

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Antonio Pappo

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Antonio Pappo

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Antonio Pappo



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Antonio Pappo**

Mat. br.: 0035182971

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Hlapljivi inhibitori korozije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Volatile corrosion inhibitors**

Opis zadatka:

Hlapljivi inhibitori korozije su organski spojevi koji imaju nizak tlak zasićene pare pod atmosferskim uvjetima. Na metalnoj površini se adsorbiraju stvarajući monosloj te na taj način mijenjaju kinetiku elektrokemijske reakcije. Molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, pozitivan dio molekule vezan je za površinu metala dok je negativan okrenut prema elektrolitu i hidrofoban je. Ovi inhibitori primjenjuju se za zaštitu metala od atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta. U radu je potrebno opisati podjelu i mehanizam zaštite inhibitorima. U eksperimentalnom dijelu rada ispitati djelotvornost hlapljivih inhibitora impregniranih u polietilenskoj foliji. Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:
25. studenog 2014.

Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
1. UVOD	1
1.1. Ekonomski značaj korozije	2
2. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE.....	3
2.1. Vrste korozija prema mehanizmu procesa	3
2.1.1. Kemijska korozija	3
2.1.2. Elektrokemijska korozija	4
2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja.....	4
2.2.1. Opća korozija	4
2.2.2. Galvanska korozija.....	5
2.2.3. Rupičasta korozija.....	6
2.2.4. Interkristalna korozija	6
2.2.5. Selektivna korozija.....	7
2.2.6. Erozijska korozija	7
2.2.7. Korozija u procijepu	7
2.2.8. Napetosna korozija.....	8
3. INHIBITORI KOROZIJE METALA.....	9
3.1. Podjela inhibitora	10
3.1.1. Anodni inhibitori.....	10
3.1.2. Katodni inhibitori.....	14
3.1.3. Mješoviti inhibitori	16
3.1.4. Imidazoli kao inhibitori korozije	16
3.1.5. Hlapljivi inhibitori korozije	17
3.1.6. Ekološki inhibitori	19
3.2. Optimalna koncentracija inhibitora.....	20
3.3. Djelotvornost inhibitora	22

3.4. Sinergistički učinak.....	22
3.5. Mehanizam inhibiranja korozije	23
3.5.1. Metalna površina bez oksida.....	23
3.5.2. Metalna površina prekrivena oksidima	24
3.6. Primjena inhibitora korozije.....	25
3.6.1. Zaštita električkih sklopova i upravljačkih kutija	25
3.6.2. Zaštita vojne opreme	26
3.6.3. Primjena hlapljivih inhibitora korozije u brodogradnji	28
3.6.4. Konzervacija sustava u mirovanju	29
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
4.1. Priprema uzoraka i ispitivanje prekrivanjem	31
4.2. VIA test	40
4.3. Analiza rezultata.....	47
ZAKLJUČAK	48
LITERATURA.....	49
PRILOZI.....	51

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz direktnih troškova korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3].....	2
Slika 2. Primjer opće korozije [3]	5
Slika 3. Erozijska korozija [7].....	7
Slika 4. Podjela inhibitora [3]	10
Slika 5. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [9]..	11
Slika 6. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [9]	12
Slika 7. Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [9]	13
Slika 8. Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [9]	15
Slika 9. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [12].....	17
Slika 10. Polietilenska vrećica impregnirana inhibitorom [16].....	18
Slika 11. Ovisnost prekrivenosti površine o logaritmu koncentracije inhibitora [9]	21
Slika 12. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije [12].....	25
Slika 13. Primjena inhibitora za zaštitu električnih kontakata [12]	26
Slika 14. Primjena inhibitora korozije za zaštitu pješačkog naoružanja [12]	27
Slika 15. Primjena inhibitora korozije za zaštitu vojnih vozila [19].....	27
Slika 16. Zaštita unutrašnjosti lista kormila [2]	29
Slika 17. Uzorci od ugljičnog čelika i bakra	31
Slika 18. Uzorci od ugljičnog čelika i bakra nakon brušenja.....	32
Slika 19. Uzorci uronjeni u metanol.....	33
Slika 20. Otopina 0,005 % NaCl.....	33
Slika 21. PE folija debljine 50 μm	34
Slika 22. Prekriveni uzorci ugljičnog čelika	34
Slika 23. Prekriveni uzorci bakra	35
Slika 24. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 50 μm	36
Slika 25. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 50 μm	36
Slika 26. PE folija debljine 100 μm	37
Slika 27. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 100 μm	37
Slika 28. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100 μm	38
Slika 29. PE folija debljine 200 μm	38
Slika 30. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 200 μm	39
Slika 31. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 200 μm	39

Slika 32. Uzorci od bakra promjera 10 mm	40
Slika 33. Uzorci uronjeni u etanol.....	41
Slika 34. Posude sa VIA kompletiranim poklopcem i nalijepljenim PE folijama	42
Slika 35. Oprema za ispitivanje u sušioniku na temperaturi od 40 °C.....	43
Slika 36. Kriterij za provođenje ispitivanja [21]	43
Slika 37. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 50 μm.....	44
Slika 38. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 50 μm.....	44
Slika 39. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 100 μm.....	45
Slika 40. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 100 μm.....	45
Slika 41. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 200 μm.....	46
Slika 42. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 200 μm.....	46

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prolaznost folija korištenih u metodi prekrivanjem	47
Tablica 2. Ocjene folija korištenih u VIA testu	47

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
BDP		Bruto domaći proizvod
PREN		Pitting resistance equivalent number
VCI		Volatile corrosion inhibitor
VIA		Vapor inhibiting ability
PE		Polietilen
j_p	A/m^2	Kritična gustoća struje pasiviranja
j_{pp}	A/m^2	Gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju
E_p	mV	Potencijal početka pasiviranja
E_{pp}	mV	Potencijal kraja pasiviranja
E_{tp}	mV	Potencijal transpasivnog stanja
j_{kor}^0	A/m^2	Gustoća struje korozije
j_{kor}	A/m^2	Pasivno područje
E_{kor}	mV	Korozijski potencijal
f_u		Faktor usporenja
η_i		Stupanj inhibicije

SAŽETAK

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu opisana je klasifikacija procesa korozije, inhibitori kao metoda zaštite, njihova podjela, značajke, stupanj djelovanja i područje primjene.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je djelotvornost zaštite hlapljivog inhibitora korozije impregniranog u različitim polietilenskim folijama na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra.

Ključne riječi: korozija, hlapljivi inhibitori, ugljični čelik, bakar

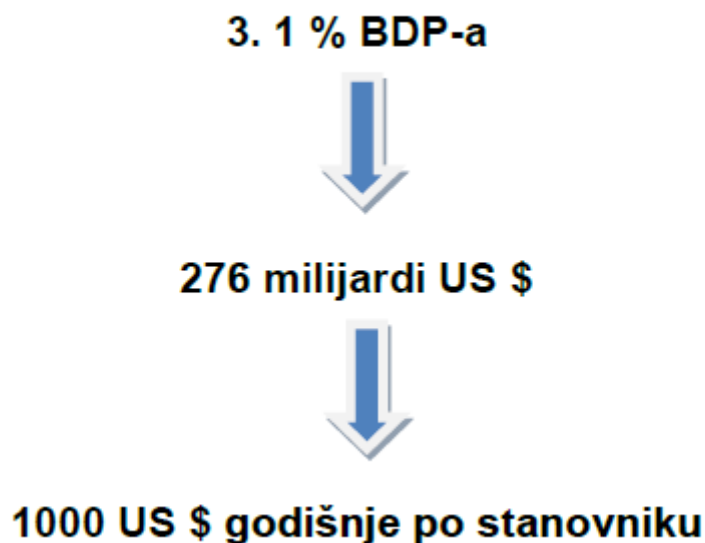
1. UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno 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. Takvo oštećivanje konstruktivskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti mjerama i postupcima posebne tehnološke discipline, zaštite materijala koja se obično naziva površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini tvorevina. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (sredinom, okolinom), tj. s plinom ili kapljevnom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar pri čemu se često nepoželjno mijenja i sastav fluida. Korozija, dakle, izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstruktivskog materijala i medija [1].

Oštećivanje konstruktivskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima njihove zaštite koji se obično nazivaju površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala. Postupci zaštite materijala od korozije obuhvaćaju primjenu korozijski postojanih materijala, konstruktivsko-tehnološke mjere zaštite, elektrokemijske metode zaštite (katodna i anodna zaštita), zaštitu inhibitorima korozije te zaštitu prevlačenjem [2].

1.1. Ekonomski značaj korozije

Korozija se smatra jednim od najvećih uništavača ljudskih tvorevina. Studije vodećih svjetskih sila pokazuju razornost djelovanja korozije na ljudska dobra, gdje godišnje troškovi dosežu i do 4,5 % bruto društvenog proizvoda razvijenih zemalja, što odgovara stotinama milijardi dolara. Slika 1 prikazuje direktne troškove uzrokovane korozijom u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3].



Slika 1. Prikaz direktnih troškova korozije u SAD-u prema podacima iz 2003. godine [3]

Direktni troškovi izazvani korozijom su:

- zamjena korodirane opreme (gubitak materijala i energije)
- održavanje i provođenje zaštite (trošak zaštitnog materijala i ljudskog rada).

Indirektni troškovi izazvani korozijom:

- zaustavljanje proizvodnje/pogona (izgubljena dobit)
- gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda)
- smanjenje stupnja iskoristivosti - efikasnosti
- onečišćenje/kontaminacija proizvoda i okoliša.

2. KLASIFIKACIJA PROCESA KOROZIJE

Da bi došlo do pojave oštećivanja konstrukcijskog materijala, mora u promatranom sustavu postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Neke se može prethodno izbjeći pravilnim pristupom projektiranju i održavanju, a djelovanje drugih može se umanjiti i svesti na podnošljivu razinu [3].

Čimbenici koji uvjetuju koroziji mogu se podijeliti na:

- kemijski čimbenici
- fizikalni čimbenici
- biološki čimbenici
- električni čimbenici
- kompleksni čimbenici uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih ne toliko relevantnih faktora.

Procese korozije možemo podijeliti prema mehanizmu procesa, geometriji korozijskog razaranja, materijalu koji korodira, mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal, odnosu između korozije i drugih štetnih procesa [4].

2.1. Vrste korozija prema mehanizmu procesa

Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku [2].

2.1.1. *Kemijska korozija*

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijska korozija sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji čini korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine [2].

2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera (ugljični čelik korodira pri relativnoj vlazi $RV > 60\%$). Njezin je uzrok također afinitet, ali on se manifestira kao električni napon, kao tzv. razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita.

Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско-oksidacijski proces, tj. redoks-proces u sustavu metal/elektrolit, u kojem dolazi do oksidacije (ionizacije, otpuštanja elektrona) metala u slobodni metalni ion te redukcije (depolarizacije, primanja elektrona) nekog oksidansa, tzv. depolarizatora [2].

2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Korozijske pojave klasificiraju se često po svojem obliku i raspodjeli na površini materijala, tj. po geometriji korozijskog razaranja. Uobičajena podjela je na osam pojavnih oblika korozije, i to:

1. opća korozija
2. galvanska korozija
3. rupičasta korozija
4. interkristalna korozija
5. selektivna korozija
6. erozijska korozija
7. korozija u procijepu
8. napetosna korozija.

2.2.1. Opća korozija

Opća (jednolika, engl. *uniform*) korozija najčešći je i najrašireniji, ali najmanje opasan, oblik korozije jer zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini [5].

Iako je ovo najrašireniji oblik korozije, ujedno je i najbezopasniji, jer je vidljiv golim okom i može se na vrijeme spriječiti.

Ovaj oblik korozije može se podijeliti na:

- ravnomjernu opću koroziju
- neravnomjernu opću koroziju.

Razlika između ova dva tipa opće korozije je u tome da ravnomjerna korozija napreduje jednakom brzinom po cijeloj korodiranoj površini, dok kod neravnomjerne brzina korozije nije ujednačena. Slika 2 pokazuje primjer opće korozije na automobilima.



Slika 2. Primjer opće korozije [3]

2.2.2. Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal [4].

Spajanjem dvaju metala različitog potencijala u elektrolitu dolazi do formiranja galvanskog članka, u kojem je elektronegativniji metal anoda, a elektropozitivniji metal katoda. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode. Svi se metali mogu ponašati kao anoda ili kao katoda, ovisno o njihovu elektrodnom potencijalu u odnosu jednog prema drugome u galvanskom nizu [2].

2.2.3. *Rupičasta korozija*

Rupičasta korozija (engl. *pitting*) je usko lokalizirana korozija približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno dugog vremena nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala. To je lokalni oblik korozije koji napada samo neke dijelove izložene površine materijala [2].

Ovoj vrsti korozije su podložni željezo, cink, nikal, Cr-Ni čelici, aluminij, bakar te njihove legure i to najčešće prilikom izloženosti kloridnim elektrolitima. Rupičastoj koroziji pogoduju i lokalna onečišćenja površine (npr. kapljice metala ostale nakon zavarivanja), pa je, ukoliko je to moguće, potrebno redovito čistiti površinu metala kako bi se smanjili izgledi za nastanak ove opasne korozijske pojave [4].

Otpornost na rupičastu koroziju procjenjuje se na osnovi PREN broja (PREN – Pitting resistance equivalent number) koji označuje ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju [6].

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + (3,0 - 3,3) \times \% \text{Mo} + (16-30) \times \% \text{N}. \quad (1)$$

2.2.4. *Interkristalna korozija*

Posebno opasan oblik korozije jer napreduje vrlo nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela. Interkristalna korozija može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Top tipu korozije posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici [2].

2.2.5. *Selektivna korozija*

Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznoga ili višekomponentnog materijala. Komponenta selektivne korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava decinkacije mjedi s $>15\% \text{Zn}$, u vodi i tlu. Pritom dolazi do otapanja cinka, a ostaje porozna Cu matrica [4].

2.2.6. *Erozijska korozija*

Erozijska korozija nastaje zajedničkim djelovanjem erozije i korozije. Velikom brzinom mehanički odstranjuje zaštitne slojeve na metalu pa je metal svaki put iznova izložen djelovanju korozije. Posebno je opasna u cijevima jer dovodi do oštećenja stjenki cijevi i curenja fluida [3]. Slika 3 prikazuje primjer erozijske korozije.



Slika 3. Erozijska korozija [7]

2.2.7. *Korozija u procijepu*

Korozija u procijepu (engl. *crevice corrosion*) naziv je za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala. U takvim pukotinama i procijepima dolazi do nakupljanja vode i nečistoća, povećava se kiselost otopine, smanjuje se pH-vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija zbiva na vanjskom dijelu procijepa.

2.2.8. Napetosna korozija

Napetosna korozija je oblik korozije koji nastaje poradi istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal konstrukcije. Zaostala naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja su uzrok vlačnih naprezanja koja uzrokuju pukotine. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja.

Za napetosnu koroziju istodobno moraju biti ispunjena 3 uvjeta:

1. naprezanje
2. agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
3. materijal sklon napetosnoj koroziji (legure su sklonije).

Napetosna korozija je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala [2].

3. INHIBITORI KOROZIJE METALA

Korozijski inhibitor je kemijska tvar koja prisutna u korozijskom sastavu u odgovarajućoj koncentraciji smanjuje brzinu korozije, a da pritom znatno ne mijenja koncentraciju bilo koje korozivne tvari [8].

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a po pravilu se radi o stvaranju barijere (tankog filma ili sloja korozijskih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Inhibitori najčešće koče koroziju u elektrolitima, ali rabe se i u zaštiti od atmosferske korozije [2].

Većinom se primjena inhibitora odnosi na [9]:

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

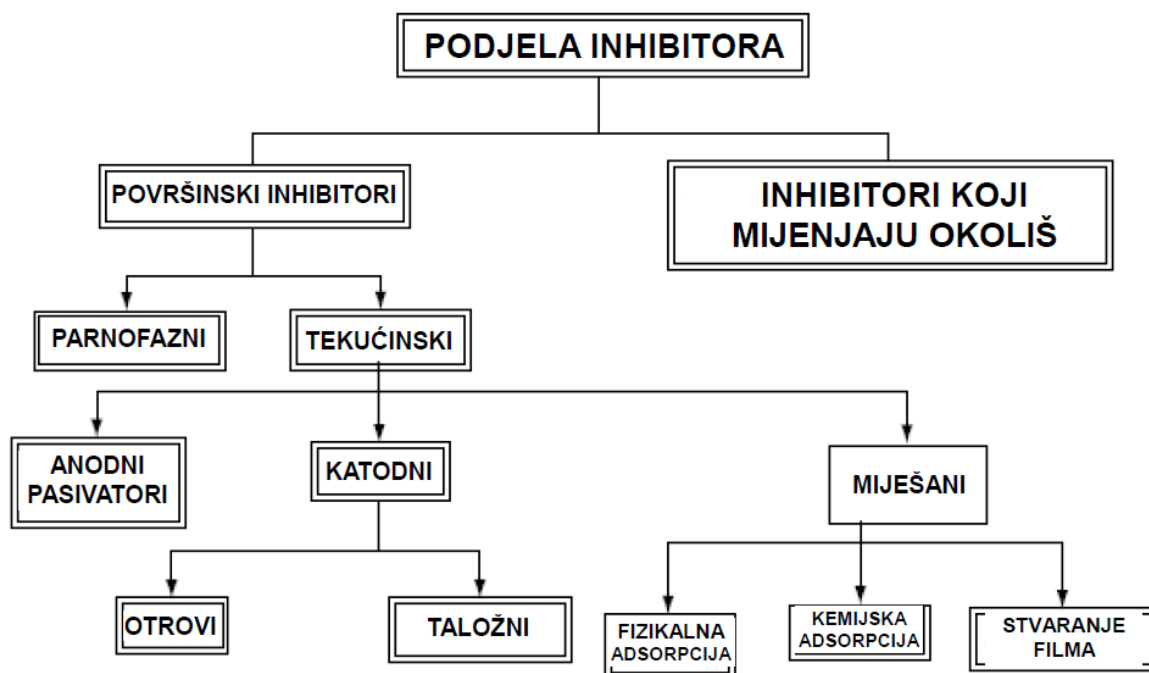
Pravilan izbor inhibitora je značajan zadatak. Pri tom odabiru treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi (temperatura, tlak, protok i dr.).

U znanstvenoj i tehničkoj literaturi o koroziji metala nalaze se opisi brojnih kemijskih spojeva koji imaju inhibitorska svojstva od kojih je vrlo mali broj stvarno upotrijebljen u praktičnim sustavima. To proizlazi iz činjenice da se u praksi u poželjna svojstva nekog inhibitora ubrajaju i ona izvan jednostavne zaštite metala pa su za njihovu primjenu od velike značajnosti cijena, raspoloživost, toksičnost i drugi čimbenici [9].

3.1. Podjela inhibitora

Prema svome kemijskom sastavu inhibitori se dijele na organske i neorganske inhibitore. Prema mehanizmu djelovanja inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane. Prema svojstvima inhibitori korozije dijele se na isparive, neisparive, opasne i sigurne [10].

Slika 4 prikazuje podjelu inhibitora.



Slika 4. Podjela inhibitora [3]

3.1.1. Anodni inhibitori

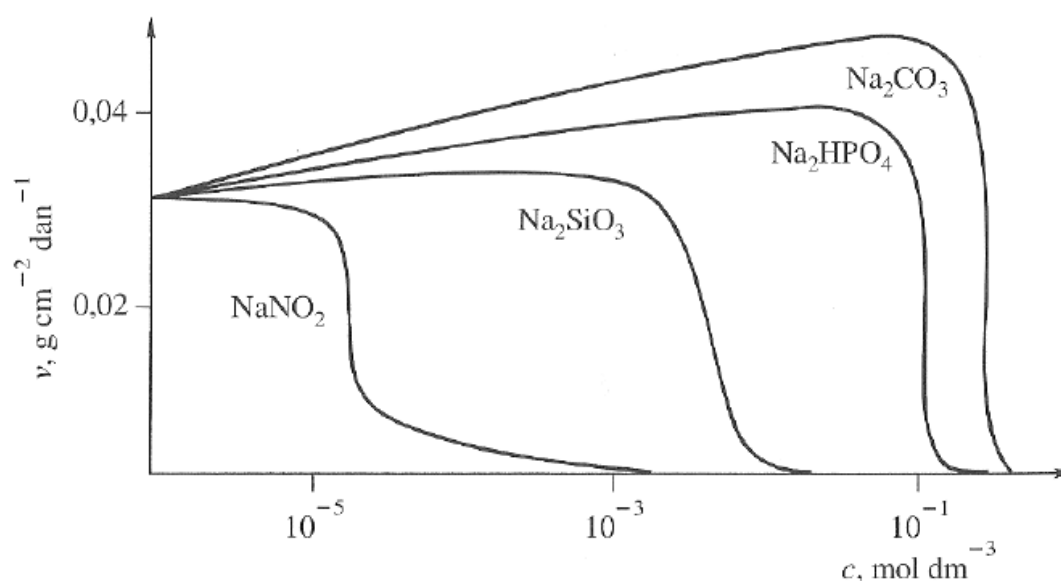
Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju materijala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati (CrO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), molibdati (MoO_4^{2-}), volframati (WO_4^-) koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno 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.

Zbog otrovnosti nastoje se kromati i nitriti zamijeniti molibdatima. Nitrati i kromati jako su toksični zato se češće upotrebljavaju manje toksični molibdati. Kritična koncentracija pri kojoj je inhibitor djelotvoran ovisi o prirodi i koncentraciji agresivnih iona [11].

Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozivskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [12].

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama [9].

Slika 5 prikazuje ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji.

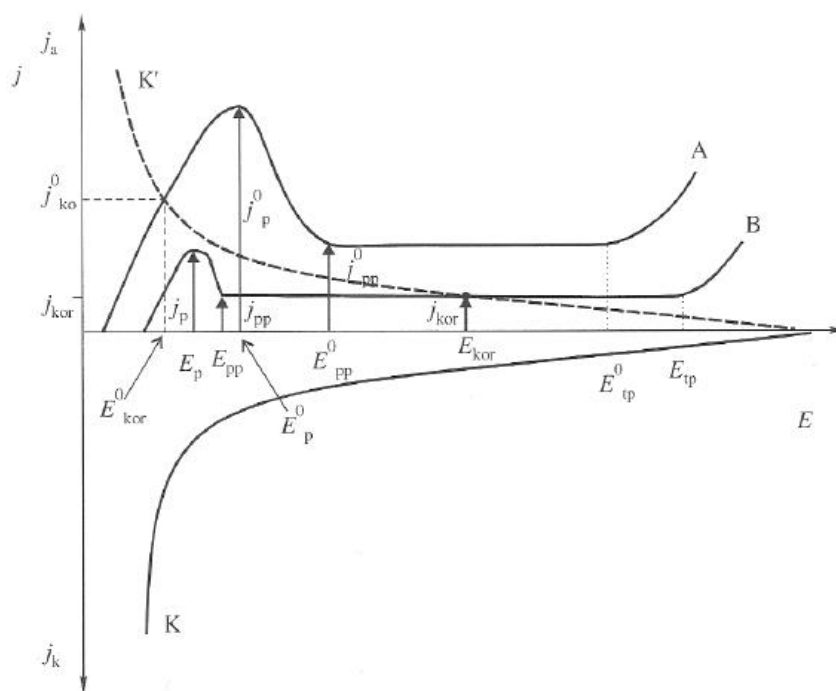


Slika 5. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [9]

Dodatak karbonata, fosfata i silikata povećava brzinu korozije pri koncentracijama nižim od one za kompletnu inhibiciju.

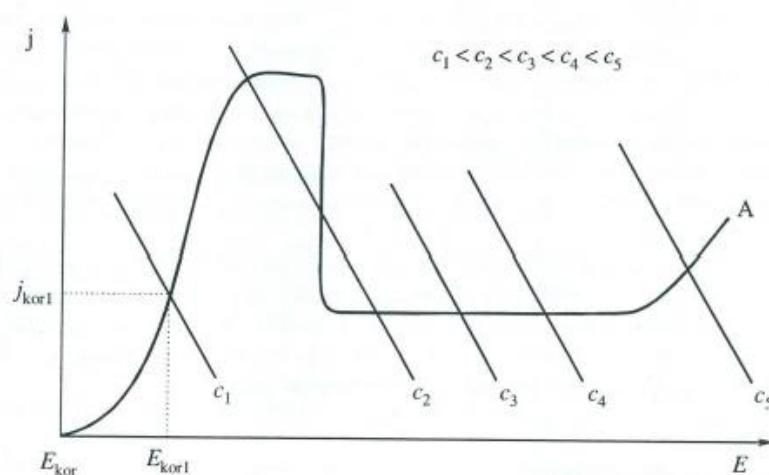
Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokaliziranu koroziju (pitting). Međutim, to nije svojstvo svih anodnih inhibitora. Na primjer natrijev benzonat je anodni inhibitor sposoban da djelomično inhibira koroziju, a da pri tome raspodjela korozije ostane efektivno nepromijenjena, dakle ne postaje „opasan“ ukoliko je prisutan u premaloj koncentraciji. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova [9].

Na slici 6 prikazan je utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala. Anodna krivulja (A) prikazana je u sustavu koji se teško pasivira. Dodatkom anodnog inhibitora (krivulja B) smanjuju se anodne struje i pomiču se potencijali.



Slika 6. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [9]

Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju smanjenjem aktivne površine anodnih dijelova metala. U njihovoj se prisutnosti smanjuju kritična gustoća struje pasiviranja (j_p) i gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju (j_{pp}). Potencijali početka pasiviranja (E_p) i kraja pasiviranja (E_{pp}) pomiču se prema negativnijim vrijednostima dok potencijal transpasivnog stanja (E_{tp}) postaje pozitivniji. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja (gustoća struje korozije j_{kor}^0) u pasivno područje (j_{kor}) (slika 7).



Slika 7. Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [9]

Povećanjem koncentracije inhibitora oksidacijskog karaktera raste vjerojatnost prijelaza metala iz aktivnog u pasivno stanje. Pri koncentraciji c_1 točka presjecišta anodne i katodne krivulje je u području aktivnog otapanja metala (kod E_{kor1}) i brzina korozije metala je veća od brzine korozije metala u otopini bez inhibitora (kod E_{kor}).

Na metalu koji se nalazi u otopini koja sadrži inhibitor koncentracije c_2 mogu se uspostaviti korozijski potencijali i u području aktivnog stanja i u području pasivnog stanja. Katodna krivulja siječe anodnu krivulju polarizacije u tri točke (multistacionarno područje). To je nestabilno stanje, pojavljuju se oscilacije između aktivnog i pasivnog stanja.

Ovisnost brzine korozije o koncentraciji inhibitora u otopini ukazuje da se zaštita metala od korozije pri uporabi inhibitora može ostvariti samo pri onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja. Sama činjenica da mnogi anorganski spojevi s kisikom pomažu nastajanje oksidnog filma, a neki su od njih djelotvorni samo u prisutnosti kisika u otopini, sugerira povezanost djelotvornosti anodnih inhibitora s oksidirajućim svojstvima spoja.

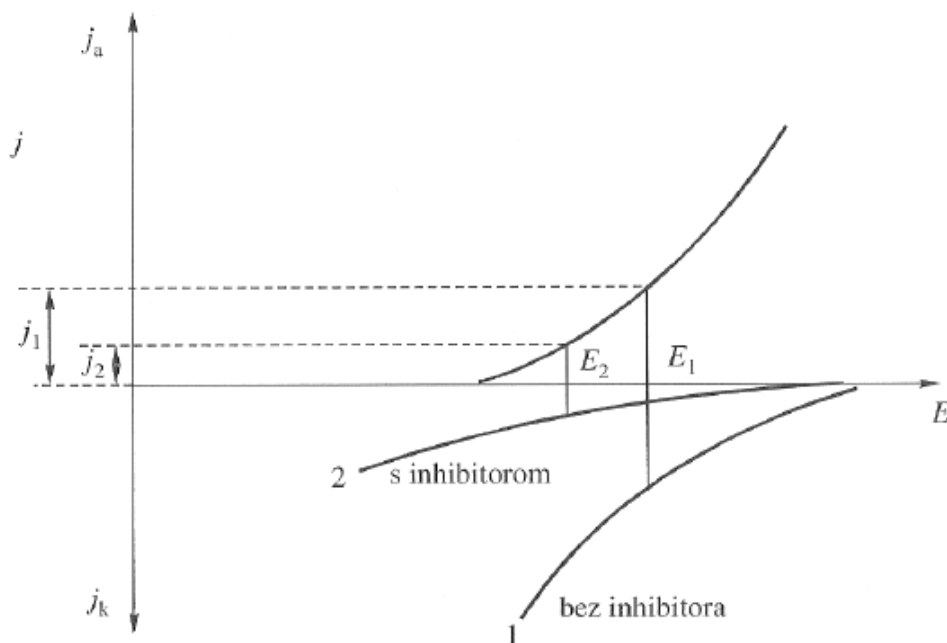
Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje [9].

3.1.2. 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. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [12].

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika [9].

Djelovanje soli teških metala kao katodnih inhibitora koji usporavaju redukciju vodikovih iona prikazano je na slici 8.



Slika 8. Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [9]

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

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje djelotvorni u ekvivalentnim koncentracijama. Na primjer, katodni inhibitor 0,1 M $ZnSO_4$ smanjuje koroziju željeza približno 80 %, a anodni inhibitor Na_2CrO_4 (nažalost toksičan) potpuno inhibira već u koncentraciji od 0,001 M. Katodni inhibitori se općenito smatraju „sigurnim“ jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju [9].

3.1.3. 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 [12].

Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Strukturne promjene molekule inhibitora kao što su različiti položaji supstituenata u aromatskim heterocikličkim spojevima mogu utjecati na elektronsku gustoću i inhibitorsku sposobnost spojeva [9].

3.1.4. Imidazoli kao inhibitori korozije

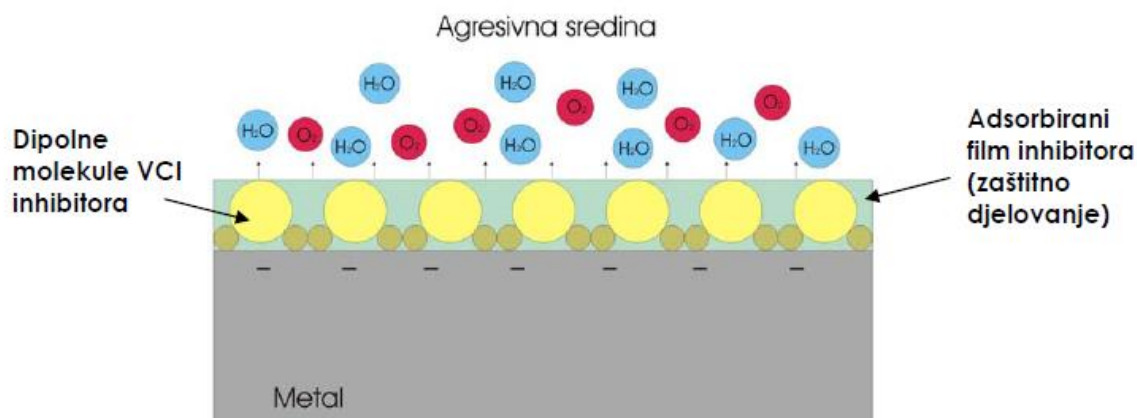
Imidazoli su planarni peteročlani heterociklični spojevi koji u svojoj molekuli imaju tri ugljikova i dva dušikova atoma u 1 i 3 položaju. Nazivaju se 1,3-diazoli. Jedan dušik je pirolnog tipa, drugi piridinskog. Doprinosi π -elektrona od svakog ugljika i "piridinskog" dušika i dva od "pirolnog" dušika tvore aromatski sekstet [13].

Derivati imidazola spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš, što ih čini važnim i pogodnim inhibitorima korozije. Utjecaj različitih derivata imidazola na okoliš ispitan je mjerenjem inhibicije bakterijskog rasta. Ova metoda je primijenjena stoga što inhibitori korozije u okoliš najčešće dolaze putem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja pa je važno znati kako njihova prisutnost utječe na mikroorganizme koji se nalaze u aktivnom mulju za obradu otpadnih voda. Utvrđeno je da svi ispitivani inhibitori pri koncentraciji $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ne utječu na rast mikroorganizma aktivnog mulja. Osim toga, poznato je da se derivati imidazola (s tri supstituirana fenilna prstena) služe u medicini kao lijekovi. Dosadašnja istraživanja pokazala su da ti derivati imidazola u znatnoj mjeri usporavaju brzinu korozije bakra u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini [14].

3.1.5. Hlapljivi inhibitori korozije

Hlapljivi 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 (slika 9). 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 [12].



Slika 9. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [12]

Svojstva VCI-ja [15]:

- 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, H₂S, 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.

Svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °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.

Slika 10 prikazuje upotrebu hlapljivih inhibitora impregniranih u polietilenskoj vrećici za zaštitu elektronike.



Slika 10. Polietilenska vrećica impregnirana inhibitorom [16]

Inhibitori u parnoj fazi slabije štite obojene metale, a koroziju olova, kositra, cinka, kadmija i srebra katkad čak ubrzavaju, pa se dijelovi građeni od tih metala unutar omota moraju štititi lakom za privremenu zaštitu. Ti inhibitori služe i za zaštitu od korozivnog djelovanja plinovitih goriva [17].

Većina primjene hlapljivih inhibitora je u pakiranju. U najjednostavnijem slučaju omot za pakiranje može biti impregniran inhibitorom za kratkotrajnu zaštitu. Inhibirajuća atmosfera može se održavati od nekoliko mjeseci do nekoliko godina, ovisno o materijalu, inhibitoru i okolišu [18].

3.1.6. Ekološki inhibitori

Sve veća briga o očuvanju okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja određenog broja djelotvornih inhibitora korozije. Kromati su uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je i upotreba polifosfata jer je nađeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotoke može dovesti do pretjeranog razvoja algi.

Istraživanja su se usmjerila na ispitivanje organskih spojeva koji se mogu dobiti iz biljnog materijala.

Istraživanja su provedena na ekstraktu:

- crnog papra
- češnjaka
- kvasca
- kave.

Studija je pokazala da se korozija smanjuje mnogostruko povećanjem koncentracije inhibitora a djelotvornost ovih inhibitora iznosi između 70 – 90 %. Mogu djelovati kao vrlo dobri ekološki inhibitori te ograničiti uporabu toksičnih inhibitora [3].

3.2. Optimalna koncentracija inhibitora

Točno određivanje optimalne koncentracije inhibitora je vrlo značajno jer, kao što je već navedeno, svaka koncentracija inhibitora nije djelotvorna. Često može prevelika ili premala koncentracija inhibitora djelovati aktivirajuće 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 korozije ali ne i intenzitet. To može biti opasno jer na taj način opća korozija može postati lokalna. Stoga je značajno za svaki pojedinačni sustav odrediti koncentraciju inhibitora koja sigurno štiti od korozije. S druge strane, zbog ekonomskih i ekoloških razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora.

Langmuirove, Frumkinove, Freundlichove i Temkinove izoterme primjenjuju se za prikazivanje eksperimentalne ovisnosti adsorpcije o koncentraciji organskih spojeva na metalnoj površini. Prekrivenost metalne površine Θ adsorbiranim inhibitorom izražava se odnosom brzine korozije metala u otopini s inhibitorom i bez njega [9].

$$\Theta = \frac{k_o - k_i}{k_o} \quad (2)$$

Θ - prekrivenost površine metala inhibitorima

k_o - brzina korozije u sustavu bez inhibitora

k_i - brzina korozije u sustavu sa inhibitorom

Ovisnost prekrivenosti metalne površine Θ o koncentraciji prisutnog inhibitora najčešće se prikazuje prema Frumkinovoj izotermi:

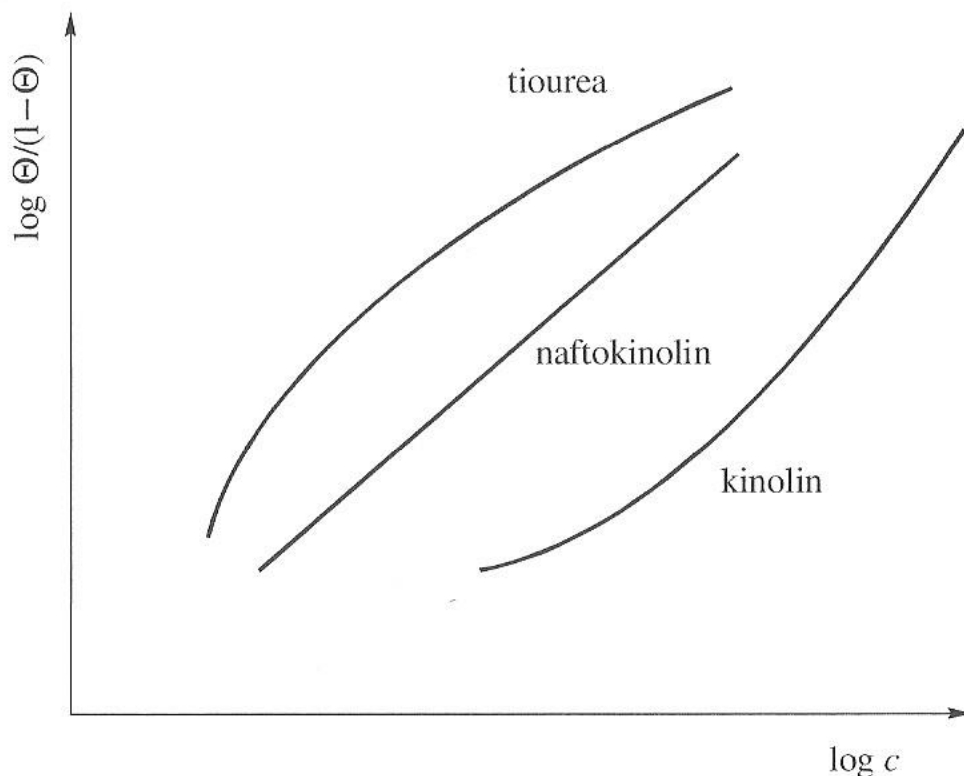
$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \exp [f (\Theta)] = K \cdot c \quad (3)$$

c – koncentracija inhibitora

K – ravnotežna konstanta reakcije adsorpcije

f – parametar koji se odnosi na promjenu adsorpcijske izoterme s prekrivenosti metalne površine (Θ)

Izraz $\Theta/(1 - \Theta)$ je stupanj prekrivenosti površine. Slika 11 prikazuje ovisnost logaritma stupnja prekrivenosti površine željeza o logaritmu koncentracija raznih inhibitora gdje se vidi da je ta ovisnost linearna jedino u slučaju naftokinolina, što znači da proces inhibicije naftokinolina slijedi Frumkinovu izotermu. Procesi inhibiranja tioureaom i kinolinom slijede neku drugu izotermu (Langmuirovu, Freundlichovu ili Temikovu) [9].



Slika 11. Ovisnost prekrivenosti površine o logaritmu koncentracije inhibitora [9]

3.3. Djelotvornost inhibitora

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

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (4)$$

odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da η_i bude 80 – 98 %, što odgovara f_u između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu materijala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednosti i temperaturu kao i vrstu inhibitora [2].

3.4. Sinergistički učinak

Upotreba dvaju ili više inhibitora zajedno daje često veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja. Ova se pojava naziva sinergističkim efektom, a temelji se najčešće na kombinaciji katodnih i anodnih inhibitora.

Organske tvari ili cinkove soli često se miješaju s kromatima, fosfatima, nitritima ili silikatima. Dodatak halidnih iona često poboljšava djelovanje organskog inhibitora (njegovu adsorpciju na metal). 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. Uporaba kromata kao „univerzalnih“ inhibitora je zbog njihove toksičnosti zabranjena. Drugi razlog su pojedinačne prednosti anodnih i katodnih inhibitora, pa primjena njihove smjese rezultira boljom inhibicijom uz manju koncentraciju inhibitora [9].

3.5. Mehanizam inhibiranja korozije

Inhibiranje korozije ne može se objasniti jedinstvenim mehanizmom zbog mnoštva varijabli koje utječu na inhibiranje različitih metala u različitim okolinama i s različitim spojevima. Inhibirajuće djelovanje nastoji se racionalizirati odvojenim promatranjem pojedinih situacija u kojima je [9]:

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

3.5.1. Metalna površina bez oksida

Kada se metal uroni u kiseli medij stvara se potencijalna razlika između metala i kiseline. Taj skok potencijala koji 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 dvosloj 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 obadvije reakcije istodobno.

Na adsorpciju inhibitora utječu: naboj površine, funkcionalna grupa, i struktura inhibitora, međusobno djelovanje adsorbiranih čestica i veličina adsorbirane molekule [9].

3.5.2. Metalna površina prekrivena oksidima

Na površini metala se na zraku obično stvara oksidni 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 reakciji sa sastojcima otopine. Inhibitori koji djeluju u otopinama kiselina često puta ne djeluju u neutralnim otopinama zbog razlike u mehanizmima korozivskih procesa. Korozivski procesi metala u neutralnim otopinama rezultiraju nastajanjem teško topivih korozivskih produkata kao što su oksidi i hidroksidi.

Mehanizam inhibirajućeg djelovanja uključuje:

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

Poznato je da se kromati i fosfati inkorporiraju u pasivni sloj ili adsorpcijom, ili ionskom izmjenom, ili jednostavno začepljivanjem pora u oksidnom filmu koji je stvoren na zraku. Inhibirajući ion može u nekim slučajevima djelovati kao pufer i sprječavati smanjenje pH vrijednosti u porama ili olakšati taloženje netopljive komponente [9].

3.6. Primjena inhibitora korozije

Primjena inhibitora se afirmirala na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr., prevlačenje) nisu pokazale uspješnim. 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 nagrivanju 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 napetosne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora, a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi (slika 12.) i drugih šupljih predmeta u vrijeme njihova rada ili skladištenja [12].



Slika 12. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije [12]

3.6.1. *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 i osiguračkim kutijama, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima [15].

Osnovna prednost primjene inhibitora pred drugim metodama zaštite je vrlo jednostavna montaža, konstantnost električnih i mehaničkih svojstava, te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata. Na slici 13. su prikazane različite metode primjene inhibitora za zaštitu električkih sklopova i kontakata [12].



Slika 13. Primjena inhibitora za zaštitu električnih kontakata [12]

3.6.2. Zaštita vojne opreme

Veliku primjenu inhibitori su našli u skladištenju oružja i vojne opreme, njihovom se uporabom u tu svrhu postigla kvalitetnija zaštita i trenutačna spremnost takve opreme za uporabu. Prostori u kojima se skladišti oružje i oprema često se nalaze pod zemljom ili u šumi gdje je temperatura i relativna vlažnost izrazito nepogodna za materijal. Zbog tih je razloga zaštita od korozije nužna kako bi se osigurala funkcionalnost opreme i izbjegli troškovi popravaka. Pješačko oružje se očisti i zapakira u vrećice u koje su u postupku proizvodnje impregnirani hlapivi inhibitori korozije. Tako zapakirano oružje skladišti se u sanducima u koje se dodatno postavljaju emiteri inhibitora koji u slučaju oštećenja vrećice štite opremu od korozije [2].

Primjena inhibitora korozije za zaštitu pješačkog naoružanja prikazana je na slici 14, dok slika 15 prikazuje primjenu hlapivih inhibitora za zaštitu vojnih vozila.



Slika 14. Primjena inhibitora korozije za zaštitu pješačkog naoružanja [12]



Slika 15. Primjena inhibitora korozije za zaštitu vojnih vozila [19]

3.6.3. *Primjena hlapljivih inhibitora korozije u brodogradnji*

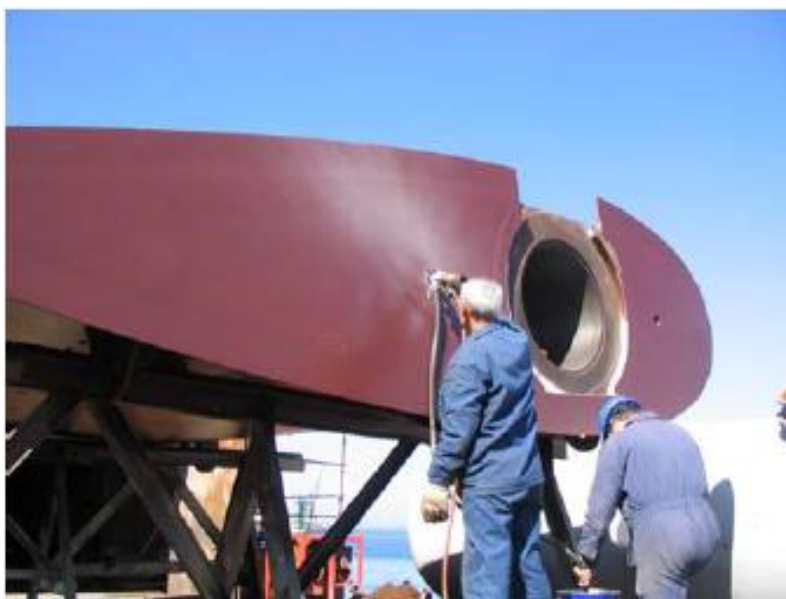
Brod je složena konstrukcija koja je izložena vrlo agresivnom morskom okolišu. Kako se radi o konstrukciji koja mora podnijeti velika i promjenjiva opterećenja, dijelovi konstrukcije su izvedeni od brojnih rebrenica, ukruta i ojačanja. Tako izvedene dijelove konstrukcije je teško uvijek kvalitetno pripremiti i zaštititi premazima. No u tim slučajevima primjenu sve češće nalaze inhibitori korozije koji se danas sve više koriste i u brodogradnji. Zbog svojega specifičnog djelovanja, jednolikog ispunjavanja prostora i stvaranja zaštitnog filma na površini metala, čime se sprječava dodir s okolinom i medijem, inhibitori nalaze svoju primjenu za zaštitu nepristupačnih mjesta brodskih konstrukcija kao što su, npr. kobilica, list kormila iznutra, rog kormila, bokoštiti, a isto tako mogu se primijeniti za zaštitu cjevovoda, brodske opreme, električnih kontakata itd. Inhibitori hlape i adsorbiraju se na svim površinama metala, pri čemu se inhibirani sloj kontinuirano obnavlja, tako da nije potrebna regeneracija zaštitnog sustava u vrijeme njegove trajnosti [2, 12].

Prednosti primjene VCI inhibitora [12]:

- stvaranje monomolekularnoga inhibirajućeg sloja koji štiti i nedostupne površine
- ukoliko je VCI-sloj poremećen mehanički ili otvaranjem zatvorenog prostora, sloj se kontinuirano obnavlja hlapljenjem
- potrebna je mala ili nikakva priprema površine
- sprječava daljnju koroziju obojenih površina
- jednostavan za primjenu
- VCI-sloj nije potrebno ukloniti prije obrade ili upotrebe
- ukoliko je potrebno, lako se uklanja ispuhivanjem ili ispiranjem
- VCI-sloj ne utječe negativno na rad mehaničkih komponenti
- ne sadrže silikone, fosfate, nitrite ni teške metale.

U hrvatskim brodogradilištima inhibitori korozije se primjenjuju za zaštitu unutrašnjosti lista (i roga kormila, u koje se na 1 m³ upuhuje 500 g Cortec-ovog VCI-309 inhibitora i postiže zaštita od korozije u trajanju od 3 godine. Upuhivanje inhibitora traje do trenutka kada na drugoj strani lista kormila VCI prah kroz otvor ne počne izlaziti van. Tada se taj dio zatvara i prelazi na drugi otvor. Na taj način se osigurava da je inhibitor ispunio čitav predviđeni prostor [12].

Slika 16 prikazuju zaštitu unutrašnjeg lista brodskog kormila.



Slika 16. Zaštita unutrašnjosti lista kormila [2]

3.6.4. Konzervacija sustava u mirovanju

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 na kojoj se inhibitorima korozije štiti oprema za bušenje tijekom mirovanja platforme u vremenu od dvije godine. 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. [20]:

- 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
- dodavanje inhibitora korozije u vodu za ispiranje različitih sustava cjevovoda, kao npr. kaljužnog cjevovoda od ugljičnog čelika.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

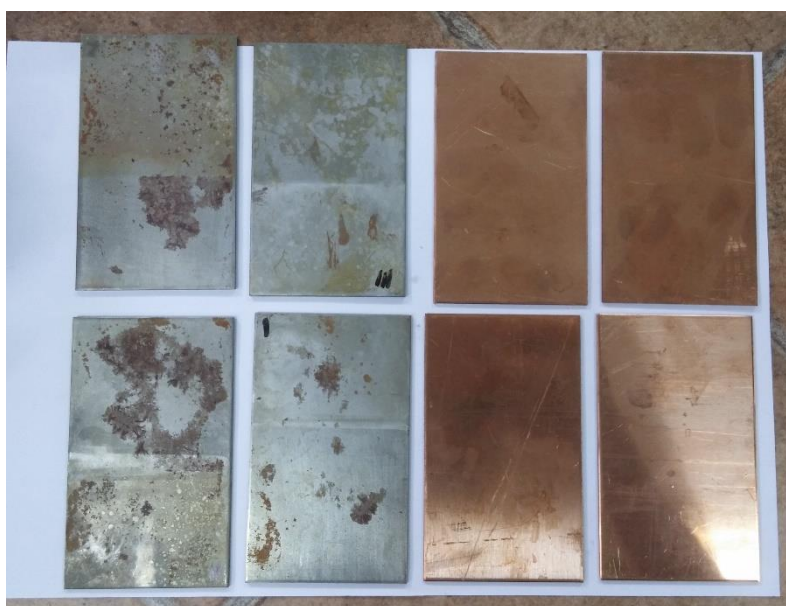
Eksperimentalni dio završnog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Cilj ispitivanja je utvrđivanje djelotvornosti zaštite hlapljivog inhibitora korozije impregniranog u polietilenskoj foliji na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra. Tokom ispitivanja korištene su tri vrste folija, različitih debljina (50 μm , 100 μm i 200 μm) te dvije različite metode ispitivanja. U svakom ispitivanju korištena su tri uzorka iste folije, te obična folija koja je služila kao slijepa proba.

4.1. Priprema uzoraka i ispitivanje prekrivanjem

U ovoj metodi ispitivanja djelotvornosti inhibitora impregniranog u polietilenskoj foliji koristili su se uzorci od ugljičnog čelika i bakra, dimenzija 100 mm x 60 mm (slika 17).

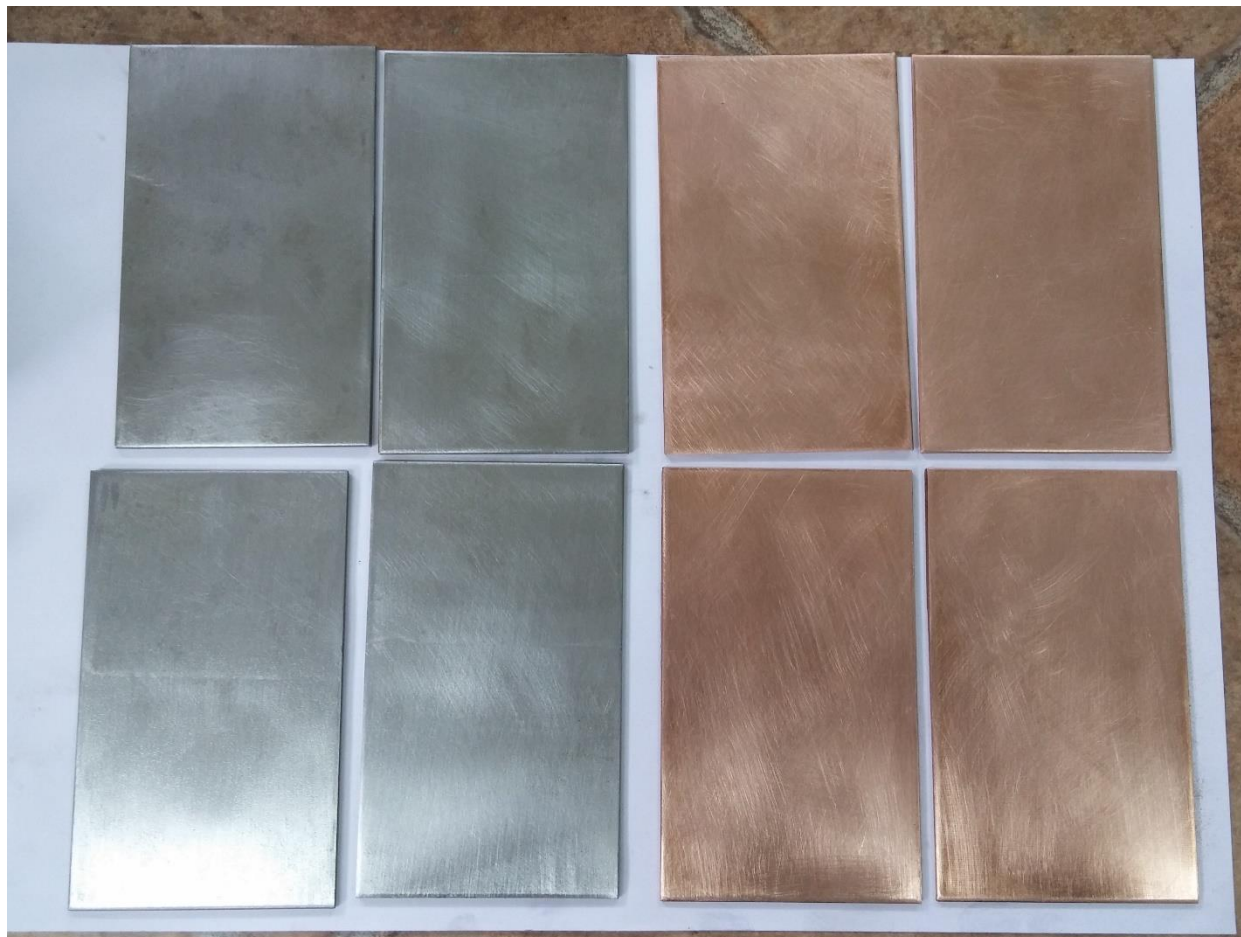
Za ispitivanje korištena je sljedeća oprema:

- lateks rukavice
- papirnati ručnici
- metanol
- pinceta
- brusni papir (120-320).



Slika 17. Uzorci od ugljičnog čelika i bakra

Prije početka ispitivanja uzorke je potrebno pobrusiti. Za brušenje je korišten brusni papir gradacije 200. Slika 18 prikazuje uzorke nakon brušenja.



Slika 18. Uzorci od ugljičnog čelika i bakra nakon brušenja

Tako pripremljeni uzorci uronjeni su u metanol i ostavljeni najmanje 5 minuta (slika 19). Nakon ispiranja uzorci se suše papirnatim ručnicima koji ne ostavljaju trag. Tijekom cijelog postupka potrebno je koristiti lateks rukavice kako se površina ne bi kontaminirala masnoćom i prljavštinom.



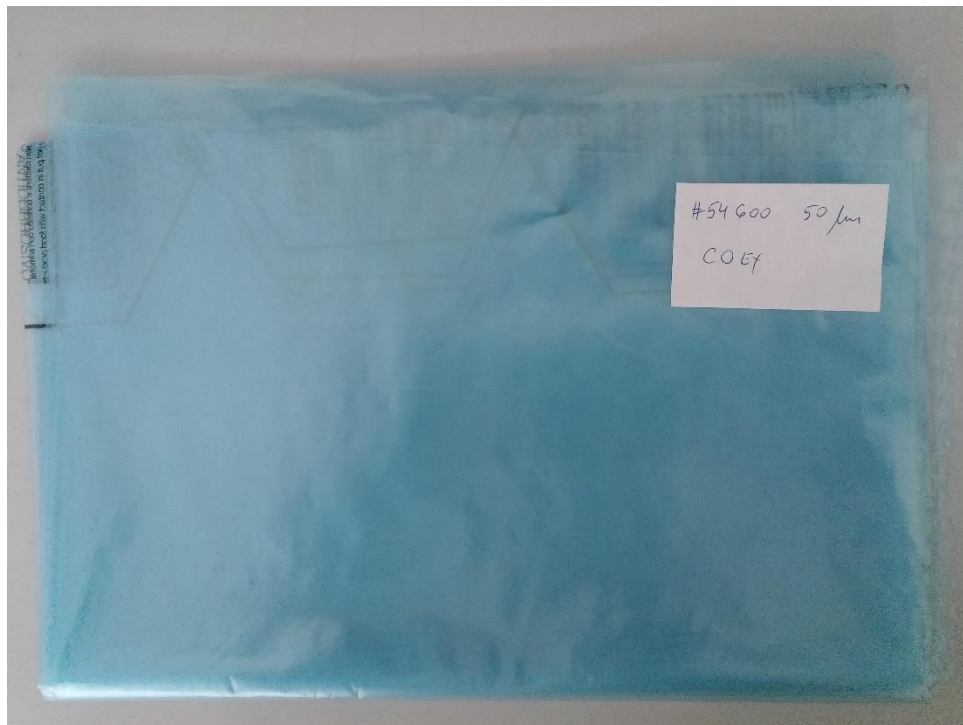
Slika 19. Uzorci uronjeni u metanol

Nakon što su uzorci potpuno osušeni stavljeni su na ravnu podlogu te su na svaki uzorak kapnute dvije kapi destilirane vode na uzorke od ugljičnog čelika, te dvije kapi otopine 0,005% NaCl na uzorke od bakra (slika 20).

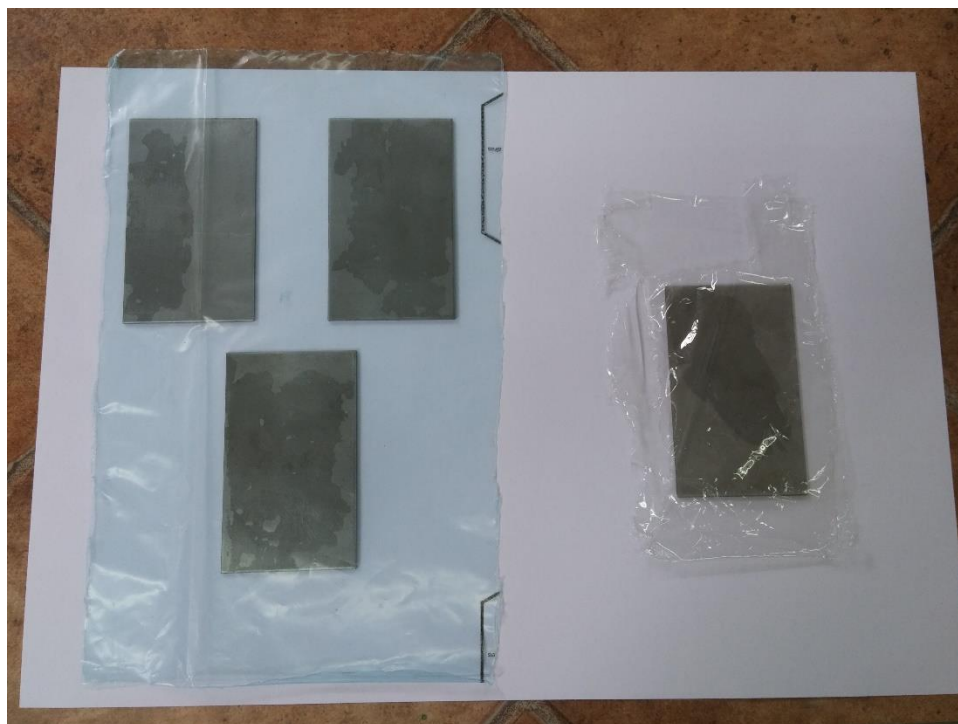


Slika 20. Otopina 0,005 % NaCl

Polietilenska folija oznake 1 (slika 21) izrezana je u pravokutni oblik te su s njom prekrivena tri uzorka. Četvrti uzorak, prekriven sa običnom folijom koja nije impregnirana inhibitorom, služi kao slijepa proba. Slike 22 i 23 prikazuju tako prekrivene uzorke.



Slika 21. PE folija debljine 50 μm



Slika 22. Prekriveni uzorci ugljičnog čelika



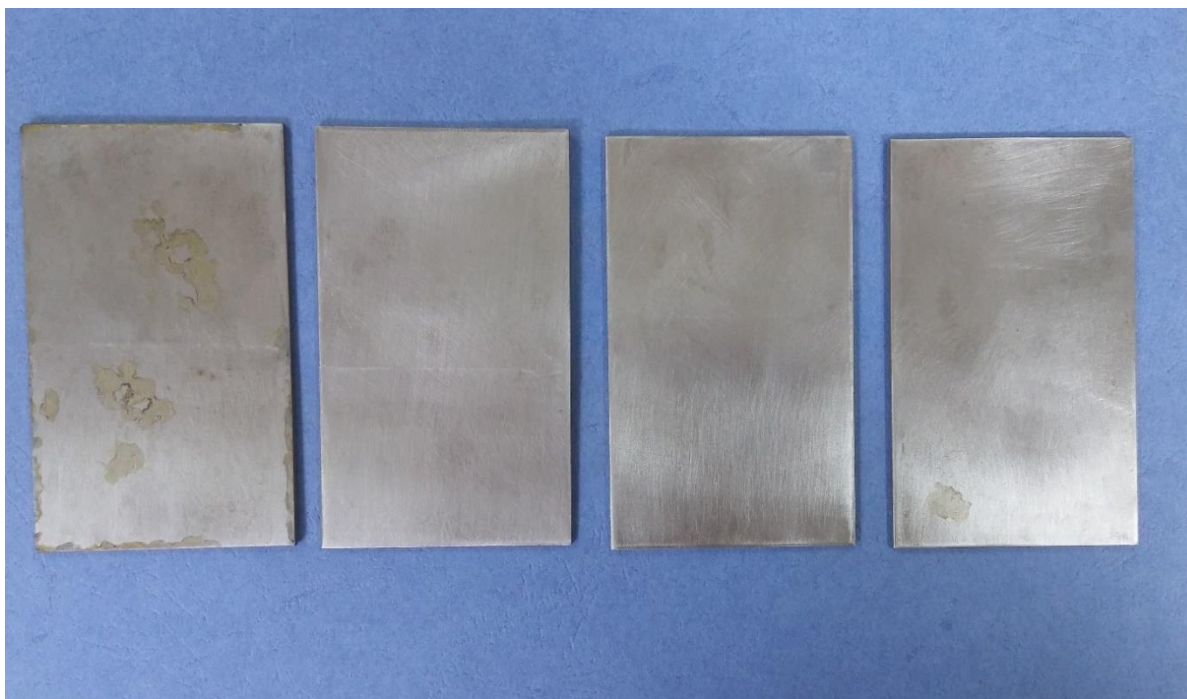
Slika 23. Prekriveni uzorci bakra

Ispitivanje traje 2 sata za uzorke ugljičnog čelika i 4 sata za uzorke od bakra. Nakon što su uzorci odstajali zadano vrijeme potrebno je vizualno kontrolirati uzorke na koroziju, točkasto korodiranje i bojenje.

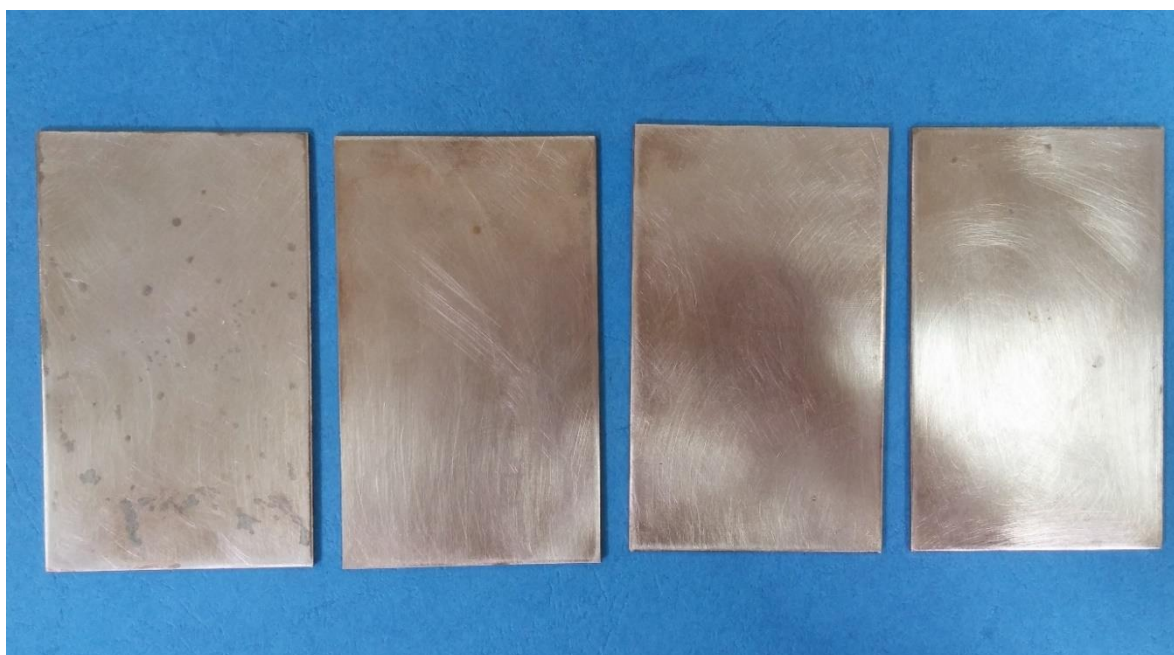
Kriterij za utvrđivanje djelovanja folije:

1. Najmanje 2/3 pločice moraju proći
2. Prolaz = Nema vidljivih znakova korozije
3. Ne prolazi = Vidljivi znaci korozije
4. Samo jedna pločica može imati koroziju

Na slikama 24 i 25 prikazani su rezultati ispitivanja PE folijom debljine 50 μm .



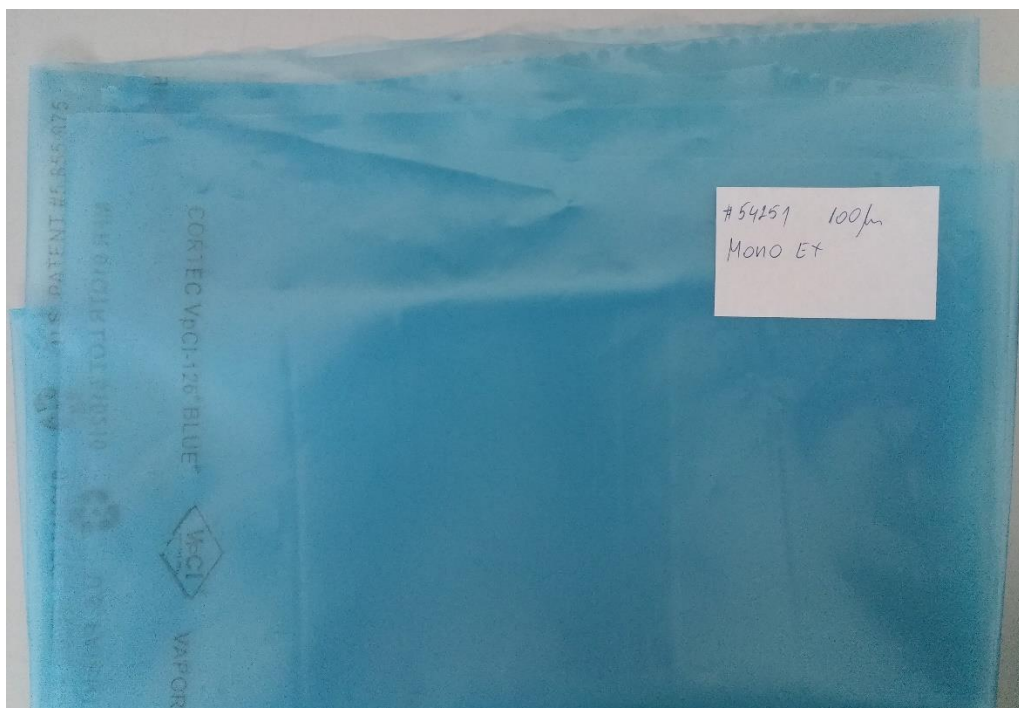
Slika 24. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 50 μm



Slika 25. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 50 μm

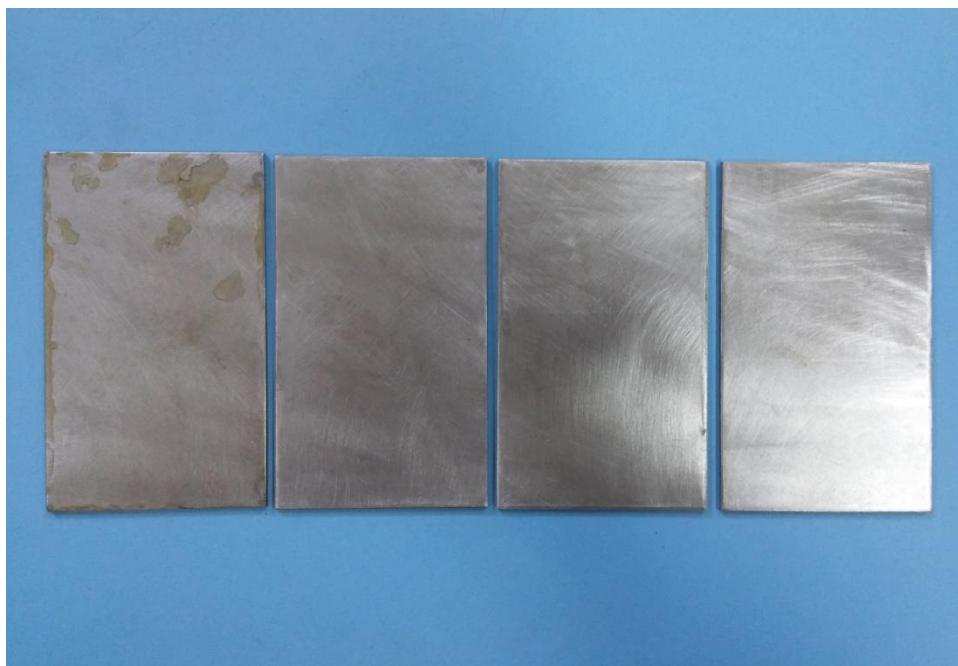
Slijepa proba uvijek je prikazivana kao prvi uzorak u redu. Na uzorcima od ugljičnog čelika tragovi korozije vidljivi su na dva uzorka što znači da folija debljine 50 μm ne zadovoljava kriterij. Isti slučaj imamo i za uzorke od bakra, gdje također imamo sitne, ali vidljive tragove korozije na 2 uzorka. Dakle folija 50 μm ne zadovoljava kriterij.

Nakon ocjenjivanja kriterija uzorke je potrebno ponovno pobrusiti te isprati u metanolu i tako prije svakog novog ispitivanja. Sljedeće je testirana folija debljine 100 μm (slika 26).

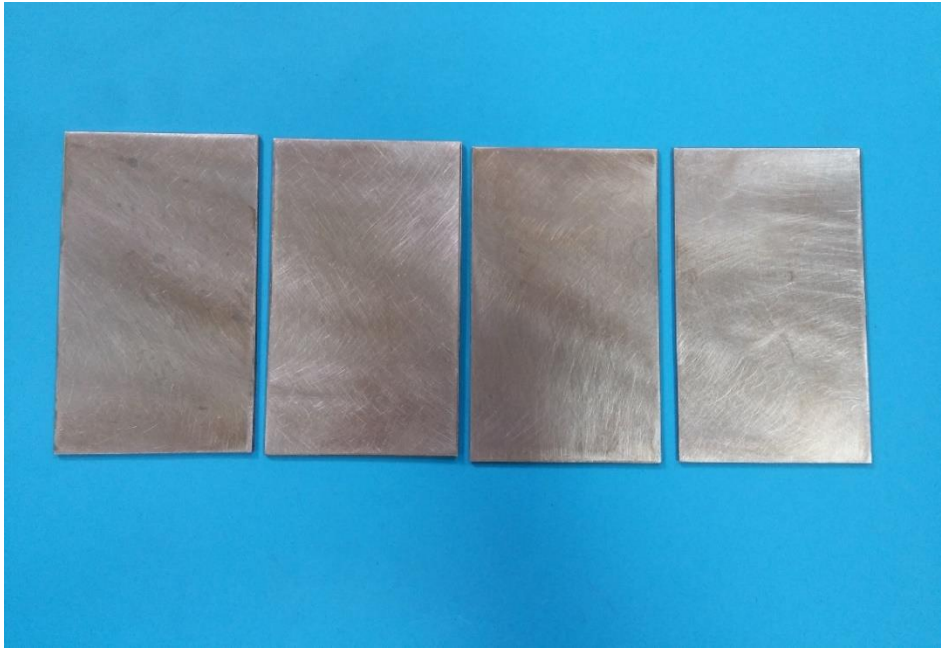


Slika 26. PE folija debljine 100 μm

Uzorci nakon ispitivanja folijom debljine 100 μm prikazani su na slikama 27 i 28.



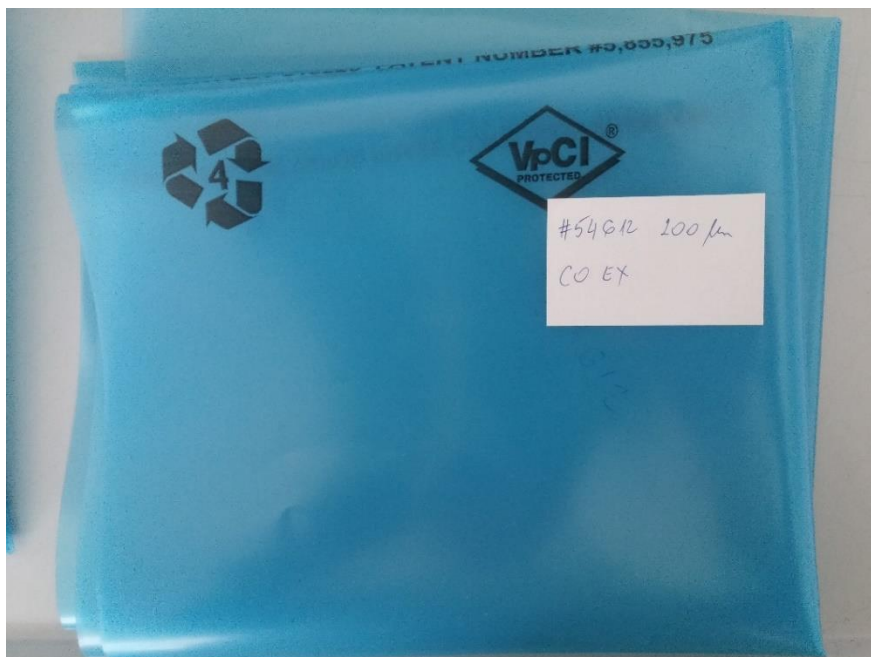
Slika 27. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 100 μm



Slika 28. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 100 µm

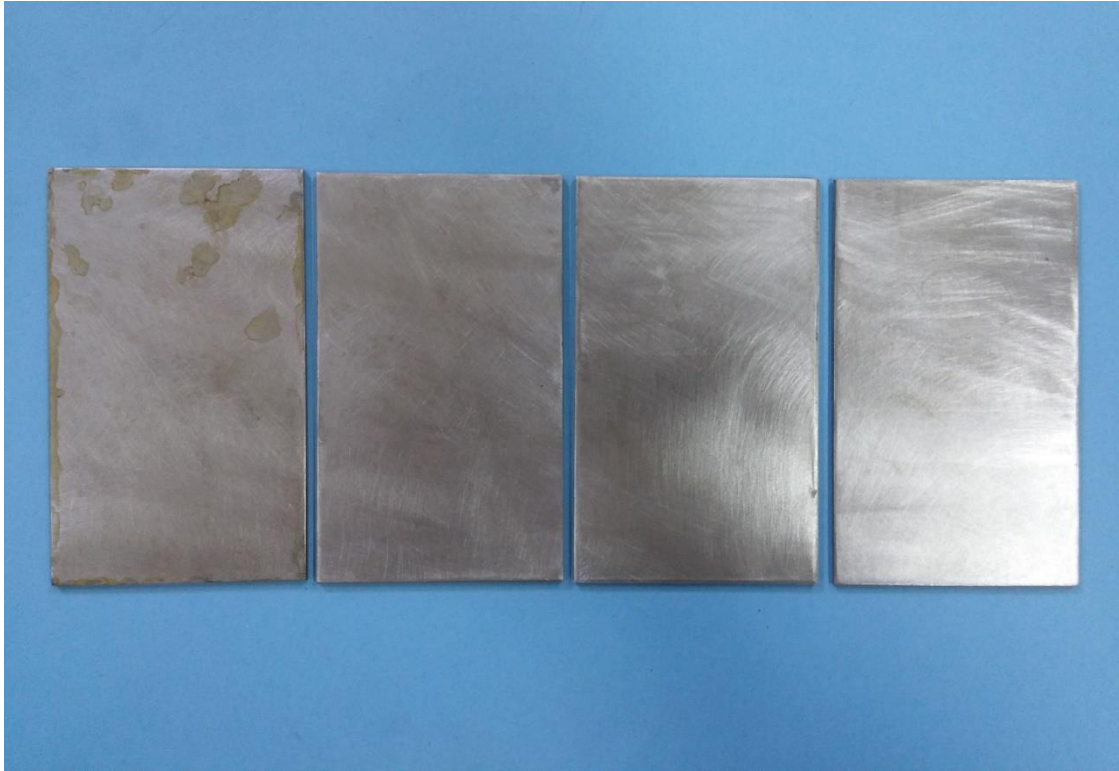
Na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra nema vidljivih znakova korozije (vidljive su samo nesavršenosti u brušenju) što znači da folija debljine 100 µm zadovoljava kriterij djelotvornosti.

Sljedeće je testirana folija debljine 200 µm (slika 29).

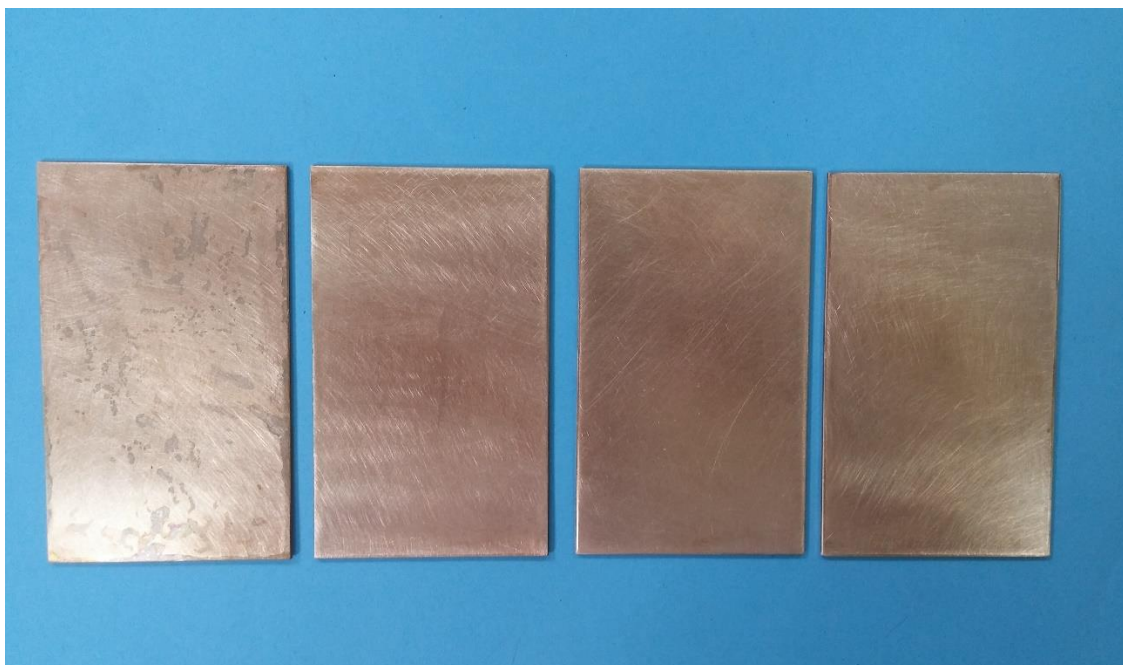


Slika 29. PE folija debljine 200 µm

Uzorci nakon ispitivanja folijom debljine 200 μm prikazani su na slikama 30 i 31.



Slika 30. Rezultati ispitivanja uzoraka od ugljičnog čelika PE folijom debljine 200 μm



Slika 31. Rezultati ispitivanja uzoraka od bakra PE folijom debljine 200 μm

Vidljivih tragova korozije nema na uzorcima od ugljičnog čelika niti na uzorcima od bakra. Zaključujemo da folija debljine 200 μm zadovoljava kriterij.

4.2. VIA test

U ovoj metodi ispitivanja djelotvornosti inhibitora impregniranog u polietilenskoj foliji koristili su se uzorci od ugljičnog čelika i bakra, promjera 10 mm, slika 32.

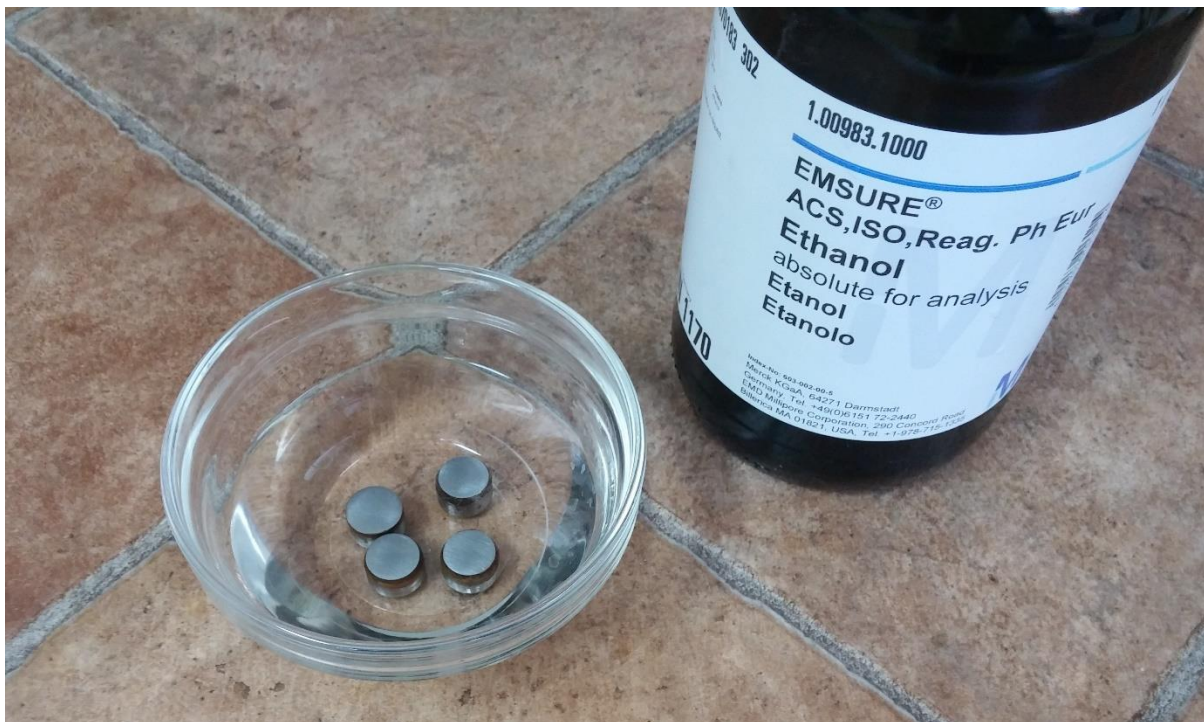
Za ispitivanje korištena je sljedeća oprema:

- lateks rukavice
- VIA kompletirani poklopac
- staklenke
- papirnati ručnici
- etanol
- pinceta
- brusni papir (120-320).



Slika 32. Uzorci od bakra promjera 10 mm

Nakon što su uzorci pobrušeni brusnim papirom gradacije 200 uranjaju se na najmanje pet minuta u etanol (slika 33). Uzorci se suše papirnatim ručnicima koji ne ostavljaju trag i pripremaju za početak ispitivanja. Tijekom cijelog postupka potrebno je nositi lateks rukavice.



Slika 33. Uzorci uronjeni u etanol

Posude u kojima se provodi ispitivanje potrebno je očistiti sredstvom za čišćenje te nakon toga isprati destiliranom vodom i osušiti prije početka ispitivanja. Polietilenska folija koja se ispituje reže se na trakice dimenzija 25 mm x 160 mm prilikom čega je potrebno obratiti pozornost na hlapljivu stranu folije. Nakon izrezivanja trake se lijepe na VIA kompletirani poklopac u kojima se nalaze uzorci pri čemu hlapljiva strana folije mora biti okrenuta prema uzorku. Jednu staklenku koristimo kao slijepu probu i na njen poklopac lijepimo običnu foliju koja nije impregnirana inhibitorom. Tako čvrsto zatvorene staklenke potrebno je ostaviti 20 sati na sobnoj temperaturi. Na slici 34 prikazane su posude sa naljepljenim polietilenskim folijama za ispitivanje.



Slika 34. Posude sa VIA kompletiranim poklopcem i nalijepljenim PE folijama

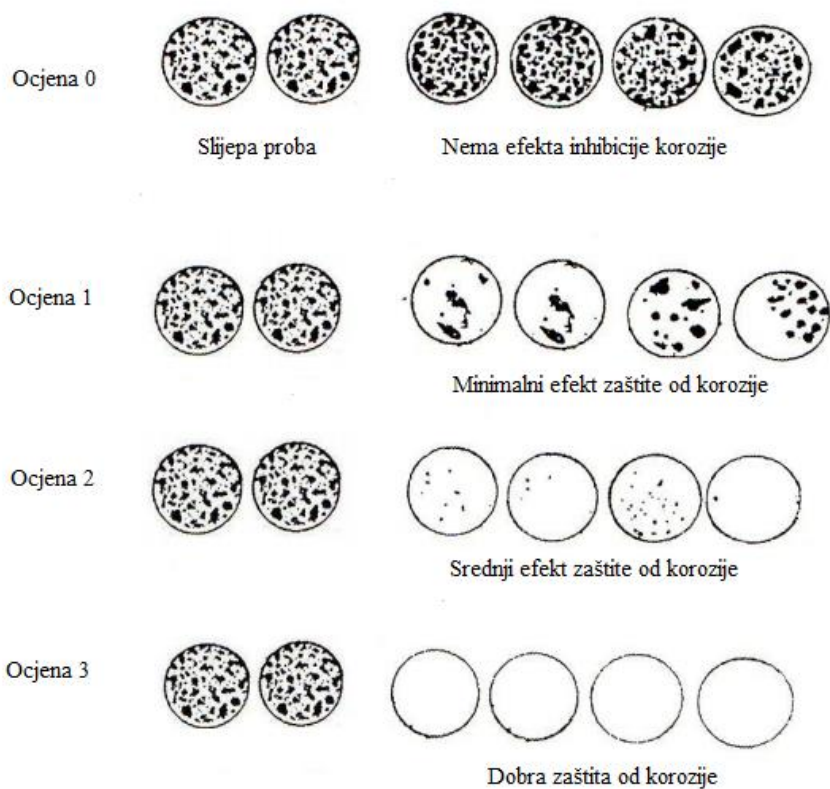
Nakon 20 sati na sobnoj temperaturi posude se otvaraju te se u njih dodaje po 10 ml otopine glicerola. Otopina se priprema na način da odvažemo 30,0 g glicerina u odmjerenu tikvicu od 1 l te dodamo približno 500 ml destilirane vode. Nakon miješanja ulijemo sve u tikvicu od 1 l.

Po 10 ml otopine glicerola dodaje se u sve 4 posude koje se nakon toga zatvore i drže 2 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 2 sata pri sobnoj temperaturi posude se stavljaju u sušionik na temperaturu od 40 °C (slika 35). Nakon 2 sata u sušioniku uzorci se vade iz posuda, ispiru se metanolom te suše papirnatim ručnicima te se vizualno pregledavaju.

Postupak ispitivanja ukupno traje 24 sata. Ocjenom od 0 do 3 određuje se da li folija zadovoljava VIA test ili ne. Ocjene 0 i 1 ne zadovoljavaju, dok ocjene 2 i 3 zadovoljavaju kriterij prema kojem se provodi ispitivanje. Slika 36 prikazuje kriterij za provođenje ispitivanja.



Slika 35. Oprema za ispitivanje u sušioniku na temperaturi od 40 °C



Slika 36. Kriterij za provođenje ispitivanja [21]

Na slikama 37 i 38 prikazani su rezultati ispitivanja folije debljine 50 μm na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra.



Slika 37. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 50 μm



Slika 38. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 50 μm

Prema rezultatima ispitivanja uzorcima od ugljičnog čelika dodijeljena je ocjena 1, što znači da folija debljine 50 μm ne zadovoljava kriterij. Uzorcima od bakra dodijeljena je ocjena 2, odnosno srednji efekt zaštite od korozije, dakle folija 50 μm zadovoljava kriterij.

Na slikama 39 i 40 prikazani su rezultati ispitivanja folije debljine 100 μm na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra.



Slika 39. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 100 μm



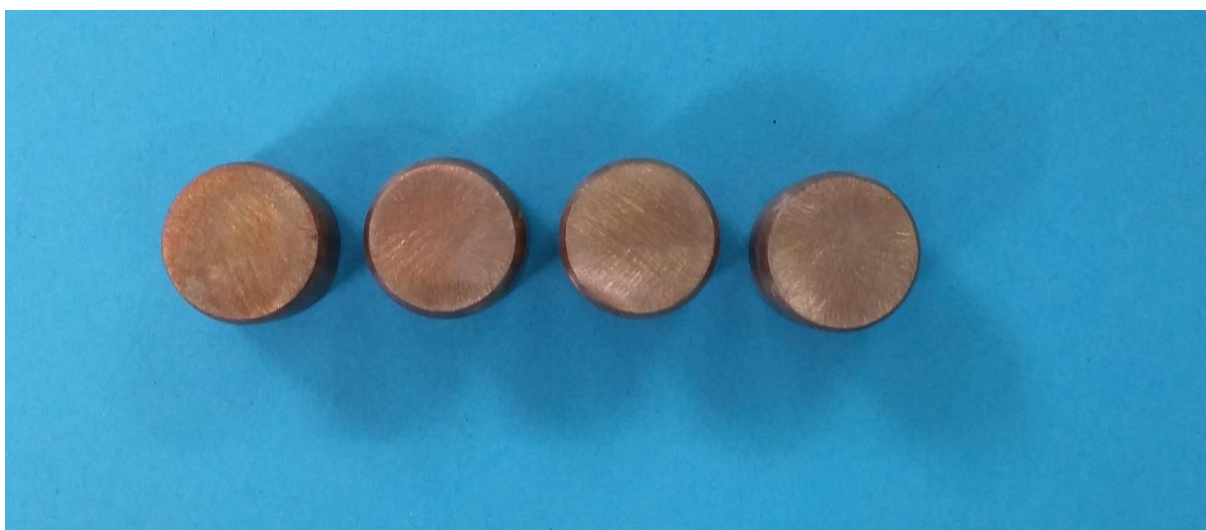
Slika 40. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 100 μm

Prema kriteriju ispitivanja na uzorcima od ugljičnog čelika vidljiv je srednji efekt zaštite od korozije, ocjena 2. Uzorcima od bakra dodijeljena je ocjena 3, odnosno dobra zaštita od korozija. U oba slučaja folija debljine 100 μm zadovoljava kriterij.

Na slikama 41 i 42 prikazani su rezultati ispitivanja folije debljine 200 μm na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra.



Slika 41. Rezultati VIA testa uzoraka od ugljičnog čelika ispitivanih PE folijom debljine 200 μm



Slika 42. Rezultati VIA testa uzoraka od bakra ispitivanih PE folijom debljine 200 μm

Na uzorcima od ugljičnog čelika i bakra nema vidljivih tragova korozije. Folija debljine 200 μm pruža dobru zaštitu od korozije, ocjena 3.

4.3. Analiza rezultata

Nakon ispitivanja provedenih u Laboratoriju za zaštitu metala može se zaključiti da djelotvornost polietilenskih folija impregniranih hlapljivim inhibitorom ovisi o debljini folije (tablica 1), odnosno o koncentraciji inhibitora impregniranih u foliju. Kod metode prekrivanjem vidljivo je da folija debljine 50 μm ne štiti dobro uzorke od ugljičnog čelika i bakra. Folije debljine 100 μm i 200 μm dobro štite uzorke zbog dovoljne koncentracije inhibitora.

Tablica 1. Prolaznost folija korištenih u metodi prekrivanjem

	Uzorci od ugljičnog čelika	Uzorci od bakra
PE folija debljine 50 μm	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)	Ne prolazi (vidljivi znaci korozije)
PE folija debljine 100 μm	Prolaz	Prolaz
PE folija debljine 200 μm	Prolaz	Prolaz

Kod druge metode ispitivanja (VIA test) također je vidljivo da je zaštita od korozije bolja kod folija veće debljine (tablica 2). Sve tri folije imaju bolji efekt zaštite na bakru, dok kod ugljičnog čelika veća debljina folije (veća koncentracija inhibitora) omogućuje bolju, tj. prolaznu zaštitu od korozije.

Tablica 2. Ocjene folija korištenih u VIA testu

	Uzorci od ugljičnog čelika	Uzorci od bakra
PE folija debljine 50 μm	Ocjena 1	Ocjena 2
PE folija debljine 100 μm	Ocjena 2	Ocjena 3
PE folija debljine 200 μm	Ocjena 3	Ocjena 3

ZAKLJUČAK

Na temelju ispitivanja zaštitnog djelovanja polietilenskih folija impregniranih hlapljivim inhibitorom, provedenih u Laboratoriju za zaštitu materijala, može se zaključiti da efekt zaštite od korozije ovisi o debljini folije, odnosno o koncentraciji inhibitora impregniranog u foliju.

Polietilenske folije većih debljina dobro štite i ugljični čelik i bakar što znači da hlapljivi inhibitori impregnirani u folijama pružaju multimetalnu zaštitu.

Ispitivane folije predviđene su za zaštitu od korozije do šest mjeseci stoga je važno da je inhibitor prisutan iznad minimalne koncentracije potrebne da bi se metal štitio, kako bi se izbjegnula pojava korozije pri konzervaciji različitih proizvoda. Također, prilikom odabira inhibitora treba definirati vrstu metala koji se štiti, svojstva korozivnog medija te sastav i strukturu samog spoja kako bi zaštita od korozije bila što kvalitetnija.

LITERATURA

- [1] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [3] V. Alar: Predavanja iz kolegija Toplinska obrada i površinska zaštita, FSB, Zagreb, 2014.
- [4] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [5] M. G. Fontana, N. D. Greene: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, SAD, 1978.
- [6] ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, SAD, 2003.
- [7] <http://www.pairodocspro.com/Erosion%20corrosion.jpg> , 30.08.2015
- [8] Europska norma EN ISO 8044, Korozija metala i legura – Osnovni nazivi i definicije, Europski odbor za normizaciju, 1999.
- [9] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [10] D. Čamovska, S. Mladenović: Zaštita metala od korozije inhibitorima, ITNMS IDK, Beograd, 2012.
- [11] R. N. Parkins: Corrosion Inhibition, SAD, 1981.
- [12] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, FSB, Zagreb, 2006.
- [13] M. R. Grimmet, Imidazoles and their Benzo Derivates: (i) Structures, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, (A. R. Katritzky, C. W. Ress, ed.), Volume 5/4.06 Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [14] A. Granić: Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
- [15] T. Mađar: Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
- [16] <http://www.agmcontainer.com/vpci-126-blue-heat-sealable-transparent-bags.html> , 09.09.2015
- [17] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2012.
- [18] D. A. Jones: Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, SAD, 1995.
- [19] <http://ww1.prweb.com/prfiles/2014/10/28/12284408/MRAPs%201.JPG> , 09.09.2015.

[20] <http://www.corteccasehistories.com> , Cortec Case histories, Cortec Corporation, 10.09.2015.

[21] NACE Standard TM0208-2008, NACE International, SAD, 2008.

PRILOZI

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija