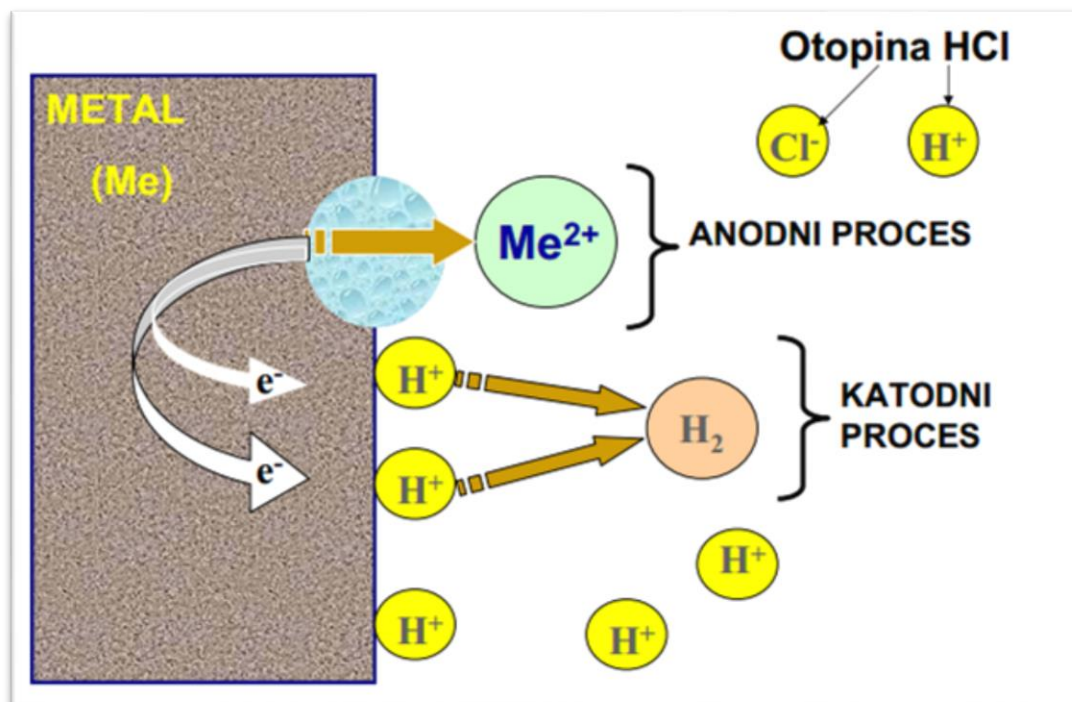
#### 2. KATODNI PROCES (redukcija H<sup>+</sup> ili vodikova depolarizacija)

- trošenje elektrona



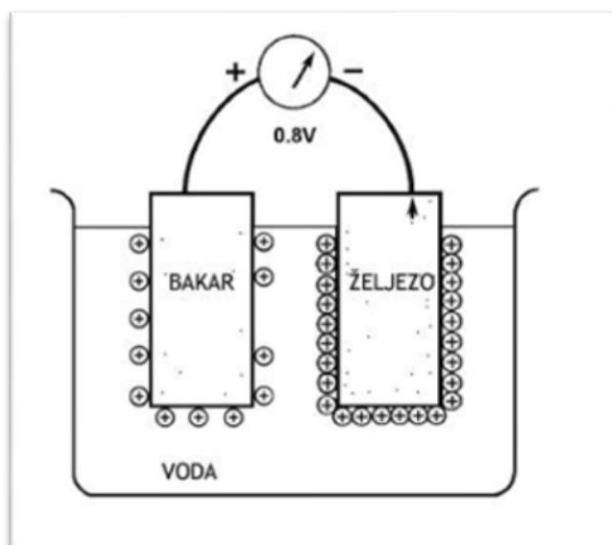
#### KATODNI PROCES (redukcija O<sub>2</sub> ili kisikova depolarizacija)

- $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$



Slika 3.2 Prikaz anodnog i katodnog procesa [3]

Pretpostavka za ovu vrstu korozije - dva metala različitog elektrokemijskog potencijala električki spojena uz prisutnost elektrolita (npr. nikad zajedno upotrijebiti bakreni pokrov i pocinčane vijke) prikazano je na slici 3.3. [4]



Slika 3.3 Prikaz elektrokemijske korozije [4]

Brzina korozije metala uz izdvajanje vodika ovisi o:

- pH otopini,
- prednaponu izdvajanja vodika,
- otporu elektrolita  $i$
- površini elektroda (metala) u spoju.

Nastali vodik se ugrađuje u kristalnu rešetku metala pri čemu dolazi do interkristalne korozije (posebno opasno kod prednapetih konstrukcija)

Brzina korozije metala s trošenjem kisika ovisi o:

- brzini difuzije kisika  $k$  površini metala  $i$
- prednaponu iona kisika. [4]

Brzina difuzije kisika  $vk$  do jedinice površine metala u jedinici vremena izračunava se prema izrazu:

$$\bullet \quad vk = \frac{Kd(C_0 - C_1)}{\delta} \quad (3.4)$$

$Kd$ - koeficijent difuzije kisika

$C_0$ -koncentracija kisika u elektrolitu

$C_1$ -koncentracija kisika u difuznom sloju odnosno neposredno na površini metala

$\delta$  = debljina difuznog sloja. [4]

Maksimalna jačina struje korozije ( $l_{max}$ ) je proporcionalna količini kisika koji difundira prema metalu (katodi):

$$\bullet \quad l_{max} = \frac{Kd \cdot C_0 \cdot n \cdot F}{\delta} \quad (3.5)$$

$l_{max}$ -maksimalna jačina struja korozije

$Kd$ - koeficijent difuzije kisika

$\delta$  = debljina difuznog sloja

$C_0$ -koncentracija kisika u elektrolitu

## **INHIBITORI KOROZIJE**

### **3.3 OPĆENITO O INHIBITORIMA**

Inhibitori su tvari koje obično u malim količinama dodane u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala i legura. Po svojoj prirodi inhibitori su kemijski spojevi koji se apsorbiraju na površini metala pomoću raznih sila. Korozija metalnih površina može se smanjiti ili kontrolirati dodavanjem kemijskih spojeva. Ovaj oblik kontrole korozije zove se inhibicija, a spojevi dodani su poznati kao inhibitori. Ti inhibitori će smanjiti stupanj anodne oksidacije ili katodne redukcije ili oba procesa zajedno. Inhibitori sami apsorbiraju na metalnu površinu elektrostatičkom adsorpcijom ili kemisorpcijom. [5]

### **3.4 KLASIFIKACIJA INHIBITORA**

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija:

- anorganski i organski,
- alkalni i neutralni,
- hlapljivi i nehlapljivi,
- oksidirajući i neoksidirajući.
- 

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti:

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

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti:

- sigurni
- opasni.

Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji “sigurni” će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom

nego što je ona u neinhibiranom sistemu, dok "opasni" inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora. [7]

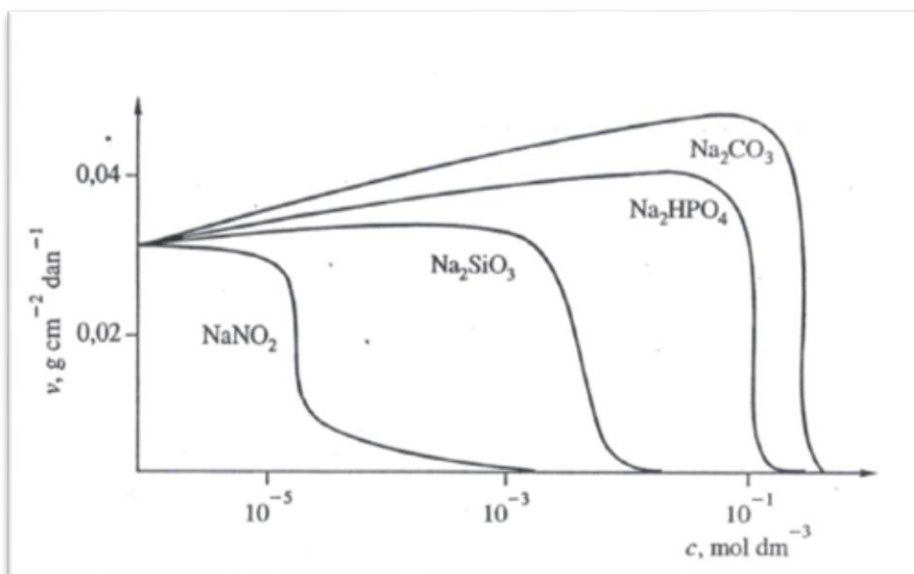
Uzimajući u obzir elektrokemijsku prirodu prirodu procesa korozije, sastavljenog od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibitori se mogu klasificirati prema mehanizmu djelovanja:

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

### **3.5 ANODNI INHIBITORI**

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , nitriti,  $\text{NO}_2^-$ , molibdati,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , volframati,  $\text{WO}_4^{2-}$  i vanadati,  $\text{VO}_3^-$ -koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [1].

Na slici 4.1. je prikazana ovisnost djelovanja različitih anodnih inhibitora na koroziju željeza o koncentraciji prisutnog inhibitora. Dodatak karbonata, fosfata i silikata povećava brzinu korozije pri koncentracijama nižim od one koja je potrebna za kompletnu inhibiciju.

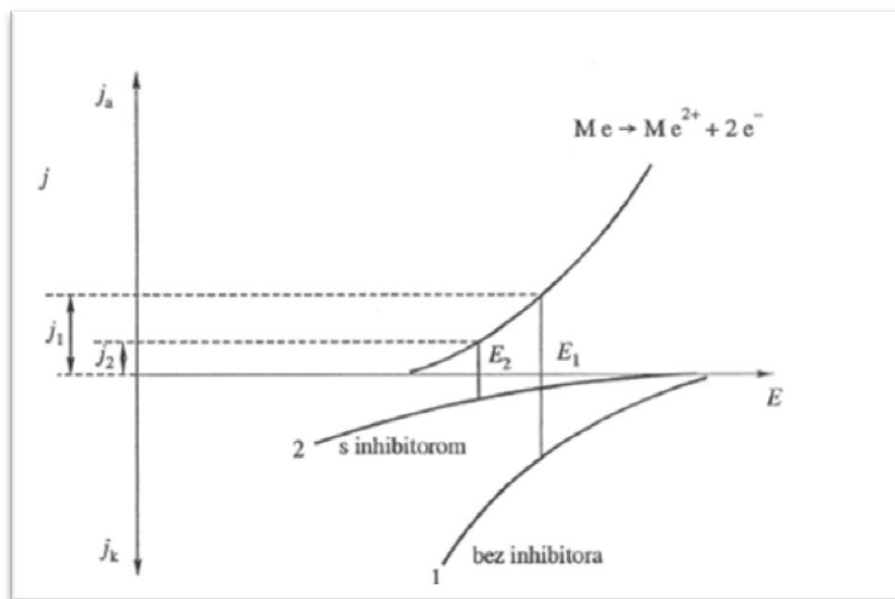


Slika 4.1. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [2]

### 3.6 KATODNI INHIBITORI

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije  $H^+$  i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori [1]. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Djelovanje soli teških metala kao katodnih inhibitora koji usporavaju redukciju vodikovih iona prikazano je na slici 4.2. Kationi navedenih soli reduciraju se na mikrokatodama i nakon svog izdvajanja povećavaju prenapetost izlučivanja vodika.



Slika 4.2 Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [2]

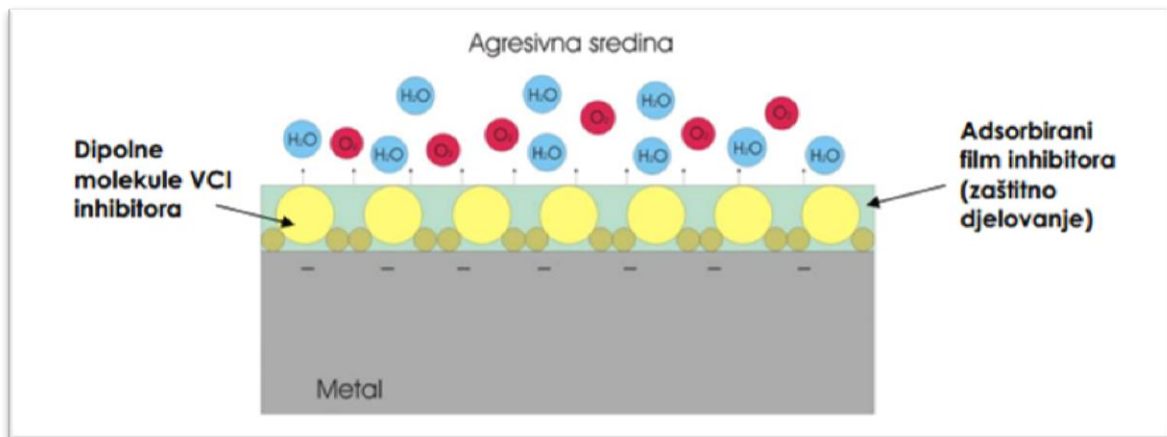
### 3.7 MJEŠOVITI INHIBITORI

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi.

### 3.8 HLAPLJIVI INHIBITORI KOROZIJE

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. volatile corrosion inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti

poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal prikazan je na slici 4.1. Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije.



*Slika 4.3 Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije*

Svojstva VCI-ja :

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.
- Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H<sub>2</sub>S, kiseline, lužine, soli, itd.).
- Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala.
- Usto zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu.
- Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.
- Dobra otpornost na temperaturu do 300 °C [8]



## 4 ZAŠTITE METALA INHIBITORIMA

### 4.1 OPTIMALNA KONCENTRACIJA INHIBITORA

Točno određivanje optimalne koncentracije inhibitora vrlo je značajno jer svaka koncentracija nije djelotvorna. Često može prevelika ili premala koncentracija inhibitora djelovati aktivirajući na koroziju metala i postići suprotan učinak od željenog. Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora biti ne samo sposoban inhibirati koroziju nego i biti prisutan u odgovarajućoj količini na površini metala. Neki inhibitori, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, samo mijenjaju raspodjelu, ali ne i intenzitet korozije. Stoga je značajno za svaki pojedinačni sustav odrediti koncentraciju inhibitora koja sigurno štiti od korozije. S druge strane, zbog ekoloških i ekonomskih razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora. [2]

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 odabira 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.

Teorijskim metodama može se odrediti odgovarajući inhibitor ili odgovarajuća smjesa ali su eksperimentalni testovi i dalje neophodni koji su dani primjerima u sljedećem poglavlju. Eksperimenti se trebaju izvoditi na način simuliranja svih uvjeta koji se mogu pojaviti prilikom primjene. Eksperimenti koji se provode moraju simulirati najteže uvjete eksploatacije, tako se na primjer pri simuliranju moraju uzeti u obzir vruća mjesta na izmjenjivačima topline ili povišenja, na stijenkama tankova ili cjevovoda, uzrokovana

zavarima. Pri projektiranju sustava inhibitorne 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.[2]

## **4.2 SINERGIJSKI EFEKT**

Upotreba dvaju ili više inhibitora odnosno njihovo miješanje zajedno daje često veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja i ta pojava naziva se sinergijskim efektom. U suvremenoj primjeni inhibitori se rijetko upotrebljavaju kao pojedinačni spojevi. Najčešće se kombiniraju dva, tri ili više inhibitora i to zbog više razloga. Jedan od njih je da su pojedinačni inhibitori djelotvorni samo za ograničen broj metala, pa zaštita višemetalnih sustava zahtijeva prisutnost više inhibitora. Drugi razlog su pojedinačne prednosti katodnih i anodnih inhibitora. Taj se učinak javlja pri inhibiciji pitke vode smjesom vapnenog mlijeka s polifosfatima ili s vodenim staklom, odnosno pri inhibiciji rashladne i ogrjevnice vode polifosfatima i vodenim staklom, boratima, kromatima i nitritima. U antifrizima na osnovi glikola, alkohola i vode primjenjuju se smjese nitrita i benzoata, odnosno boraksa, benzoata i organskih spojeva s N i S.

Industrijske rashladne otopine na osnovi NaCl, MgCl<sub>2</sub>, i CaCl<sub>2</sub> inhibiraju se smjesama polifosfata i kromata, pri čemu je nužna veća koncentracija inhibitora za veće udjele klorida. Katkad se dodaju i Na-benzoat, nitriti, fosfati i silikati. Fosfatima i nitritima inhibira se morska voda. Inhibitorske smjese za maziva i za goriva sadrže amine, nitrite i organske spojeve sa S. To vrijedi i za sredstva za hlađenje i podmazivanje pri odvajanju čestica i plastičnoj deformaciji. [1]

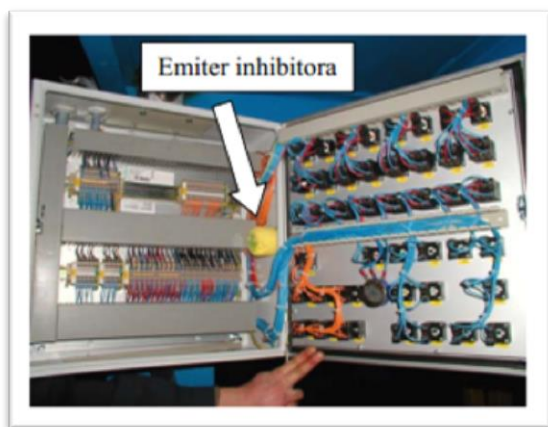
## **4.3 PRIMJENA INHIBITORA KOROZIJE**

Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrizanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd., čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Inhibitori služe i za sprječavanje pukotina zbog napetostne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora,

a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi (slika 4.4) i drugih šupljih predmeta u vrijeme njihova rada ili skladištenja. [8]



*Slika 4.4. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije [8]*



*Slika 4.5 Primjena inhibitora za zaštitu električkih sklopova u upravljačkom ormariću [8]*



*Slika 4.6 Primjena inhibitora za zaštitu električnih kontakata [8]*

## 4.4 MEHANIZAM INHIBIRANJA KOROZIJE

Inhibirajuće djelovanje nastoji se racionalizirati odvojenim promatranjem pojedinih situacija u kojima je:

- metalna površina bez oksida, obično povezana s kiselim medijem i
- metalna površina prekrivena oksidima, hidroksidima ili solima, obično u neutralnim sredinama [2].

### 4.4.1 METALNA POVRŠINA BEZ OKSIDA

Uranjanjem metala u kiseli medij stvara se potencijalna razlika između metala i kiseline. Taj skok potencijala koje je trenutačan (1-0,001 s.), ima kod neplemenitih metala za posljedicu prijelaz metalnih iona u otopinu. Dakle, prevladava tendencija izlaženja metalnih iona iz metalne rešetke i kao posljedicu nabijanje metala negativnim nabojem. Pozitivni ioni koji su pritom prešli u otopinu tvore prema elektrostatičkim zakonima dva sloja metal–kiselina.

U odsutnosti bilo kakvog prethodnog filma na površini metala, inhibitor može djelovati samo ako se najprije adsorbira na metalnoj površini i zatim djeluje na anodnu ili katodnu reakciju ili na obje reakcije istodobno. [2]

Na adsorpciju inhibitora utječu:

- naboj površine,
- funkcionalna grupa i struktura inhibitora,
- međusobno djelovanje adsorbiranih čestica inhibitora i
- veličina adsorbirane molekule.

Kiselinski inhibitori su uglavnom organski spojevi koji u svom sastavu imaju atom dušika, sumpora ili kisika. Zbog slobodnog elektronskog para ovi su atomi centri za kemisorpcijske procese. Dok fizikalna adsorpcija nastaje na ukupnoj površini, kemisorpcija nastaje samo na mjestima gdje ima mogućnosti za prijenos elektrona. Među čimbenicima koji

odlučujuće utječu na iznos kemisorpcije bitni su priroda metala i elektronska struktura adsorbirane molekule koja se može mijenjati supstitucijom funkcionalnih grupa.

Adsorbirane čestice inhibitora mogu i međusobno djelovati na površini elektrode i na taj način utjecati na inhibirajuća svojstva i mehanizam djelovanja. Ove interakcije objašnjavaju sinergistička svojstva smjese inhibitora. Veličina adsorbirane molekule inhibitora kao i njena struktura također utječu na inhibitorsku aktivnost. Što je veća molekula najčešće se bolje adsorbira na metalnoj površini. Međutim velike i razgranate molekule zbog svoje prostorne konfiguracije često mogu ometati jednaku adsorpciju na metalnoj površini što može negativno utjecati na inhibitorsku djelotvornost [2].

#### 4.4.2 METALNA POVRŠINA PREKRIVENA OKSIDIMA

Na površini metala se na zraku obično stvara film i prije izlaganja nekoj vodenoj sredini koja će djelovati agresivno ili inhibirajuće, ovisno o sastavu otopine kao i o stupnju oštećenja početnog filma u reakciju sa sastojcima otopine. Inhibitori koji djeluju u otopinama kiselina često puta ne djeluju u neutralnim otopinama zbog razlike u mehanizmu korozijskih procesa. Korozijski procesi metala u neutralnim otopinama rezultiraju nastajanjem teško topljivih korozijskih produkata kao što su oksidi i hidroksidi. [2]

Mehanizam inhibirajućeg djelovanja uključuje:

- stabiliziranje pasivnog oksidirajućeg filma smanjenjem njegove brzine otapanja,
- obnavljanje oksidnog filma smanjenjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.

## 4.5 EFIKASNOST INHIBITORA

Efikasnost inhibitora korozije izražava se koeficijentom inhibiranja korozije  $\gamma$ , definiran kao:

$$\gamma = \frac{j}{j} \quad (5.1)$$

-  $j$  i  $j$  predstavljaju brzinu korozije u prisutnosti inhibitora i bez njega.

odnosno stupnjem zaštitnog djelovanja  $\eta$ . Stupanj zaštitnog djelovanja,  $\eta$ , izračunava se iz jednadžbe:

$$\mu = \frac{j-j}{j} * 100\% \quad (5.2)$$

-  $j$  i  $j$  predstavljaju brzinu korozije u prisutnosti inhibitora i bez njega.

Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da  $\eta$  bude 80-90 %, što odgovara  $\gamma$  između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije.

Efikasnost inhibitora korozije ovisi o mnogim faktorima, među kojima treba spomenuti: vrstu metala, metalne površine, sastav i koncentraciju korozivne sredine, njenu pH-vrijednost i temperaturu kao i vrstu i koncentraciju inhibitora. Većina inhibitora su specifični prilikom djelovanja na određeni metal. Inhibitor koji je efikasan za određenu vrstu metala može ne djelovati na drugu vrstu metala ili čak može imati i negativan utjecaj [6].

Priroda metalne površine je veoma važna. Prisutnost korozivskih produkata na površini metala negativno utječe na efikasnost inhibitora korozije, jer onemogućava penetraciju inhibitora na površini metala. Metalna površina mora biti čista prije upotrebe inhibitora. Za čistu i glatku metalnu površinu potrebna je manja količina inhibitora, nego za hrapavu, neravnu i prljavu površinu. Inhibitori korozije su najefikasniji u određenom pH području. Nitrati gube svoju efikasnost u pH područje ispod 5.6 - 6.0; polifosfati se trebaju koristiti u pH području od 6,5 - 7,5, cink fosfat inhibitor uobičajeno se koriste u pH između 7,8 i 8,2. Efikasnost inhibitora korozije, uobičajeno se smanjuju sa povećanjem temperature. Samo neki inhibitori, npr. silikati su više efikasniji u temperaturnom području od 60 do 80 °C nego na 25 °C. [6]

## 5 EKSPERIMENTALNI DIO

Postoje puno metoda za dokazivanje korozije i djelovanje inhibitora, svi oni se sastoje od tri glavna kriterija:

- kontaktna zaštita
- hlapljiva zaštita
- zaštita u simuliranim uvjetima. [9]

U eksperimentalnom dijelu prikazani su sljedeći testovi:

- Razor blade test s ugljičnim čelikom
- VIA Test s ugljičnim čelikom
- Renault water drop test s ugljičnim čelikom.

Navedeni testovi su pokazatelji djelotvornosti inhibitora u praktičnim uvjetima koji se izvode svakodnevno radi kontrole kvalitete inhibitora u samoj proizvodnji i osiguravanja kvalitetne zaštite proizvoda.

### 5.1 RAZOR BLADE TEST

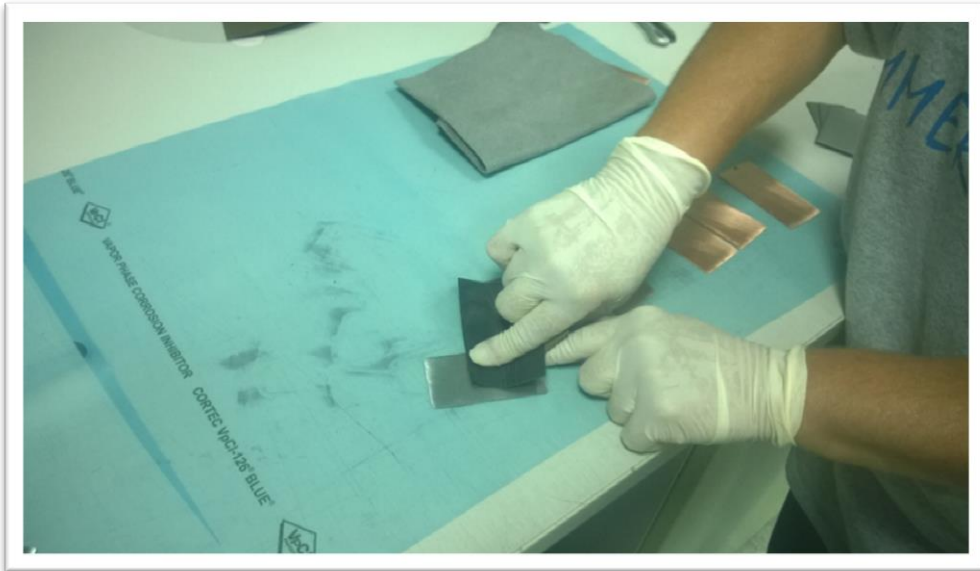
Razor blade test je brzi laboratorijski test koji pokazuje je li je uzorak prošao odnosno zadovoljio uvjete ili nije zadovoljio. Ako se pojavi korozija na uzorku, on onda nije zadovoljio. Ispitivanje zaštite metala od korozije direktnim kontaktom, zaštitom filma i folija tretiranih inhibitorom. [9]

Testiranje se sastoji od odgovarajuće pribora kao što su (lateks rukavice, brusni papir, pipete i sl.), zatim odgovarajućih materijala kao što su (deionizirana voda, metanol, natrijev klorid, inhibitorom tretirana folija 5.1\*24.4 cm, uzorak netretirane folije, metalni uzorak na kojem se rade ispitivanja). Nakon prikupljanja odgovarajuće opreme na redu je ispitivanje koje traje dva sata.

Da bi zaštita inhibitorima mogla zadovoljiti, dva od tri panela moraju proći odnosno ne smiju imati vidljive znakove korozije.

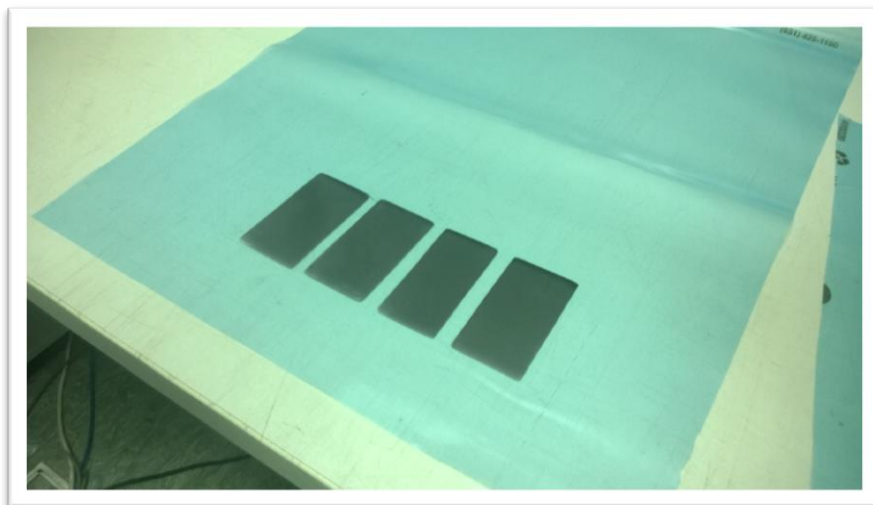
Postupak testa:

- Pripremanje panela-čišćenje sa brusnim papirom kako bi uklonili grube nečistoće s površine. Ti isti paneli se upotrebljavaju iznova nakon svakog ispitivanja dok god zadovoljavaju normu.



*Slika 6.1 Čišćenje panela*

- Pri ispitivanju koristilo se četiri panela, tri su bila pod zaštitom inhibitorne folije, a jedan je bio bez zaštite folije kako bi se prikazalo djelovanje inhibitora i reakciju korozije.



*Slika 6.2 Prikaz pripremljenih panela za daljnje testiranje*



- Nakon grubog čišćenja dolazi do potpunog čišćenja u metanolu, u kojem panel ostaje pet minuta. To vrijeme je dovoljno metanolu kako bi skinuo preostalu nečistoću i masnoću.



*Slika 6.3 Čelični i bakreni paneli  
u metanolu*

- Poslije potpune pripreme panela, označavamo ih nalogom te ih stavljamo u folije. Na prednju površinu kapamo dvije kapljice deionizirane vode pomoću pipete i nakon toga zatvaramo prednju površinu panela sa folijom.



*Slika 6.4 Kapanje pomoću pipete*

- Nakon dva sata mirovanja panela s kapljicama po površini, test završava i pregledavamo rezultate. Dva od tri panela moraju zadovoljiti koji su se nalazili u foliji s inhibitorima. Na slici 6.5 prikazani su paneli koju su zadovoljili test i prolaz je bio tri od tri, dakle 100%, dok na četvrtom panelu koji se nalazio u običnoj foliji bez inhibitora vidljivo je djelovanje korozije.



*Slika 6.5 Prikaz gotovog testa*

## 5.2 VIA TEST

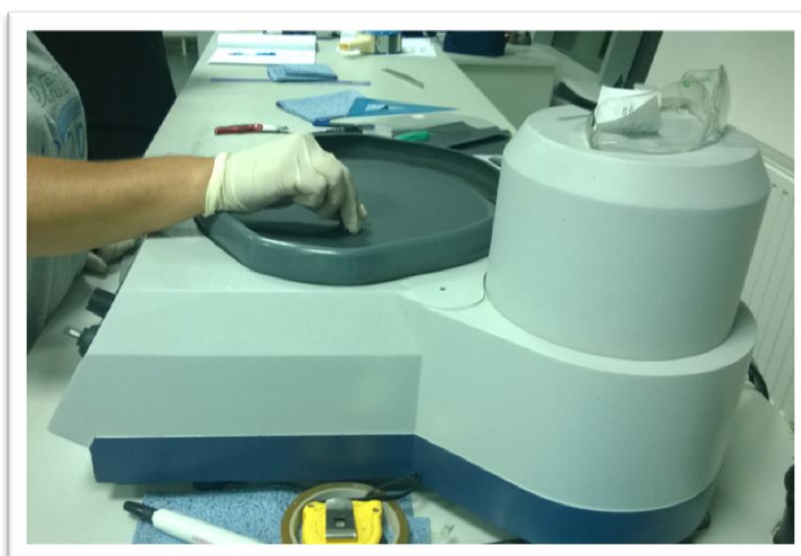
VIA test je Njemački test i Federalni Standard koji provodi ispitivanje zaštite metala od korozije, zaštitom filma i folija tretiranim inhibitorom. Test se odvija u staklenoj posudi, u kojoj se nalazi folija sa inhibitorom i metalni čepovi koji su postavljeni u gumeni kalup. [9]

Testiranje se sastoji od odgovarajuće pribora kao što su (lateks rukavice, staklenke, VIA kompletirani poklopac, maskirna traka, brusni papir, metalna kliješta i sl.) i materijala (folija s inhibitorom, čepovi od ugljičnog čelika  $d=1.59$  cm i  $h=1.29$  cm, deionizirana voda, glicerini i metanol).

Ispitivanje VIA testom traje ukupno  $24 \pm 1$  h. Ocjenjuje se od 0-3. Ocjene tri i dva prolaze i one označavaju pod tri-dobru zaštitu od korozije, odnosno pod dva-srednji efekt zaštite od korozije.

Postupak testa:

- Prvi korak je grubo brušenje čepova, pri kojem se skidaju veće nečistoće i ujednačava presjek. Nakon toga ide poliranje, gdje je cilj dobivanje glatke i sjajne površine.



*Slika 6.6 Strojno brušenje*

- Nakon brušenja, kada čepovi zadovoljavaju normu, stavljaju se u metanol na pet minuta gdje se zadnje nečistoće i masnoće uklanjaju.



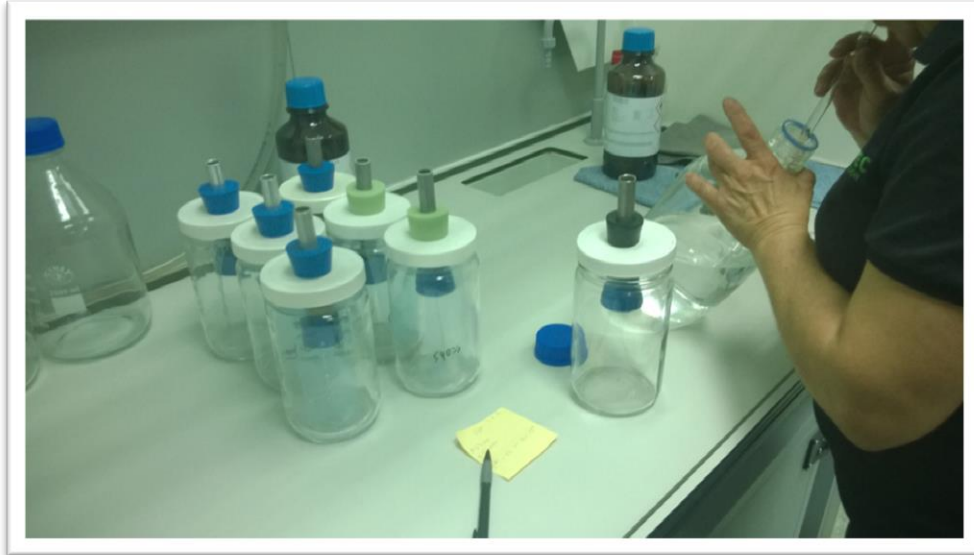
*Slika 6.7 Čepovi u metanolu*

- Nakon čišćenja inhibitorne trake se označavaju brojem naloga. Čepovi se stavljaju u gumeni kalup, na način da polirana strana čepa bude okrenuta unutarnoj strani posude, odnosno da polirana površina bude izložena hlapljivom inhibitoru. Inhibitorska folija se lijepi za poklopac tako da ona visi u posudi i ispušta inhibitore. Taj proces traje  $20 \pm 1$  h.



*Slika 6.8 Čepovi se nalazi u  
staklenoj posudi s inhibitorom*

- Nakon mirovanja  $20 \pm 1$  h, čepovi se vade iz staklene posude dodaje se 10 ml 3% otopine glicerina u posudu, te se onda zatvara posuda i miruje još dva sata.



*Slika 6.9 Vađenje otopine  
glicerina*

- Nakon mirovanja od dva sata, ispitni uzorci se stavljaju u pećnicu na još dva sata pri temperaturi od  $40^{\circ}\text{C}$ .



*Slika 6.10 Ispitni uzorci u pećnici*



- Sada kada je prošlo dva h, ispitni uzorci se vade iz pećnice, miče se poklopac, čepovi se brišu krpom i metanolom jer se kondenzirala vlaga po čepovima, ostavlja se na zraku, kako bih se osušilo. Nakon sušenja, vizualno se pregledava korozija i obojanost te se ocjenjuje. Svi testirani uzorci su prošli s ocjenom 3, odnosno bez i jedne oznake korozije, dok uzorak koji je isto pratio test, ali bez inhibitora je korodirao.



*Slika 6.11 Ispitni uzorci na kraju  
ispitivanja*

### 5.3 TEST KAPLJICOM VODE

Test kapljicom vode je ispitivanje zaštite metala od korozije, zaštitom filma i folija tretiranim inhibitorom, razvijeno posebno za zaštitu Renaultovih dijelova. Test traje ukupno 48 h, sastoji se od čeličnog panela koji se nalazi u inhibiranoj foliji.

Test se sastoji od materijala (folija tretirana inhibitorom, ne tretirana folija, paneli ugljičnog čelika, deionizirana voda i metanola) i opreme ( lateks rukavice, gumene cijevi, pipete, metalnih kliješta i sl.

Prilikom kontrole svi uzorci moraju proći da bi zadovoljili prolaz.

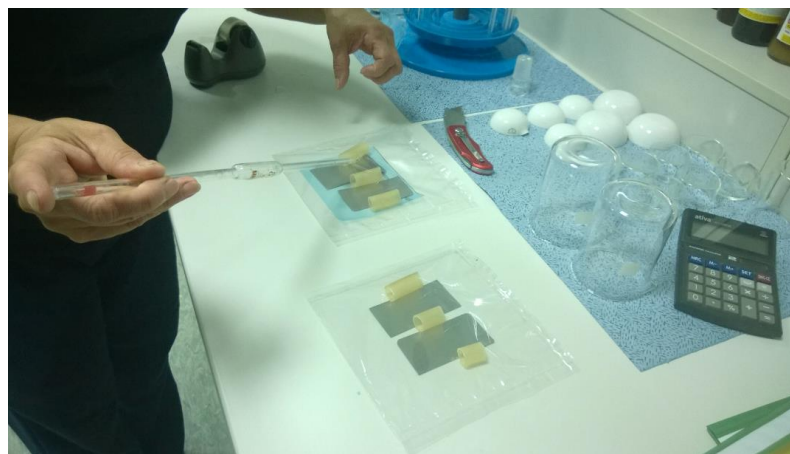
Postupak:

- Paneli se čiste s brusnim papirom, otklanjaju grube nečistoće te nakon toga stavlja se u metanol na pet minuta, koji dodatno skida nečistoće i masnoće po površini panela.
- Nakon završene pripreme, paneli se stavljaju u običnu polietilensku vrećicu, jedna sadrži inhibitorsku foliju (VpCI), a druga ne. U vrećicu se stavljaju još gumene cjevčice kako ne bi došlo do lijepljenja polietilenske vrećice za panel. Paneli su dimenzije 7\*5 cm. Vrećice se zavaruju i ostavljaju 24h kako bih počeo djelovati inhibitor.



*Slika 6.12 Ispitni uzorci  
pripremljeni za ispitivanje*

- Nakon 24 sata, pravi se mala vrećica inhibiranog filma te se s tri strane zavari. Po površini se dodaje 10 ml deionizirane vode i nakon toga se i četvrta strana zavari. Voda se u vrećici (VpCI) ostavi 30 minuta kako bi se omogućilo izvlačenje VCI iz filma.
- Nakon 30 minuta polietilenske vrećice se zarežu te na svaki panel se doda po kap vode iz VpCI vrećice. U vrećicu gdje se nalazi kontrolni paneli dodaje se na svaki panel po kap deionizirane vode. Prorez se zalijepi selotejpom i ostavi se na čekanju 24 sata.



*Slika 6.13 Dodavanje  
deionizirane vode po panelu*

- Nakon 24 h mirovanja, paneli se vizualno pregledaju tražeći tragove korozije. Paneli koji su imali po površini inhibitor VpCI, nije došlo do korozije, a paneli koji su bili bez zaštite dobili su vidljive oznake korozije.



*Slika 6.14 Završen test i prikaz  
korodirane površine*



## 6 METODE ZAŠTITE METALA

Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije i nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, ekološke katastrofe, propadanje kulturne baštine i dr. Stoga se sljedećim metodama zaštite od korozije pokušava nastala šteta svesti na minimum [2].

Strojarske konstrukcije mogu se zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite su:

- elektrokemijske metode zaštite,
- zaštita od korozije obradom korozivne sredine,
- oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama,
- zaštita odabirom korozijski postojanih materijala,
- zaštita prevlakama.

### 6.1 ELEKTROKEMIJSKE METODE ZAŠTITE

Metode se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala pasivizacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Elektrokemijske metode zaštite se upotrebljavaju kao antikorozivna zaštita čeličnih konstrukcija prvenstveno u konstrukcijama koje su ukopane i uronjene (cjevovodi, brodovi, lučka postrojenja, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline i dr.). Ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. [2]

#### 6.1.1 ANODNA ZAŠTITA

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se njihova zaštita od korozije, tzv. anodna zaštita. Slično katodnoj zaštiti i anodna se zaštita metala provodi na dva načina:

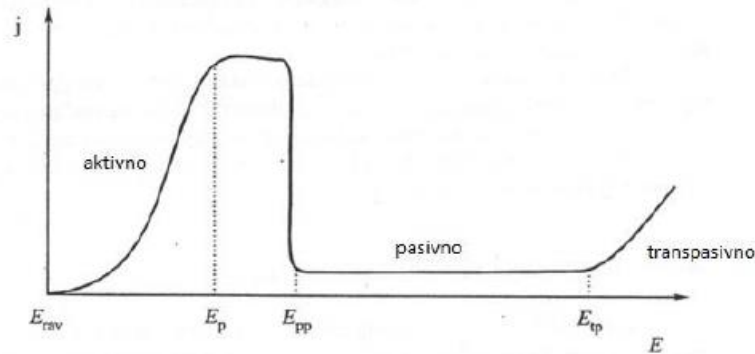
- izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)

- protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom)

Kod anodne zaštite izvorom istosmjerne struje korozija čelika se smanjuje održavanjem u području pasiviranja. Anodna zaštita djeluje upravo u tom ograničenom području potencijala, pa je pri izvedbi najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Kod ugljičnog čelika mora se u prvom stadiju anodne zaštite pasivirati sa većom gustoćom struje (reda veličine  $A/m^2$ ), što se obavlja najčešće tijekom 15-60 min pomoću posebnog ispravljачa, generatora ili akumulatorske baterije, a zatim se prelazi na normalni režim anodne zaštite, pri kojem je gustoća struje daleko manja nego pri katodnoj zaštiti [2]

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita metala primjenom katodnog protektora može se ostvariti ukoliko je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se mogu kao katodni protektori koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit. Za anodnu zaštitu nije dovoljno spajanjem s katodnim protektorom učiniti korozijski potencijal pozitivnijim, nego je neophodno pomaknuti korozijski potencijal metala u područje pasivnog stanja. Prije izvođenja anodne zaštite potrebno je laboratorijski odrediti gustoću struje pasiviranja i područje pasiviranja u ovisnosti o uvjetima korozijske sredine (pH, temperatura, sastav i koncentracija, brzina strujanja elektrolita itd.). Dobre karakteristike anodne zaštite su potrebna mala gustoća struje (15-100 mA/m<sup>2</sup>) i smanjenje brzine korozije čak i do 100 000 puta, no zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost metala pasivaciji i skupe instalacije (potenciostat) ne upotrebljava se često. [2]

Na slici 7.1 prikazana je krivulja anodne polarizacije metala s jasno vidljivim područjem pasivnosti metala karakteriziranim izrazito malim strujama otapanja metala.



Slika 6.1 Krivulja anodne polarizacije [2]

$E_{rav} \rightarrow E_p$  - aktivno stanje metala  $E_{pp} \rightarrow E_{tp}$  - područje pasivnog stanja

$E_p \rightarrow E_{pp}$  - stvaranje pasivnog sloja  $E_{tp} \rightarrow$  - transpasivno stanje

## 6.1.2 KATODNA ZAŠTITA

Mehanizam katodne zaštite metala temelji se na elektrokemijski reakcijama korozije: anodnom otapanju metala i katodnim reakcijama redukcije ( $H^+$  ili  $O_2$ ). Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala [7].

U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite:

- katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje,
- katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s ne plemenitim metalom.

## 6.2 ZAŠTITA OD KOROZIJE OBRADOM KOROZIVNE SREDINE

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Ove metode primjenjuju se najviše za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje, te raznih cisterni namijenjenih za transport raznih agresivnih otopina. Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na više načina:

- neutralizacijom kiselina
- uklanjanjem kisika iz vode
- uklanjanjem soli iz vode
- sniženjem relativne vlažnosti zraka
- uklanjanjem čvrstih čestica.

Neutralizacija kiselina u vodenim otopinama se obavlja pomoću vapna ili natrijeva hidroksida. S obzirom na ovisnost brzine korozije željeza o pH korozivne sredine, za zaštitu željeza dovoljna je neutralizacija kisele otopine do vrijednosti  $\text{pH} = 5$ , pri čemu se naglo smanjuje agresivnost korozivne sredine. [2]

### 6.3 ZAŠTITA OBLIKOVANJEM I KONSTRUKCIJSKIM MJERAMA

Pokretanje mnogih korozijskih procesa moguće je ukloniti ili barem usporiti pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija, raznim projektnim rješenjima i tehnologijom izrade. Ovim mjerama može se znatno utjecati prvenstveno na koroziju u procjepu, galvansku koroziju, erozijsku i napetosnu koroziju. Kod konstruiranja je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica:

- Zavareni spojevi, ako u dobro izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnim kod kojih je česta pojava korozije u procjepu.
- Konstrukciju treba oblikovati tako da se na njoj ne zadržava voda, odnosno treba osigurati otjecanje vode.
- Kod konstrukcije treba birati materijale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
- Rezervoari, spremnici i dr. trebaju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
- projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
- Osigurati da se komponente u sustavu kod kojih se očekuje brža korozija daju lako i jednostavno zamijeniti.
- Izbjegavati mehanička naprezanja zbog smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
- Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sustavima radi smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
- Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu radi sprečavanja galvanske korozije.
- Izbjegavati lokalna intenzivna zagrijavanja jer se korozija jako ubrzava porastom temperature
- Izbjegavati kontakt s agresivnim česticama kad god je to moguće
- Izbjegavati svaku heterogenost (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se skuplja vlaga i sl.)[10]

## 7 ZAŠTITA MATERIJALA PREVLAČENJEM

Metalna površina prije nanošenja zaštitne prevlake mora biti potpuno čista jer tek tada zaštitna prevlaka može dobro prijanjati. Bez obzira o kakvoj metalnoj površini je riječ, svaka je onečišćena, a to ovisi o njenim kemijskim svojstvima, dobivanju, preradi i slično.

Razlikujemo dvije vrste slojeva nečistoće:

- Nevidljiva voodootporna nečistoća

Ona može imati samo molekularnu debljinu sloja što je dovoljno da se na takvu površinu ne može prijanjati voda. U ovu skupinu nečistoća spadaju razne masne tvari mineralnog, biljnog ili životinjskog porijekla, zatim fino raspodijeljene čvrste tvari i apsorbirani plinovi. Masnoće potječu od raznih maziva, npr. maziva koja služe pri mehaničkoj obradi metalne površine, od sredstava za konzerviranje, pasta za fino brušenje i poliranje, od dodira rukama.

- Nečistoća koja vodu ne odbija

Može stvarati vidljive i nevidljive filmove, a potječe od korozivnih produkata koji se raznim postupcima odstranjuju. Najmanje čestice kao npr. na hladno valjanom čeliku, ne mogu se ukloniti odmaščivanjem ili ispiranjem jer su vezane na površini molekularnim silama, pa se koristi neki od načina mehaničke predobradbe. Nevidljivi filmovi nečistoće obično su oksidni, a mogu nastati prilikom kemijske predobradbe.

Podjela postupaka pripreme površine:

- mehanička predobrada,
- kemijska predobrada, kojom se odstranjuju korozivni produkti i druga anorganska onečišćenja,
- odmaščivanje

Prije zaštite prevlakama predobrada metalne površine se sastoji iz više operacija, jer je nemoguće ukloniti sve vrste onečišćenja jednim procesom. Ovisno o željenom stanju površine primjenjuju se određeni postupci, npr. pri pjeskarenju – hrapava površina, pri brušenju – glatka, a poliranjem – sjajna površina.

## 7.1 MEHANIČKA PREDOBRAĐBA

Mehaničkom se predobradbom osnovnog materijala, prije svega, želi postići najpovoljnija kvaliteta površine podloge, tj. Smanjiti ili povećati stupanj hrapavosti. Tako je npr. za galvansko nanošenje metalnih prevlaka optimalna velika glatkoća, a za metalizaciju prskanjem prilična hrapavost površine osnovnog materijala. Kao mjera za kvalitetu površine najčešće služi prosječno odstupanje profila Ra, definirano apsolutnom vrijednošću prosječnog odstupanja profila od njegove srednje linije. Mehanička predobrada u praksi služi i za uklanjanje produkata korozije (rđe, okujine, i patine), a i drugih čvrstih onečišćenja (npr. čađe, koksa, pepela i kamenca) s površine materijala.

Ovi se ciljevi mehaničke predobrade često mogu ostvariti skidanjem čestica. To se postiže trenjem obrađivanih površina s oštroidnim zrcima tvrdih materijala (abraziva). Još jedan način je i skidanje čestica trljanjem žičanim i vlaknastim četkama. Osim skidanja strugotina, primjenjuju se i postupci predobrade koji se osnivaju na drugim mehaničkim učincima (npr. ustiskivanje izbočina na neravnim površinama poliranjem, lomljenje okujine čekićarenjem itd.) [11]

Podjela mehaničke predobradbe:

- grebanje ili četkanje
- čišćenje u bubnjevima
- obrada mlazom (sačmarenje, pjeskarenje, vodom)
- poliranje utiskivanjem
- brušenje

## 7.2 KOROZIJSKA ZAŠTITA METALA PREVLAČENJEM

Prevlačenjem metala slojem neke druge tvari najpoznatija je i najraširenija metoda zaštite od korozije. Bez obzira na to kojim se načinom želi metal zaštititi, treba prethodno pravilno obraditi površinu da bi se omogućilo čvrsto prijanjanje prevlake na podlogu. Tu pjeskarenje kao jedna od tehnologija pripreme površine dolazi do izražaja jer je površina nakon pjeskarenja jednoliko hrapava i pogodna za prevlačenje. Za sve prevlake karakteristično je da štite metal od korozije s time što ga izoliraju od okoline, pa zato moraju biti nepropusne. O vrsti medija kojemu će zaštićeni predmet biti izvrnut pod određenim okolnostima ovisit će izbor prevlake. [11]

Prema normi ISO 12944-5 [9] zavisno od trajnosti zaštite premazi mogu biti:

- kratkotrajni – do 5 godina
- srednje trajni- 5 do 10 godina
- dugotrajni- 10 do 20 godina.

Zaštitne prevlake mogu biti:

- metalne prevlake,
- anorganske nemetalne prevlake
- organske prevlake.

### 7.2.1 METODA DOBIVANJA PREVLAKA

Metalne prevlake se dobivaju sljedećim metodama:

- galvanska tehnika
- vrući postupci (npr. vruće uranjanje, vruće prskanje, metalizacija iz parne faze)
- navarivanje i oblaganje
- kemijska redukcija.

Anorganske nemetalne prevlake :

- prevlake dobivene kemijskim postupkom (npr. oksidne prevlake, bruniranje)
- prevlake dobivene mehaničkim postupkom (npr. emajliranje)



Organske prevlake:

- prevlake dobivene upotrebom premaza na bazi uljanih boja i lakova
- prevlake iz lakova celuloznih estera
- prevlake koje služe za privremenu zaštitu
- prevlake i obloge dobivene plastičnim smolama.[12]

### 7.3 ZAŠTITA ORGANSKIM PREMAZIMA

Površinska obradba nanošenjem organskih tvari jedan je od najčešće korištenih načina zaštite metalnih površina. Postupak se najčešće koristi kao završni postupak prevlačenja metala. Organske prevlake se koriste radi povećanja korozijske otpornosti, otpornosti na trošenje abrazijom i trenjem te u dekorativne svrhe. Primarna funkcija organskih prevlaka je da djeluju kao barijera između obrađenog predmeta i okružujuće sredine. U slučaju da se pojavi fizičko oštećenje prevlake važno je da ona ima značajke tzv. samozacjeljivanja. To se postiže prisutnošću inhibitora koji imaju sposobnost smanjivanja korozijskog procesa. Organski premazi se obično nanose u 2 ili 3 sloja koji čine sustav premaza. Zaštita premaza ovisi o prethodnom tretiranju površine metala, debljini premaza, komponentama premaza. [13]

Svojstva dobrog premaza:

- odvaja materijal i okoliš
- prionjivost
- nije podložan napadima bakterija
- ne bi smio otpuštati korozijske produkte prilikom razgradnje
- otporan je na abraziju, udar ili naprezanja u tlu
- vodno nepropusnost
- siguran je za uporabu
- ekološki je prihvatljiv
- osigurava električnu izolaciju materijala

## 8 IZBOR I EFIKASNOST METODE KONZERVIRANJA

Kod konzerviranja u stanju mirovanja inhibitori korozije imaju veliku primjenu za privremenu konzervaciju proizvoda tijekom mirovanja, te za vrijeme skladištenja i transporta. Inhibitori korozije se mogu primijeniti za zaštitu različitih proizvoda koji se prevoze brodom, a s druge strane, mogu se primijeniti i za privremenu zaštitu sustava i prostora koji nisu trenutačno u funkciji. Osim brodova, inhibitori se primjenjuju za zaštitu offshore konstrukcija, kao što je to npr. platforma "Gullfaks B" (slika 9.1.) na kojoj se inhibitorima korozije štiti oprema za bušenje tijekom mirovanja platforme u vremenu od dvije godine. [8]



*Slika 9.1 Platforma za vađenje  
nafte "Gullfaks B" [8]*

Oprema za bušenje je izložena ekstremno agresivnom djelovanju medija koji crpi i djelovanju morskog okoliša. Za vrijeme mirovanja opreme, medij stoji u sustavima i kao takav je posebno agresivan za materijal u kojem se nalazi.

Inhibitori se za zaštitu u tom slučaju mogu primjenjivati u različitim oblicima, ovisno o elementu sustava odnosno opreme koja se štiti, npr. :

- praškasti inhibitor u emiteru se primjenjuje za zaštitu električnih upravljačkih uređaja;
- inhibitor u obliku aditiva se dodaje u ulje za podmazivanje reduktora i drugih mehaničkih sklopova;
- prijenosna oprema za bušenje se omata u omote u koje je impregniran inhibitor

korozije;

- praškastim inhibitorom se zamagljuju različiti spremnici;
- dodavanje praškastog inhibitora korozije u manipulativni cjevovod;
- dodavanje inhibitora korozije u vodu za ispiranje različitih sustava cjevovoda, kao npr. kaljužnog cjevovoda od ugljičnog čelika, itd. [8]

## **9 TRANSPORT I SKLADIŠTE**

Korozija može nastati tijekom procesa proizvodnje (korozija unutar pogona), dugotrajnog skladištenja ili prilikom transporta. Procesi korozije vidljivi su već nakon nekoliko sati.

Korozija se pri skladištenju i transportu može spriječiti na dva načina:

- Metoda suhих tvari-ovom metodom voda, potreban reaktant za koroziju, veže pomoću suhих tvari.
- VCI-metoda- kombinacija aktivne supstancije koja nije otrovna, a sprečava koroziju. U toj kombinaciji VCI-sredstvo stvara zaštitni sloj na metalnoj površini te time drži podalje vodu i/ili kisik. [13]

### **9.1 METODA SUHIH TVARI**

Kod metode suhих tvari se postavlja točno izračunata količina suhих jedinica (npr – Cristal gel) prikaz na slici 10.1, odnosno odnosno na predmet koji se pakira. Nakon toga se zapakira polietilen-folijom debljine najmanje 200  $\mu\text{m}$  (npr. PE-LD folija) ili pak. aluminijskom spojnom folijom. Važno je jedino da je folija 100 % zavarena i nepropusna za vodene pare i zrak (npr. pomoću kliješta za zavarivanje). U tom omotu zapornog sloja (također poznatoga kao klima-omot), zrak ne smije ulaziti niti istjecati. Suha tvar veže vlažnost u zraku omota zapornog sloja te nastaje stabilna suha mikroklima koja sprečava koroziju.



*Slika 10.1 CRISTAL-GEL  
standardne flizelinske vrećice[13]*

## **9.2 VCI METODA**

VCI-metodom se pomoću, primjerice, PE-folije (može biti i tanja od 200  $\mu\text{m}$ ) naprave zaštitni sloj. Umjesto dugotrajnog varenja folije, dovoljno je jednostavno pričvrstiti spajalicom ili lijepiti trakom za pakiranje (npr. signalnom trakom s VCI-natpisom). Omot ne treba biti 100% nepropustan – samo treba biti nepropustan za zrak i vodene pare.

VCI-aktivne supstancije raspoložive su u obliku tableta i vrećica ili vezane u folijama, odnosno u papiru. Aktivna supstancija umeće se unutar zaštitnog omota i tamo isparava. Unutar zaštitnog omota stvara nevidljiv zaštitni sloj na metalnim površinama proizvoda te drži podalje vodu i/ili kisik. Na taj način učinkovito sprečava nastanak korozije.



*Slika 10.2 VCI folija [13]*

Prednosti VCI-proizvoda naspram drugih sredstava za sprečavanje korozije:

- VCI-zaštitni omoti su vrlo brzo i jednostavno primjenjivi te imaju visoku djelotvornost
- ne izazivaju nikakve sigurnosne i zdravstvene probleme niti probleme za okoliš
- ne mora se obraćati pozornost na posebne mjere za zaštitu od požara, jer VCI-aktivnim supstancijama ne nastaju otrovne ili zapaljive pare
- VCI-tvari i nosači su lako odstranjivi te jednostavni za ukloniti. Primatelji proizvoda mogu iste odmah obrađivati, bez većeg utroška za čišćenja
- Zaštitni vijek VCI-a možete namjestiti individualno prema svojim vlastitim potrebama. VCI-tvari se jako dobro slažu s drugim aktivnim supstancijama. [13]

## 10 EKOLOŠKA ZAŠTITA OKOLIŠA

Sve veća briga za očuvanje okoliša za očuvanje okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozivskih inhibitora. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je upotreba i polifosfata jer je nađeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove može dovesti do pretjeranog razvoja algi (eutrofikacija). Zbog toksičnosti, ograničena je upotreba amina koji su se koristili kao inhibitori korozije u parnim kotlovima. Spojevi koji su se koristili kao inhibitori korozije naftnih bušotina kao oksidi arsena i propargil alkohola zbog svoje velike otrovnosti morale su se potpuno zamijeniti s manje toksičnim inhibitorima.[14]

Pariškim protokolom pod nazivom PARCOM 1990. godine, propisane su odredbe kojima je cilj razvijanje usklađenog pristupa testiranja štetnih utjecaja na okoliš. Protokolom su utvrđena 3 testa standardnog ekološkog ispitivanja kemikalija:

- Testiranje toksičnosti
- Testiranje biorazgradljivosti
- Testiranje na bioakumulaciju određivanjem koeficijenta raspodjele.

Toksičnost se izražava pomoću latentne koncentracije inhibitora pri kojoj dolazi do ugibanja 50% ukupnog broja vrste izložene djelovanjem inhibitora (LC50), ili pomoću efektivne koncentracije inhibitora koja štetno utječe na 50% populacije (EC50). Rezultati se iskazuju u mgdm-3 fluida ili mgkg-1, za vrijeme izlaganja od 24 do 48 sati. Testiranje toksičnosti određenog spoja mora se izvršiti na određenim vrstama na različitim nivoima hranidbenog lanca (obuhvaćeni su proizvođači, potrošači i razlagači).

Ispitivanjem biorazgradnje dobiju se podaci o tome koliko određena kemikalija može opstati u okolišu. Da bi se inhibitor mogao klasificirati kao netoksičan, njegova biorazgradnja ili biološka potrošnja kisika mora biti najmanje 60%. Ispitivanjem se dobiju podaci o biorazgradnji nakon 28 dana.[14]

Ispitivanje bioakumulacije provodi se mjerenjem koeficijenata raspodjele kemijskih spojeva između oktanol i vode, budući da granica faza oktanol/voda može simulirati granicu faza stanična membrana/voda;

- $$S_{o/w} = \frac{\textit{koncentracija u oktanolu}}{\textit{koncentracija u vodi}} \quad (11.1)$$

$S_{o/w}$ -koeficijent raspodjele kemijskih spojeva između oktanol i vode.

Veće vrijednosti koeficijenata raspodjele ukazuju na veću preraspodijelu kemijskih spojeva iz vode kroz staničnu membranu, te veću bioakumulaciju u stanici. Veliki broj ispitivanja bio je usmjeren na prirodne organske spojeve koji se mogu dobiti iz biljnog materijala. [14]

## 11 ZAKLJUČAK

Hlapljivi inhibitori imaju veliku prednost u primjeni nad ostalim inhibitorima. Zbog svoje jednostavne primjene, rukovanja i odstranjivanja postali su široko primjenjiva zaštita materijala. Hlapljive inhibitore odlikuju dugotrajna zaštita, ali bez opasnosti za ljude i okoliš. Folije mogu imati istovremeno višenamjensku zaštitu kao što su zaštita od korozije, mehanička oštećenja te triboelektričnih struja ili pak kombinacija ovisno o potrebama kupca.

Unaprjeđivanje tehnologije ide u pravcu povećavanja vremenske zaštite, mehaničke otpornosti i udovoljavanje ekološkim normama koje su sve zahtjevnije.



## 12 LITERATURA

- [1] Esih, Ivan: *Osnove površinske zaštite*. Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, 2003, 222. str.
- [2] Stupnišek - Lisac, Ema: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007, 218. str.
- [3] Esih, I.; Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije*. Školska knjiga, Zagreb, 1990, 239. str.
- [4] Bjegović, D.; Mikšić, B.; Stehly, R.: *Test Protocols for Migrating Corrosion inhibitors (MCI<sup>TM</sup>) in Reinforced Concrete, Materials and Corrosion*. Vol. 51, No. 6, 2000, 444 – 452
- [5] Uhlig, Herbert H.; Revie, R. W.: *Corrosion and Corrosion Control*. University of Michigan, New York, 1985, 441. str.
- [6] Roberge, P.R.: *Handbook of corrosion engineering*, New York, McGraw-Hill, Inc., 1999. 1072. str.
- [7] Shreir, L.L.; Jarman, R. A.: *Corrosion control*. Boston, Butterworth-Heinemann. 1994. 147. str.
- [8] Jaruga, Ivan; Šimunović, Vinko; Stojanović, Ivan: *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*. Zbornik radova 17. simpozij Teorija i praksa brodogradnje in memoriam prof. Leopold Sorta (Sorta 2006). 19.-21.10.2006 183-198 str.
- [9] Miksic, B.; Boyle, R.; Wuertz, B.: *Efficacy of Vapor Phase Corrosion Inhibitor Technology in Manufacturing*. 2004 F.N. Journal of Science and Engineering, Vol. 60, No. 6, 2004. pp. 515-522. str.
- [10] Sastri, V.S., Ghali E., Elboudjaini M.: *Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions*, New York, John Wiley & Sons, Ltd., 2007, 574 str.
- [11] Skarpa, Ivo, *Osnove zaštite metala i metalnih izrađevina od korozije*, Zagreb, Školska knjiga, 1966., 263 str.
- [12] Janić, B.; Rašetić, A.: *Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita*, Zagreb, Korexpert, 2003., 340 stranica
- [13] MEDEWO d.o.o., Rakov Potok, *Zaštita od korozije za dugotrajno skladištenje te pri izvozu robe*.  
URL: <http://www.medewo.com/hr/cms/korrosion> (3.7.2014)
- [14] Radošević. Jagoda.: *Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminijske i bakra*. Zaštita materijala. Volume LIII, No.4, 2012. Pp