

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU

DIPLOMSKI RAD

sveučilišnog diplomskog studija

Vanja Štigler

12128290

Mentor diplomskog rada:

prof. dr. sc. Stjepan Aračić

Slavonski Brod, 2014.

I. AUTOR

Ime i prezime: Vanja Štigler

Mjesto i datum rođenja: Osijek, 24.4.1989.

Adresa: Kralja Petra Krešimira IV 45, Darda

STROJARSKI FAKULTET U SLAVONSKOM BRODU

II. DIPLOMSKI RAD

Naslov: Kontrola efikasnosti korozijske zaštite lako hlapljivih inhibitora

Naslov na engleskom jeziku: Efficiency control of corrosion protection easily volatile inhibitor

Ključne riječi: korozija, elektrokemijska korozija, hlapljivi inhibitori

Ključne riječi na engleskom jeziku: corrosion, electrochemical corrosion, vapour phase inhibitors

Broj stranica: 50, slika: 40, tablica: 7, priloga: 0, bibliografskih izvora: 12

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

Objavljeno na **Strojarskom fakultetu** u Slavonskom Brodu

dana _____

Oznaka i redni broj rada: _____

I Z J A V A

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

U radu mi je pomogao savjetima i uputama mentor diplomskog rada prof. dr. sc. Stjepan Aračić te mu iskreno zahvaljujem.

Tvrtka „EcoCortec“ d.o.o. omogućila mi je eksperimentalni dio rada, te zahvaljujem voditeljici laboratorija kontrole kvalitete Snježani Mikolić što je omogućila izradu eksperimentalnog dijela rada u laboratoriju tvrtke.

Vlastoručni potpis pristupnika

SAŽETAK

Korozija danas predstavlja veliki problem u industriji. To je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali ga se može znatno usporiti. Brzina korozije ovisi o agresivnosti medija u kojemu se materijal nalazi. Tako je morska voda jedan od medija koji znatno ubrzavaju koroziju materijala zbog svoje povećane električne vodljivosti. Za usporavanje procesa korozije koriste se razne metode. Jedna od metoda je i zaštita materijala pomoću hlapljivih inhibitora. Ta metoda se u velikom broju slučajeva pokazala efikasnija od mnogih drugih metoda zaštite zbog svog svojstva da pare nastale hlapljenjem mogu doprijeti do mjesta na materijalu do kojih se ne može doći niti jednom drugo metodom. U teoretskom djelu rada navedeni su materijali koji se često upotrebljavaju u primorskoj atmosferi, te je navedena njihova otpornost prema takvim atmosferama. Nadalje, opisan je princip djelovanja hlapljivih inhibitora korozije, te način na koji oni štite materijal od produkata korozije. U eksperimentalnom djelu rada provedeno je ispitivanje efikasnosti lako hlapljivih inhibitora korozije pomoću VpCI – 126 filma na dvije vrste materijala. Prvi materijal za ispitivanje bio je bakar koji se u vlažnoj atmosferi, morskoj vodi i tlu prekriva zelenkastim slojem produkata korozije. Drugi materijal koji je korišten za ispitivanje bio je ugljični čelik koji je zbog svoje niske cijene jedan od najzastupljenijih metala na tržištu. Rezultati ispitivanja pokazali su da VpCI – 126 film štiti materijale od produkata korozije.

ABSTRACT

Today corrosion is the major problem in the industry. It is a spontaneous process that can not be prevented, but it can slow down. Corroding speed depends on the aggressiveness of the medium in which the material is located. The sea water is one of the media that significantly accelerate the corrosion of materials due to its increased electrical conductivity. Corrosion can be slow down by various methods. One methods of material protection is by volatile inhibitors. This method is in many cases proved more effective than many other methods of protection because vapor evaporation can reach places on the material that can not be reached by any other method. In the theoretical part of the paper gives the materials that are often used in coastal atmosphere, and is listed their resistance to such atmospheres. Furthermore, described the principle of action of volatile corrosion inhibitors, and the way they protect the material from corrosion products. In the experimental part of the work carried out to investigate the efficacy of volatile corrosion inhibitors using VpCI - 126 films on the two types of materials. The first tested material was copper, which is in a humid atmosphere, seawater and the ground is covered with a layer of greenish corrosion products. Another tested material was a carbon steel, which is due to its low cost one of the most abundant metal in the market. Test results showed that VpCI - 126 films protects the material from corrosion products.

SADRŽAJ

PREGLED VELIČINA, OZNAKA I JEDINICA

1 UVOD	1
1. 1 Općenito o koroziji	1
1. 2 Elektrokemijska korozija	2
2 OTPORNOST METALA U PRIMORSKOJ ATMOSFERI	4
2. 1 Željezo	4
2.2 Ugljični čelik	5
2. 3 Aluminij	5
2. 4 Bakar	6
2. 5 Cink	8
3 PRIPREMA POVRŠINE	10
3.1 Mehanička obrada	10
3.2 Kemijska obrada	13
3.3 Elektrokemijska obrada	13
3.3.1 Elektrokemijsko nagrizanje	14
3.3.2 Elektrokemijsko poliranje	15
3.4 Odmašćivanje	16
4 INHIBITORI KOROZIJE I DJELOTVORNOSTI INHIBITORA	19
4.1 Hlapljivi inhibitori korozije	20
4.2 Primjena hlapljivih inhibitora korozije	22
4.3 Određivanje djelotvornosti inhibitora	24
4.3.1 Kontrola površine metala	24
4.3.2 Gravimetrijsko određivanje	25
4.3.3 Elektrokemijske metode	25
5 EKSPERIMENTALNI DIO	29
5.1 Plan ispitivanja	29

5.2 Ispitivanje polietilenskog filma VpCI – 126	30
5.2.1 Mjerenje debljine filma	30
5.2.2 Ispitivanje na kidanje.....	31
5.2.3 Ispitivanje na cijepanje i probijanje.....	35
5.3 Oprema potrebna za obavljanje RAZOR BLADE testa.....	38
5.4 Priprema uzoraka za ispitivanje.....	39
5.5 RAZOR BLADE test.....	42
5.6 Rezultati ispitivanja	47
6 ZAKLJUČAK	48
LITERATURA	49

PREGLED VELIČINA, OZNAKA I JEDINICA

v – brzina korozije / mm/god

Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa / kg

S – površina uzorka / mm²

Δt – 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

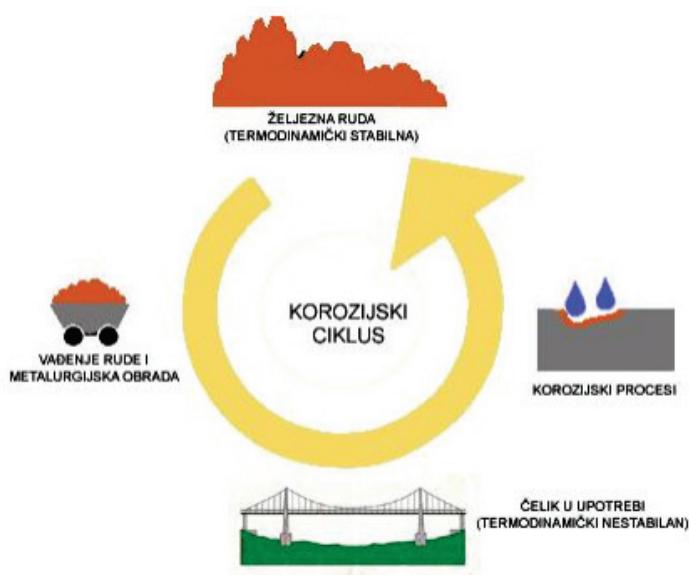
j_i - gustoća korozijske struje u otopini s inhibitorom

1 UVOD

1. 1 Općenito o koroziji

Korozija je ne namjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.[1] Odnosno, korozija je nepoželjno trošenje materijala djelovanjem okoline i često je povezano s fizikalnim i/ili biološkim oštećenjem koje se može odvijati istodobno s korozijom (mehaničko, erozija, abrazija, kavitacija, toplinsko, UV). Izraz korozija potječe od latinskog glagola corrodere što znači nagrizati. Korozija je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može znatno usporiti. Morska voda predstavlja veliki problem u usporavanju korozija zbog prisutnosti visokih koncentracija klorida koji povećavaju električnu vodljivost vode, a posljedica je izrazito povećana brzina korozije.

Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Metali u prirodi nalaze se u vezanom stanju u obliku raznih ruda. Za preradu rude ili prirodnih spojeva u metal potrebno ih je podvrgnuti pirometalurškim procesima koji zahtijevaju dodavanje velike količine energije. Metal svojom prirodnom teži reagiranju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelazi u stanje niže energije. To smanjivanje slobodne energije smatra se pokretačem procesa korozije. Prema tome, korozija je ireverzibilan proces, suprotan proizvodnji metala iz rude. [1]



Slika 1.1 Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [1]

Područje korozije je vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela, a to su prema:

- mehanizmu djelovanja
- izgledu korozijskog napada
- korozivnim sredstvima.

Korozija prema mehanizmu djelovanja može se podijeliti na:

- kemijsku koroziju
- elektrokemijsku koroziju.

1. 2 Elektrokemijska korozija

Najrašireniji oblik korozije metala je elektrokemijska korozija. Ovaj oblik korozije je vrlo raširen jer je veliki broj metalnih predmeta, strojeva i postrojenje izloženo vodi ili vodenim otopinama, vlažnom zraku ili vlažnoj atmosferi, koji djeluju kao elektrolit.

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 oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

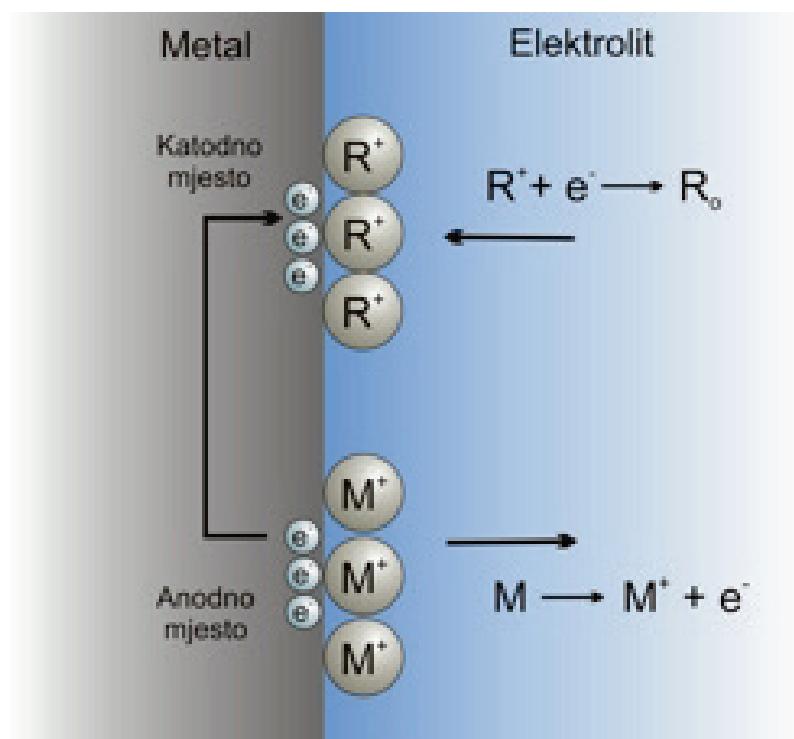
Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju:

- anodni proces
- 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.

Katodni proces (redukcija) je proces pri kojem element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije i postaje negativno nabijen ion - anion ili neutralan element (vodikova ili kisikova depolarizacija).

Elektrokemijska korozija metala je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. Broj elektrona koji se oslobađa u anodnoj reakciji mora biti jednak broju elektrona koji se troše na katodnoj reakciji. Reakcije se moraju odvijati istovremeno, da bi anodna reakcija stvorila koroziju. Tijekom odvijanja elektrokemijske korozije na površini metala se uspostavlja korozinski potencijal, pri čemu je brzina anodnog procesa jednaka brzini katodnog procesa.



Slika 1.2 Elektrokemijska korozija [2]

Brzinom korozije upravljuju katodne i anodne reakcije. Prosječna brzina elektrokemijske korozije nekog metala ovisi o mnogo faktora poput:

- vrste elektrolita
- sustava i koncentraciji otopljenih tvari
- pH vrijednosti
- stupnju aeracije
- temperaturi i relativnoj brzini strujanja elektrolita.

2 OTPORNOST METALA U PRIMORSKOJ ATMOSFERI

Metali se rijetko primjenjuju u elementarnom stanju pa im se radi poboljšavanja svojstava dodaju određeni udjeli drugih metala ili nemetala, koji zajedno s osnovnim metalom čine slitine ili legure.

Osnovne karakteristike morske vode su relativno nepromjenjive koncentracije sa stava diljem svijeta, visoke koncentracije soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, relativno visoka i stalna pH vrijednost te puferska svojstva. To je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Sadrži veliki broj organskih spojeva, živilih organizama, posebice onih zaslužnih za stvaranje mikronaslaga (bakterije i mulj), i makronaslaga (morska trava, školjkaši, ribe i druge vrste morskih životinja). [3]

2. 1 Željezo

Željezo je tehnički najznačajniji metal, a u prirodi je vrlo rasprostranjen. Današnji život i proizvodnja nezamislivi su bez materijala na bazi željeza, posebno čelika.

Željezo korodira u atmosferi, u vodi, u vodenim otopinama soli i u kiselinama. Za odvijanje elektrokemijskog koroziskog procesa u zraku potrebno je prisutnost vlažnog filma. Tako je atmosferska korozija usko povezana s vlagom u zraku. Dok u suhom zraku na željezu nastaju tanki slojevi oksida koji koče daljnju reakciju i ne mijenjaju metalni izgled površine.

Ovisno o relativnoj vlažnosti i o onečišćenju zraka, stvaraju se adsorpcijski slojevi ili tanki film elektrolita koji omogućuju elektrokemijske reakcije:[1]



Fe^{2+} i OH^- reagiraju dalje stvarajući hidrate oksida koji sudjeluju u nastanku korozije. Na površini željeza se stvara rahla i vlažna smjesa oksida i hidroksida dvovalentnog i trovalentnog željeza koja nema zaštitna svojstva.

Korozisko ponašanje željeza u otopinama soli isključivo ovisi o sadržaju kisika, s porastom kisika u otopini raste i brzina korozije.

2.2 Ugljični čelik

Ugljičnim čelicima nazivaju se legure koje sadrže manje od 2% ugljika. Ugljični čelik je jedan od najzastupljenijih na tržištu zbog svoje niske cijene. U Arapskom Zaljevu najveći izvor pitke vode je destilacijom morske vode, gdje se u pogonima najviše koriste ugljični čelici. [6] U proizvodnji pitke vode iz morske vode postoje niz čimbenika koji utječu na brzinu korozije ugljičnih čelika, kao što su temperatura, pH vrijednost i rad u relativno agresivnom okruženju. Utjecaj pH vrijednosti je velik jer pri niskim pH vrijednostima razvijanjem vodika eliminira se mogućnost stvaranja zaštitnog filma, dok u alkalnim otopinama razvijanje zaštitnog filma uvelike smanjuje brzinu korozije ugljičnog čelika. Brzina korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi i u slatkoj vodi približno je ista, samo u morskoj vodi zbog bolje električne provodljivosti može doći do točkaste korozije. [1]

Tablica 2.1 Uvjeti u kojima je moguća korozija ugljičnog čelika [1]

UVJETI U KOJIMA DOLAZI DO KOROZIJE UGLJIČNOG ČELIKA
Izlaganje plinovima koji sadrže vodik pri temperaturi $> 250^{\circ}\text{C}$ = vodikova bolest
Vruće koncentrirane otopine jakih lužina (NaOH, KOH) pri pH~14
SO ₂ , ZnSO ₄ , MgSO ₄ , H ₂ S, MgCl, Na ₂ CO ₃
KCl, klorirana otapala i vlažan klor
Fluorovodična kiselina
Atmosfera, voda i vodene soli koje nisu inhibitori te u tlu nastaje hrđa

2. 3 Aluminij

Zbog svojih dobrih svojstava aluminij je drugi metal po količini proizvodnje u svijetu. Aluminij je metal koji žestoko reagira s kisikom i vlažnim zrakom. U kontaktu sa zrakom ili vodom trenutno stvara tanki sloj/ film aluminijeva oksida (Al_2O_3) na svojoj površini, koji je kompaktan i štiti metal od daljnje korozije. Debljina sloja što nastaje na površini u kontaktu aluminija sa zrakom iznosi $2,5 \mu\text{m}$, dok isti takav sloj star nekoliko godina može dostići debljinu od oko $10 \mu\text{m}$. Takav sloj se sastoji od dva dijela: [5]

- tanki, unutrašnji pregradni granični sloj
- znatno tanji, vanjski sloj, koji je više propustan nego unutrašnji granični sloj.

Međutim, kada se izloži ekstremnom koroziskom sredstvu kao što je slana voda, oksidni se film može prelomiti i stvoriti uvjete za daljnju koroziju aluminija. Zbog svoje otpornosti na koroziju i dobrih mehaničkih svojstava ima široku primjenu pa se tako koristi gotovo u svim industrijskim granama, npr. u građevinarstvu, zrakoplovstvu, automobilskoj industriji, brodogradnji i dr.

Tablica 2.2 Uvjeti u kojima je moguća korozija aluminija [1]

UVJETI U KOJIMA DOLAZI DO KOROZIJE ALUMINIJA
Kiseline (HCl, HF, HBr, H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , H ₃ PO ₄ , mravlja kiselina,...)
Lužine (NaOH, Ca(OH) ₂ i jako lužnati organski amini)
Živa i živine soli
Morska voda
Klorirana otapala
Vrući bezvodni alkohol (apsolutni alkohol)

2. 4 Bakar

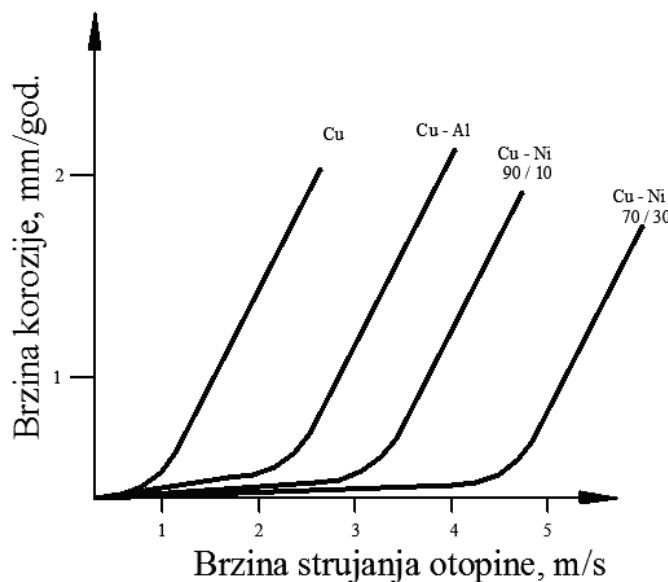
Bakar je metal koji ima svijetlocrvenkastu boju, relativno je mekan, vrlo žilav i rastezljiv. Zbog svojih dobrih svojstava, po raznovrsnosti uporabe bakar zauzima jedno od prvih mesta među metalima. Bakar ima izvrsnu toplinsku i električnu vodljivost, otpornost na koroziju i dobra mehanička svojstva, te se njegova uporaba zasniva baš na tome. Zbog standardnog elektrokemijskog potencijala bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome spada u materijale koroziski otporne u neoksidirajućim kiselinama. U vlažnoj atmosferi, u vodi i u tlu bakar se prekriva zelenkastim i plavkastim slojem produkta korozije koji se naziva patina koja ga štiti od daljnje oksidacije. Baš zbog tako stvorene patine očuvani su predmeti stari i do tri tisuće godina. Patina je smjesa bakrova hidroksida i neke soli, ovisno o mediju u kojem se nalazi. Tako u morskoj vodi nastaje kloridna patina čiji sastav odgovara mineralu atakamitu Cu₂Cl(OH)₃. [1]

Tablica 2.3 Uvjeti u kojima je moguća korozija bakra [1]

UVJETI U KOJIMA DOLAZI DO KOROZIJE BAKRA
O ₂ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ i oksidirajuće kiseline
Kiseline (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃)
Lužine (NH ₄ OH, NaOH, KOH)
Oksidirane soli teških metala (FeCl ₃ , Fe(SO ₄) ₃)
Vlažni plinovi
Povišena temperatura i tlak
Povećana brzina strujanja slatke ili morske vode

Kod velikih brzina strujanja vodenih otopina bakar je osjetljiv na koroziju koja se naziva „udarni napad“ (impingement attack). U aeriranim otopinama ova vrsta korozije je najizraženija. [5]

Na slici 2.1 prikazana je ovisnost brzine korozije bakra i nekih bakrenih legura o brzini strujanja elektrolita.



Slika 2.1 Ovisnost brzine korozije bakra i nekih bakrenih legura o brzini strujanja elektrolita [1]

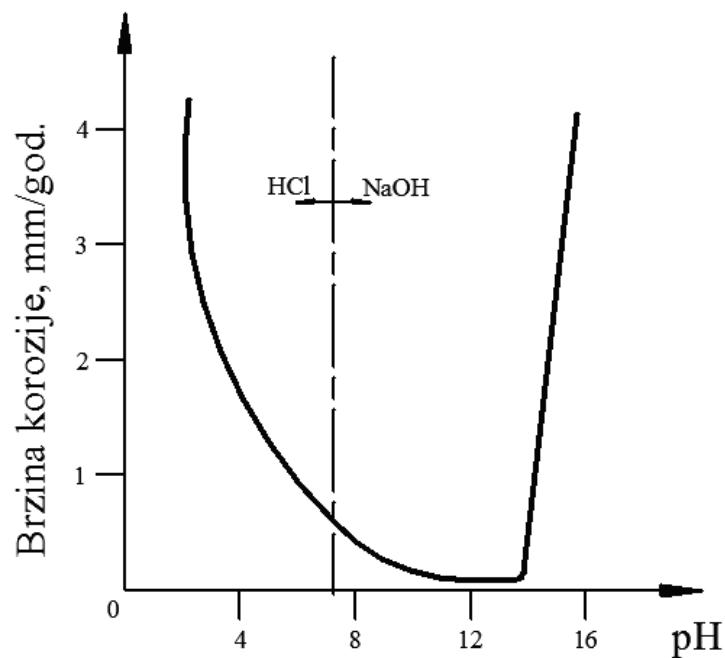
Iz slike je vidljivo kako su legure bakra znatno otpornije na erozijsku koroziju uslijed strujanja elektrolita.

Mjed je naziv za leguru bakra i 10 – 40 % cinka. Kod mjedi s visokim postotkom cinka pojavljuje se specifična korozijska pojava koja se naziva decinkacija. Takva korozija

nastaje u slatkoj i slanoj vodi, a nakon decinkacije ostaje tamnocrvena masa bakra slabih mehaničkih svojstava.

2. 5 Cink

Cink je plavkastobijeli metal dobre električne vodljivosti, ali loših mehaničkih svojstava, pa se pretežno primjenjuje kao legura ili kao dodatak za legiranje drugih metala. U većini prirodnih atmosfera cink je otporniji na koroziju od čelika jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije, te se zbog toga najčešće upotrebljava za pocinčavanje željeza i tako štiti željezo od korozije. Najveći utjecaj na koroziju stabilnost cinka ima pH vrijednost, jer je cink korozionski stabilan samo u području pH vrijednosti od 7-12 dok u svim ostalim područjima pH vrijednosti dolazi do brzog otapanja cinka. [6]



Slika 2.2 Utjecaj pH vrijednosti na brzinu korozije cinka [1]

Kod prirodnih voda odlučujuću ulogu u koroziji cinka ima sastav vode, dok u destiliranoj vodi koja sadrži kisik, cink korodira uz stvaranje cinkovih hidroksida i oksida. Također, i temperatura vode ima veliki utjecaj na brzinu korozije cinka, a maksimalna brzina korozije cinka je u vodi koja ima temperaturu oko 65°C. S danjim povećanjem

temperature vode brzina korozije cinka opada zbog toga što topljivost kisika u vodi postaje manja. [5]

Cink se uglavnom upotrebljava kao:

- temeljni materijal za izradu cinkovih limova
- sastavni dio kod proizvodnje mjedi
- metalna prevlaka kod proizvodnje pocićanih čelika

3 PRIPREMA POVRŠINE

Dobra priprema površine je glavni preduvjet za kvalitetnu zaštitu svih metala od korozije. Pripremom površine metala uklanjaju se produkti korozije (nečistoće, masnoće i dr.) sa same površine metala, a to je potrebno napraviti prije svake zaštite. Redoslijed i postupci uklanjanja nečistoća ovise o stupnju onečišćenja površine metala. Dobrom pripremom metala smatra se tek kada se postigne metalni sjaj. [10]

Postupci pripreme površine mogu se podijeliti u više skupina, a to su:

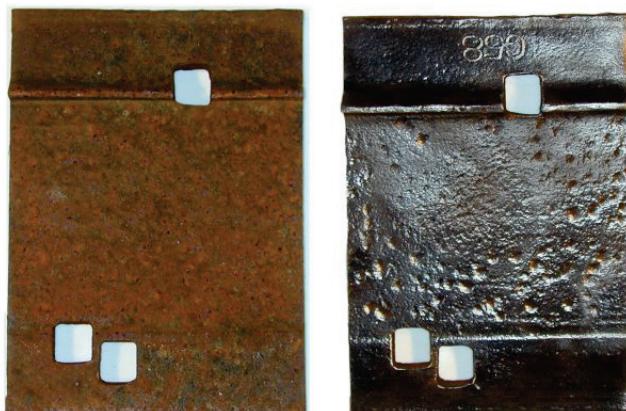
- mehanička obrada
- kemijska obrada
- elektrokemijska obrada
- odmašćivanje.

3.1 Mehanička obrada

Mehaničkom obradom se uklanjaju korozijijski produkti s površine metala, a može se podijeliti u više skupina:

- brušenje
- poliranje
- obradu u bubnjevima
- četkanje
- pjeskarenje
- sačmarenje.

Brušenje može biti grubo i fino. Brušenje se najčešće odvija neprekidnom trakom s abrazivom koja rotira u jednom smjeru. Prislanjanjem abrazivne koloture na predmet uklanjaju se korozijijski produkti postupkom odvajanja čestica s površine metala. To je jedna od najgrubljih mehaničkih obrada metala kod pripreme površine za zaštitu, te se zato nakon brušenja najčešće upotrebljava još jedna dodatna mehanička obrada, npr. poliranje.



Slika 3.1 Primjer uklanjanja produkata korozije brušenjem [7]

Poliranje je mehanička obrada koja se provodi najčešće nakon brušenja. Služi za uklanjanje svih neravnina i defekata na materijalu, te za postizanje sjajne površine metala. Za poliranje potrebna je pasta ili prah koji služe kao abraziv. Sam postupak poliranja osnovan je na trenju između obratka, alata i abraziva. Poliranje je potrebno izvršiti u svim smjerovima kako bi se dobila što ravnija i sjajnija površina bez ogrebotina.



Slika 3.2 Primjer uklanjanja produkata korozije poliranjem [7]

Obrada u bubnjevima najčešće se provodi za sitne predmete (prstenje, dragi kamenje i sl.) neosjetljive na udar. Obrada se provodi tako da se predmeti stave u bubnjeve u kojima se nalazi abraziv i zatim se bubnjevi rotiraju, gdje dolazi do trenja između predmeta i abraziva. Abraziv za obradu u bubnjevima najčešće je kvarcni pijesak, a u novije vrijeme koristi se i korund.

Pjeskarenje je postupak čišćenja raznih materijala određenim abrazivom uz pomoć komprimiranog zraka do željenog stupnja čistoće. Abrazivi su najčešće kvarcni pijesak, a u novije vrijeme i korund. Kvarcni pijesak ima veliki nedostatak što njegova prašina može stvarati dišne probleme osobama koje vrše pjeskarenje. Pjeskarenje se odvija tako da abraziv pomoću komprimiranog zraka velikom brzinom prolazi kroz mlaznicu koja ga usmjerava, te udarom o predmet sa sobom odnosi površinski sloj tog predmeta i tako uklanja produkte korozije. Nakon pjeskarenja površina je jednoliko hrapava.



Slika 3.3 Primjer uklanjanja produkata korozije pjeskarenjem [9]

Sačmarenje je postupak čišćenja raznih površina sličan pjeskarenju. Abraziv kod sačmarenja je čelična sačma. Postupak se provodi tako da čelična sačma prolazi kroz specijalnu mlaznicu pod velikom brzinom, te udarom o predmet sa sobom odnosi površinski sloj tog predmeta i tako uklanja produkte korozije.



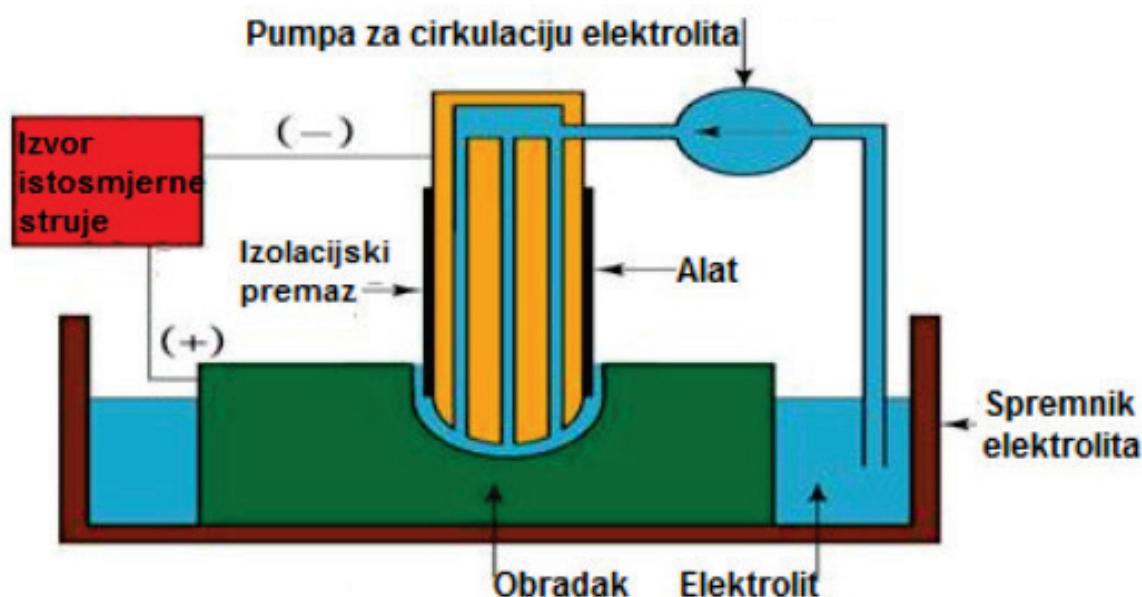
Slika 3.4 Primjer uklanjanja produkata korozije sačmarenjem [7]

3.2 Kemijska obrada

U raznim otopinama kiselina ili lužina kemijskom obradom uklanjaju se produkti korozije i onečišćenja s površine metala. Kemijskom obradom želimo postići brzo otapanje korozijskih produkata, a pri tome se vodi računa da sredstva u kojima se vrši otapanje budu što jeftinija, neotrovna, da imaju mogućnost regeneracije i ne isparljivosti, te da što manje otapaju metal. Razlikujemo dvije vrste kemijske obrade, kiselinsko dekapiranje i lužnato dekapiranje. Otopine sumporne ili klorovodične kiseline najčešće se koristi za kiselinsko dekapiranje željeza i čelika, dok se otopine dušične kiseline koristi za kiselinsko dekapiranje bakra. Za lužnato dekapiranje koriste se otopine natrijevog hidroksida.

3.3 Elektrokemijska obrada

Elektrokemijska obrada zasniva se na spoznaji da ako su dva metala priključena na istosmjeru struju i uronjena u elektrolit, dolazi do kemijskog rastvaranja metala na anodi (+ pol, obradak) i taloženja na katodi (- pol, alat). Za pripremu površine metala koriste se elektrokemijsko nagrizanje i elektrokemijsko poliranje.



Slika 3.5 Shematski prikaz elektrokemijske obrade metala [8]

3.3.1 Elektrokemijsko nagrivanje

Elektrokemijskim nagrivanjem uklanjuju se oksidi i produkti korozije s površine metala. Nagrivanje se izvodi tako da se predmet koji se želi očistiti od oksida i produkata korozije uroni u elektrolit i spoji na izvor istosmjerne struje. Elektrokemijsko nagrivanje može biti anodno ili katodno.

Anodno nagrivanje je ono kod kojeg je metal spojen kao anoda (+ pol), a alat kao katoda (- pol). Oksidi i produkti korozije odvajaju se od metala i talože se na alat. [1]

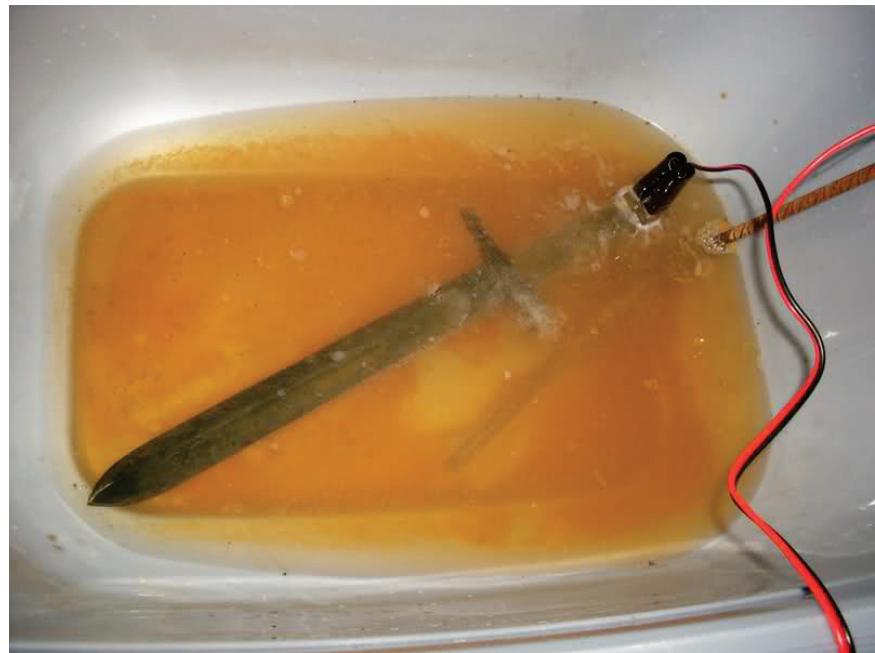


Najefikasnija primjena je kod predmeta koji nemaju velikih izbočenja ili udubljenja jer se kod takvih predmeta gustoća struje ravnomjerno raspoređuje.

Katodno nagrivanje je ono kod kojeg je metal spojen kao katoda (- pol), a alat kao anoda (+ pol), te je metal uronjen u otopini kiseline. Okside s površine metala mehanički odstranjuje vodik koji se razvija pri katodnom nagrivanju na metalu. [2]



Najpoznatiji primjer elektrokemijskog nagrivanja je u arheologiji gdje se ono primjenjuje za skidanje produkata korozije i raznih nakupina nastalih tijekom stoljeća na predmetima potonulih brodova u moru. Također, ova metoda pogodna je pri procesu restauracije i konzerviranja kod osjetljivih i vrijednih kulturnih, povijesnih i umjetničkih predmeta.



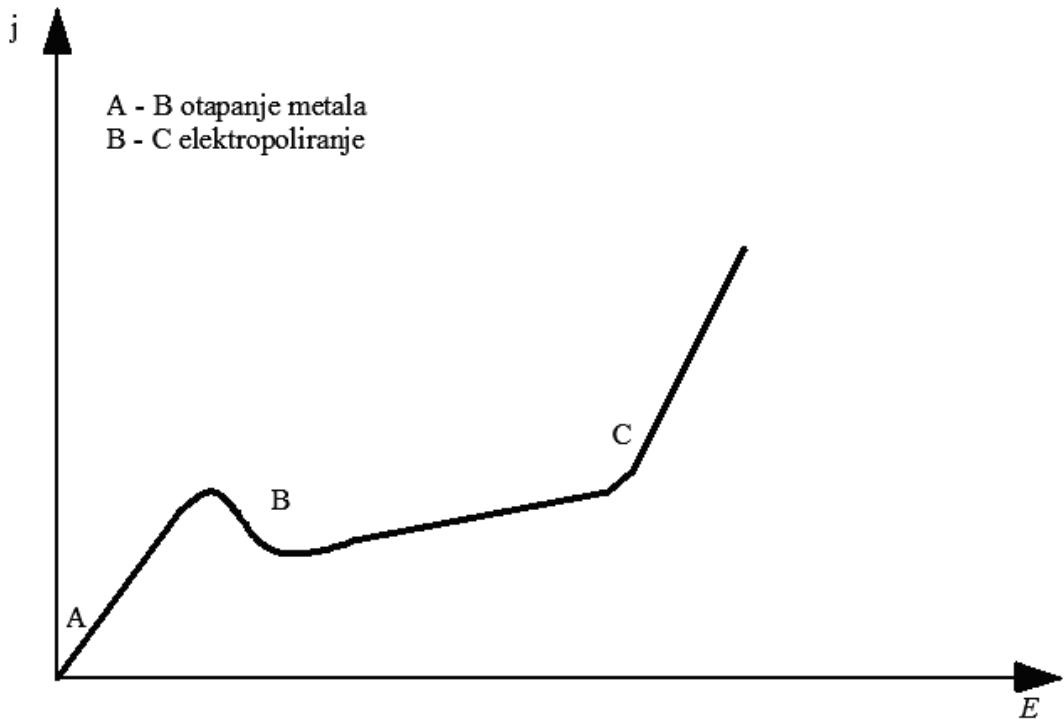
Slika 3.6 Primjer elektrokemijskog nagrizanja [7]

3.3.2 Elektrokemijsko poliranje

Kod elektrokemijskog poliranja, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog oslobođene topline prilikom trenja. Predmeti koji se poliraju spojeni su kao anoda u elektrolit određenog sastava i koncentracije. Smjese koje se najčešće upotrebljavaju kao elektrolit su H_3PO_4 i $HClO_4$ uz dodatak H_2SO_4 i H_2CrO_4 , dok se kao katode upotrebljavaju grafit ili oovo.

U prvoj fazi poliranja metal se otapa na makroskopski izdignutim dijelovima površine (područje A – B na krivulji), a u drugoj fazi započinje poliranje čitave površine predmeta (područje B – C na krivulji). [1]

Slika 3.7 prikazuje anodnu polarizaciju pri elektropoliranju metala.



Slika 3.7 Krivulja anodne polarizacije pri elektropoliranju metala [1]

3.4 Odmašćivanje

Odmašćivanjem se s površine metalnih predmeta uklanjuju čvrste i tekuće tvari mineralnog ili biološkog porijekla. Svako hvatanje metala ostavlja na metalu nečistoće i masnoće koje mogu pridonijeti i ubrzati koroziju, stoga je odmašćivanje zadnji postupak koji treba izvršiti prije same zaštite. Razlikuju se grubo i fino odmašćivanje. Kod grubog odmašćivanja s površine se uklanja većina masnih tvari, dok se finim odmašćivanjem, eventualno nakon grubog odmašćivanja, odstranjuju ostaci masnoća s površine metala. Postoji više postupaka odmašćivanja metala, a to su:

- pomoću lužnatih otopina
- pomoću organskih otapala
- elektrokemijsko odmašćivanje
- odmašćivanje ultrazvukom.

Odmašćivanje lužnatim otopinama provodi se u uređajima za odmašćivanje prskanjem lužnatim otopinama. Za odmašćivanje potrebno je pripremiti lužnatu otopinu otapanjem hidroksida, karbonata, silikata, fosfata, borata te cijanida natrija i kalija. Nemetalni materijali, te aluminij, cink i njihove legure ne smiju se odmašćivati lužnatim otopinama jer se otapaju u njima i može doći do oštećenja materijala.

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se prskanjem otapala po predmetu, uranjanjem ili izgaranjem para otapala. Premda se masne tvari fizikalno otapaju u mnogim organskim tekućinama, kao što su ugljikovodici, halogenirani ugljikovodici, ketoni, alkoholi itd., ipak se u industrijskoj praksi za odmašćivanje pretežno primjenjuju spojevi iz prvih dviju spomenutih skupina, odnosno njihove vodene emulzije. Od otapala se očekuje da imaju veliku moć otapanja masnih tvari mineralnoga i biološkoga porijekla, a također je poželjno da ne budu zapaljiva ni otrovna. Najveći nedostatak sredstava za odmašćivanje na osnovi ugljikovodika, tj. naftni derivati, benzin, petrolej, itd., jest njihova zapaljivost i eksplozivnost pri povišenim temperaturama. Postoje i nezapaljiva otapala kao što su trikloretilen i tetraklorugljik, ali njihov nedostatak je što djeluju narkotički, a tetraklormetan je i kožni otrov. [1]

Elektrokemijsko odmašćivanje može biti katodno, anodno ili kombinirano.

Kod katodnog odmašćivanja predmeti koje treba odmastiti nalaze se u kadi s lužnatom otopinom elektrolita i spojeni su kao katode. Anode moraju biti napravljene od čelika ili nikla koji su stabilni u lužnatim otopinama. Mjehurići vodika koji nastaje procesom elektrolize mehanički s površine predmeta sa sobom odnose nečistoće i masnoće, koje kasnije u lužnatoj otopini emulgiraju. Najveći nedostatak ovog postupka je vodikova krhkost pa se kombiniraju anodno i katodno odmašćivanje.

Kod anodnog odmašćivanja predmeti koje treba odmastiti spojeni su kao anode. Anodno odmašćivanje slabije je od katodnog pa se stoga i rjeđe koristi. Kisik koji se prilikom postupka izdvaja na anodi slabije odvaja masnoću s površine predmeta od vodika.

Odmašćivanje ultrazvukom spada pod fino odmašćivanje metala koje se izvodi nakon grubog odmašćivanja. Kao izvor ultrazvuka služi visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju kao pogon titrajućeg tijela. Postupak se izvodi tako da se predmet uroni u otopinu u kojoj se širi ultrazvuk i na predmetu stvara velike vlačne i tlačne sile koje odvajaju masnoće od predmeta. Ovaj postupaj je skup, ali je djelotvoran i najčešće se koristi za odmašćivanje sitnih predmeta.

4 INHIBITORI KOROZIJE I DJELOTVORNOSTI INHIBITORA

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Inhibitori su po prirodi kemijski spojevi koji se apsorbiraju na površini metala pomoću raznih sila. Kada se govori o metodama zaštite od korozije, inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene.

Većinom se primjena inhibitora odnosi na:

- atmosfersku koroziju
- vodene sustave, i to dva glavna tipa
 - prirodne vode, vodovodne, industrijske vode ($\text{pH} = 5-9$)
 - vodene otopine kiselina koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
- primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte.

Pri zaštiti metala najvažniji zadatak je dobar odabir inhibitora. Prilikom izbora inhibitora potrebno je voditi računa o metalu koji se zaštićuje, o sredini u kojoj će taj metal biti tijekom njegove eksploatacije, te o uvjetima u kojima će on biti (temperatura, tlak, protok i dr.).

Postoje brojne metode klasifikacije inhibitora, a neke od glavnih su prema mehanizmu djelovanja, prema sigurnosti i prema sastavu i svojstvima.

Podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja:

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

Inhibitori prema sigurnosti mogu biti „sigurni“ i „nesigurni“. Da bi inhibitor bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ovom klasifikacijom definiraju se inhibitori kada njihova koncentracija padne ispod minimalne potrebne vrijednosti ili kritične vrijednosti. Tako „sigurni“ inhibitor pri koncentraciji ispod minimalne vrijednosti omogućuje nastanak samo jednolikog tipa korozije, s brzinom

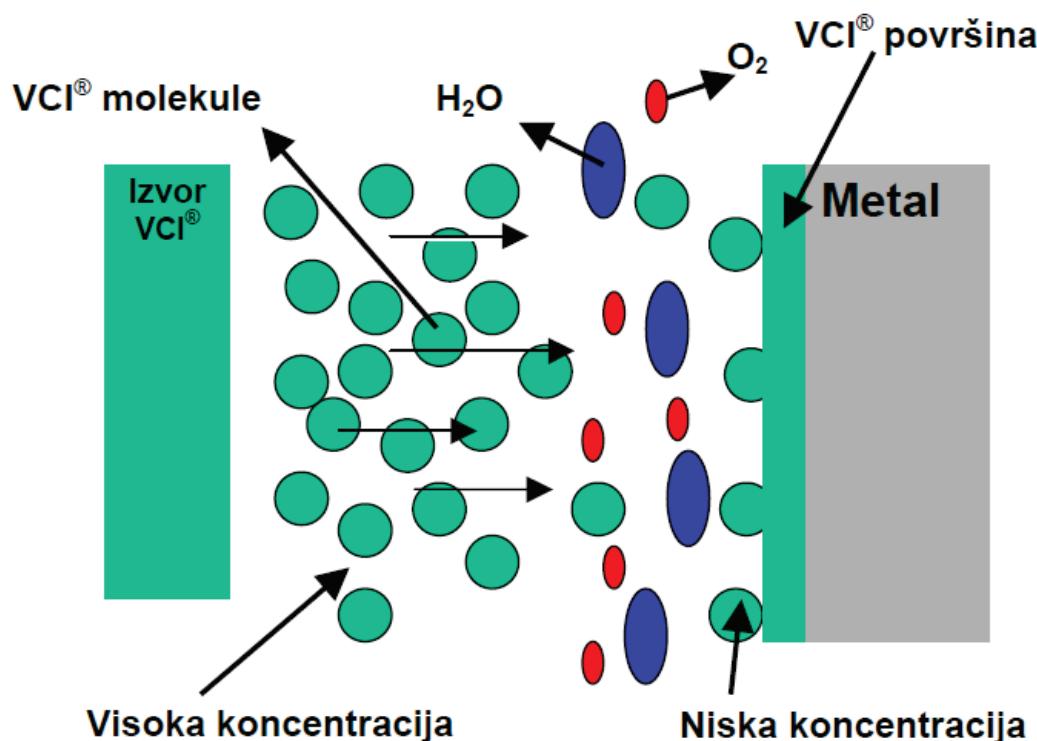
korozije ne većom nego što je ona u neinhibiranom sustavu. Ako koncentracija „opasnog“ inhibitora padne ispod minimalne potrebne vrijednosti dolazi do pojačane korozije, redovito mjestimične, i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u neinhibiranom sustavu.

Podjela inhibitora prema sastavu i svojstvima:

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

4.1 Hlapljivi inhibitori korozije

Hlapljivi inhibitori korozije (VpCI engl. Vapour phase Corrosion Inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije, a najčešće je to u zatvorenim prostorima za vrijeme skladištenja ili transporta. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju optimalni tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnom okolni zrak ili neki drugi plin. Previsok tlak para dovodi do brzog oslobođanja velike količine inhibitora što uzrokuje kratkotrajnu zaštitu, dok s druge strane niski tlak para može osigurati dužu i postojaniju zaštitu, ali je potrebno puno više vremena za postizanje dovoljne koncentracije za zaštitu. Isparavanjem, VpCI putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VpCI se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. 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. [6]



Slika 4.1 Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora korozije [10]

Svojstva VpCI:

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.

VpCI su organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prianjuju uz metalne površine, te stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H_2S , kiseline, lužine, soli, itd.). Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprečava dodir fluida i metala. Uz to, zaštitni sloj inhibitora prijeći ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.

- Dobra otpornost na temperaturu

Hlapljivi inhibitori korozije pokazuju dobру toplinsku stabilnost pri temperaturama do $300^{\circ}C$. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno.

Primjena hlapivih inhibitora korozije:

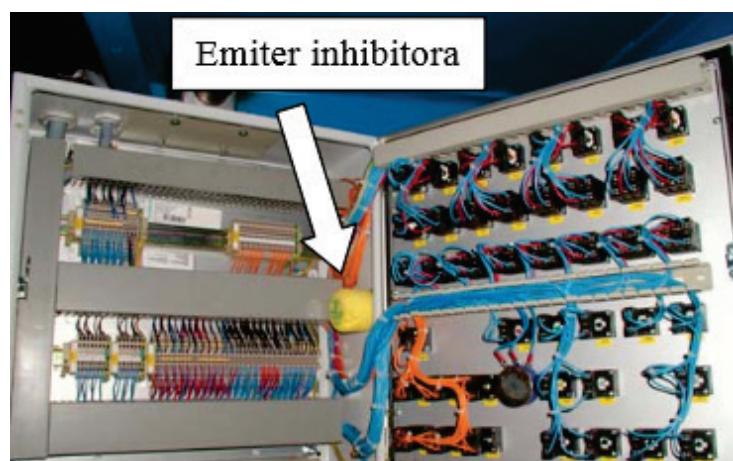
- filmovi i pakiranja
- elektrika i elektronika
- automobilska industrija
- obrada vode
- industrijska proizvodnja sirove nafte i zemnog plina
- premazi
- obrada metala.

4.2 Primjena hlapljivih inhibitora korozije

Primjena hlapljivih inhibitora korozije proširila se na mnoga tehnička područja gdje se druge metode zaštite od korozije nisu pokazale uspješnima.

Zaštita električkih sklopova i upravljačkih kutija

Hlapljivi inhibitori korozije uspješno štite električne i elektronske komponente tijekom proizvodnje, montaže, skladištenja, transporta i primjene. Štite važne komponente u rasklopnim kutijama i kutijama osigurača, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima.



Slika 4.2 Primjena hlapljivih inhibitora u zaštiti električnih sklopova [11]

Zaštita oružja i vojne opreme

Zaštita od korozije inhibitorima u vojski sve je učestalija i danas se primjenjuje za dugoročnu konzervaciju pješačkoga i topničkog oružja, oklopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te zaštitu borbenih letjelica. [11]



Slika 4.3 Primjena hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti vojne opreme [11]

Zaštita opreme prilikom transporta i skladištenja

Ovaj način zaštite najefikasniji je prilikom transporta i skladištenja dijelova. Najčešće se koristi kod transporta od proizvođača prema kupcu. Posebno se primjenjuje kod prekoceanskog prijevoza, gdje je oprema izložena vrlo agresivnom djelovanju morskog okoliša i vlazi unutar teretnog prostora broda. [11]



Slika 4.4 Primjena hlapljivih inhibitora korozije prilikom transporta i skladištenja [11]

4.3 Određivanje djelotvornosti inhibitora

Metode koje su pogodne za određivanje djelotvornosti inhibitora najčešće se koriste i za određivanje brzine korozije. Najpoznatije metode pri određivanju djelotvornosti inhibitora su kontrola površine metala, gravimetrijsko određivanje i elektrokemijske metode.

4.3.1 Kontrola površine metala

Vizualnim pregledom promjena na korodiranom metalu određuje se žarište korozije, njihova veličina i broj, postotak korodirane površine, oblik korozije (jamice, udubine, pukotine), te oblik i boja korozijskih produkata.

Optičkim metodama pregledava se, s pomoću mikroskopa (svjetlosnooptički i elektronski), površina i poprečni presjek korodiranog metala. Zbog povećanja koje se ostvaruje mikroskopom dobiva se bolji uvid u korozijske procese (makro i mikro koroziju).

Indikatori anodnih i katodnih mesta na željezu. Na korodiranoj površini željeza može se odrediti raspored i veličina anodnih i katodnih mesta s pomoću tzv. Feroksilnom probom.

Defektoskopske metode su suvremene spektroskopske tehnike koje se koriste u detekciji koroziskog napada na nekoj konstrukciji, posebno u slučaju visoko lokalizirane korozije teško uočljive običajnim metodama koroziskog ispitivanja. Značajna pomoć pri kontroli sigurnosti konstrukcije i pravovremenom otkrivanju opasnih oštećenja su Rendgenske, ultraljubičaste i elektromagnetske zrake kao i fluorescentni i radioaktivni indikatori za pukotine. Također, koriste se i ultrazvučne i magnetske metode.

Za identifikaciju korozijskih produkata pored kemijske analize uspješno se primjenjuje Rendgenska difrakcija, infracrvena spektrometrija, elektronski mikroanalizator, Auger-ova spektrometrija, nuklearna magnetska rezonancija i druge suvremene tehnike.

4.3.2 Gravimetrijsko određivanje

Gravimetrijsko određivanje djelotvornosti inhibitora korozije temelji se na određivanju brzine korozije mjerjenjem gubitka mase metala u elektrolitu s i bez inhibitora.

Brzina korozije:

$$v = \frac{\Delta m}{S\Delta t}, \text{kgm}^{-2}\text{d}^{-1} \quad (4.1)$$

Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa

S – površina uzorka

Δt – vrijeme trajanja pokusa.

Stupanj zaštite:

$$z = \frac{100(v_0 - v_i)}{v_0}, \% \quad (4.2)$$

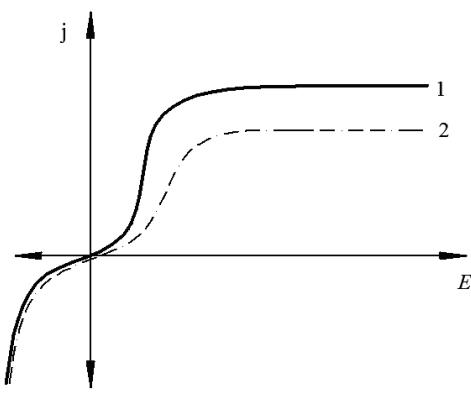
v_0 – brzina korozije bez dodatka inhibitora

v_i – brzina korozije uz dodatak inhibitora

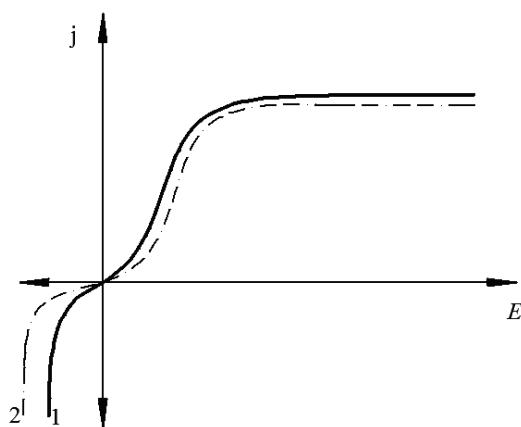
4.3.3 Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode temelje se na snimanju anodnih i katodnih krivulja polarizacije metala u otopini uz dodatak i bez dodatka inhibitora.

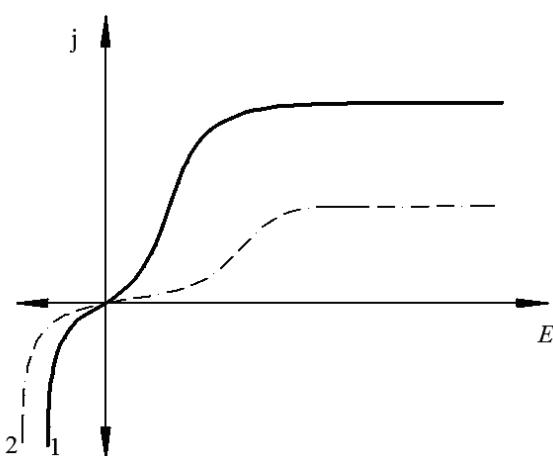
Na slikama 4.5 do 4.7 prikazane su krivulje potenciostatičke metode polarizacije metala u otopini bez inhibitora kao i uz dodatak anodnog, katodnog i mješovitog inhibitora. [1]



Slika 4.5 Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak anodnog inhibitora (2) [1]



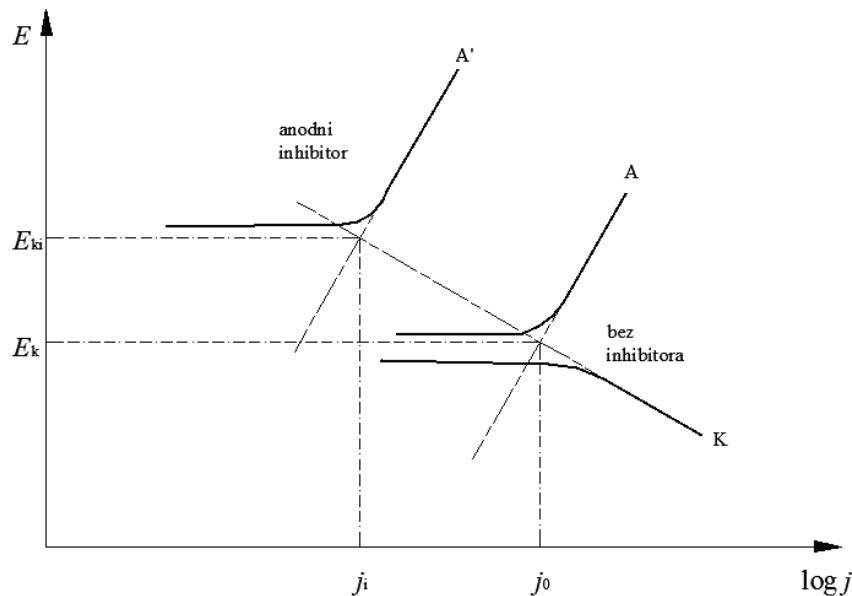
Slika 4.6 Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak katodnog inhibitora (2) [1]



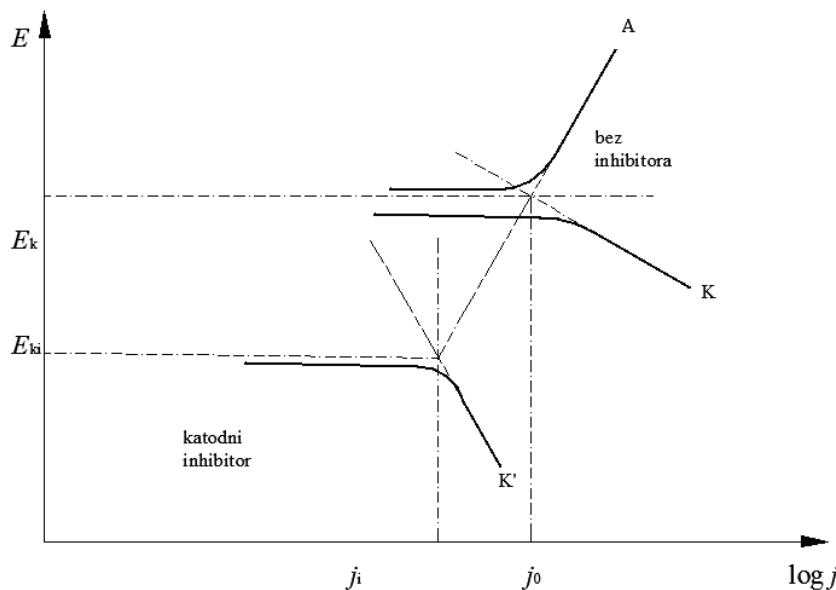
Slika 4.7 Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak mješovitog inhibitora (2) [1]

Na temelju ovi podataka dobivenih potencijostatičkom polarizacijom i grafički prikazanih u $E - \log j$ dijagramu (Tafelova ekstrapolacija) može se kvalitetno odrediti utjecaj pojedine vrste inhibitora.

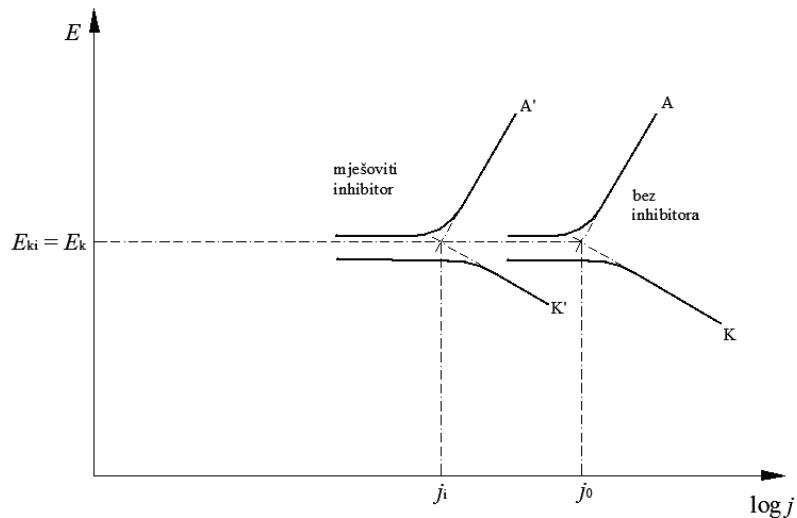
Na slikama 4.8 do 4.10 prikazan je utjecaj anodnog inhibitora, katodnog inhibitora i mješovitog inhibitora na položaj Tafelovih pravaca.



Slika 4.8 Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak anodnog inhibitora (A') [1]



Slika 4.9 Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak katodnog inhibitora (K') [1]



Slika 4.10 Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak mješovitog inhibitora (A' i K') [1]

Kod anodnog inhibitora povećava se anodna polarizacija i stoga pomiče korozijski potencijal prema pozitivnim vrijednostima, dok se kod katodnog inhibitora korozijski potencijal pomiče prema negativnim vrijednostima. Dodatkom mješovitog inhibitora promjene korozijskog potencijala su neznatne i njegov smjer određen je relativnom veličinom anodnog i katodnog djelovanja. Dodatkom inhibitora u svim slučajevima znatno se smanjuje gustoća korozijske struje.

Iz podataka o gustoći korozijske struje u otopini bez inhibitora i s inhibitorom računaju se vrijednosti koeficijenta inhibiranja v i stupanj zaštite ili stupanj djelotvornosti inhibitora z .

$$v = \frac{j_0}{j_i}, \% \quad (4.3)$$

$$z = \frac{100(j_0 - j_i)}{j_0}, \% \quad (4.4)$$

j_0 – gustoća korozijske struje u otopini bez inhibitora

j_i - gustoća korozijske struje u otopini s inhibitorom.

5 EKSPERIMENTALNI DIO

5.1 Plan ispitivanja

Eksperimentalni dio diplomskog rada proveden je u tvrtki EcoCortec koja proizvodi inhibitore korozije. Sastojao se od ispitivanja zaštitnih svojstava polietilenskih (PE) folija s hlapljivim inhibitorom korozije na uzorcima od bakra i uzorcima od ugljičnog čelika. Cilj ispitivanja je utvrđivanje antikorozivnog djelovanja polietilenskog filma s impregniranim inhibitorom korozije. U eksperimentalnom dijelu obavljen je RAZOR BLADE test za polietilenSKI film s impregniranim inhibitorom korozije VpCI – 126.

VpCI – 126 je polietlenSKI film koji je danas najprodavanija antikorozivna zaštita za pakiranje na svijetu. Visoki stupanj zaštite od korozivnog djelovanja potvrđen je standardnim metodama testiranja i internim Cortec-ovim metodama testiranja. Metalni dijelovi pakirani u VpCI foliju kontinuirano su zaštićeni od slane okoline, vlage, kondenzata, agresivne industrijske atmosfere i korozije uzrokovane dodirom različitih metala. [18] VpCI – 126 folijom mogu se štititi razni metali kao što su: ugljični čelik, kositar, galvanizirani čelik, aluminij, bakar, silicijski čelik, mqed, srebro. U procesu proizvodnje VpCI – 126 folija koristi se široka paleta visokokvalitetnih smola, koje daju odlična svojstva filmu kao što su čvrstoća na probijanje, kidanje – istezanje ili ostala tehnička svojstva filma.



Slika 5.1 VpCI – 126 film u različitim oblicima [12]

5.2 Ispitivanje polietilenskog filma VpCI – 126

5.2.1 Mjerenje debljine filma

Mjerenje debljine filma vrši se pomoću digitalnog komparatora velike preciznosti. Mjerenje se vrši na 12 uzoraka VpCI – 126 filma, od čega su 6 uzoraka pripremljena za ispitivanja na opterećenja uzduž smjera vlakana uzorka, a preostalih 6 uzoraka pripremljeni su za ispitivanja na opterećenja koja djeluju poprečno na vlakna uzorka. Za što lakšu usporedbu rezultata uzet je uzorak polietilenskog filma bez inhibitora.



Slika 5.2 Mjerenje debljine filma pomoću komparatora

Rezultati mjerenja debljine filma pomoću komparatora prikazani su u tablici 5.1

Tablica 5.1 Rezultati mjerenja VpCI – 126 filma pomoću komparatora

Broj uzoraka	Debljina filma u smjeru stroja, mm	Debljina filma poprečni smjeru, mm
VpCI 1	0,101	0,100
VpCI 2	0,104	0,098
VpCI 3	0,102	0,106
VpCI 4	0,105	0,093
VpCI 5	0,107	0,104
VpCI 6	0,096	0,097
Prosjek	0,103	0,100
PE	0,100	0,096

5.2.2 Ispitivanje na kidanje

Ispitivanje filma na kidanje vrši se na kidalici marke Instron 4443. Ispitivanje se vrši na 12 uzoraka VpCI – 126 folije, od čega su 6 uzoraka pripremljena za ispitivanja na opterećenja uzduž smjera vlakana uzorka, a preostalih 6 uzoraka pripremljeni su za ispitivanja na opterećenja koja djeluju poprečno na vlakna uzorka. Ispitivanje se vrši tako što kidalica razvlači uzorak i mjeri silu koja je potrebna za raskidanje uzorka, te određuje vlačnu čvrstoću, zateznu čvrstoću uzorka, te produljenje. Za što lakšu usporedbu rezultata uzet je uzorak polietilenskog filma bez inhibitora.



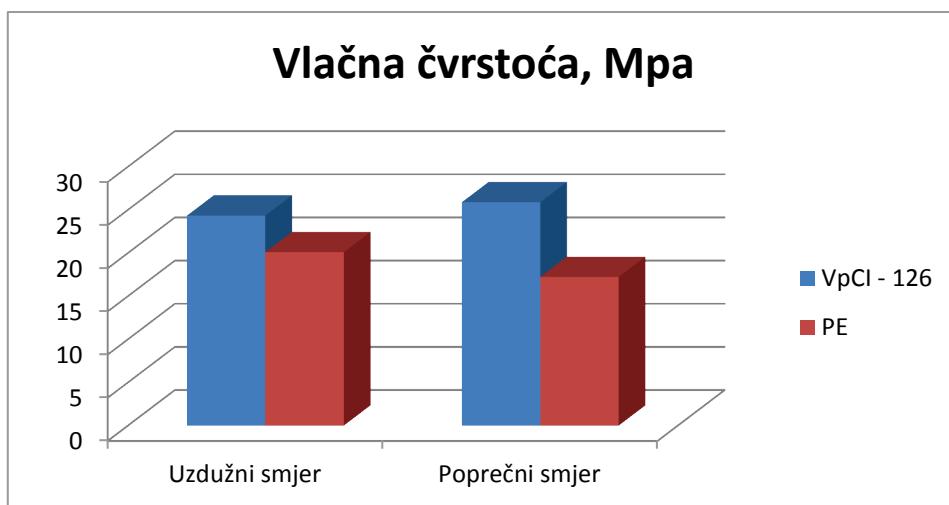
Slika 5.3 Rastezanje VpCI – 126 folije na kidalici

Iz tablice je vidljivo kako VpCI – 126 film ima bolja mehanička svojstva od običnog polietilenskog filma zbog dodataka smola i veziva koji su dodavani kako bi se poboljšala mehanička svojstva. Vidljivo je kako je vlačna čvrstoća kod VpCI – 126 filma veća i u smjeru vlakana na uzorku i u poprečnom smjeru vlakana na uzorku. Također, produljenje pri raskidanju filma u smjeru vlakana uzorka i u poprečnom smjeru vlakana na uzorku je veće kod VpCI – 126 filma. Ono iznosi 923,9 %, dok je kod obične polietilenskog filma produljenje pri raskidanju 810,4 %. Veća je i zatezna čvrstoća u oba smjera.

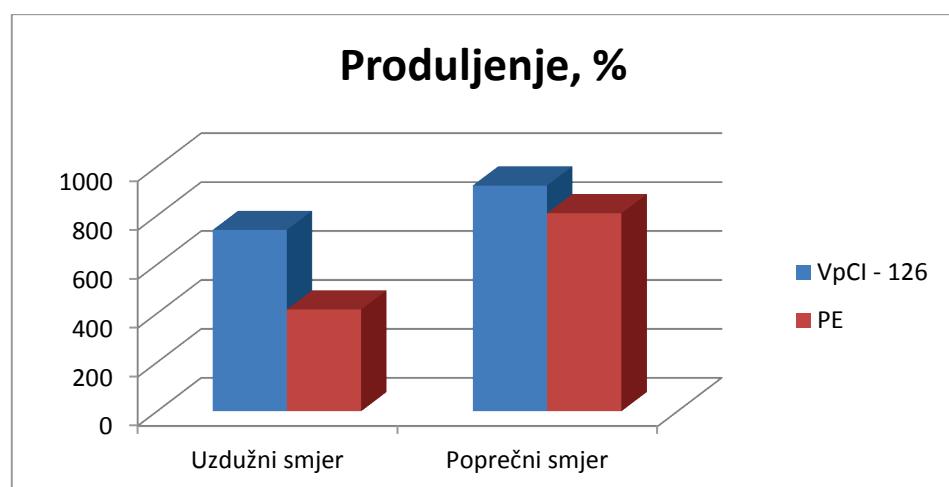
U tablici 5.2 su prikazani rezultati ispitivanja VpCI – 126 filma na kidalici

Tablica 5.2 Rezultati ispitivanja VpCI – 126 filma na kidalici

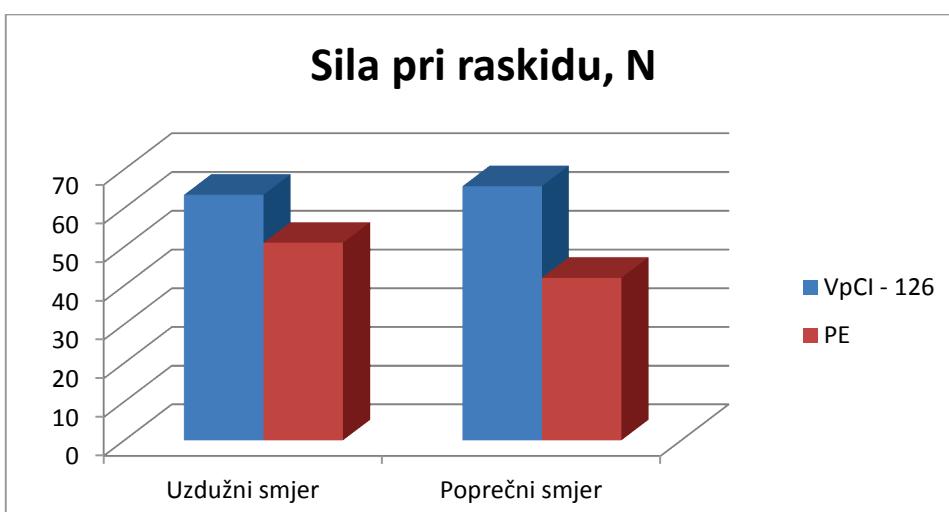
Vlačna čvrstoća		Smjer stroja	Poprečni smjer	Smjer stroja	Poprečni smjer	Smjer stroja	Poprečni smjer
% Produljen je pri raskidu	Broj uzoraka	Debljina filma mm	Debljina filma mm	Sila pri raskidu N	Sila pri raskidu N	Vlačna Čvrstoća pri raskidu N/ mm x 25,4 N/mm ² = MPa	Vlačna Čvrstoća pri raskidu N/ mm x 25,4 N/mm ² = MPa
PvCl - 126	1	0,101	0,100	65,53	66,52	25,54	26,19
PvCl - 126	2	0,104	0,098	69,45	69,23	26,29	27,81
PvCl - 126	3	0,102	0,106	52,00	71,36	20,07	26,50
PvCl - 126	4	0,105	0,093	65,61	51,19	24,60	21,67
PvCl - 126	5	0,107	0,104	69,72	70,24	25,65	26,59
PvCl - 126	6	0,096	0,097	58,28	65,40	23,90	26,54
Prosjek		0,103	0,100	63,43	65,66	24,34	25,89
<i>PE</i>		0,100	0,096	51,06	42,04	20,10	17,24
Zatezna čvrstoća		Debljina filma mm	Debljina filma mm	Očitano Produljenje Smjer stroja mm	Očitano Produljenje Poprečni smjer mm	Zatezna čvrstoća N/ deb. x 25,4 N/mm ² = MPa	Zatezna čvrstoća N/ deb. x 25,4 N/mm ² = MPa
PvCl - 126	1	0,101	0,100	380,7	473,5	749,4	932,1
PvCl - 126	2	0,104	0,098	391,4	485,2	770,5	955,1
PvCl - 126	3	0,102	0,106	324,3	490	638,4	964,6
PvCl - 126	4	0,105	0,093	396,2	403,8	779,9	794,9
PvCl - 126	5	0,107	0,104	396,8	490,5	781,1	965,6
PvCl - 126	6	0,096	0,097	372,5	473,1	733,3	931,3
Prosjek		0,103	0,100	377,0	469,4	742,1	923,9
<i>PE</i>		0,105	0,104	211,6	411,7	416,5	810



Slika 5.4 Usporedba vlačne čvrstoće VpCI – 126 filma i običnog PE filma



Slika 5.5 Usporedba produljenja VpCI – 126 filma i običnog PE filma



Slika 5.6 Usporedba sile raskidanja VpCI – 126 filma i običnog PE filma

5.2.3 Ispitivanje na cijepanje i probijanje

Ispitivanje na cijepanje i probijanje može se vršiti na istom batu. Kod cijepanja film se postavi u prostor predviđen za film i zatim se zategne kako bi bila stabilna na jednom mjestu. Prije samog mjerjenja na filmu se napravi početna pukotina. Mjerenje se vrši tako što se pusti bat određene težine da udari u film te se nastavlja rast pukotine koja je prije toga napravljena. Zatim se očitavaju vrijednosti sile na skali bata. Razlika kod probijanja je ta što se na filmu ne pravi početna pukotina, nego bat udara o neoštećenu film. Mjerenje se vrši kao i kod cijepanja pomoću skale koja je postavljena na uređaj.



Slika 5.7 Cijepanje VpCI – 126 filma

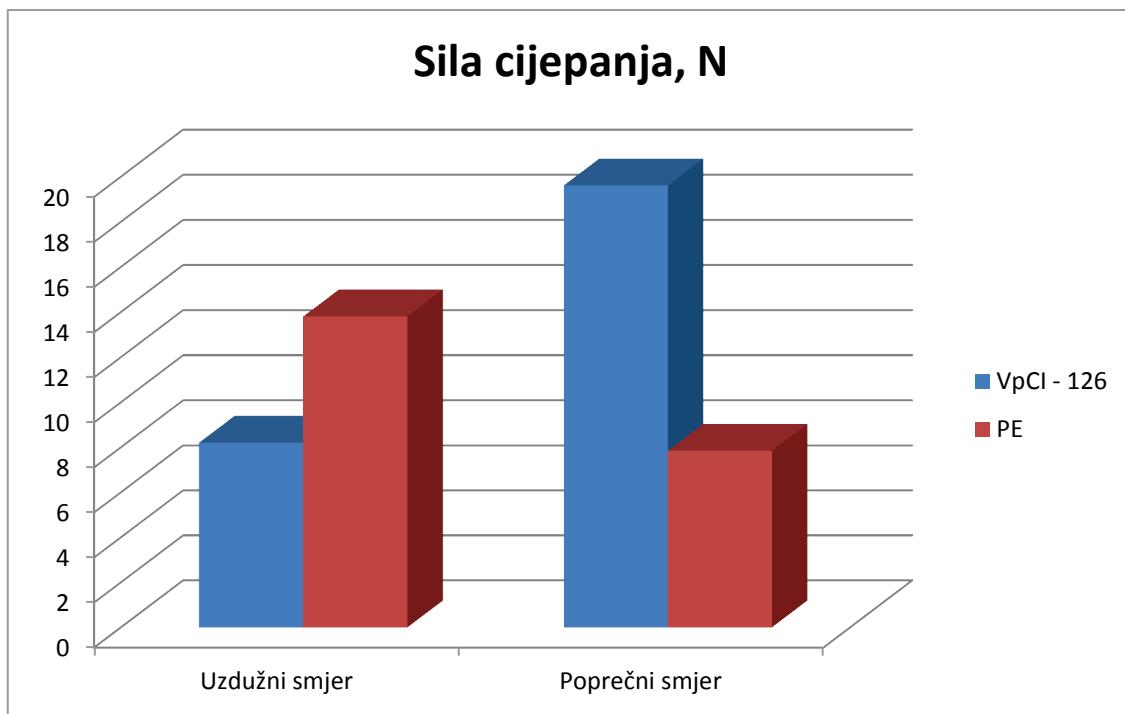


Slika 5.8 Probijanje VpCI – 126 filma

Ispitivanje se vrši na 12 uzoraka VpCI – 126 filma, od čega su 6 uzoraka pripremljena za ispitivanja na opterećenja uzduž smjera vlakana uzorka, a preostalih 6 uzoraka pripremljeni su za ispitivanja na opterećenja koja djeluju poprečno na vlakna uzoraka. Za što lakšu usporedbu rezultata uzet je uzorak polietilenske folije bez inhibitora. U tablici 5.3 prikazani su rezultati mjerjenja sile cijepanja i probijanja.

Tablica 5.3 Rezultati mjerjenja sile cijepanja i probijanja

		Smjer stroja	Poprečni smjer	Smjer stroja	Poprečni smjer	Smjer stroja	Poprečni smjer
Test Cijepanja TEŽINA UTEGA NA NJIHALU U GRAMIMA	3200 g	Očitanje na skali u smjeru stroja	Očitanje na skali u poprečnom smjeru	Gram Sila u smjeru stroja g	GramSila poprečnom smjeru g	Sila u Smjeru stroja N	Sila u poprečnom smjeru N
Broj testiranih slojevi							
VpCl - 126	1	25,0	62,0	800,00	1984,00	7,85	19,46
VpCl - 126	2	24,0	58,0	768,00	1856,00	7,53	18,20
VpCl - 126	3	26,0	64,0	832,00	2048,00	8,16	20,09
VpCl - 126	4	26,0	61,0	832,00	1952,00	8,16	19,14
VpCl - 126	5	28,0	62,0	896,00	1984,00	8,79	19,46
VpCl - 126	6	28,0	68,0	896,00	2176,00	8,79	21,35
Prosjek		26,17	62,50	837,33	2000,00	8,21	19,62
PE		44	25	1408	800	13,81	7,85
Test Probijanja TEŽINA UTEGA NA NJIHALU U GRAMIMA	3200 g	Očitanje na skali	Gram Snaga Probijanja g	Sila Probijanja N	Energija probijanja J		
Broj testiranih slojevi							
VpCl – 126	1	52,00	1664,00	16,32	1,41		
VpCl – 126	2	50,00	1600,00	15,70	1,35		
VpCl – 126	3	56,00	1792,00	17,58	1,51		
VpCl – 126	4	51,00	1632,00	16,01	1,38		
VpCl – 126	5	57,00	1824,00	17,89	1,54		
VpCl – 126	6	54,00	1728,00	16,95	1,46		
Prosjek		53,33	1706,67	16,74	1,44		
PE		44,00	1408,00	13,81	1,19		



Slika 5.9 Usporedba sile cijepanja VpCI – 126 filma i običnog PE filma

5.3 Oprema potrebna za obavljanje RAZOR BLADE testa

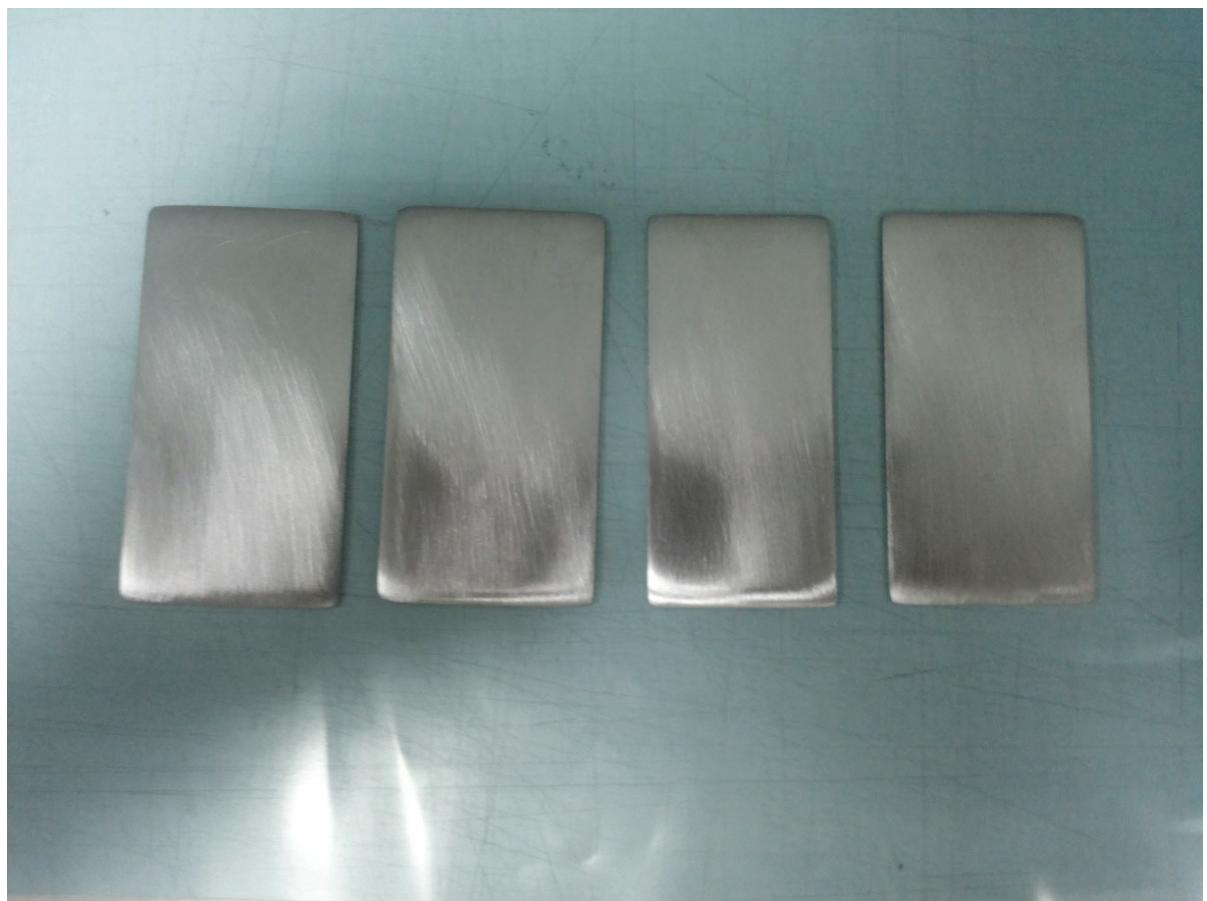
Oprema koja je korištena prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada:

- lateks rukavice
- Silicij - ugljični papir (brusni papir; granulacije 240 - 300)
- metalna klješta ili pinceta
- pipete
- zaštitne naočale
- papirnati ručnici

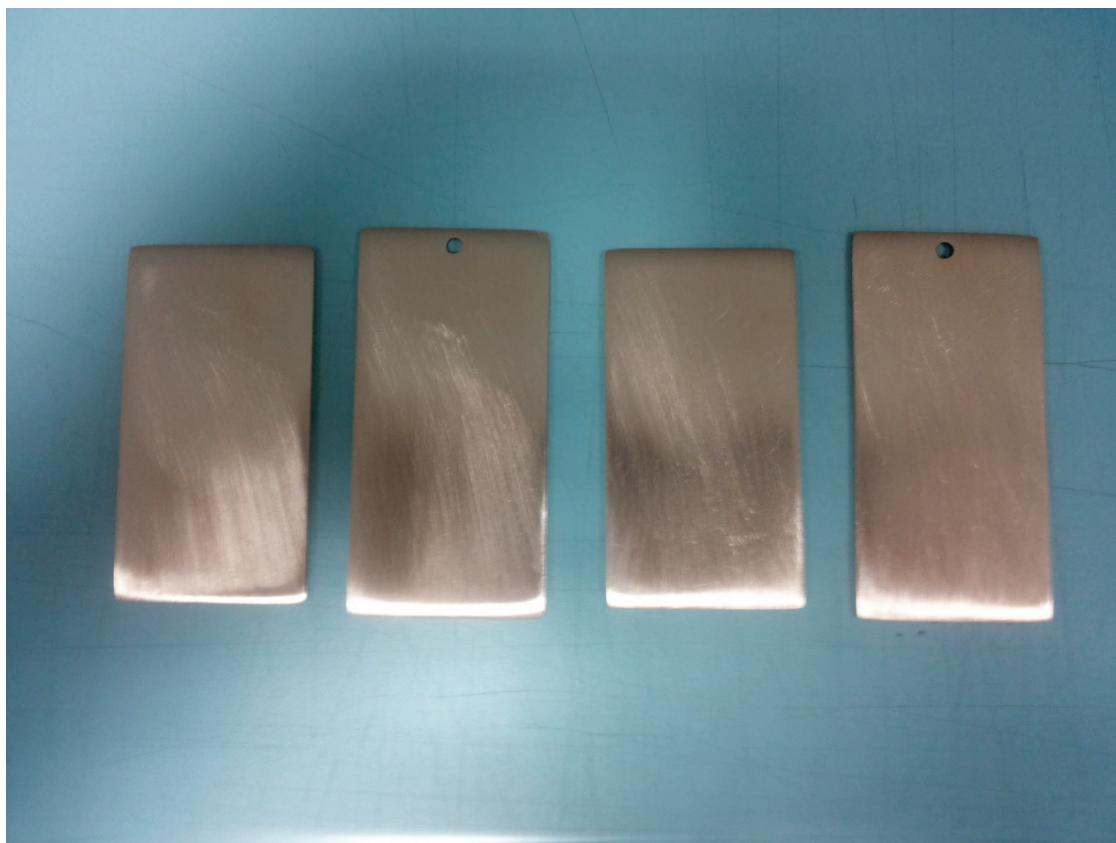
Tijekom ispitivanja korišteni su sljedeći materijali: uzorci polietilenskog filma impregnirani inhibitorom, uzorci polietilenskog filma bez inhibitora, uzorci od bakra, uzorci od ugljičnog čelika, otopina natrijeva klorida, destilirana voda, etanol.

5.4 Priprema uzorka za ispitivanje

Ispitivanje je vršeno na uzorcima veličine 51 mm x 76 mm od ugljičnog čelika i bakra. Prije početka ispitivanja uzorke je potrebno pripremiti. Uzorci se prvo bruse Silicij – ugljičnim papirom (brusnim papirom) i to u dvije faze s različitom granulacijom brusnog papira. Prvo se izvodi brušenje brusnim papirom granulacije 240, a zatim brusnim papirom granulacije 300. Na uzorcima je potrebno obrusiti sve površine uzorka kao i sve rubove. Potrebno je dobiti jednolične i čiste površine uzorka na kojima su skinuti svi znakovi korozije ili nekih nečistoća.



Slika 5.10 Brušeni uzorci od ugljičnog čelika



Slika 5.11 Brušeni uzorci od bakra

Nakon tako pripremljene površine, uzorci se uranjaju u metanol do 5 minuta kako bi se s uzorka otklonile preostale nečistoće i masnoće. Uzorci se ne bi trebali držati u etanolu duže od 5 minuta jer nakon toga metali počinju reagirati s vodom u etanolu.



5.12 Uzorci od ugljičnog čelika i bakra uronjeni u etanol

Zatim se uzorci vade pincetom kako se ne bi oštetili, te ih je potrebno osušiti tako što se obrišu papirnatim ručnicima koji ne ostavljaju tragove. Nakon toga uzorci su spremni za ispitivanje.

5.5 RAZOR BLADE test

Cilj ispitivanja je utvrđivanje antikorozivnog djelovanja polietilenskog filma s impregniranim inhibitorom korozije na uzorcima od bakra i ugljičnog čelika. Prije početka samog pokusa potrebno je pripremiti uzorce VpCI – 126 filma u koju će biti postavljeni uzorci od bakra i ugljičnog čelika. Potrebno je šest duplih uzoraka VpCI – 126 filma, te dva uzorka običnog polietilenskog filma. Tri uzorka VpCI – 126 filma i jedan uzorak običnog polietilenskog filma namijenjena su za bakar, dok su ostale tri VpCI – 126 filma i jedan uzorak običnog polietilenskog filma namijenjen za ugljični čelik. Na slikama 5.9 i 5.10 vidljivo je da je lijevi uzorak postavljen u obični polietilenski film, dok su desna tri uzorka postavljena u VpCI – 126 film.



Slika 5.13 Uzorci od bakra pripremljeni za ispitivanje



Slika 5.14 Uzorci od ugljičnog čelika pripremljeni za ispitivanje

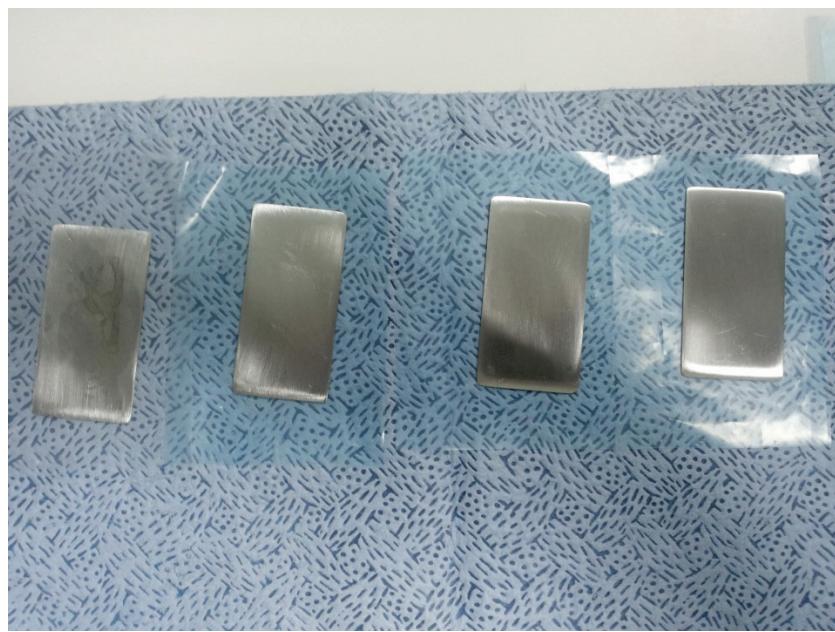
Tri primjerka se zatim stavljaju na VpCI – 126 film. Na ugljični čelik se pomoću pipete kapnu dvije kapi od 0,005 ml destilirane vode, te se uzorci prekrivaju s još jednom VpCI - 126 filmom. Ovaj postupak također treba napraviti i na uzorku koji se stavlja u obični polietilenski film. Takav postupak primjenjuje se i na bakrenim uzorcima, ali se umjesto destilirane vode stavljaju dvije kapi 0,005 % NaCl (Natrijeva klorida).



Slika 5.15 Uzorci od bakra i ugljičnog čelika postavljeni u VpCI – 126 film

Tako postavljeni uzorci od ugljičnog čelika trebaju mirovati 2 sata nakon čega se vrši kontrola efikasnosti inhibitora korozije koji se nalazi kemijskom sastavu filma. Postupak za bakrene uzorke razlikuje se jedino u tome što oni trebaju mirovati 4 sata te se onda vrši kontrola efikasnosti inhibitora korozije koji se nalazi u kemijskom sastavu filma.

Slika 5.12 prikazuje uzorke od ugljičnog čelika nakon 2 sata mirovanja. Vizualnom kontrolom je utvrđeno da je na kontrolnom uzorku koji se nalazio u običnom polietilenskom filmu došlo do elektrokemijske reakcije te su nastali produkti korozije, dok se na uzorcima koji su bili u VpCI – 126 filmu ne vide nikakvi tragovi korozije.

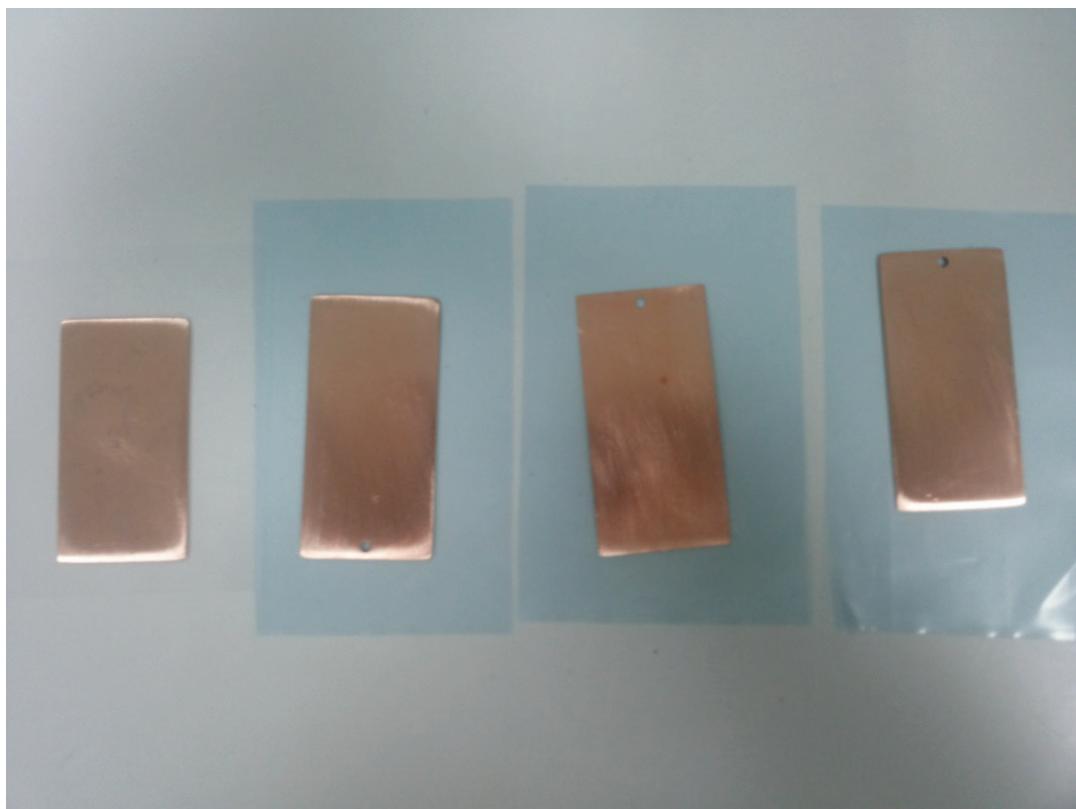


Slika 5.16 Ugljični čelik nakon 2 sata mirovanja



Slika 5.17 Kontrolni uzorak ugljičnog čelika nakon 2 sata mirovanja

Slika 5.14 prikazuje uzorke od bakra nakon 4 sata mirovanja. Vizualnom kontrolom je utvrđeno da je na kontrolnom uzorku koji se nalazio u običnom polietilenskom filmu došlo do elektrokemijske reakcije te su nastali produkti korozije. Također, na jednom uzorku koji se nalazio u VpCI – 126 filmu vidljiv je mali trag elektrokemijske korozije, dok se na ostalim uzorcima ne vide nikakvi tragovi korozije.



Slika 5.18 Bakar nakon 4 sata mirovanja



Slika 5.19 Kontrolni i ispitni uzorak bakra na kojima je vidljiva korozija nakon 4 sata mirovanja

5.6 Rezultati ispitivanja

Provedeno je ispitivanje efikasnosti korozijske zaštite lako hlapljivih inhibitora korozije pomoću RAZOR BLADE testa.

Kako bi se zaštita od korozije pomoću VpCI – 126 filma pokazala uspješnom, potrebno je da najmanje 2/3 uzoraka bude pozitivno ocijenjeno, odnosno samo jedan uzorak smije imati vidljive znakove korozije. Ocenjivanje se vrši vizualnom kontrolom svih uzoraka koji su bili zaštićeni VpCI – 126 filmom. Uzorci koji nemaju vidljivih znakova korozije dobivaju pozitivnu ocjenu, dok uzorci kod kojih su vidljivi znakovi korozije dobivaju negativnu ocjenu.

Tablica 5.4 Rezultati RAZOR BLADE testa

	UGLJIČNI ČELIK		BAKAR
KONTROLA	Pad	KONTROLA	Pad
UZORAK 1	Prolaz	UZORAK 1	Prolaz
UZORAK 2	Prolaz	UZORAK 2	Pad
UZORAK 3	Prolaz	UZORAK 3	Prolaz
PAD/PROLAZ	Prolaz	PAD/PROLAZ	Prolaz

Iz tablice 5.4 vidljivo je da uzorci ugljičnog čelika koji su bili zaštićeni VpCI – 126 filmom nemaju vidljivih znakova korozije te tako prolaze test. Kod uzoraka od bakra koji su bili zaštićeni VpCI – 126 filmom vidljivo je da dva uzorka prolaze test jer nemaju vidljivih znakova korozije, dok se na jednom uzorku pojavljuju znakovi korozije i taj uzorak dobiva negativnu ocjenu te tako pada na testu. Takvi rezultati govore nam da najmanje 2/3 uzoraka prolazi test, te se time dokazuje efikasna zaštita od korozije pomoću zaštitne VpCI – 126 filmom.

6 ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje kontrole efikasnosti zaštite lako hlapljivih inhibitora korozije iz VpCI – 126 filma na dvije vrste materijala koji se često koriste u primorskoj atmosferi. Za prvi ispitivani materijal koristio se bakar, koji se u vlažnoj atmosferi, vodi i tlu prekriva zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije. Bakar se najviše koristi zbog svoje dobre toplinske i električne vodljivosti, te otpornosti na koroziju i dobrih mehaničkih svojstava. Za drugi ispitivani materijal koristio se ugljični čelik, koji je poznat po tome da se u Arapskom Zaljevu najviše koristi za destilaciju morske vode kako bi se dobila pitka voda. Zbog svoje niske cijene ugljični čelik jedan je od najzastupljenijih na tržištu. Brzina korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi i u slatkoj vodi približno je ista, samo u morskoj vodi zbog bolje električne provodljivosti može doći do točkaste korozije.

VpCI, odnosno hlapljivi inhibitori korozije čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije, a najčešće je to u zatvorenim prostorima za vrijeme skladištenja ili transporta. Primjena hlapljivih inhibitora korozije proširila se na mnoga tehnička područja zbog svojstva isparavanja para koje mogu doprijeti do mjesta nedostupnih za bilo koji drugi način zaštite od korozije.

Za ispitivanje efikasnosti korozijske zaštite lako hlapljivog inhibitora iz VpCI -126 filma korišten je RAZOR BLADE test. Iz dobivenih rezultata provedenog istraživanja vidljivo je da VpCI – 126 film štiti metale od produkata korozije. Iz ispitivanih uzoraka bakra vidljivo je da dva uzorka prolaze test i nemaju vidljivih produkata korozije, dok se na jednom uzorku pojavljuju produkti korozije. Svi ispitivani uzorci ugljičnog čelika prolaze test jer na njima nema vidljivih produkata korozije.

LITERATURA

- [1] Stupnišek – Lisac Ema: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. Zagreb; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007. 218 str.
- [2] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Grupa za koroziju i zaštitu materijala. Zagreb. *Korozija*. 2008. URL: <http://pierre.fkit.hr/korozija/korozija1.php> (15.4.2014.) (slika 1.2)
- [3] Kristan Ekatarina, Huljev Karla; *Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost konstrukcijskih materijala u morskoj vodi*. Seminarski rad. Zagreb. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013, str. 20 - 31
- [4] Ismaeel Andijani, S. Turgoose: *Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor*, Desalination, Vol. 123, Izdanje 2 – 3, 1999, str. 223 – 231.
- [5] Živković Dražen, Anzulović Boris, Delić Dražen; *Utjecaj morske korozije na kugličareni sloj aluminijiske slitine*. Naše more, 5-6/2005, 2005, 52, str. 206 - 213
- [6] Philip A. Schweitzer; *Corrosion engineering handbook*. New York, Marcel Dakker inc, 1996, 739 str.
- [7] Alkid d.o.o. Antikorozivna zaštita metala i opreme. Dicmo, Hrvatska. *Pjeskarenje i sačmarenje*. URL: <http://alkid.hr/pjeskarenje> (29.6.2014.) (slika 3.1, 3.2, 3.4)
- [8] Koritnik kovinarstvo i peskarenje. Domžale, Slovenija. *Pjeskarenje u komori*. URL: <http://www.koritnik.si/hr/usluge/pjeskarenje/pjeskarenje-u-komori> (29.6.2014.) (slika 3.3)
- [9] Sital d.o.o. Zagreb. *Pjeskarenje*, URL: <http://www.sital.hr/hr/static/pjeskarenje-3> (21.6.2014)
- [10] Margarita Kharsan, Alla Furman, Boris Mikšić, Ivan Rogan. *Hlapljivi inhibitori korozije u mazivima*. Goriva i maziva, Vol. 45, izdanje 2, 2006, str. 73 – 80

- [11] Ivan Juraga, Vinko Šimunović, Ivan Stojanović; *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*. Zagreb. Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2008. URL: <http://www.cortecros.hr/Hrv/Radovi.aspx> (27.6.2014.) (slika 4.2, 4.3, 4.4)
- [12] EcoCortec. Beli Manastir, Hrvatska. *VpCI – 126*. URL: http://www.ecocortec.hr/products/products_126.php (2.7.2014.)