

# Vježbe iz korozije i zaštite metala

---

**Brajčinović, Sandra; Begić Hadžipašić, Anita**

**Educational content / Obrazovni sadržaj**

*Publication status / Verzija rada:* **Accepted version / Završna verzija rukopisa prihvaćena za objavljivanje (postprint)**

*Publication year / Godina izdavanja:* **2020**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:215648>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-26**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)





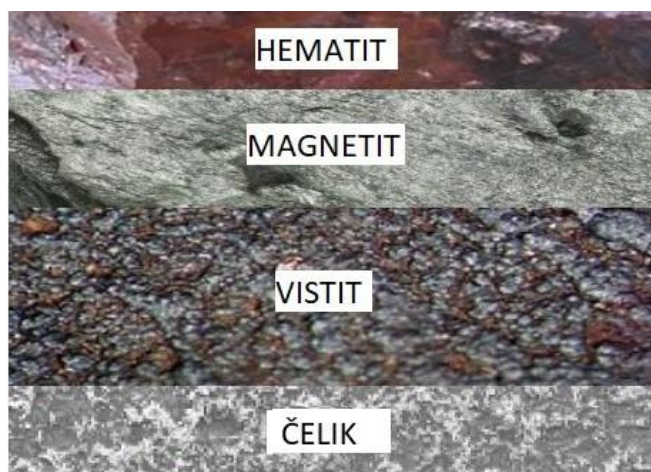
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

**Sandra Brajčinović, mag.ing.met.**

**Izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić**

# VJEŽBE IZ KOROZIJE I ZAŠTITE METALA



**Sisak, 2020.**

**Autori:** Sandra Brajčinović, mag.ing.met.  
Izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

**Recenzenti:**

1. Prof.dr.sc. Ankica Rađenović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
2. Izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

**Izdavač:** Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2020.

## ZAHVALA

Oslanjajući se na više od 45 godina izvođenja visokoškolske nastave iz Korozije i zaštite metala na Metalurškom fakultetu ovaj nastavni materijal objedinjuje osobni pristup i zalaganje svih nastavnika koji su čuvajući znanstvenu tradiciju i uvodeći novosti u nastavne planove i programe ovog kolegija ugradili svoj doprinos sadašnjoj bazi znanja koja se koristi u transferu novim generacijama studenata na Metalurškom fakultetu.

S poštovanjem i zahvalnošću navodimo cijenjene kolege i kolegice koji su obnašali nastavu iz ovog kolegija: prof.dr.sc. Ivica Štern, doc.dr.sc. Boris Derniković, izv.prof.dr.sc. Melita Kunst i prof.dr.sc. Jadranka Malina.

## PREDGOVOR

Korozija je proces koji dovodi do propadanja materijala uslijed mehaničkog, biološkog ili kemijskog djelovanja. Osim što zbog korozije nepovratno propada velik broj konstrukcija, proizvoda i sl., uzrokujući materijalne gubitke i zastoje proizvodnje, korozija negativno djeluje i na radni okoliš i zdravlje ljudi na radu. Stoga se u praksi primjenjuju mnogobrojni načini zaštite od korozije, a najčešće upotrebljavani su zaštita metalnim prevlakama, elektrokemijska zaštita i zaštita primjenom inhibitora.

Ova skripta obuhvaća upute za izvođenje laboratorijskih vježbi iz područja korozije i zaštite metala te je koncipirana na način da su na početku svake laboratorijske vježbe dane kratke teorijske osnove, zatim je detaljno objašnjen sami eksperiment s prikazom odgovarajuće aparature te je dana obrada rezultata.

Kroz jedanaest laboratorijskih vježbi obrađena su sljedeća područja:

- visokotemperaturna plinska korozija,
- elektrokemijska korozija,
- određivanje brzine korozije metodom prirasta i gubitka mase,
- određivanje korozijskih parametara na osnovu primjene različitih elektrokemijskih metoda,
- zaštita metala kemijskim dobivanjem metalnih i nemetalnih prevlaka,
- zaštita metala dobivanjem prevlaka primjenom električne energije (galvanizacija),
- elektrokemijska zaštita metala,
- zaštita metala obradom korozivne sredine (dodatak inhibitora korozije s naglaskom na primjenu ekološki prihvatljivih inhibitora),
- napetosna korozija i utjecaj statičkog naprezanja na brzinu korozije metala napreznutog u otopini elektrolita,
- difuzija vodika i vodikova krhkost kao specijalni oblik napetosne korozije i kao fenomen prisutan u različitim industrijama.

Nastavni materijal Vježbe iz Korozije i zaštite metala izrađen je u skladu s nastavnim programom kolegija Korozija i zaštita metala. Namijenjen je studentima prve godine diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija*, a sve u svrhu njihovog razumijevanja različitih vrsta korozijskih procesa i primjene određenih metoda zaštite metala od korozije u metalurškom inženjerstvu i ostalim proizvodnim procesima.

# SADRŽAJ

<i>Predgovor</i>	3
<i>Sadržaj</i>	4
Visokotemperaturna plinska korozija – 1. vježba	5
Elektrokemijska korozija i galvanski članci – 2. vježba	12
Utjecaj primjesa u metalu na brzinu korozije u otopini elektrolita – 3. vježba	19
Napetosna korozija – 4. vježba	26
Vodikova depolarizacija i vodikova krhkost – 5. vježba	34
Potenciodinamička polarizacija metala u otopini – 6. vježba	43
Katodna zaštita metala – 7. vježba	50
Bruniranje čelika: kemijsko dobivanje nemetalnih prevlaka – 8. vježba	60
Pobakrivanje mesinga postupkom galvanizacije – 9. vježba	64
Kemijsko dobivanje metalnih prevlaka – 10. vježba	69
Niklanje čelika postupkom galvanizacije – 11. vježba	72
<i>Popis oznaka, kratica i pokrata</i>	77

# VJEŽBA 1. VISOKOTEMPERATURNNA PLINSKA KOROZIJA

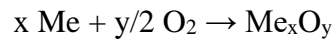
## Teorijske osnove

Ovisno o mediju u kojem se odvija, kemijska korozija se može podijeliti na [1]:

1. plinsku koroziju i
2. koroziju u tekućim neelektrolitima.

Visokotemperaturna plinska korozija (eng. High-Temperature Gas Corrosion) odvija se u vrućem zraku i u sagorijevanim plinovima, tj. u slučaju kada metal ili legura pri visokim temperaturama reagiraju sa zrakom ili s drugim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve. Pritom na metalu nastaju metalni spojevi koji stvaraju zaštitni sloj, ali samo ako postoji kompaktnost sloja korozijskih produkata te kemijska i fizikalna postojanost nastalih korozijskih produkata [2,3].

Primjer reakcije ove vrste korozije je spajanje metala s kisikom pri čemu se može uspostaviti ravnoteža [4]:



Proces oksidacije metala s kisikom je egzoterman ( $\Delta H < 0$ ) stoga se afinitet  $A$  te reakcije može izraziti jednadžbom [5]:

$$A_{p,T} = (-\Delta G)_{p,T} = T\Delta S - \Delta H$$

gdje je:

$\Delta G$  – promjena Gibbsove slobodne energije [J],

$\Delta S$  – promjena entropije [ $\text{JK}^{-1}$ ],

$\Delta H$  – promjena entalpije [J],

$T$  – termodinamička temperatura [K].

Za odvijanje kemijske korozije mora postojati kemijski afinitet između reaktanata (materijal i okolina). Kemijski afinitet predstavlja pokretačku silu kojom elementi ili spojevi međusobno reagiraju. Dovoljno je postojanje kemijskog afiniteta između samo jedne komponente materijala i jedne komponente okoline za pokretanje korozijskog procesa [3].

Brzina i tijek korozije ovise o [4]:

1. svojstvu materijala koji korodira,
2. agresivnoj okolini,
3. korozijskim produktima i
4. fizikalnim uvjetima.

Važno je poznavati sastav i strukturu metala koji korodira, ali i stanje površine materijala. Naime, onečišćena i hrapava površina otežava nastajanje kvalitetnog zaštitnog sloja.

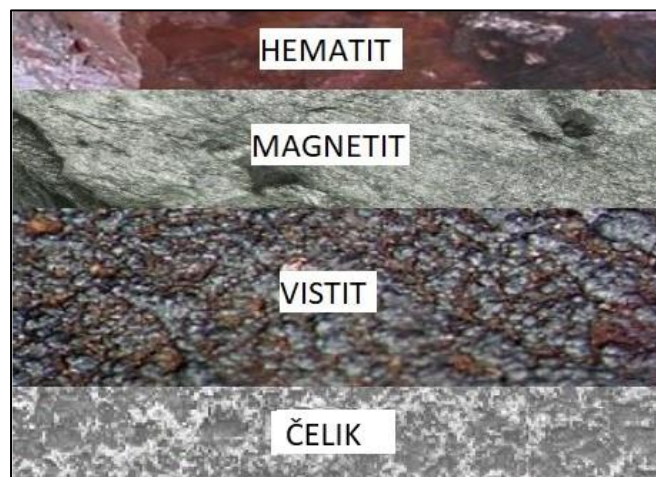
Što se tiče agresivne okoline, potrebno je poznavati sastav, koncentraciju, temperaturu i brzinu gibanja okoline u odnosu na metal.

Također, za određivanje brzine i tijeka korozije važni su korozijski produkti, tj. njihova kemijska i fizikalna svojstva. Fizikalni uvjeti koji ubrzavaju kemijsku koroziju su: temperatura, hrapavost površine i naprezanja u materijalu.

Preventivne metode kojima se nastoji postići otpor prema kemijskoj koroziji su [4,6]:

1. niska energijska razina reaktanata (preniska temperatura) i
2. zaštitna svojstva čvrstih korozijskih produkata.

Primjer kemijske korozije je stvaranje okujine na čeliku. Okujina ili odgorak je površinski produkt koji nastaje prilikom djelovanja oksidacijske atmosfere na čeliku. Na površini tijekom različitih postupaka prerade i obrade metala (kovanje, valjanje, zavarivanje, kaljenje i dr.) nastaju slojevi različitih željeznih oksida (slika 1).



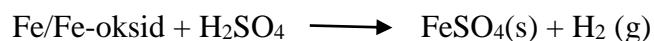
**Slika 1.** Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [\*]

Čelik može oksidirati i na sobnoj temperaturi, ali je brzina oksidacije mala. Na temperaturama 200 – 400 °C počinje primjetljiva, međutim, još uvijek vrlo spora oksidacija čelika. U temperaturnom području 400 – 575 °C reakcija se još uvijek odvija sporo, a na površini metala nastaju slojevi **magnetita** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i **hematita** ( $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Iznad 575 °C dolazi do naglog ubrzanja reakcije te nastaje okujina koja se sastoji od debljeg sloja **vistita** ( $\text{FeO}$ ) koji se nalazi uz metal, zatim od tanjeg sloja magnetita i površinskog prozirnog sloja hematita. Zbog nepovoljnih svojstava vistita, ovakva okujina ima vrlo slabu zaštitnu moć. Zbog lakšeg uvida u rasprostranjenost slojeva, slojevita struktura ovakvog tipa oksida može se prikazati omjerima [7,8]:



**Dekapiranje (nagrivanje)** je postupak kemijske obrade u kiselinama različitih koncentracija uz dodatak male količine inhibitora. Za dekapiranje ugljičnih čelika primjenjuju se otopine sulfatne ili kloridne kiseline, dok se za nehrđajuće čelike koriste otopine nitratne i fluoridne kiseline [9,10].

Otapanje oksidnog sloja zbog djelovanja kiseline može se prikazati jednačicom [10,11]:



Razvijanje vodika ubrzava nagrivanje, ali doprinosi i pojavi vodikove korozije te površinskih izbočenja u obliku mjehurića, tzv. blistera. Naime, vodik u atomarnom stanju može difundirati u rešetku metala, a potom se atomi vodika spajaju u molekule plina. Molekule plina dovode do povećanja tlaka te stvaranja šupljina u metalu, a posljedice su vodikova krhkost i unutarnje napetosti [12].



Za sprječavanje prekomjernog otapanja metalne površine, u kiselinu za dekapiranje dodaju se male količine inhibitora. Inhibitori koče reakciju otapanja metala, tj. usporavaju korozijski proces, ali pritom ne sprječavaju otapanje korozijskih produkata [4,13].

## Eksperiment

### **Zadatak:**

a) *Metodom prirasta mase odrediti brzinu korozije niskougličnog čelika nakon izlaganja oksidacijskoj atmosferi u određenim vremenskim intervalima i pri zadanoj temperaturi.*

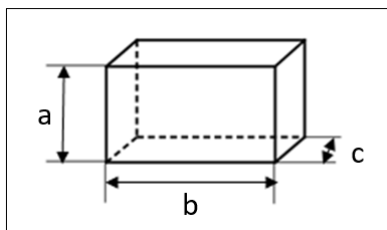
b) *Grafički prikazati vremensku ovisnost površinskog prirasta mase  $\Delta m/S = f(t)$  i brzine korozije  $v_{kor} = f(t)$ .*

### **Pribor:**

- peć za žarenje,
- 6 uzoraka niskougličnog čelika,
- 6 porculanskih lončića,
- otopina za dekapiranje,
- eksikator,
- digitalna vaga na četiri decimale,
- čaša od 100 mL,
- pinceta,
- škare za vađenje uzoraka,
- alkohol,
- brusni papir (No. 400, 500, 600),
- pomično mjerilo,
- porculanska zdjelica,
- fen.

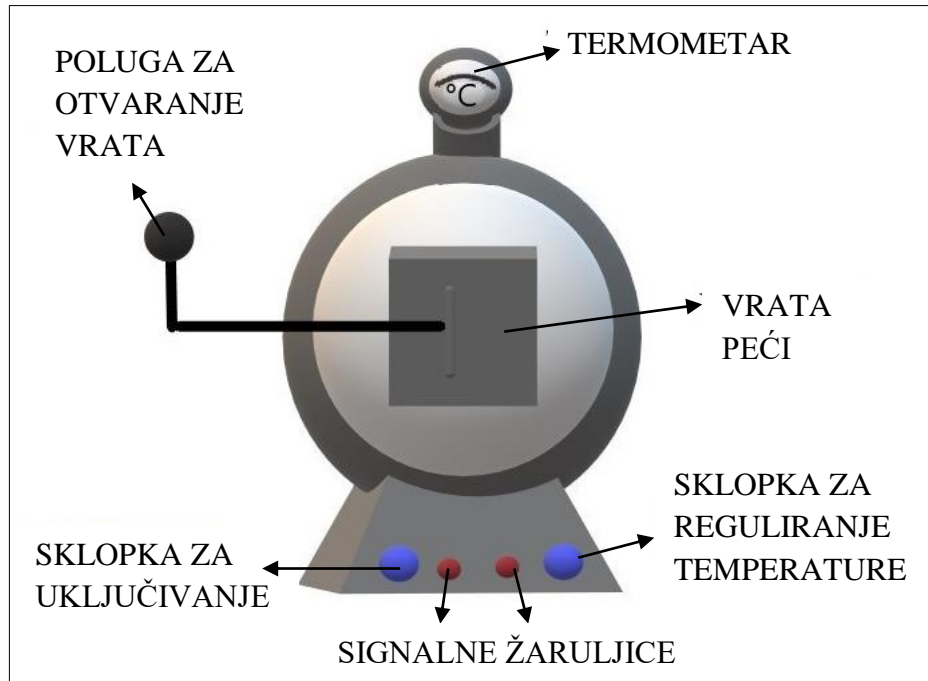
### **Postupak:**

Porculanski lončići za žarenje iznutra se obrišu alkoholom, osuše i označe brojevima 1-6, a zatim se žare u peći za žarenje ( $v = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ). Žarenje lončića provodi se dan ranije, a nakon žarenja, lončići se sprema u eksikator. Uzorci (6 pločica) niskougličnog čelika očiste se od korozijskih produkata dekapiranjem, isperu destiliranom vodom i obrišu. Zatim se očiste brusnim papirima različitih gradacija, obrišu, isperu u destiliranoj vodom i obrišu, a potom im se izmjere dimenzije pomoću pomičnog mjerila te izračuna površina. Oblik i dimenzije uzorka prikazani su na slici 2.



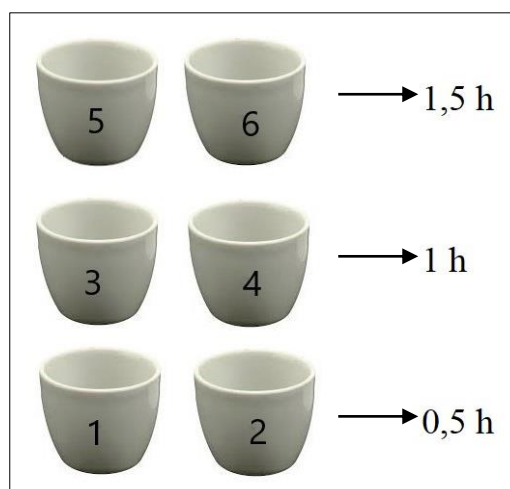
**Slika 2.** Oblik i dimenzije ispitivanog uzorka [\*]

Nakon izračunavanja površine, uzorci se odmastе u alkoholu, osuše i stave u eksikator. Pripremljeni uzorci stavljaju se u prethodno žarene lončiče, a zatim važu kako bi se odredila početna masa uzorka  $m_0$  (masa lončiča + uzorak prije korozije). Nakon vaganja, lončiči s uzorcima stavljaju se u električnu peć za žarenje s termoregulacijom (slika 3), na zadanu i konstantnu temperaturu.



**Slika 3.** Električna peć za žarenje s termoregulacijom [\*]

Lončiči s uzorcima stavljaju se u peć prema redoslijedu, a zatim se u zadanim vremenskim intervalima vade po dva lončiča (slika 4). Nakon vađenja iz peći, lončiči i uzorci se neko vrijeme hlade na zraku, a zatim u eksikatoru do sobne temperature. Nakon toga, određuje se njihova masa nakon oksidacije  $m_1$  (masa lončiča + masa uzorka nakon oksidacije).



**Slika 4.** Vremenski interval zagrijavanja lončiča s uzorcima [\*]

## Rezultati mjerenja

Rezultati eksperimenta upisuju se u tablicu prema navedenom primjeru.

**Tablica 1.** Rezultati mjerenja

Uzorak	<i>a</i> /cm	<i>b</i> /cm	<i>c</i> /cm	<i>m</i> <sub>0</sub> /g	<i>m</i> <sub>1</sub> /g	<i>t</i> /h
1	2,515	2,335	0,166	26,1656	26,1860	0,5
2	2,353	2,298	0,157	25,1762	25,1960	
3	2,745	1,903	0,388	34,9156	34,9347	1,0
4	2,804	1,872	0,392	35,2928	35,3106	
5	2,357	2,060	0,392	35,8817	35,9089	1,5
6	2,610	2,241	0,386	38,2025	38,2328	

gdje je:

*a* – duljina uzorka [cm],

*b* – visina uzorka [cm],

*c* – širina uzorka [cm],

*m*<sub>0</sub> – masa uzorka prije zagrijavanja [g],

*m*<sub>1</sub> – masa uzorka nakon zagrijavanja (zajedno s čvrstim korozivskim produktima) [g],

*t* – vrijeme zagrijavanja [h]

## Obrada rezultata

Prosječna brzina korozije (*v*<sub>kor</sub>), koja ovisi o vremenu oksidacije pri konstantnoj temperaturi, računa se prema jednadžbi:

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} = \frac{m_1 - m_0}{S(t_2 - t_1)} \quad [gcm^{-2}h^{-1}]$$

gdje je:

*S* – geometrijska površina uzorka [cm<sup>2</sup>],

$\Delta m$  – prirast mase [g].

**Tablica 2.** Obrada rezultata

Uzorak	<i>S</i> /cm <sup>2</sup>	$\Delta m$ /g	$\Delta m/S$ /gcm <sup>-2</sup>	$\overline{\Delta m/S}$ /gcm <sup>-2</sup>	<i>t</i> /h	<i>v</i> <sub>kor</sub> /gcm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
1	13,3553	0,0204	1,5275 · 10 <sup>-3</sup>	1,5703 · 10 <sup>-3</sup>	0,5	3,1406 · 10 <sup>-3</sup>
2	12,2748	0,0198	1,6131 · 10 <sup>-3</sup>			
3	14,0543	0,0191	1,3590 · 10 <sup>-3</sup>	1,3079 · 10 <sup>-3</sup>	1,0	1,3079 · 10 <sup>-3</sup>
4	14,1642	0,0178	1,2567 · 10 <sup>-3</sup>			
5	13,1738	0,0272	2,0647 · 10 <sup>-3</sup>	2,0134 · 10 <sup>-3</sup>	1,5	1,3423 · 10 <sup>-3</sup>
6	15,4430	0,0303	1,9621 · 10 <sup>-3</sup>			

$\overline{\Delta m/S}$  = srednja vrijednost od dva uzorka s istim vremenom zagrijavanja

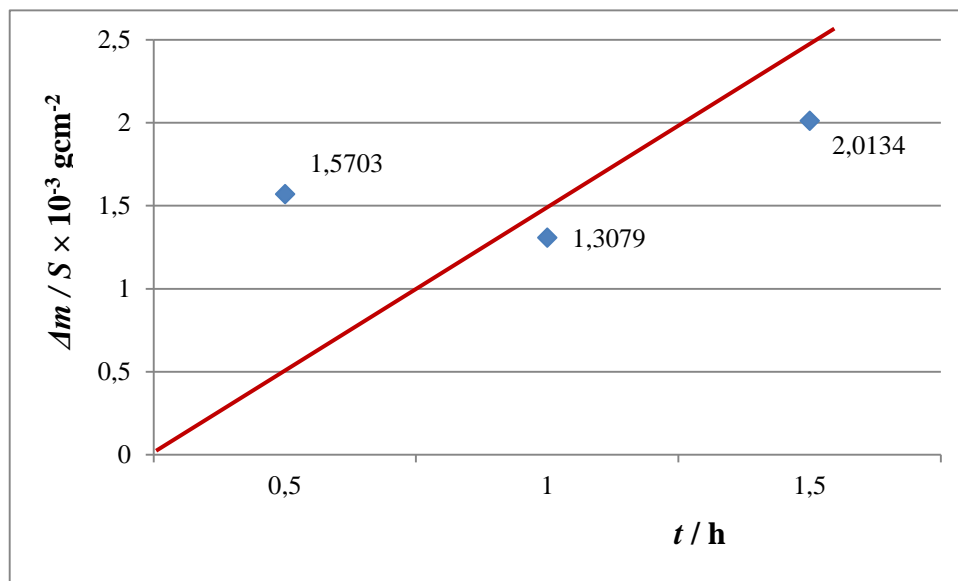
Uzorak 1:

$$S = 2(ab + bc + ac) = 2(2,515 \cdot 2,335 + 2,335 \cdot 0,166 + 2,515 \cdot 0,166) = 13,3553 \text{ cm}^2$$

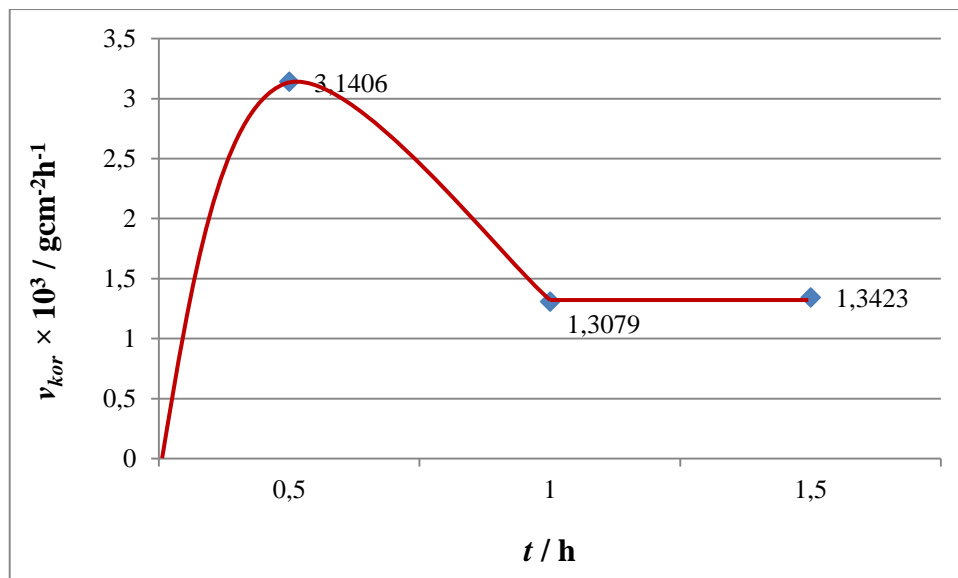
$$\Delta m = m_1 - m_0 = 26,1860 - 26,1656 = 0,0204 \text{ g}$$

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S} \cdot \frac{1}{\Delta t} = 1,5703 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{0,5} = 3,1406 \cdot 10^{-3} \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

Grafičkom obradom dobivenih rezultata prikazuje se vremenska ovisnost površinskog prirasta mase  $\Delta m/S = f(t)$  (slika 5), te vremenska ovisnost brzine korozijske,  $v_{kor} = f(t)$  (slika 6).



Slika 5. Ovisnost površinskog prirasta mase o vremenu izlaganja oksidacijskoj atmosferi



Slika 6. Brzina korozijske niskougličnog čelika izloženog povišenoj temperaturi (650 °C)

## Literatura:

- [1] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [2] V. Alar, Kemijska postojanost materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [3] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 1, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [4] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [5] D. J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2016.
- [6] W. Gao, Z. Li, Developments High-temperature Corrosion and Protection of Materials, Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, England, 2008.
- [7] Y. Nan Chang, F. Wei, High Temperature Corrosion of Low Alloy Steels, Journal of Materials Science, 24 (1989), pp. 14-22.
- [8] G. S. Parkison, Iron Oxide Surfaces, Institute of Applied Physics, TU Vienna, Austria, 2016.
- [9] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42797>, (preuzeto: 05.07.2019.)
- [10] R. Hrgar, Difuzijska metalizacija, završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [11] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 2, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [12] N. Bakula, Zaštita konstrukcijskog ugljičnog čelika inhibitorima korozije, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
- [13] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, S. Mitić, Vodikova krhkost kao posljedica difuzije vodika u visokočvrstim niskolegiranim konstrukcijskim čelicima, Proceedings Book of 13<sup>th</sup> International Foundrymen Conference (Glavaš, Zoran; Zovko Brodarac, Zdenka; Dolić, Natalija (ur.)), Metalurški fakultet, Opatija, 2013., 10-23.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA I GALVANSKI ČLANCI

## Teorijske osnove

Elektrokemijska korozija (korozija u elektrolitima) je kemijsko-oksidacijski proces, tj. redoks proces koji se odvija na granici faza metal/elektrolit. Elektrolit može biti voda, tlo, vodene otopine (otopina kiseline, soli ili lužine) [1,2].

Elektrokemijska korozija (eng. Electrochemical Corrosion) može nastati na dva načina [3,4]:

1. Kao rezultat stvaranja mikrogalvanskih (lokalnih korozijskih) članaka zbog lokalne razlike potencijala na površini metala kada je uronjen u elektrolit. To se događa kada isti metal zbog homogenosti na površini čini anodu i katodu.
2. Stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita pri čemu dolazi do razlike potencijala između uronjenih metala ako je standardni potencijal jednog metala negativniji od drugog. U tom slučaju, anoda je manje plemeniti metal.

Elektrokemijska korozija je vrlo raširena, a poseban preduvjet za stvaranje ovog oblika korozije postoji u energetske i metalurškim postrojenjima, posebno kod metalnih konstrukcija izloženim otopinama, vlažnom tlu ili vodi.

U galvanskom članku, kemijska se energija pretvara u električnu energiju. Galvanski članak sastoji se od dvije različite elektrode koje su uronjene u elektrolit te su međusobno povezane polupropusnom membranom ili elektrolitskim mostom. Svojstva metala i elektrolita ovise o česticama od kojih se sastoje. Zbog različitosti kod elektroda dolazi do razlike potencijala. Naime, osnovni metal se sastoji od nepokretnih kationa i pokretljivih elektrona, a elektroliti od kationa i aniona. Na granici faza se stvara višak naboja, tj. dolazi do preraspodjele naboja, što dovodi do razlike potencijala. Kao elektrode u elektrokemijskom članku mogu se koristiti pločice od električki vodljivog materijala (najčešće metala) ili grafitni štapići. Uvjet za upotrebu elektroda je njihova vodljivost [3,5,6].

Za ostvarivanje rada galvanskog članka, uvjet je prijelaz elektrona s jedne molekulske vrste na drugu. Na jednoj elektrodi, tj. anodi se odvija oksidacija (otpuštanje elektrona kod metala pri čemu nastaje negativan naboj), a na drugoj elektrodi, tj. katodi se odvija redukcija (vezanje otpuštenog elektrona pri čemu nastaje pozitivan naboj. Drugim riječima, metal (anoda) se oksidira, tj. otpušta elektrone i prelazi u pozitivno nabijeni ion, a otpušteni elektroni dolaze na katodu na kojoj se odvija redukcija [1,6].

Ako se provede eksperiment u kojem se bakrena i čelična pločica urone u otopinu natrijevog klorida, formirani galvanski članak ne daje struju, jer ne postoji metalni kontakt između elektroda bakra i čelika, što se naziva „galvanskim člankom u praznom hodu“. Međutim, ako se pločice bakra i čelika međusobno povežu pomoću bakrene žice, može se izmjeriti jakost galvanske struje izražene u amperima pomoću osjetljivog ampermetra. Prema tome, bakar je pozitivna, a čelik negativna elektroda. Na isti način se može izmjeriti i razlika potencijala pomoću digitalnog voltmetra koji ima visoki ulazni otpor ( $R_{ul} = 10^{12} \Omega$ ) ili elektroničkog voltmetra kroz kojeg protječu minimalne struje [5,7].

To znači da za vrijeme mjerenja ne smije teći struja, jer dolazi do polarizacije elektroda i pada napona zbog unutarnjeg otpora članka. Naime, prolaskom struje kroz otpornik ili vodič, na otporniku ili vodiču dolazi do pada napona. Prema Ohmovom zakonu, taj pad napona jednak je umnošku jakosti struje i omskog otpora elektrolita. Ako je struja jednaka nuli, napon pada na nulu. Polarizacija elektroda ili elektrokemijska polarizacija predstavlja pojavu električnog napona koji je po iznosu suprotan naponu galvanskog članka, odnosno polarizacija podrazumijeva pomak potencijala elektroda i nastaje zbog izlučivanja neke tvari na elektrodi. U tom slučaju, rezultati nisu pouzdani, jer potencijal negativne elektrode postaje pozitivan, dok potencijal pozitivne elektrode postaje negativan [8].

## **Eksperiment**

### **Zadatak:**

a) *Izmjeriti razliku potencijala (elektromotornu silu) između metalnih elektroda, tj. pripremljenih galvanskih članaka te ustanoviti na kojoj se elektrodi odvija oksidacija, a na kojoj redukcija.*

b) *Grafički prikazati ovisnost izmjerenih redoks potencijala o vrsti materijala (Voltin niz, elektrokemijski niz) u obliku funkcije  $E$  (elektrode) =  $f$  (materijal elektrode) te ustanoviti koji je materijal najjače oksidacijsko sredstvo.*

c) *Zabilježiti zapažanja o radu galvanskog članka (u praznom hodu) kojeg čine Cu-elektroda i Fe-elektroda uronjene u 0,1 M otopinu NaCl.*

### **Pribor:**

- uzorci (elektrode) u obliku žice (Cu, Ag, Pb, Mg, Fe, Zn),
- otopine (CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>),
- univerzalni instrument za mjerenje razlike potencijala i jakosti struje,
- solni most,
- Cu-elektroda (2 kom),
- Fe- elektroda (2 kom),
- staklene cjevčice duljine cca. 10 cm (7 kom),
- epruvete (7 kom),
- drveni stalak za epruvete,
- kapaljke (7 kom),
- indikator K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>],
- brusni papiri različite gradacije,
- organsko otapalo,
- čaše,
- odmjerne tikvice,
- menzure,
- porculanska zdjelica,
- žice za spajanje.

### **Postupak:**

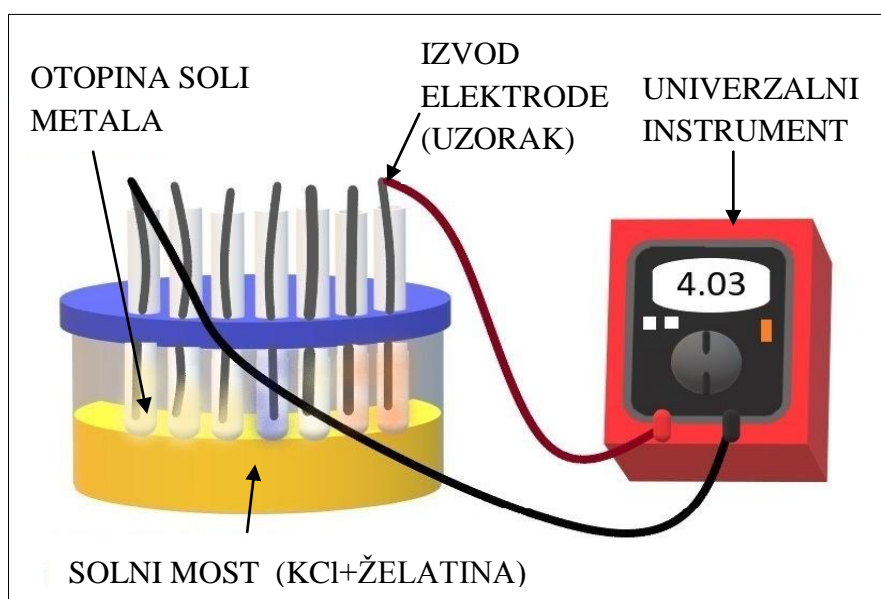
Eksperiment se izvodi u tri dijela.

## 1. Dio eksperimenta

Solni most je potrebno pripremiti prije izvođenja eksperimenta, a zatim se stalak sa sedam staklenih cjevčica uroni u čašu sa solnim mostom i ostavi da se solni most skruti. Solni most (elektrolitski ključ) je smjesa KCl i želatine.

Za eksperiment se upotrebljava ukupno 7 uzoraka (2 uzorka željeza, bakar, srebro, olovo, magnezij i cink). Uzorci (elektrode) se očiste brusnim papirom, isperu u destiliranoj vodi, obrišu, odmaste i osuše.

Otopine iz tikvica se izliju u epruvete, a zatim se kapaljkom prenesu u staklene cjevčice koje su uronjene u solni most. Metalne elektrode uranjaju se u otopine vlastitih iona u kojoj je aktivitet  $a(\text{Me}) = 1$ . Na slici 1 prikazana je aparatura za određivanje niza elektrodnih potencijala (tzv. Voltin niz).



**Slika 1.** Aparatura za određivanje niza elektrodnih potencijala [\*]

U tablici 1 prikazan je popis elektroda i otopina koje su potrebne za provođenje eksperimenta.

**Tablica 1.** Elektrode i otopine za provođenje eksperimenta

Cjevčica	Elektroda	Otopina
1	Cu	CuSO <sub>4</sub>
2	Ag	AgNO <sub>3</sub>
3	Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
4	Mg	MgSO <sub>4</sub>
5	Fe	FeSO <sub>4</sub>
6	Zn	ZnSO <sub>4</sub>
7	Fe	FeCl <sub>3</sub>

Digitalnim voltmetrom mjeri se elektromotorna sila  $\Delta E$  [mV] između srebrne i ostalih elektroda, tj. razlika potencijala između elektroda u galvanskom članku kojeg čini elektroda od srebra  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  i ostale elektrode:  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ;  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ ;  $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ ;  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ ;  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$ .



To znači da je  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  referentna elektroda i spaja se na mjernom uređaju kao **katoda**. Za mjerenje razlike potencijala između elektroda u galvanskom članku kojeg čine elektrode:  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$  i  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ , elektroda  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  uzima se kao referentna elektroda.

Prema izmjerenim vrijednostima elektromotorne sile za pojedini galvanski članak računaju se elektrodni potencijali upotrebljenih elektroda. Iz literaturnih podataka, uzima se standardni elektrodni potencijal referentne elektrode:  $E^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = + 0,800 \text{ V}$  i potencijal  $E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = + 0,337 \text{ V}$ .

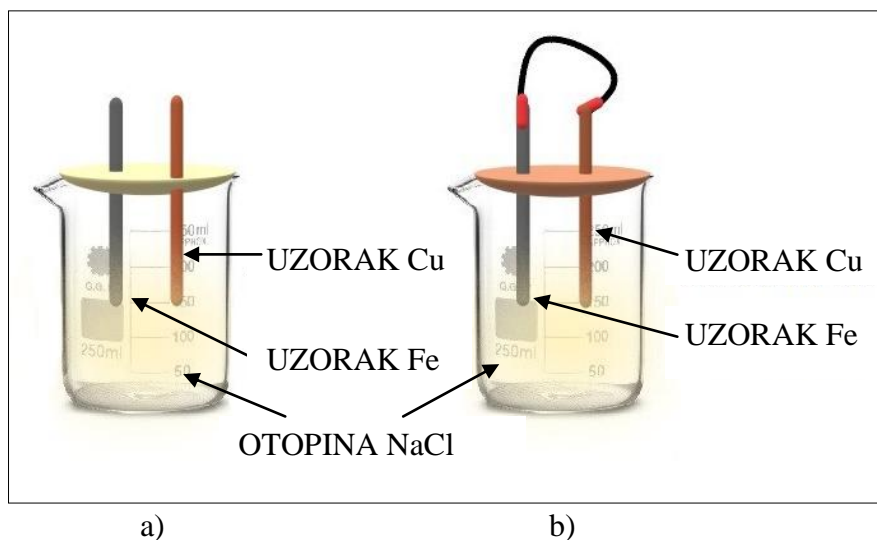
## 2. Dio eksperimenta

Univerzalnim instrumentom mjeri se struja  $I$  koja nastaje kao rezultat rada pojedinog galvanskog članka iz eksperimenta.

## 3. Dio eksperimenta

U dodatnom eksperimentu, prati se promjena boje koja nastaje zbog korozije željeza u galvanskom članku Cu-elektrode i Fe-elektrode koji je uronjen u zajednički elektrolit (otopina 0,1 M NaCl).

Za provođenje dodatnog eksperimenta (slika 2), potrebno je očistiti dvije Cu i dvije Fe elektrode brusnim papirima, isprati u destiliranoj vodi, obrisati, odmastiti i ponovno obrisati. Tako pripremljene elektrode bakra i željeza urone se u otopine u čašama. U jednoj čaši je slobodno držanje, dok se u drugoj čaši izvodi kratki spoj tako da se elektrode spoje žicom. U obje čaše doda se indikator  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  i promatra se dolazi li do promjene boje u otopini.



**Slika 2.** Dodatni eksperiment: a) članak sastavljen od Cu-elektrode i Fe-elektrode uronjen u zajednički elektrolit-slobodno držanje, b) članak sastavljen od Cu-elektrode i Fe-elektrode uronjen u zajednički elektrolit-kratki spoj [\*]

Galvanski članak **bakar I elektrolit I Fe (čelik)** je korozijski članak u kojem je bakar katoda koja se kemijski ne mijenja, a čelik anoda koja se otapa dajući  $\text{Fe}^{2+}$  (fero)-ione. Dodatkom male količine kalijevog heksacijanoferata ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) u elektrolit, dolazi do plavog obojenja. Kalijev heksacijanoferat ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) u neutralnom mediju daje s  $\text{Fe}^{2+}$  - ionima plavu boju tzv. **berlinsko modriilo** i indikator je za anodna mjesta.

Kod probe sa čeličnim uzorkom u istom elektrolitu, ali bez kontakta s bakrom, plava boja se sporije razvija. To je dokaz da rad galvanskog članka ubrzava koroziju negativne elektrode.

Prema položaju u elektrokemijskom nizu standardnih potencijala, Fe ima veću elektrolitičku sklonost otapanju, a manju tendenciju uklapanja iona u metalnu rešetku, tj. čelik je negativan spram bakra pa se na njemu zbiva proces stvaranja metalnih iona uz oslobađanje elektrona (oksidacija), dok se na bakru odvija proces trošenja elektrona (redukcija).

Anoda je elektroda na kojoj se zbiva oksidacija, a katoda je elektroda na kojoj se zbiva redukcija. U navedenom eksperimentu, čelik je anoda, a bakar katoda.

## Rezultati mjerenja

Dobivene vrijednosti unose se u tablicu 2 prema sljedećem primjeru:

**Tablica 2.** Rezultati mjerenja

Članak	$\Delta E$ / mV	I/mA
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	468	0,58
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	914	1,03
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	110	1,53
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	1540	1,30
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	1650	1,64
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	1875	0,94

gdje je:

$\Delta E$  – razlika potencijala (elektromotorna sila) [mV],

$I$  – jakost struje [mA].

## Obrada rezultata

Iz eksperimentalnih podataka za elektromotornu silu članka EMS ( $\Delta E$ ) i polariteta elektroda može se zaključiti koja je elektroda anoda, a koja katoda.

Prema definiciji, elektromotorna sila članka (EMS ili  $\Delta E$  (članka), eksper.) jednaka je razlici potencijala pozitivne (katode) i negativne elektrode (anode) uz uvjet da člankom ne teče struja. Elektrodni potencijal pojedine elektrode u galvanskom članku računa se iz rezultata eksperimenta prema jednadžbi [2]:

$$E(\text{anode}) = E(\text{katode}) - \Delta E (\text{članka})$$

Iz literature se uzima podatak da je standardni elektrodni potencijal referentne elektrode  $E^\theta$  ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) = **800 mV**, a standardni elektrodni potencijal  $E^\theta$  ( $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ) = **337 mV**, stoga slijedi:

$$E(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) = 800 \text{ mV} - 468 \text{ mV} = 332 \text{ mV}$$

$$E(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = 800 \text{ mV} - 914 \text{ mV} = -114 \text{ mV}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = 800 \text{ mV} - 1100 \text{ mV} = -300 \text{ mV}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = 800 \text{ mV} - 1540 \text{ mV} = -740 \text{ mV}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) = 800 \text{ mV} - 1650 \text{ mV} = -850 \text{ mV}$$

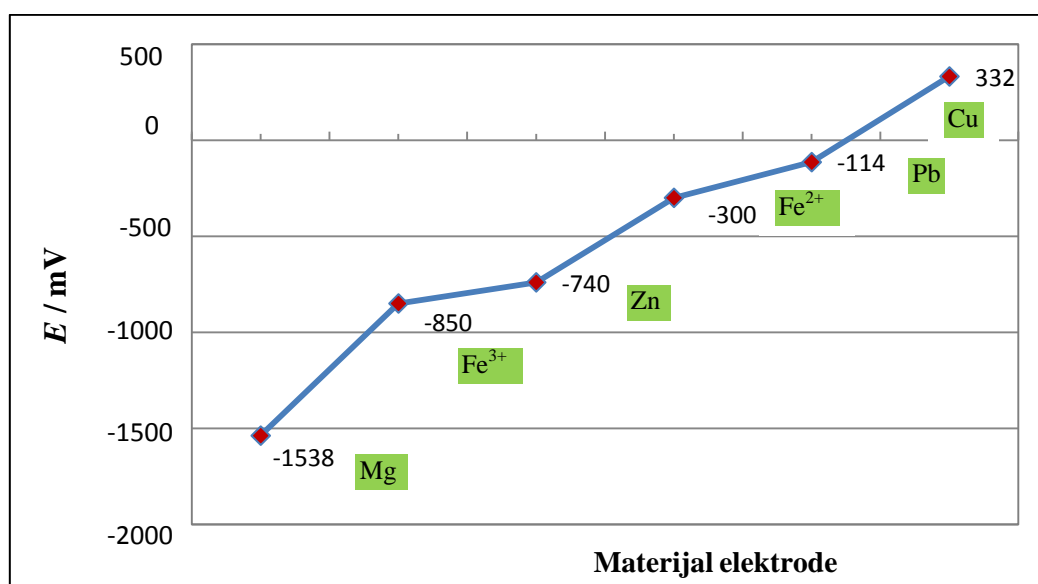
$$E(\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}) = 337 \text{ mV} - 1875 \text{ mV} = -1538 \text{ mV}$$

U tablici 3 dani su svi rezultati zajedno s jednadžbama katodnih i anodnih reakcija u galvanskim člancima.

**Tablica 3.** Rezultati izračuna elektrodnog potencijala pojedine elektrode u galvanskom članku

ČLANAK	KATODNA REAKCIJA	ANODNA REAKCIJA	$E_{\text{anode}}/ \text{mV}$
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}$	$\text{Cu} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$	332
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}$	$\text{Pb} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$	-114
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}$	$\text{Fe} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	-300
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}$	$\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$	-740
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \parallel \text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	$\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$	-850
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	$\text{Mg} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}^{2+}$	-1538

Grafički prikaz položaja ispitanih metala u ovisnosti o izmjerenom elektrodnom potencijalu je na slici 3.



**Slika 3.** Elektrokemijski niz („Voltin niz“) ispitanih metala u odnosu na  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  elektrodu

#### Literatura:

- [1] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [3] T. Penava, Ispitivanje korozije bakra i cinka u bentonitnim glinama, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološki-naftni fakultet, Zagreb, 2017.
- [4] Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, Korozija i zaštita materijala, monografija, ITNMS, Beograd, Franša D’eperea 86, Beograd, 2012.
- [5] B. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2013.

- [6] N. Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, University of Puerto Rico Department of Mechanical Engineering, Mayaguez, 2015.
- [7] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Introduction and Overview of Electrochemical Corrosion, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Ohio, 2000.
- [8] R. Winston Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth edition, A John Wiley & Sons, INC., Publication, New Jersey, 2008.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 3. UTJECAJ PRIMJESA U METALU NA BRZINU KOROZIJE U OTOPINI ELEKTROLITA

## Teorijske osnove

Brzina kemijske korozije najčešće ovisi o svojstvu metala, agresivnoj okolini u kojoj se metal nalazi, tj. koncentraciji, temperaturi, sastavu otopine, brzini gibanja okoline u odnosu na metal i dr. Također, brzina korozije metala ovisi o stanju površine metala (nečistoće, produkti korozije) i o naprezanju koje ubrzava kemijsku koroziju [1,2].

Elektrokemijska korozija može nastati u vodi, vodenim otopinama kiselina, lužina i soli. Također nastaje i zbog utjecaja atmosfere. Naime, zbog vlažnosti zraka na površini metala nastaje kondenzat i pritom se stvara elektrolit te dolazi do pokretanja elektrokemijskog procesa.

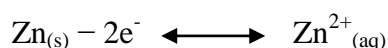
Elektrokemijska korozija je proces u kojem dolazi do otapanja metala koji je uronjen u elektrolit. Drugim riječima, to je tzv. redoks – proces u kojem dolazi do oksidacije, tj. atom metala se gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. Metalni ioni se pritom mogu uklopiti u metalnu rešetku, odnosno istaložiti na metalu što se može prikazati reakcijom [1,3,4]:



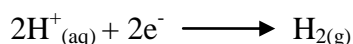
Kod čistih metala, na granici faza metal – otopina nastaje skok potencijala, tj. metal spram otopine poprima izvjesni potencijal. To se događa zbog toga što elektroni ostaju u metalu, dok se ioni nalaze u otopini.

Površina tehničkih metala, tj. legura nije homogena, stoga prisutnost stranih metala uzrokuje pojavu anodnih i katodnih mjesta na površini metala koji je uronjen u elektrolit. Elektrokemijska nehomogenost površine određena je razlikom potencijala katodnih i anodnih mjesta. Do stvaranja mikrogalvanskih članaka dolazi zbog lokalne razlike potencijala na površini metala kada je uronjen u elektrolit, tj. kada isti metal upravo zbog homogenosti na površini čini anodu i katodu. Također, do stvaranja mikrogalvanskih članaka dolazi i zbog elektrolita u kojem se metal nalazi, tj. zbog različite koncentracije metalnih iona u pojedinim dijelovima elektrolita. Ako metal sadrži elektropozitivnije primjese, na površini se formiraju male katode (mikrokatode), a osnovni metal je anoda [1,5,6].

Elektrokemijska korozija je kemijsko-oksidacijski proces, tj. redoks proces u sustavu metal/elektrolit i nastaje kao posljedica rada galvanskih članaka. Ukoliko uronimo pločicu od cinka u otopinu sulfatne kiseline, proces odvijanja oksidacije na anodnim mjestima može se prikazati jednadžbom [1,4]:



Oslobodeni elektroni koji su nastali tijekom anodnog otapanja cinka (oksidacije) dolaze do katodnih mjesta i zatim reagiraju s vodikovim ionima iz otopine kiseline. Kao produkt nastaje plinoviti vodik, a reakcija se može prikazati jednadžbom [1]:



U praksi, greške u materijalu ili oštećenja mogu nastati tijekom obrade materijala (brušenje, zavarivanje i sl.), a pritom se stvaraju mikrogalvanski članci na površini. Tijekom raznih termičkih postupaka mijenja se struktura materijala, stoga u vrlo kratkom vremenu može doći do stvaranja mikrogalvanskih članaka, a često se proces ne uoči na vrijeme. Ukoliko je metal okružen elektrolitom, svaka nepravilnost na površini metala postaje anoda ili katoda.

Pojedini metalni dijelovi mogu izgledati identično, međutim zbog različitog sastava (sadržaj nečistoća) korodiraju različitim brzinama. Za što bolju korozivnu otpornost metala poželjno je da on bude što čišći i da količina elektropozitivnijih elemenata bude minimalna, kako ne bi došlo do ubrzavanja korozije [7].

## **Eksperiment**

### **Zadatak:**

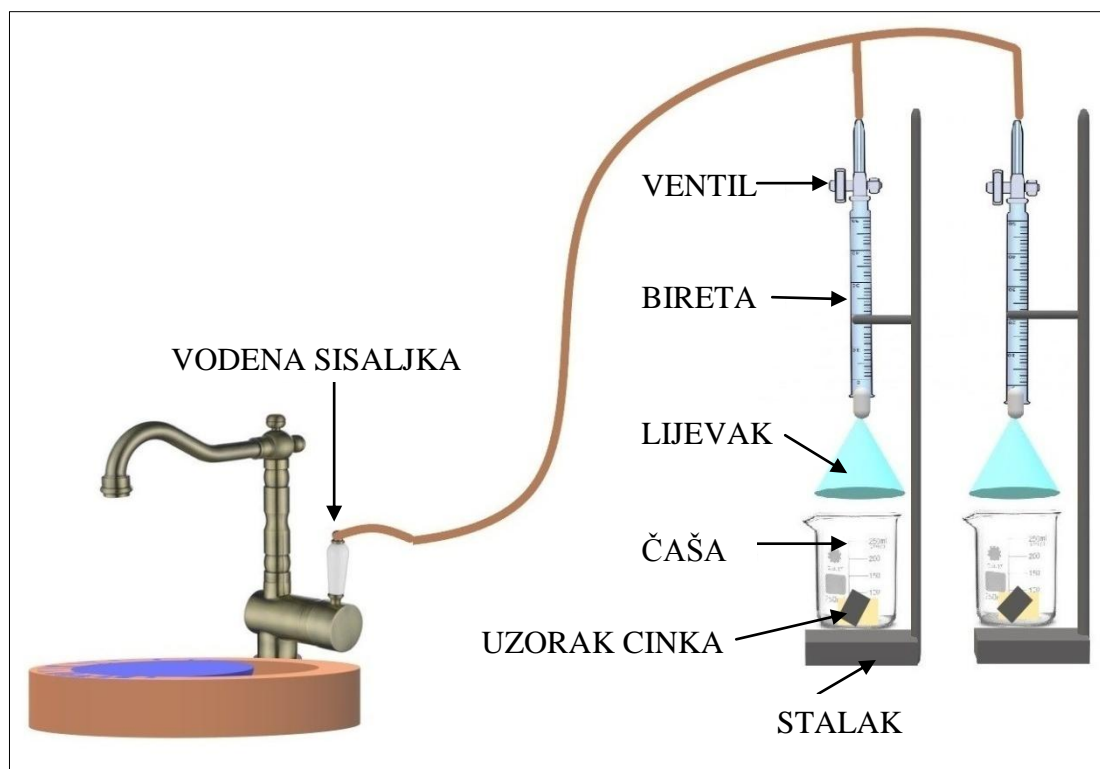
*Metodom gubitka mase te mjerenjem volumena nastalog vodika odrediti brzinu korozije uzoraka cinka različite čistoće u 0,5 M otopini  $H_2SO_4$ .*

### **Pribor:**

- željezni stalak (2 kom),
- bireta od 50 mL (2 kom),
- stakleni lijevak (2 kom),
- čaša od 100 mL (2 kom),
- čaša od 600 mL (2 kom),
- čaša od 1000 mL (2 kom),
- menzura od 500 mL,
- odmjerna tikvica od 2000 mL,
- vodena sisaljka,
- uzorak cinka različite čistoće (2 kom),
- brusni papiri različite gradacije,
- pomično mjerilo,
- organsko otapalo,
- štoperica (2 kom),
- precizna digitalna vaga na četiri decimale,
- pločica od inertnog materijala s razrezima (2 kom),
- pinceta,
- fen,
- eksikator,
- stakleni štapić.

### **Postupak:**

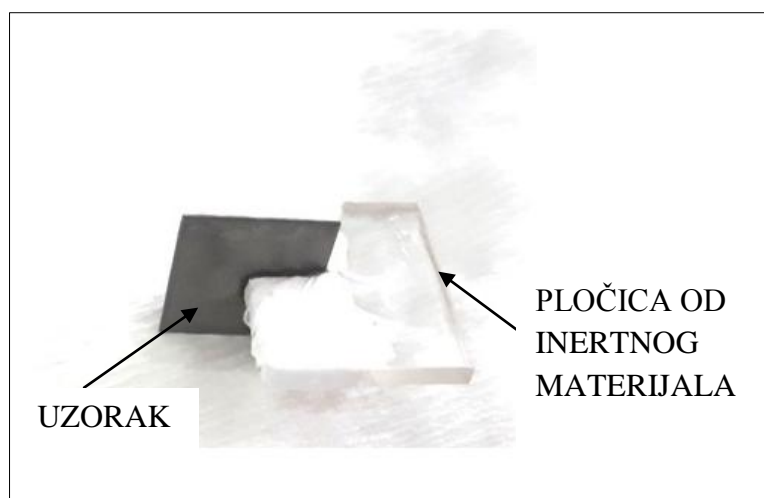
Na slici 1 prikazana je aparatura za ispitivanje koja se sastoji od dva željezna stalka na kojem su pričvršćene birete zajedno s pripadajućim lijevcima. U gornjem dijelu birete spojeno je crijevo, odnosno vodena sisaljka.



**Slika 1.** Aparatura za određivanje brzine korozije cinka u kiselj otolini metodom gubitka mase i mjerenja volumena nastalog vodika [\*]

Uzorki cinka (dvije pločice) očiste se brusnim papirima, isperu destiliranom vodom, osuše te im se izmjere dimenzije (duljina, visina i širina) pomoću pomičnog mjerila. Nakon mjerenja, uzorki se odmastie i osuše i potom im se odredi početna masa  $m_0$ .

Nakon vaganja, uzorki se stavljaju u proreze pločice od inertnog materijala (slika 2) koji služe kao potpora, odnosno, omogućavaju uspravno stajanje uzorka na dnu čaše i kontakt svih ploha uzorka s otopinom.



**Slika 2.** Uzorak cinka u prorezu pločice od inertnog materijala [\*]

Tako pripremljeni uzorci postavljaju se u čaše (po jedan uzorak u svaku čašu), a graduirane birete se spuste u razini pri kojoj je lijevak malo podignut od dna čaše u kojoj se nalazi uzorak [8]. Na taj način omogućen je protok otopine iz čaše u biretu. U čaše se ulije po 350 ml 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na boretama se otvore ventili i uključi vodena sisaljka pri čemu zbog podtlaka kiselina postepeno puni cilindre. Kada su se birete napunile do gornje oznake, tj. do nule, ventili i vodena sisaljka se zatvore, uključi se štoperica i paralelno se na obje birete očitava razina kiseline koja s vremenom opada, tj. volumen razvijenog vodika u određenim vremenskim razmacima (svakih 30 s). Nakon što prođe 300 s (5 min) očitavanje se provodi svakih 60 s (1 min), sve dok volumen ne padne na 50 ml, a zatim se zabilježi konačno vrijeme. Mjerenje se smatra završenim kad vodik ispuni oba cilindra ili najkasnije nakon 30 minuta, bez obzira na volumen razvijenog vodika.

Nakon mjerenja, uzorci se izvade iz čaša, isperu, osuše i važu u svrhu određivanja mase uzorka nakon korozije ( $m_1$ ).

## Rezultati mjerenja

Rezultati mjerenja upisuju se u tablicu prema navedenom primjeru:

**Tablica 1.** Dimenzije i masa uzoraka

Uzorak	$a/\text{mm}$	$\bar{a}/\text{mm}$	$b/\text{mm}$	$\bar{b}/\text{mm}$	$c/\text{mm}$	$\bar{c}/\text{mm}$	$S/\text{mm}^2$	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$	$\Delta m/\text{g}$
1	20,18	20,15	20,48	20,48	0,67	0,63	876,54	1,7524	1,6850	0,0674
	20,15		20,47		0,62					
	20,11		20,50		0,59					
2	20,18	20,18	20,07	20,07	0,80	0,77	872,01	1,7476	1,4747	0,2729
	20,16		20,14		0,77					
	20,19		20,01		0,74					

gdje je:

$a, b, c$  – izmjerene dimenzije uzorka ( $a$  – duljina,  $b$  – visina,  $c$  – širina/debljina) [mm],

$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  – srednja vrijednost izmjerenih dimenzija uzorka [mm],

$S$  – površina uzorka [mm<sup>2</sup>],

$m_0$  – početna masa uzorka [g],

$m_1$  – masa uzorka nakon što je bio izložen u mediju [g],

$\Delta m$  – promjena mase uzorka tijekom reakcije (gubitak mase zbog korozije) [g].

## Obrada rezultata

a) Brzina korozije cinka računa se prema izrazu:

$$v_{kor} = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} \quad [gcm^{-2}h^{-1}]$$

gdje je  $t$  vrijeme ispitivanja.



$$v_{kor} = \frac{\Delta m_1}{S_1 \cdot t_1} = \frac{0,0674g}{8,7654cm^2 \cdot 0,5h} = 1,54 \cdot 10^{-2} gcm^{-2}h^{-1}$$

$$v_{kor} = \frac{\Delta m_2}{S_2 \cdot t_2} = \frac{0,2729g}{8,7201cm^2 \cdot 0,37h} = 8,46 \cdot 10^{-2} gcm^{-2}h^{-1}$$

Površina uzorka računa se prema izrazu:

$$S = 2(ab + ac + bc) \quad [mm^2]$$

$$S_1 = 2 \cdot (20,15 \cdot 20,48 + 20,48 \cdot 0,63 + 20,15 \cdot 0,63) = 876,54mm^2$$

$$S_2 = 2 \cdot (20,18 \cdot 20,07 + 20,07 \cdot 0,77 + 20,18 \cdot 0,77) = 872,01mm^2$$

b) Volumen korozijom nastalog vodika  $V_0$  ovisi o primjesama u uzorcima cinka i prikazuje se u dijagramu  $V_0/S = f(t)$ , slika 3.

Za izračun volumena vodika u odnosu na normalne okolnosti potrebno je izmjeriti sobnu temperaturu  $T$  i atmosferski tlak  $p$ , te se  $V_0$  računa prema jednadžbi:

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}$$

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{98930,86Pa \cdot 4,5 \cdot 273,15K}{101325Pa \cdot 295,15K} = 4,0662ml$$

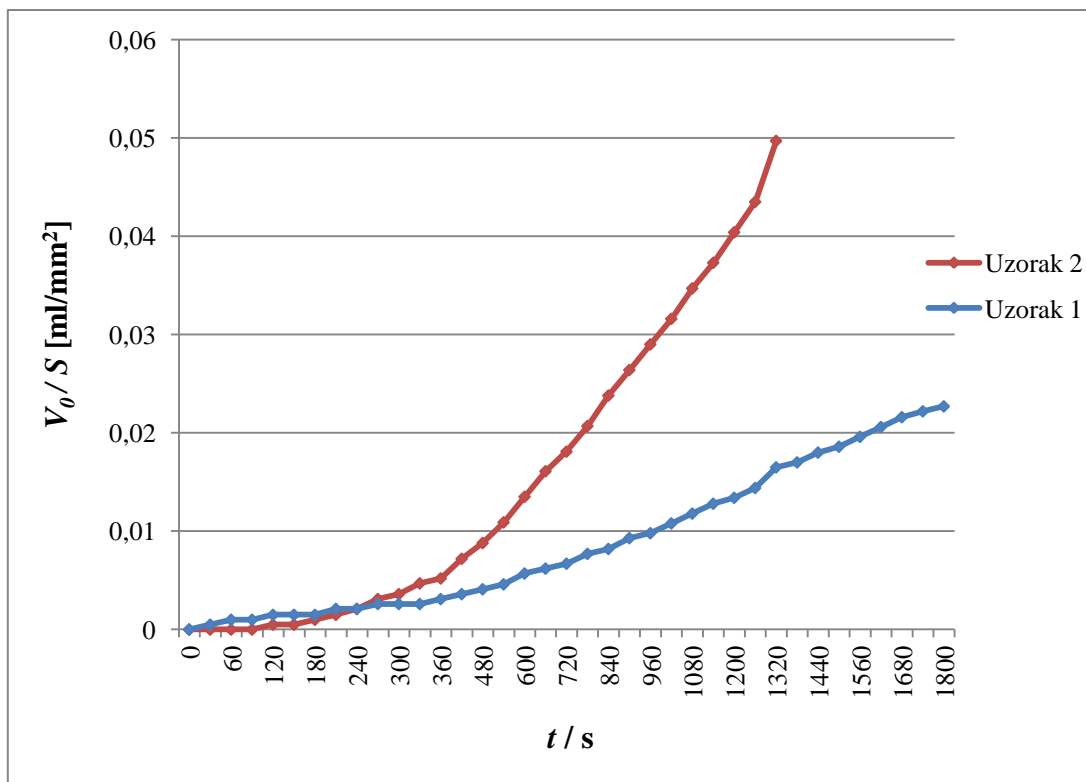
$$\frac{V_0}{S_1} = \frac{4,0662ml}{876,54mm^2} = 0,0046ml / mm^2$$

$$\frac{V_0}{S_2} = \frac{4,0662ml}{872,01mm^2} = 0,0047ml / mm^2$$

**Tablica 2.** Volumen vodika nastao korozijom cinka u kiseloj otopini

t/s	UZORAK 1		UZORAK 2	
	V [ml]	$V_0/S$ [ml/mm <sup>2</sup> ]	V [ml]	$V_0/S$ [ml/mm <sup>2</sup> ]
0	0,0	0,0000	0,0	0,0000
30	0,5	0,0005	0,0	0,0000
60	1,0	0,0010	0,0	0,0000
90	1,0	0,0010	0,0	0,0000
120	1,5	0,0015	0,5	0,0005
150	1,5	0,0015	0,5	0,0005
180	1,5	0,0015	1,0	0,0010
210	2,0	0,0021	1,5	0,0015
240	2,0	0,0021	2,0	0,0021
270	2,5	0,0026	3,0	0,0031
300	2,5	0,0026	3,5	0,0036
330	2,5	0,0026	4,5	0,0047
360	3,0	0,0031	5,0	0,0052
420	3,5	0,0036	7,0	0,0072
480	4,0	0,0041	8,5	0,0088
540	4,5	0,0046	10,5	0,0109
600	5,5	0,0057	13,0	0,0135
660	6,0	0,0062	15,5	0,0161
720	6,5	0,0067	17,5	0,0181
780	7,5	0,0077	20,0	0,0207
840	8,0	0,0082	23,0	0,0238
900	9,0	0,0093	25,5	0,0264
960	9,5	0,0098	28,0	0,0290
1020	10,5	0,0108	30,5	0,0316
1080	11,5	0,0118	33,5	0,0347
1140	12,5	0,0128	36,0	0,0373
1200	13,0	0,0134	39,0	0,0404
1260	14,0	0,0144	42,0	0,0435
1320	16,0	0,0165	48,0	0,0497
1380	16,5	0,0170	-	-
1440	17,5	0,0180	-	-
1500	18,0	0,0186	-	-
1560	19,0	0,0196	-	-
1620	20,0	0,0206	-	-
1680	21,0	0,0216	-	-
1740	21,5	0,0222	-	-
1800	22,0	0,0227	-	-

Napomena: očitava se V za uzorak 1 i uzorak 2, a  $V_0/S$  se računa u dnevnik rada



**Slika 3.** Ovisnost volumena korozijom nastalog vodika o vremenu ispitivanja

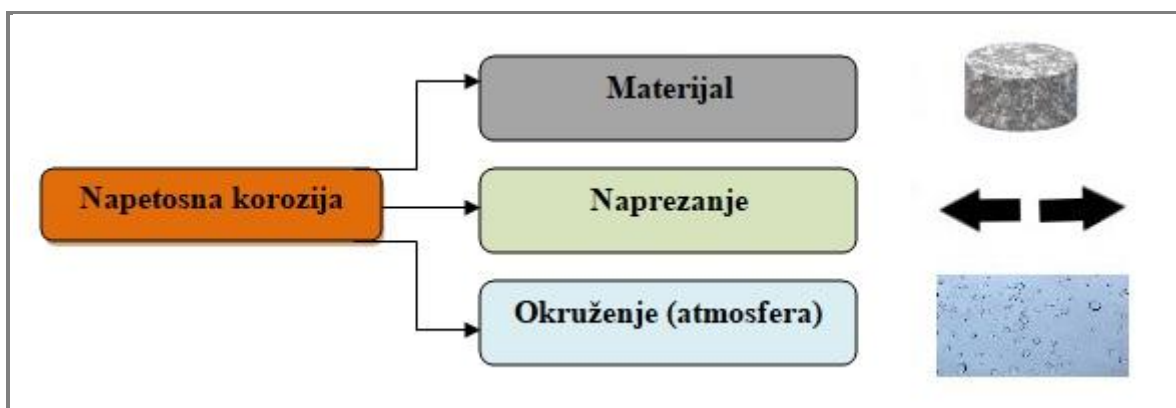
#### Literatura:

- [1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [3] Hilti Corporation, Corrosion Handbook, Liechtenstein, 2015.
- [4] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [5] T. Penava, Ispitivanje korozije bakra i cinka u bentonitnim glinama, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološki-naftni fakultet, Zagreb, 2017.
- [6] Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, Korozija i zaštita materijala, monografija, ITNMS, Beograd, Franša D'eperea 86, Beograd, 2012.
- [7] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Introduction and Overview of Electrochemical Corrosion, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Ohio, 2000.
- [8] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

## VJEŽBA 4. NAPETOSNA KOROZIJA

### Teorijske osnove

Napetosna korozija (eng. SCC – Stress Corrosion Cracking) je selektivni oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima uz djelovanje naprezanja i prisutnost medija koji dovode do pojave pukotina na materijalu (slika 1). Ova vrsta korozije može prouzročiti velike štete u industrijskim postrojenjima ili konstrukcijama. Najčešće na konstrukciji nema nikakvih vidljivih znakova pukotina koje bi se otkrile na vrijeme i tako poduzeli određeni postupci kojima bi se spriječilo daljnje propadanje materijala. Napetosna korozija uglavnom nastaje na hladno deformiranim lokalitetima ili u okolini zavarenih spojeva, tj. na mjestima gdje su prisutna zaostala naprezanja, ali može nastati i zbog utjecaja vanjskih (nametnutih) naprezanja. Agresivni mediji koji doprinose nastanku napetosne korozije sadrže halogenide, kloride alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, sumprovodnik i sl. [1, 2].



**Slika 1.** Utjecajni čimbenici napetosne korozije [\*]

Proces napetosne korozije započinje inkubacijom, zatim slijedi inicijacija pukotine, prodiranje pukotine, a potom dolazi do loma materijala, gubitka mehaničke čvrstoće uz gubitak mase materijala. Inicijacija pukotine veže se uz lokalnu pojavu jamičaste korozije ili interkristalne korozije. Pukotine nastaju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a mogu se širiti interkristalno i transkristalno [2,3].

Svi metali su u određenoj mjeri plastični te se mogu oblikovati plastičnom deformacijom (kovanje, prešanje, valjanje, duboko izvlačenje, itd.). Deformacija je zapravo promjena dimenzija i oblika nekog tvrdog tijela uz djelovanje vanjskih sila pri određenim uvjetima. Mikrostruktura metala sastavljena je od velikog broja kristalnih zrna, stoga deformacija zavisi od tipa kristalne strukture i grešaka u kristalnoj strukturi nekog tijela [4].

Deformacija multiplicira dislokacije i stvara druge strukturne nepravilnosti. Ukoliko se naprežanjem prijeđe u područje plastične deformacije, dolazi do pucanja ili preusmjerenja veza u kristalnoj strukturi, tj. dolazi do stvaranja i kretanja oštećenja (dislokacija) koje se zatim nagomilavaju na granicama zrna ili površini metala. Dislokacije su uzrok nastanka pukotina koje rastu do postizanja kritičnih dimenzija, a zatim dolazi do njihovog brzog širenja. Vrijeme nastajanja inicijalne pukotine može biti dugo i kratko, a ovisi o načinu opterećenja. Konačna posljedica raspucavanja je lom do kojeg dolazi kada se nadvlada

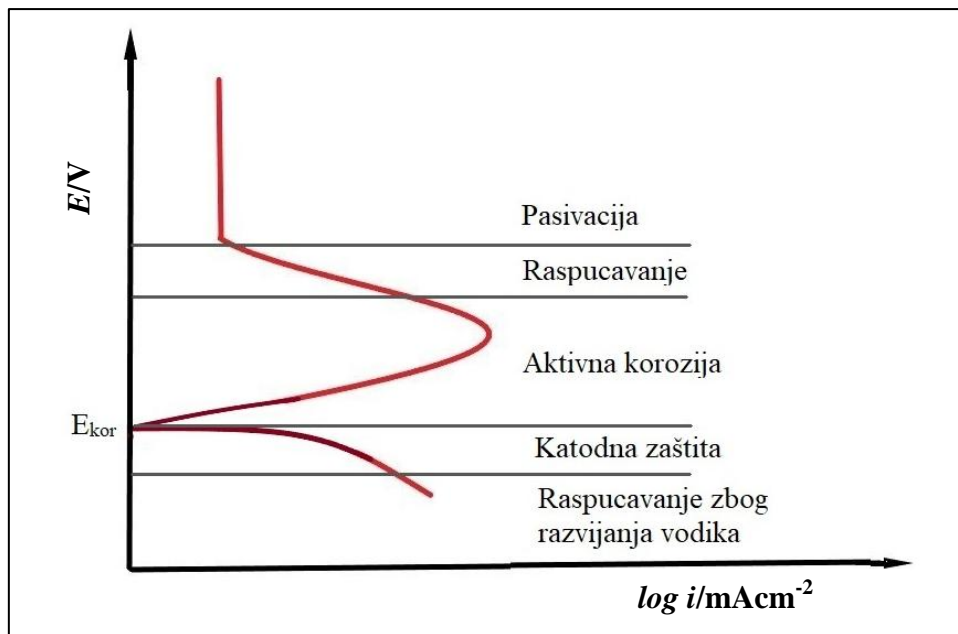
statička čvrstoća konstrukcije ili kada se snizi temperatura te padne žilavost zbog čega postojeća naprežanja razore materijal [5].

Postoji nekoliko mehanizama koji opisuju proces napredovanja pukotina. Tri najvažnija mehanizma su [6-8]:

1. Mehanizam postojećih aktivnih puteva,
2. Mehanizam aktivnih puteva nastalih naprežanjem i
3. Mehanizam vezan uz pojavu adsorpcije.

**Mehanizam postojećih aktivnih puteva** isti je kao i mehanizam međukristalne (interkristalne) korozije. Pukotine napreduju duž aktivne granice zrna metala, tj. granice zrna su anodna mjesta [8]. Kod elektrokemijskog procesa, elektrolit dospjeva do dna pukotine koje su ostale otvorene uslijed naprežanja. Nastajanje pukotina može biti dugo neprimjećeno te prouzročiti smanjenu čvrstoću materijala.

**Mehanizam aktivnih puteva nastalih naprežanjem** povezan je sa stvaranjem aktivno-pasivnog članka. Širenje napetosne korozije ovisi o specifičnim reakcijama okoline u vrhu pukotine i unutar pukotine. Na dnu pukotine može doći do otapanja metala, što rezultira povećanom brzinom rasta pukotine. Razvoj pukotine ovisi o tome kojom se brzinom oštećuje zaštitni sloj na metalu, o načinu obnavljanja elektrolita u pukotini (difuzija reaktanata, tok korozijskog procesa) i brzini pasivacije. Vrlo spora repasivacija može prouzročiti jednoličnu koroziju, a vrlo brza malo napredovanje pukotina [8]. Metali koji imaju umjerenu brzinu repasivacije u području potencijala između potencijala pasivacije i pasivnog stanja (aktivno područje) su podložniji raspucavanju. Na slici 2 je shematski prikaz podložnosti raspucavanju u odnosu na područje polarizacije kod slabo pasivirajućeg materijala.



**Slika 2.** Podložnost raspucavanju u odnosu na područje polarizacije kod slabo pasivirajućeg materijala [\*]

Ukoliko se korozija uz naprežanje odvija u neutralnim otopinama, mehanizam može biti povezan uz diferencijalnu aeraciju. Dostupnost kisika površini metala unutar pukotine je manja od one izvan pukotine, stoga je unutrašnjost pukotine anodno područje, a reakcija

redukcije se odvija izvan pukotine. Diferencijalna aeracija je specifičan oblik lokalne korozije pri kojem jedno područje metala ima smanjenu opskrbu kisikom, iako se nalazi uz ostale dijelove koji su izloženi normalnim količinama kisika.

**Mehanizam vezan za pojavu adsorpcije** odnosi se na pretpostavku da aktivna vrsta u elektrolitu djeluje negativno tako da narušava mehanička svojstva metala u području pukotine, a pritom dolazi do razaranja metalnih veza pri energetskim uvjetima koji su niži od očekivanih. Tako se agresivni ion može adsorbirati u području dna pukotine te prouzročiti smanjenu energiju veze atoma metala i pritom nastaje stvaranje veze metal – agresivni ion [8]. Proces može nastati ukoliko je došlo do napreznja. U protivnom, ako nema napreznja, agresivan ion ne mora reagirati s metalom.

Druga mogućnost je utjecaj vodikovih iona koji nastaju u reakcijama koje se odvijaju u pukotini. Vodikovi ioni djeluju tako da se adsorbiraju u području dna pukotine, pritom metalne veze slabe i dolazi do stvaranja metalnih hidrida koji doprinose pojavi vodikove krhkosti [8].

Treća mogućnost odnosi se na difuziju atomarnog vodika koji može nastati na dnu pukotine zbog niskog pH i odgovarajuće razlike potencijala. Također, vodik se može rekombinirati u šupljinama rešetke metala. Vrijednosti tlaka kod kojih dolazi do raspucavanja čeličnog materijala kreću se čak od 0,3 do 2 GPa [6-8]. Ako u materijalu već postoji napreznja, onda i tlakovi manjih vrijednosti doprinose napredovanju pukotine.

Napetosna korozija može se izbjeći pravilnim projektiranjem konstrukcije i odabirom prigodnog materijala na kojeg neće utjecati agresivni medij ili okruženje. Ipak, postoje određeni agresivni mediji koji djeluju negativno na sve materijale.

Također, neke konstrukcije već zbog svoje namjene imaju preduvjet za nastajanje napetosne korozije, npr. cjevovodi za transport agresivnih medija. U tom slučaju, važno je kontrolirati uvjete okruženja i na taj način spriječiti napredovanje napetosne korozije. Uz kontrolu koriste se i prevlake na materijalima te primjena inhibitora korozije [2].

Vrlo je važno ukloniti i moguća zaostala napreznja u materijalu koja su posljedica tehnoloških postupaka kao što je zavarivanje, deformacija ili toplinska obrada. Lom materijala uglavnom nastupa zbog strukturnih nedostataka, tj. pukotina na konstrukciji. Pod utjecajem radnih opterećenja, pukotina će postepeno rasti, a čvrstoća konstrukcije će opadati. Nakon toga nastaje lom materijala. Zbog toga je potrebno locirati potencijalna mjesta pukotine i provoditi analize koje bi dale uvid o vremenu napredovanja pukotine i ovisnosti čvrstoće konstrukcije o veličini pukotine. Ukoliko se na vrijeme otkrije razina dopuštenog oštećenja, određeni dio konstrukcije može se popraviti ili zamijeniti kako bi se spriječilo moguće oštećenje cijele konstrukcije.

## **Eksperiment**

### **Zadatak:**

a) Izračunati brzinu korozije napregnutog čeličnog uzorka u 2 M otopini  $H_2SO_4$  ovisno o iznosu statičkog napreznja.

b) Grafički prikazati ovisnost gubitka mase o primijenjenom vanjskom napreznju  $\Delta m = f(M)$  te ovisnost brzine korozije o primijenjenom vanjskom napreznju  $v_{kor} = f(M)$ .

**Pribor:**

- uzorak (čelična šipka s navojem),
- otopine: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% HCl, otopina za dekapiranje, organsko otapalo, dest. H<sub>2</sub>O,
- odmjerna tikvica od 500 mL,
- odmjerna tikvica od 2000 mL,
- menzura od 100 mL (2 kom),
- menzura od 250 ml (3 kom),
- čaša od 600 mL (3 kom),
- čaša od 1000 mL,
- lijevak,
- brusni papiri (No. 400, 500, 600),
- pomično mjerilo,
- precizna digitalna vaga na četiri decimale,
- ravnalo,
- gumeni čep,
- vijak u obliku ključa,
- bijela plastična cijev za ulijevanje kiseline,
- željezni tronožac s mufama,
- kukice (2 kom),
- stalak s polugom,
- uteg od 8,4 kg.

**Postupak:**

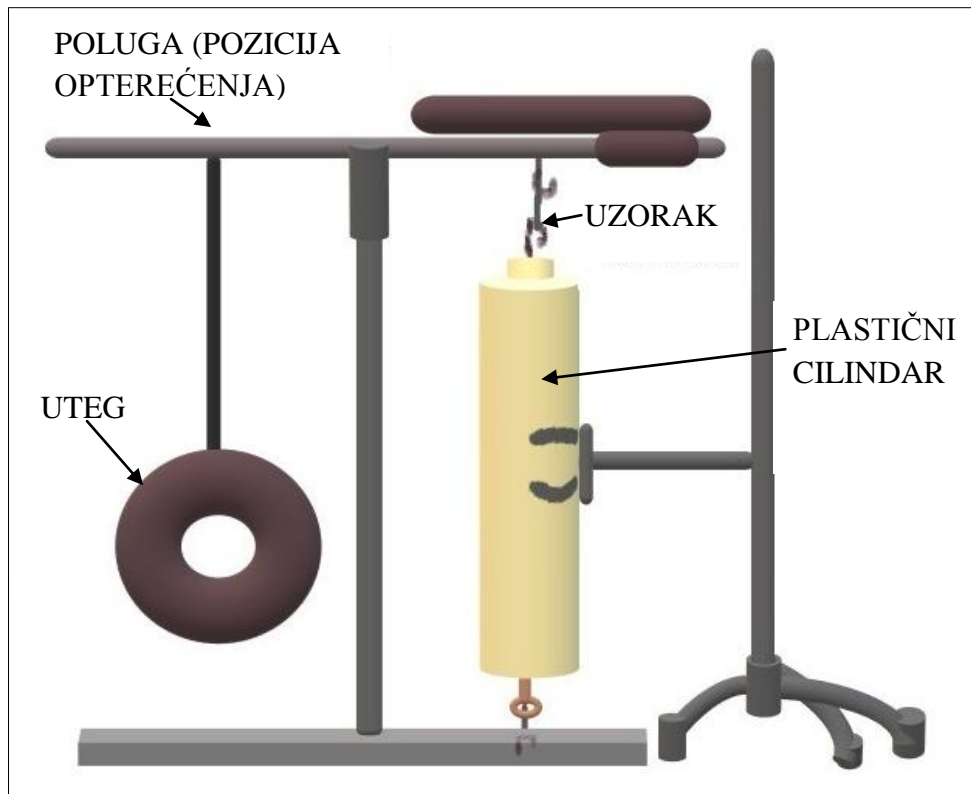
Uzorak (čelična šipka) očisti se brusnim papirima (No. 400, 500, 600), ispere destiliranom vodom i osuši. Pomičnim mjerilom izmjeri se promjer šipke (mjeri se na tri mjesta pa se iz toga izračuna aritmetička sredina). Zatim se uzorak odmastiti u organskom otapalu, osuši i izvaži na vagi te se zabilježi njegova početna masa ( $m_0$ ).

U menzuru od 250 ml, u kojoj se nalazi 15% HCl, uroni se uzorak kako bi se površinski aktivirao (uzorak se uroni na 5 minuta). Nakon toga, uzorak se ispere u dest. H<sub>2</sub>O, obriše te se stavi u plastični cilindar ispunjen sa 100 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i napregne između poluge i podnožja. Utteg od 8,4 kg postavlja se na položaj 2 na polugi, odnosno na poziciju opterećenja M2 = 10 cm (slika 3).

Mjerenje traje 30 minuta. Tijekom trajanja eksperimenta, uzorak je pri konstantnoj temperaturi podvrgnut djelovanju momenta sile  $M$ . Nakon 30 minuta, uzorak se izvadi iz aparature i ispere pod vodom, a zatim se mjeri visina  $h$  (dio uzorka koji je bio uronjen u elektrolit).

Uzorak se potom očisti od produkata korozije dekapiranjem (uroni se nekoliko puta u otopinu 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% tiouree). Zatim se odredi geometrijska površina uzorka (mjerenjem promjera šipke pomoću pomičnog mjerila), uzorak se odmastiti i osuši, a vaganjem se odredi gubitak mase uslijed korozije ( $m_1$ ).

Da bi se odredila ovisnost brzine korozije o primijenjenom vanjskom opterećenju, postupak se ponavlja još dva puta uz različite momente sile. Postupak se ponavlja na isti način, ali se jedino mijenja položaj utega; za drugo mjerenje postavlja se na položaj 5 (25 cm), a za treće mjerenje na položaj 8 (40 cm).



Slika 3. Aparatura za ispitivanje napetosne korozije [\*]

### **Rezultati mjerenja**

Rezultati eksperimenta upisuju se prema primjeru navedenome u tablici 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja

Broj mjerenja	$D/\text{mm}$	$\bar{D}/\text{mm}$	$h/\text{cm}$	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$
1	3,24	3,25	17,4	18,8582	18,8539
	3,26				
	3,24				
2	3,21	3,21	17,2	18,8582	18,8527
	3,20				
	3,21				
3	3,17	3,19	16,9	18,8582	18,8510
	3,20				
	3,19				

gdje je:

$D$  – promjer uzorka [mm],

$\bar{D}$  – srednji promjer uzorka [mm],

$h$  – visina dijela uzorka koji je bio uronjen u elektrolit [cm],

$m_0$  – masa uzorka prije korozije [g],

$m_1$  – masa uzorka poslije korozije [g].



## Obrada rezultata

Gubitak mase  $\Delta m$  računa se iz izraza:

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

$$\Delta m_1 = 18,8582 - 18,8539 = 0,0043 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = 18,8582 - 18,8527 = 0,0055 \text{ g}$$

$$\Delta m_3 = 18,8582 - 18,8510 = 0,0072 \text{ g}$$

Moment sile  $M$  računa se prema izrazu:

$$M = m \cdot g \cdot L$$

$$M_1 = 8,4 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 0,10 \text{ m} = 8,2404 \text{ Nm}$$

$$M_2 = 8,4 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 0,25 \text{ m} = 20,6010 \text{ Nm}$$

$$M_3 = 8,4 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 0,40 \text{ m} = 32,9616 \text{ Nm}$$

Površina šipke  $S$  računa se prema izrazu:

$$S = 2r\pi h$$

$$S_1 = 0,325 \text{ cm} \cdot \pi \cdot 17,4 \text{ cm} = 17,7657 \text{ cm}^2$$

$$S_2 = 0,321 \text{ cm} \cdot \pi \cdot 17,2 \text{ cm} = 17,7657 \text{ cm}^2$$

$$S_3 = 0,319 \text{ cm} \cdot \pi \cdot 16,9 \text{ cm} = 17,7657 \text{ cm}^2$$

gdje je:

$g$  – gravitacijsko ubrzanje ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ),

$L$  – krak sile [m],

$m$  – masa utega (8,4 kg),

$r$  – radijus šipke,

$h$  – visina šipke.

a) Iz razlike mase šipke prije korozije -  $m_0$ , i poslije korozije -  $m_1$ , te iz površine šipke  $S$  i vremena eksperimenta  $t$ , izračunava se brzina korozije  $v_{kor}$  kako slijedi:

$$v_{kor_1} = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} = \frac{0,0043 \text{ g}}{17,7657 \cdot 0,5} = 4,8408 \cdot 10^{-4} \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

$$v_{kor_2} = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} = \frac{0,0055 \text{ g}}{17,3454 \cdot 0,5} = 6,3417 \cdot 10^{-4} \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

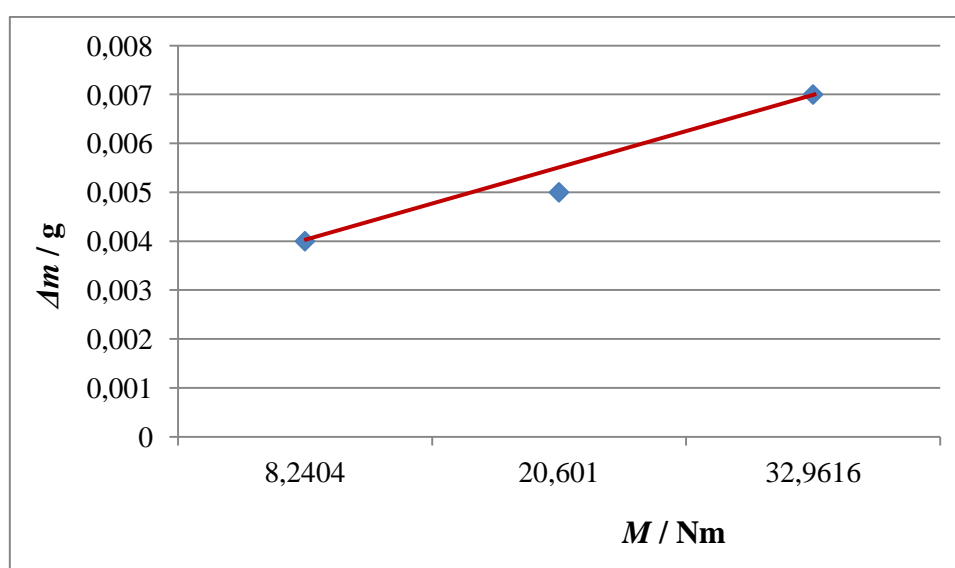
$$v_{kor_3} = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} = \frac{0,0072 \text{ g}}{16,9366 \cdot 0,5} = 8,5023 \cdot 10^{-4} \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$$

Dobiveni rezultati prikažu se u sljedećoj tablici:

**Tablica 2.** Rezultati obrade podataka

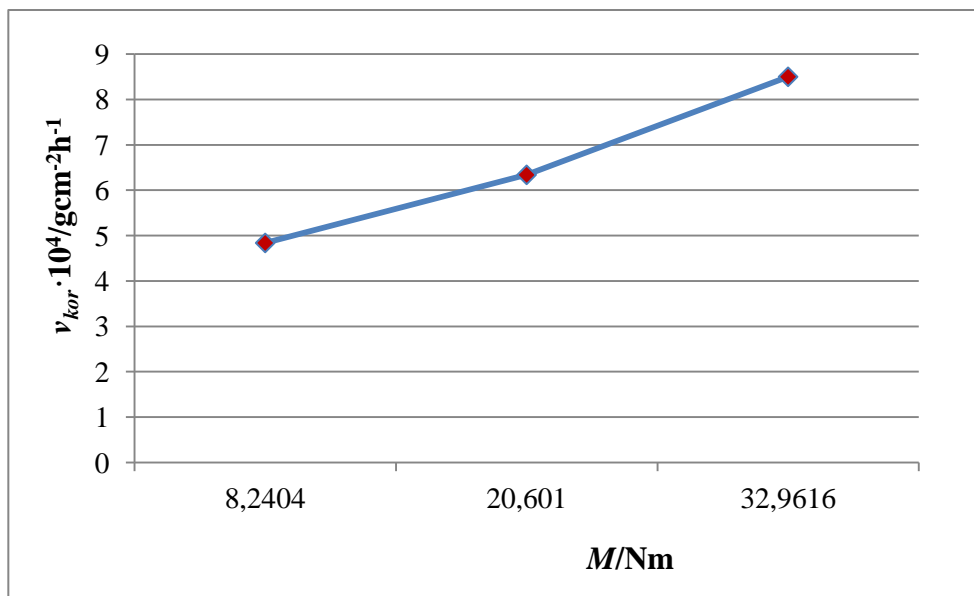
Broj mjerenja	$\Delta m/g$	$t/h$	$L/m$	$M/Nm$	$S/cm^2$	$v_{kor}/gcm^{-2}h^{-1}$
1	0,0043	0,5	L=2 0,10	8,2404	17,7657	$4,8408 \cdot 10^{-4}$
2	0,0055	0,5	L=5 0,25	20,6010	17,3454	$6,3417 \cdot 10^{-4}$
3	0,0072	0,5	L=8 0,40	32,9616	16,9366	$8,5023 \cdot 10^{-4}$

(b) Ovisnost gubitka mase o primijenjenom vanjskom napreznju može se grafički prikazati u dijagramu  $\Delta m = f(M)$ , slika 4.



**Slika 4.** Ovisnost napetosne korozije o statičkom opterećenju uzorka

Ovisnost brzine korozije o primijenjenom vanjskom napreznju može se grafički prikazati u dijagramu  $v_{kor} = f(M)$  (slika 5).



**Slika 5.** Ovisnost brzine korozije o primijenjenom vanjskom naprezanju

Iz grafičkih ovisnosti prikazanih na slikama 4 i 5 može se zaključiti da brzina korozije raste s porastom primijenjenog naprezanja.

#### Literatura:

- [1] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2002.
- [2] M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić, Napetosa korozija, Tehnički glasnik, 5 (2011), pp.103-109.
- [3] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. Seminar, Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.
- [4] M. Math, Uvod u tehnologiju deformiranjem, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1999.
- [5] I. Gabrić, S. Šitić, Materijali I, interna skripta, Sveučilište u Splitu Sveučilišni odjel za stručne studije Split, 2012.
- [6] R. H. Jones, R. E. Ricker, Stress-Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation, ASM International, Materials Park, United States of America, 1992.
- [7] C. A. Loto, Stress Corrosion Cracking: Characteristics, Mechanisms and Experimental Study, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 93 (2017), pp. 3567-3582.
- [8] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 5. VODIKOVA DEPOLARIZACIJA I VODIKOVA KRHKOST

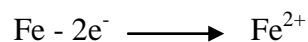
## Teorijske osnove

Vodik je često nepoželjan element za metale, jer pogoršava njihova mehanička svojstva. Pripada skupini elemenata s najmanjim promjerom atoma, stoga može lako difundirati i transportirati se putem dislokacija, granica zrna i pomoću ostalih nepravilnosti u metalnoj rešetki. U željezu se uglavnom nalazi u atomarnom obliku i sa željezom stvara intersticijski čvrsti spoj. Molekule vodika ne mogu prodrijeti u čelik bez prethodne disocijacije. Iz atomarnog stanja vodik prelazi u molekularni te se pojavljuje u obliku sitnih mjehurića [1,2].

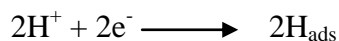
Najčešće dopijeva u čelik iz dodataka primjesa pri proizvodnji, ali i kada je zid peći ili lonca nedovoljno osušen. Ukoliko vodik dospije u čelik iz dodanih primjesa, odnosno iz apsorbirane vlage u sirovinama koje se koriste pri proizvodnji čelika, stvaraju se spojevi plinova pod čijim se pritiskom odvajaju kristali metala jedan od drugoga i dolazi do slabljenja mehaničkih svojstava. Tijekom skrućivanja može doći do nastajanja vodikom induciranih pukotina, jer se oslobađa plinoviti vodik. Takvi problemi se mogu uspješno izbjeći ako se odliveni proizvodi sporo hlade i ako se u čeliku smanji udio vodika te ako se regulira brzina hlađenja taljevine, unutrašnji tlak i ravnotežni parcijalni tlak vodika [3,4].

Glavni uvjet za adsorpciju molekule plina na površinu je sudar molekule s površinom. Ako je površina heterogena, veća je mogućnost za skupljanje vodika na samoj površini, jer su prisutne razne nečistoće (oksidi, sulfidi). Heterogenost površine također nastaje ovisno o sastavu površine legure ili metalografske obrade (brušenje i poliranje) [5,6].

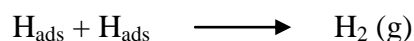
Vodikova krhkost može nastati i naknadnom adsorpcijom atomarnog vodika nastalog u korozivskoj reakciji željeza s okolišem u kojem su prisutni  $H^+$  -ioni iz vodenih otopina različitih elektrolita. Posljedica je lom materijala zbog velike koncentracije vodika u materijalu, a ta se pojava naziva još i **vodikova krhkost**. Procesi elektrokemijske korozije najčešće doprinose razvoju korozije zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Anodni proces otapanja željeza može se prikazati sljedećom reakcijom [7]:



Katodnom reakcijom u kiseloj otopini razvija se vodik:



Tako adsorbirani vodik može se reakcijom rekombinacije izdvojiti iz otopine kao molekula plinovitog  $H_2$ :



ili difundirati u materijal:



Nakon što je vodikov atom adsorbiran na površini metala, sljedeća reakcija je apsorpcija (desorpcija) vodika, odnosno prolazak vodika kroz površinu [4]. Adsorbirani vodik počinje difundirati dublje u metal i skupljati se ne samo intersticijski, već i u prazninama, uključima i dislokacijama. Drugim riječima, atomarni vodik nastao na metalnoj površini ulazi u čelik, skuplja se na bilo kojem unutrašnjem defektu, gdje se spaja u molekularni vodik. Ako vodik dođe između pojedinih kristala metala, izolira ih i slabi vezu između njih pa metal postaje mehanički slabiji, tj. dolazi do krhkosti metala. Krhkost metala ovisi o samoj poroznosti metala koja je određena sadržajem vodika u metalu, brzini i kristalizaciji legure te veličinom ravnotežnog parcijalnog tlaka vodika [5].

Sposobnost difuzije vodika izražava se difuzijskim koeficijentom  $D$  koji je u većini metala reda veličine  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Pritom je iz literature poznato da volumno centrirana kubična rešetka omogućava veliku brzinu difuzije, zbog čega su metali s takvom kristalnom rešetkom osjetljiviji na vodikovu krhkost. Suprotno tome, mnogo manje su osjetljivi metali s gusto složenom heksagonalnom rešetkom u kojoj je i pokretljivost vodika smanjena.

Transport vodika odvija se migriranjem atoma pomoću difuzije ili dislokacija. Pritom su obuhvaćena dva modela difuzije: mehanizam supstitucijske difuzije i intersticijski mehanizam. Kod mehanizma difuzije, atom vodika se može prebaciti s jednog na drugo mjesto ukoliko postoji dovoljna energija aktivacije. Uslijed plastične deformacije broj dislokacija se povećava i time se oslobađa više mjesta za nagomilavanje vodika [7].

Najčešće preventivne metode kojima se može kontrolirati količina preostalog vodika u čeliku su [8]:

1. smanjivanje i izbjegavanje vodika pri proizvodnji materijala ili tijekom obrade metala,
2. korištenje raznih metoda za kontrolu metala kojima se može ispitati količina prisutnosti vodika i
3. zagrijavanje metala pri čemu se može ukloniti sadržaj vodika.

## **Eksperiment**

### **Zadatak:**

a) *Grafički prikazati ovisnost propusnosti vodika o vremenu difuzije te odrediti difuzijski koeficijent  $D$  vodika koji difundira kroz čelični uzorak u otopini sulfatne kiseline.*

b) *Odrediti količinu i volumen vodika koji je prodifundirao kroz čeličnu membranu te grafički prikazati ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu.*

### **Pribor:**

- uzorak - radna elektroda (tanka pločica čelika) poniklana s jedne strane,
- računalom upravljani potenciostat/galvanostat,
- 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 1 M  $\text{NaOH}$ ,
- anodna i katodna ćelija na stalku sa stezom,
- platinska elektroda,
- zasićena kalomel elektroda (ZKE),
- odmjerna tikvica od 2000 mL (2 kom),
- visoka čaša od 2000 mL (2 kom),
- plastična čaša,

- porculanska žlica,
- stakleni štapić (2 kom),
- stakleni lijevak (2 kom),
- čaša od 250 mL (2 kom),
- čaša od 100 mL (2 kom),
- menzura od 250 mL,
- menzura od 500 mL (2 kom),
- Fortuna pipeta od 20 mL (2 kom),
- brusni papiri različite gradacije,
- organsko otapalo.

### Postupak:

Ekperimentalni uređaj za praćenje difuzije vodika kroz membranu sastoji se od:

- **ĆELIJE ZA PUNJENJE VODIKOM (KATODNI DIO- ulazni dio ispunjen s 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**
- **OKSIDACIJSKE ĆELIJE (ANODNI DIO- izlazni dio ispunjen s 1 M NaOH).**

Ćelije su odvojene jedna od druge tankom čeličnom pločicom (uzorak-radna elektroda), slika 1.

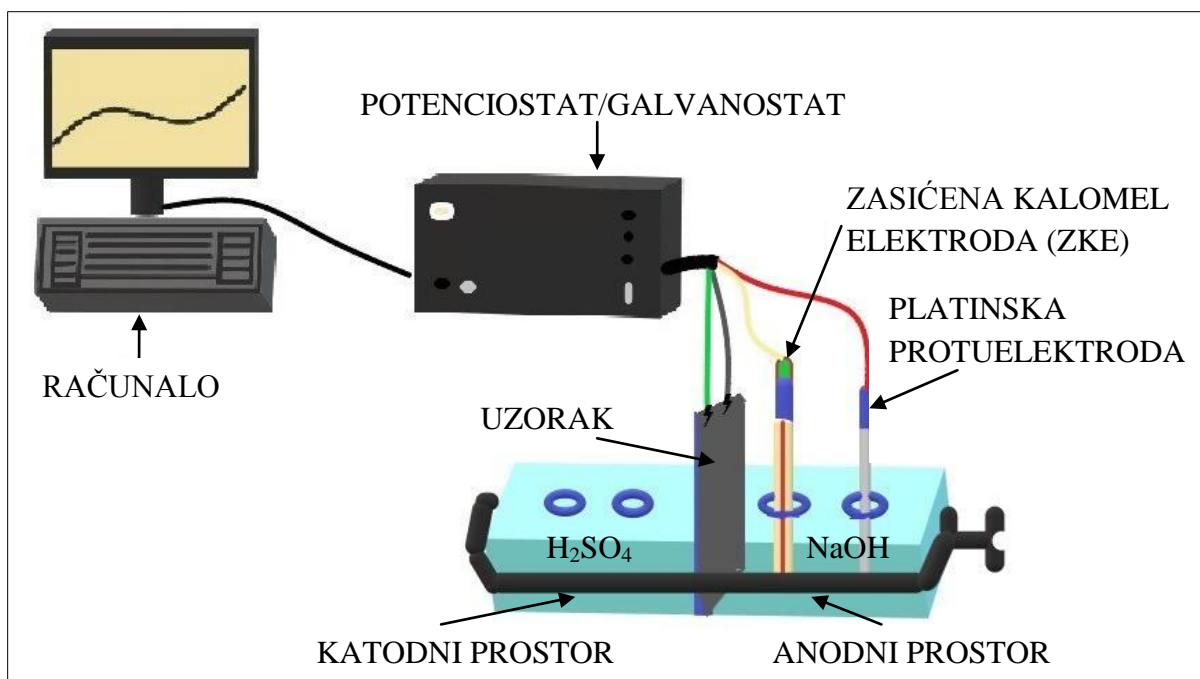
Oksidacijska strana membrane, tj. izlazna/anodna strana uzorka, podvrgnuta je prije eksperimenta postupku niklanja. Katodnu stranu uzorka je potrebno očistiti brusnim papirima, isprati u destiliranoj vodi, odmastiti i osušiti. Uzorak se postavlja kao membrana između katodne i anodne ćelije tako da je čelični dio okrenut prema katodnom dijelu, a niklani dio prema anodnom dijelu. Nakon postavljanja uzorka, aparatura se mora učvrstiti, tj. zategnuti pomoću vijka sa strane.

U anodni prostor ulije se 1 M NaOH do oznake. U predviđene otvore na aparaturi stave se Pt-elektroda (platinska protuelektroda) i zasićena kalomel elektroda (referentna elektroda). U katodni dio prostora ulije se 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do oznake.

U katodnom dijelu uređaja reakcijom čelika i 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> razvija se vodik. Nastali vodik jednim se dijelom rekombinira u molekulu vodika i oslobađa kao plinoviti vodik, dok drugim dijelom difundira kroz čeličnu membranu.

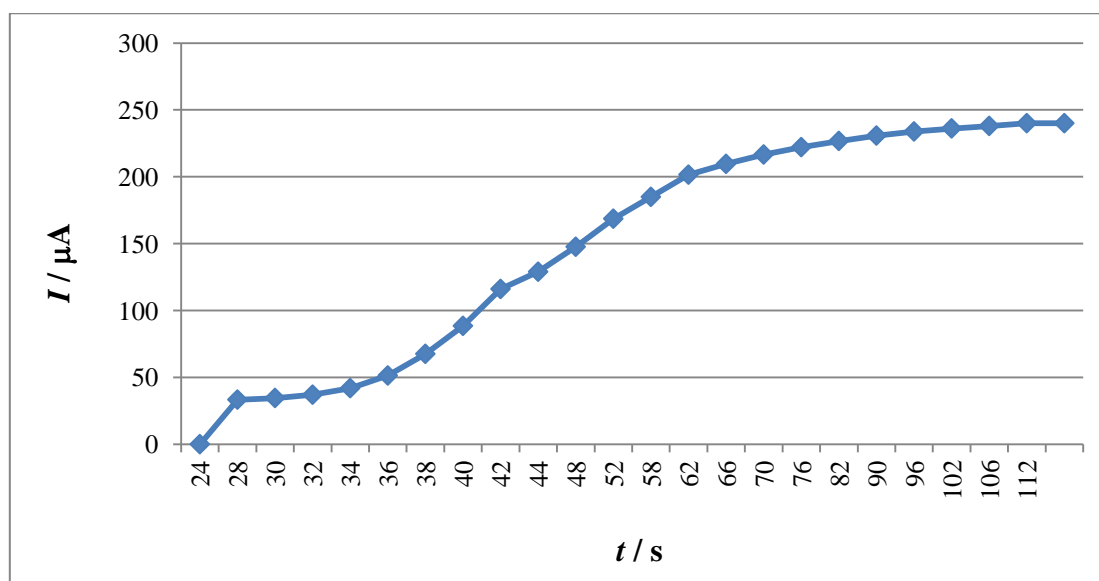
U anodnom dijelu uređaja, taj se pristigli „nezarobljeni“ atomarni vodik pod utjecajem narinutog potencijala oksidira u H<sup>+</sup> - ione i registrira kao struja permeacije I/μA. U anodnom (izlaznom) dijelu uređaja potencijal čelične membrane održava se pomoću potencijostata (Parstat 2273) u području pasivnosti: +200 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi ZKE.

Drugim riječima, struja koja teče između čelične membrane (radna elektroda) i protuelektrode (Pt-lim) registrira se na potencijostatu i mjeri se za količinu prodifundiranog vodika.



Slika 1. Aparatura za praćenje difuzije vodika

## Rezultati mjerenja



Slika 2. Ovisnost jakosti struje o vremenu difuzije za reakciju oksidacije apsorbiranih H-atoma u anodnom prostoru ( $H^0 - e^- \rightarrow H^+$ )

## Obrada rezultata

a) Iz dijagrama  $I = f(t)$  dobivenog ispisom pomoću računala (slika 2), računa se struja oksidacije  $I_t$  ( $\mu A$ ) prodifundiranog vodika u određenom vremenu (umanjena za početni iznos struje oksidacije  $I_{poč}$ ) te propusnost vodika  $P$  ( $\mu A cm^{-2}$ ) prema tablici 1 i jednadžbama:

**Tablica 1.** Rezultati mjerenja difuzije vodika koji difundira kroz čelični uzorak u otopini sulfatne kiseline

$t / \text{min}$	$I / \mu\text{A}$	$I_t / \mu\text{A}$	$P / \mu\text{Acm}^{-2}$
0	0	0	0
24	33,33	0,33	0,11
28	34,56	1,56	0,50
30	37,03	4,03	1,28
32	41,91	8,91	2,84
34	51,37	18,37	5,85
36	67,55	34,55	11,00
38	88,48	55,48	17,67
40	116,06	83,06	26,45
42	128,94	95,94	30,55
44	147,61	114,61	36,50
48	168,60	135,60	43,18
52	184,92	151,92	48,38
58	201,53	168,53	53,67
62	209,59	176,59	56,24
66	216,59	183,59	58,47
70	222,08	189,08	60,22
76	226,74	193,74	61,70
82	230,75	197,75	62,98
90	233,82	200,82	63,96
96	236,10	203,10	64,68
102	237,95	204,95	65,27
106	240,00	207,00	65,92
112	240,00	207,00	65,92

$$I_t = I - I_{\text{poč}} = 33,33\mu\text{A} - 33\mu\text{A} = 0,33\mu\text{A}$$

$$S = r^2\pi = 1 \cdot 3,14 = 3,14\text{cm}^2$$

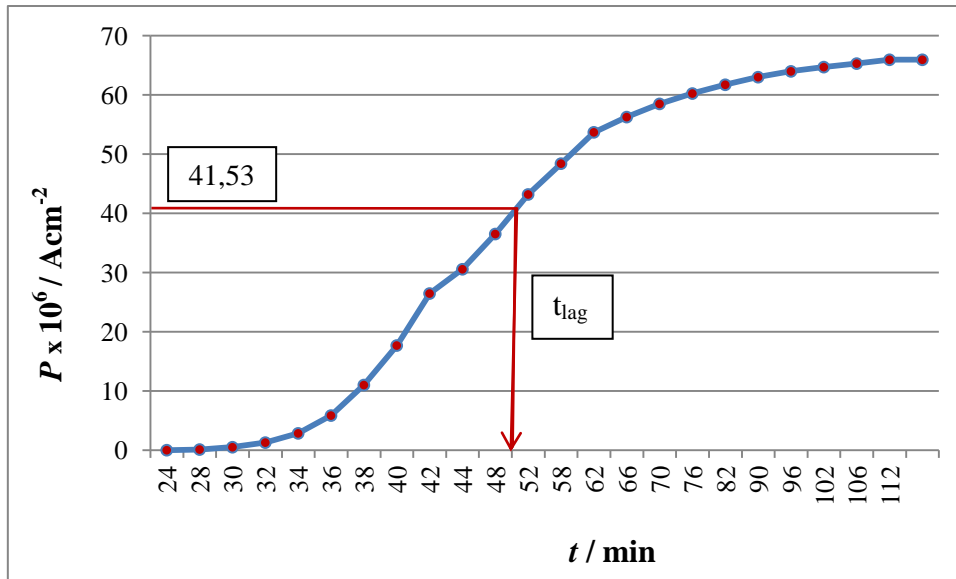
$$P = \frac{I}{S} = \frac{0,33\mu\text{A}}{3,14\text{cm}^2} = 0,11\mu\text{Acm}^{-2}$$

gdje je:

$I_{\text{poč}}$  – početna struja (u ovom primjeru eksperimentalno iznosi  $33\mu\text{A}$ ) [ $\mu\text{A}$ ],

$S$  – površina čelične membrane u kontaktu s elektrolitom [ $\text{cm}^2$ ].





**Slika 3.** Propusnost vodika  $P$  u ovisnosti o vremenu difuzije kroz čeličnu membranu

Iz dijagrama  $P = f(t)$  (slika 3) određuje se stacionarna propusnost  $P_\infty$  i vrijeme  $t_{lag}$  ( $t_{lag}$  je vrijeme potrebno da se dostigne 63 % od stacionarne propusnosti, tj.  $0,63 P_\infty$ ). Iz tih podataka i debljine čeličnog lima  $L$ , može se odrediti difuzijski koeficijent  $D$  prema jednadžbi:

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}}$$

gdje je:

$L$  – debljina uzorka (0,05 cm),

$P_\infty$  – stacionarna propusnost ( $P = 0,63 \cdot 65,92 = 41,53 \mu\text{Acm}^{-2}$ ),

$t_{lag}$  – vremenska zadržka = 2880 s (određuje se iz dijagrama;  $t_{lag} = 48 \cdot 60 = 2880\text{s}$ )

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} = \frac{(0,05\text{cm})^2}{6 \cdot 2880} = 0,00000014468 = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

b) Da bi mogli grafički prikazati ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika  $J(t)/J(\infty)$  o normiranom vremenu  $\tau$ , potrebno je primijeniti sljedeće jednadžbe [10]:

$$J(t) = \frac{I(t)}{z \cdot F \cdot S}$$

$$J(\infty) = \frac{I(\infty)}{z \cdot F \cdot S}$$

$$\frac{J(t)}{J(\infty)} = \frac{I(t)}{I(\infty)} = \frac{0,33 \mu\text{A}}{240 \mu\text{A}} = 0,0014$$

$$\tau = \frac{D}{L^2} \cdot t = \frac{1,45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}}{(0,05\text{cm})^2} \cdot t = 0,000058 \cdot t$$

$$\tau_1 = 0,000058 \cdot 1440 = 0,08352 = 8,35 \cdot 10^2$$

gdje je:

$J(t)$  – protok atoma vodika u određenom vremenu,

$J(\infty)$  – protok atoma vodika u stacionarnom stanju,

$I(t)$  – jakost struje u određenom vremenu [ $\mu\text{A}$ ],

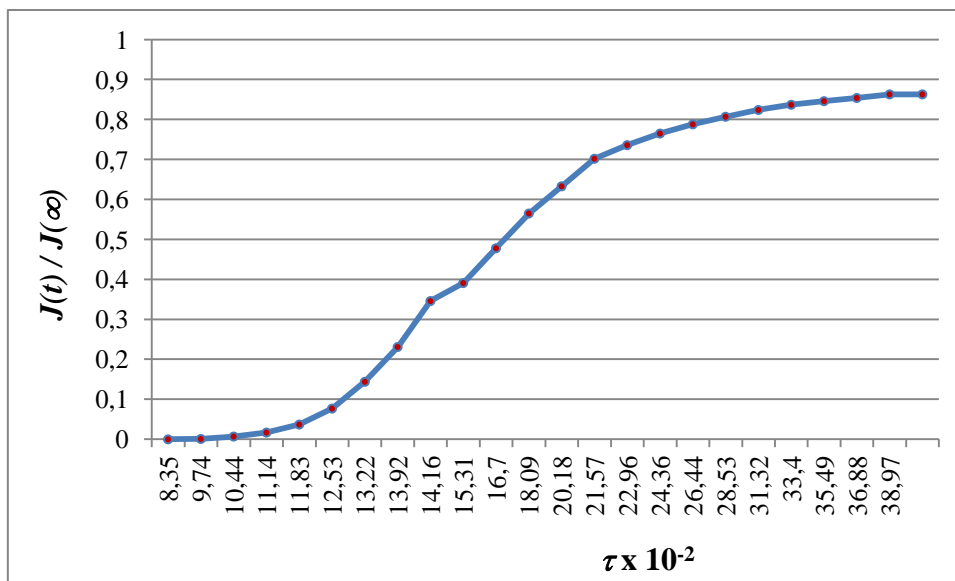
$I(\infty)$  – jakost struje u stacionarnom stanju [ $\mu\text{A}$ ],

$t$  – vrijeme [s].

Obrada rezultata prikazana je u tablici 2, a grafička ovisnost na slici 4.

**Tablica 2.** Obrada rezultata

$t / \text{min}$	$I / \mu\text{A}$	$J(t)/J(\infty)$	$\tau \times 10^2$
0	0	0	0
24	0,33	0,001	8,35
28	1,56	0,007	9,97
30	4,03	0,017	10,44
32	8,91	0,037	11,13
34	18,37	0,077	11,83
36	34,55	0,144	12,52
38	55,48	0,231	13,22
40	83,06	0,346	13,92
42	95,94	0,391	14,16
44	114,61	0,478	15,31
48	135,60	0,565	16,70
52	151,92	0,633	18,09
58	168,53	0,702	20,18
62	176,59	0,736	21,57
66	183,59	0,765	22,96
70	189,08	0,788	24,36
76	193,74	0,807	26,44
82	197,75	0,824	28,53
90	200,82	0,837	31,32
96	203,10	0,846	33,40
102	204,95	0,854	35,49
106	207,00	0,863	36,88
112	207,00	0,863	39,97



**Slika 4.** Ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu

Prema Faradayevu zakonu izračunava se količina prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju.

$$n(H_2) = \frac{I_{(\infty)} \cdot t}{z \cdot F \cdot S} = \frac{0,000207 A \cdot 6720 s}{2 \cdot 96490 A s mol^{-1} \cdot 3,14 cm^2} = 2,30 \cdot 10^{-6} mol cm^{-2}$$

gdje je:

$z$  – broj izmijenjenih elektrona  $\rightarrow 2$

$F$  – Faradayeva konstanta  $\rightarrow 96490 A s mol^{-1}$

Volumen prodifundiranog vodika računa se prema jednadžbi:

$$V(H_2) = V^\circ(H_2) \times n(H_2) = 22400 cm^3 mol^{-1} \cdot 2,30 \cdot 10^{-6} mol cm^{-2} = 0,0515 = 5,15 \cdot 10^{-2} cm^3 H_2 / cm^2$$

#### Literatura:

- [1] S. Mitić, Vodikova krhkost kao posljedica difuzije vodika u čeličnim materijalima, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2012.
- [2] S. Misra, Y. Li, I. Sohn, Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking at U.S Steel, Iron and Steel Technology, 6 (2009) 11, pp. 43-52.
- [3] H. K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-Dislocation Interaction u: Hydrogen Effects in Materials (A. W. Thompson, N. R. Moody eds.), The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.
- [4] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, M. Malina, The Influence of Microstructure on Hydrogen Diffusion and Embrittlement of Multiphase Fine-Grained Steels with Increased Plasticity and Strength, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 25 (2011) 2, pp. 159-169.
- [5] H. K. Birnbaum, Hydrogen Embrittlement, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2 (2001), pp. 3887-3889.

- [6] M. B. Djukić, G. M. Bakić, V. Šijački-Žeravčić, A. Sedmak, B. Rajičić, Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models, Corrosion, The Journal of Science & Engineering, 72 (2016), pp. 943-961.
- [7] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [8] T. Matković, P. Matković, Fizikalna metalurgija I, skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [9] H. K. D. H. Bhadeshia, Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels, ISIJ International, 56 (2017), pp. 24-36.
- [10] HRN EN ISO 17081:2008, Metode mjerenja zasićenosti vodikom i određivanja unosa i prijenosa vodika u metale elektrokemijskim postupkom.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 6. POTENCIODINAMIČKA POLARIZACIJA METALA U OTOPINI

## Teorijske osnove

Elektrokemijska ispitivanja koja obuhvaćaju polarizacijske metode (potencioštatička i galvanostatička polarizacija) temelje se na snimanju anodnih i katodnih krivulja polarizacije metala u otopini, odnosno na snimanju krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju snimljenih krivulja i dobivenih rezultata mjerenja, dobiva se slika o korozijskom ponašanju ispitivanog materijala u određenom mediju [1]. Ova metoda, osim određivanja brzine korozije, može poslužiti i za određivanje djelotvornosti inhibitora. Naime, u otopinu koja predstavlja agresivan medij dodaje se određena količina inhibitora čija je uloga smanjiti brzinu korozije metala. Za pravilan izbor inhibitora potrebno je poznavati svojstvo materijala, sredinu i uvjete u kojem se metal nalazi. U praksi je poželjna upotreba inhibitora koji zadovoljavaju određene kriterije kao što su: netoksičnost, ekonomičnost, raspoloživost, efikasnost i dr. [2,3].

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od elektroda [4]:

1. radna elektroda (ispitivani metal),
2. referentna elektroda (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ag/AgCl, Cu/CuSO<sub>4</sub>) i
3. protuelektroda (Pt, grafit).

Radna elektroda je ispitni uzorak. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode, jer je njezin potencijal poznat, tj. konstantnog je iznosa. Protuelektroda služi za zatvaranje strujnog kruga s radnom elektrodom pri čemu se omogućava protok struje tijekom mjerenja [4].

Mjerenja se provode pomoću potencioštata (elektronički uređaj za kontrolu električnog napona) ili galvanostata (uređaj za kontrolu toka električne struje). Elektrokemijskim ispitivanjima najčešće se provodi mjerenje promjene potencijala između elektroda. Polarizacija je promjena potencijala koji je nastao zbog toka struje. Kada je metal uronjen u elektrolit, na njegovoj se površini uspostavlja stacionarno stanje pri čemu se razlika potencijala izjednačava s korozijskim potencijalom  $E_{kor}$ . Pritom, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog su iznosa, ali suprotnog smjera ( $|i_a| = |i_k| = i_{kor}$ ). Ako stacionarno stanje nije uspostavljeno, tj. korozijske reakcije nisu u termodinamičkoj ravnoteži, korozijski potencijal razlikuje se od ravnotežnog potencijala katodne i anodne reakcije za iznos koji nazivamo prenapon  $\eta$  [4,5].

Ako je metal polariziran na neki potencijal koji se razlikuje od korozijskog, brzina anodne reakcije nije ograničena brzinom difuzije jednog od produkata od granice faza pa u tom slučaju anodna komponenta gustoće struje iznosi [4-6]:

$$i_a = i_{kor} e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}$$

gdje je  $\eta = E - E_{kor}$ ,  $\alpha$  koeficijent prijenosa,  $z$  broj izmijenjenih elektrona, a  $F$  Faradayeva konstanta.

Ukoliko brzina katodne reakcije nije ograničena brzinom difuzije jednog od reaktanata do granice faza, katodna komponenta gustoće struje iznosi [4-6]:

$$i_k = i_{kor} e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}$$

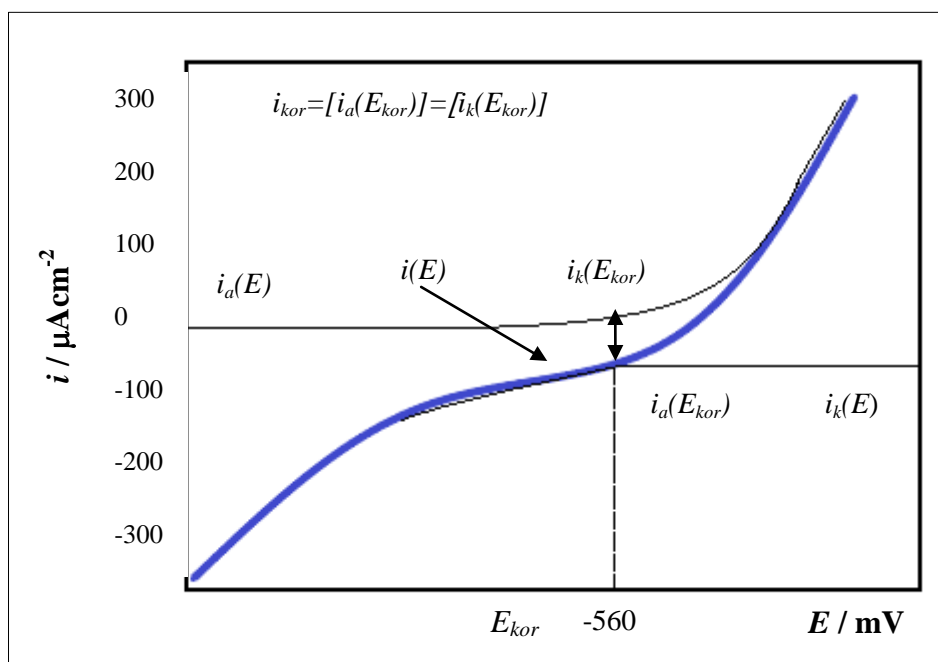
Ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija koje nisu pod difuzijskom kontrolom opisana je Wagner – Traudovom jednađbom [4-6]:

$$i = i_a - i_k = i_{kor} \left[ e^{\frac{2,303\eta}{b_a}} - e^{-\frac{2,303\eta}{b_k}} \right]$$

gdje su  $b_a$  i  $b_k$  Tafelovi nagibi.

Wagner - Traudovom jednađbom izražava se ovisnost prenapona o struji na granici faza metala i elektrolita.

Na slici 1 prikazan je primjer polarizacijske krivulje prema Wagner - Traudovoj jednađbi i krivulja parcijalne anodne i katodne struje prema jednađbama za anodnu komponentu gustoće struje i katodnu komponentu gustoće struje [6]. Vrijednosti korozijskih parametara su:  $E_{kor} = -560$  mV,  $i_{kor} = 30 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $b_a = 60$  mV/dekadi i  $b_k = 120$  mV/dekadi.



**Slika 1.** Polarizacijska krivulja, parcijalna anodna i katodna gustoća struje [\*]

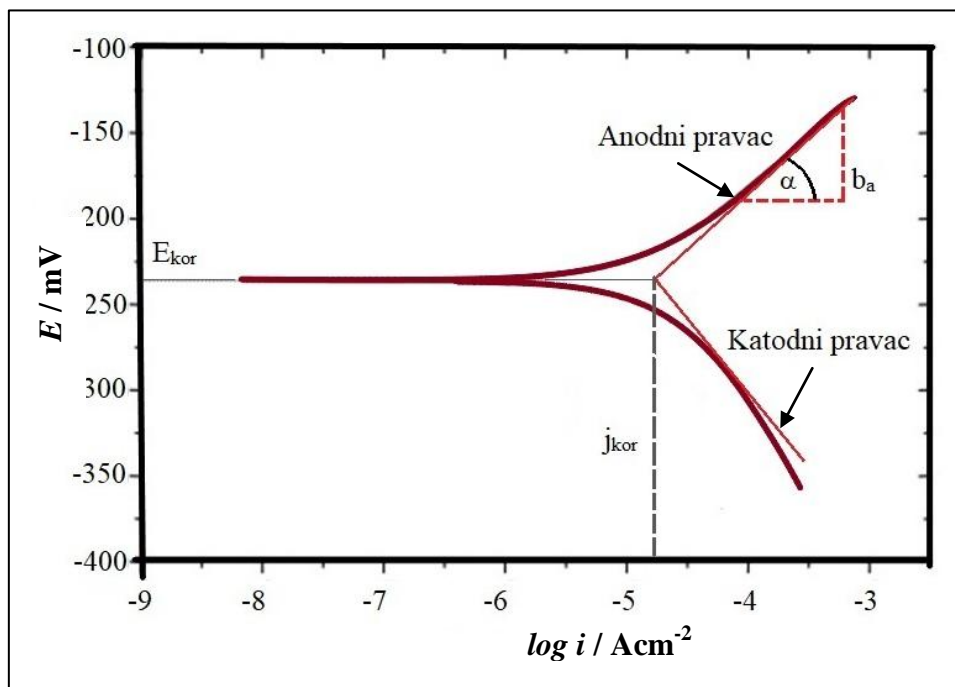
Kod manjih iznosa prenapona ( $\eta \rightarrow 0$ ), Wagner-Traudova jednađba može se u okolini korozijskog potencijala razviti u Taylorov red. Ako se zanemare svi članovi, osim prvog, dobiva se izraz [6]:

$$i = 2,303i_{kor} \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right) \eta \quad (\eta \rightarrow 0)$$

### Određivanje brzine korozije iz polarizacijskih mjerenja

Vrijednosti korozijskih parametara  $i_{kor}$ ,  $E_{kor}$ ,  $b_a$  i  $b_k$  mogu se pomoću raznih metoda odrediti iz polarizacijskih mjerenja. Metode se mogu podijeliti na grafičke i numeričke [4-6]. Grafička metoda Tafelovih pravaca je metoda koja se najčešće koristi za određivanje korozijskih parametara.

Na slici 2 je prikazan primjer određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije. Rezultati koji su dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u području potencijala od  $-250$  mV do  $+250$  mV u odnosu na korozijski potencijal ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ( $E - \log i$ ). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca dobije se sjecište pomoću kojeg se određuje vrijednost gustoće struje korozije  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala  $E_{kor}$ .



Slika 2. Princip Tafelove ekstrapolacije [\*]

U praksi se često primjenjuju inhibitori korozije metala koji smanjuju korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu. Inhibitori korozije su tvari koje se dodaju u malim količinama u agresivni medij i pritom smanjuju brzinu korozije metala.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori se dijele na:

- anodne (koče anodnu reakciju),
- katodne (koče katodnu reakciju) i
- mješovite (koče oba procesa, i anodni i katodni) [8,9].

## Eksperiment

### Zadatak:

a) Metodom potenciodinamičke polarizacije izmjeriti krivulju anodne polarizacije niskougljičnog čelika u otopini 0,5 M  $H_2SO_4$  u rasponu potencijala od  $-600$  mV do  $+2300$  mV vs ZKE te na njoj označiti Fladeov potencijal  $E_F$ , područja aktivnosti, pasivnosti, transpasivnosti, područja razvijanja vodika i kisika.

b) Metodom potenciodinamičke polarizacije izmjeriti polarizacijske krivulje niskougljičnog čelika u otopini kiseline i otopini kiseline s inhibitorom u području od  $-200$  mV do  $+200$  mV vs ZKE. Prije početka polarizacije ustanoviti da li je potencijal uzorka (elektrode) stabiliziran. Zabilježiti vrijeme stabilizacije i vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{mir} = E_{ocp}$ ).

Grafički prikazati rezultate u prikazu  $E = f(\log |i|)$ .

c) Primjenom Tafelove metode ekstrapolacije polarizacijskih krivulja i Faradayevih zakona odrediti korozijske parametre: gustoću struje korozije  $i_{kor}$ , korozijski potencijal  $E_{kor}$ , brzinu korozije  $v_{kor}$ , anodni nagib  $b_a$  i katodni nagib  $b_k$ .

d) Izračunati djelotvornost inhibitora prema jednadžbi [6]:

$$z = \frac{i_{kor} - i_{kor}^{inh}}{i_{kor}}$$

gdje je:

$i_{kor}$  – gustoća struje korozije bez inhibitora [ $Acm^{-2}$ ],

$i_{kor}^{inh}$  – gustoća struje korozije s inhibitorom [ $Acm^{-2}$ ].

### Pribor:

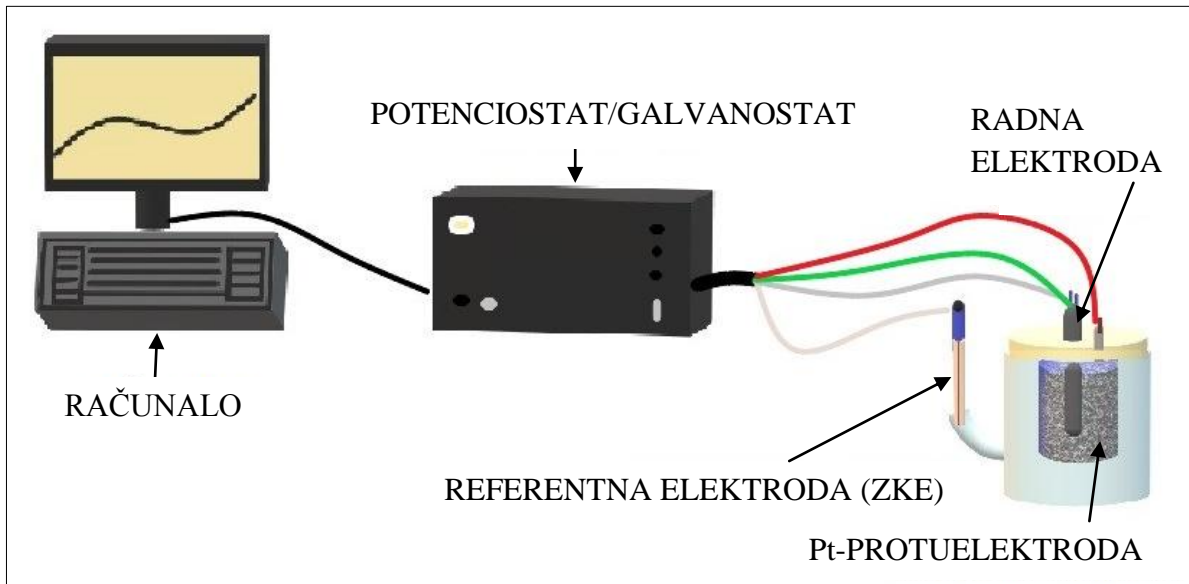
- radna elektroda: uzorak,
- protuelektroda: platinska mrežica,
- referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE),
- elektrolitska ćelija s dvostrukom stijjenkom,
- nosač elektroda s Lugginovom kapilaram,
- računalom upravljani potenciostat/galvanostat,
- povećalo,
- stakleni lijevak,
- odmjerna tikvica od 500 mL,
- čaša od 600 mL,
- 0,5 M  $H_2SO_4$ ,
- inhibitor,
- brusni papiri različitih gradacija,
- organsko otapalo.

### Postupak:

Površina radne elektrode (Fe-elektroda) očisti se brusnim papirima, ispere i odmastiti te se odrede dimenzije uzorka kako bi se mogla izračunati površina. Mjerenje se izvodi pomoću aparature prikazane na slici 3. U Lugginovu kapilaru ulije se 0,5 M  $H_2SO_4$  do oznake te se na predviđena mjesta postavi radna elektroda (ispitni uzorak), referentna elektroda i



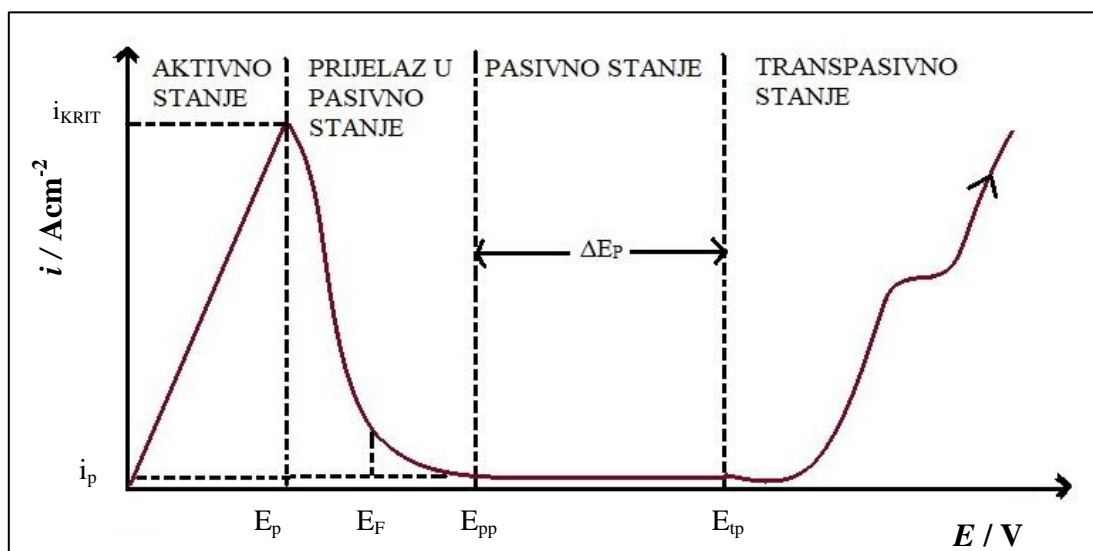
protuelektroda. Navedene elektrode spoje se s potenciostatom. Računalo bilježi ovisnost vrijednosti narinutog napona i pripadajuće struje. Brzina promjene potencijala za potenciodinamička mjerenja iznosi 2 mV/s. Potenciodinamičko polarizacijsko mjerenje prvo se izvodi u rasponu potencijala od  $-600$  mV do  $+2300$  mV vs ZKE, a zatim se izvode polarizacijska mjerenja u užem području potencijala bez dodataka inhibitora ( $0,5$  M  $H_2SO_4$ ) i uz dodatak inhibitora ( $0,5$  M  $H_2SO_4$  +  $1$  g/L tiouree).



**Slika 3.** Shema uređaja za potenciodinamička polarizacijska ispitivanja [\*]

## **Rezultati mjerenja**

a) Krivulja anodne polarizacije čelika u otopini kiseline u rasponu potencijala od  $-600$  mV do  $+2300$  mV vs ZKE (aktivno-pasivno ponašanje) shematski je prikazana na slici 4.



**Slika 4.** Shematski prikaz krivulje anodne polarizacije metala u aktivno-pasivnom području [\*]

gdje je:

$E$  – elektrodni potencijal [V],

$E_F$  – Fladeov potencijal [V],

$E_p$  – potencijal pasivacije [V],

$E_{pp}$  – potencijal potpune pasivacije [V],

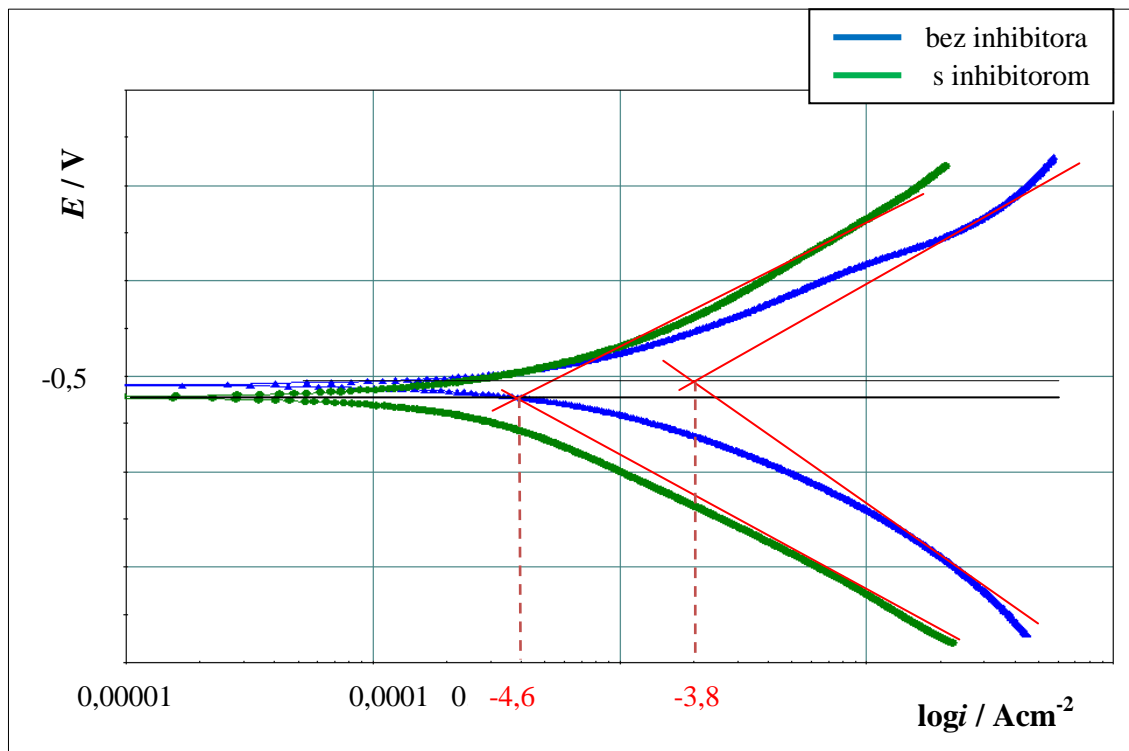
$E_{tp}$  – potencijal transpasivnosti [V],

$E_{kor}$  – korozijski potencijal [V],

$\Delta E_p$  – područje potencijala u pasivnom stanju [V],

$i_{krit}$  – kritična gustoća struje korozije [ $\text{Acm}^{-2}$ ].

b)



**Slika 5.** Krivulje polarizacije uzorka niskougličnog čelika bez dodatka inhibitora (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i s dodatkom inhibitora (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 g/L tiouree)

### Obrada rezultata

c) Dimenzije uzorka:  $r = 0,575 \text{ cm}$

Površina uzorka računa se prema izrazu:

$$S = r^2 \pi = 0,575^2 \cdot 3,14 = 1,038 \text{ cm}^2$$

Povlačenjem Tafelovih pravaca na anodnim i katodnim granama polarizacijskih krivulja (označeno crvenom bojom) očitavaju se gustoće struje korozije kao sjecišta korozijskog potencijala i Tafelovih pravaca:

$$\log i_{kor,inh} = -4,6 \text{ A/cm}^2 \quad i = 2,5119 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

$$\log i_{kor} = -3,8 \text{ A/cm}^2 \quad i = 1,5849 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

**Tablica 1.** Korozijski parametri određeni pomoću softvera PowerCorr™ primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona

	$E_{kor}/\text{mV}$	$b_a/\text{mVdek}^{-1}$	$b_k/\text{mVdek}^{-1}$	$v_{kor}/\text{mmgod}^{-1}$
<b>Bez inhibitora</b>	-436,87	58,65	117,86	1,68
<b>S inhibitorom</b>	-481,0	83,97	129,43	0,44

d) Koeficijent djelotvornosti inhibitora se dobije uvrštavanjem očitanih vrijednosti  $\log i_{kor}$  u sljedeću jednadžbu:

$$z = \frac{i_{kor} - i_{kor}^{inh}}{i_{kor}} = \frac{0,00015849 - 0,000025119}{0,00015849} = 0,842 = 84,2\%$$

### Literatura:

- [1] R. Winston Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth edition, A John Wiley & Sons, INC., Publication, New Jersey, 2008.
- [2] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [3] C. G. Dariva, A. F. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection, 16 (2014), pp. 365-379.
- [4] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [5] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
- [6] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [7] K. Dragčević, Istraživanje korozije u procesima grafičke reprodukcije, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb, 2010.
- [8] N. Bakula, Zaštita konstrukcijskog ugljičnog čelika inhibitorima korozije, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
- [9] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2012.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 7. KATODNA ZAŠTITA METALA

## Teorijske osnove

U današnje vrijeme, elektrokemijska zaštita se koristi za nepristupačne metalne konstrukcije izložene agresivnoj sredini kao što su: cjevovodi (vodovodi i naftovodi), izmjenjivači topline i uređaji, lučka postrojenja, rezervoari i dr. U praksi se upotrebljavaju dva načina zaštite: katodna i anodna. Metal koji se želi zaštititi drži se u pasivnom stanju [1].

### **Anodna zaštita**

Anodna zaštita je metoda koja se temelji na usporavanju korozije anodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. Iako ova metoda ima dobre karakteristike, smatra se skupom zbog instalacije potencioštata pa se u praksi ne koristi često. Anodna se zaštita provodi na dva načina [2]:

1. izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje) i
2. protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom).

Anodna zaštita se koristi na metalima kod kojih je izražen Fladeov potencijal  $E_F$ , odnosno kod kojih postoji aktivno-pasivni prijelaz, a struja pasivacije je dovoljno mala. Najčešće se upotrebljavaju: čelici, nehrđajući čelici, aluminij, krom i titan legure koji se nalaze u agresivnoj sredini. Ovom se vrstom zaštite uz određeno područje potencijala ( $E_F < E < E_{tp}$ ) i malu gustoću struje može zaštititi velika površina materijala. Metoda se odvija na način da izvor mora davati struju pasivacije koja prolazi kroz pasivni sloj te struju potrebnu za pasivaciju oštećenja nastalih na pasivnom sloju. Sastav elektrolita utječe na uspostavu pasivnog stanja i o njemu ovisi koliko će metoda biti promjenjiva [2,3].

### **Katodna zaštita**

Katodna zaštita je metoda koja se temelji na usporavanju korozije tako što se katodnom polarizacijom elektrokemijski potencijal metala pomakne prema negativnom smjeru i na taj način metal postaje imun. Kao i kod anodne zaštite, katodna zaštita se može provoditi na dva načina [2]:

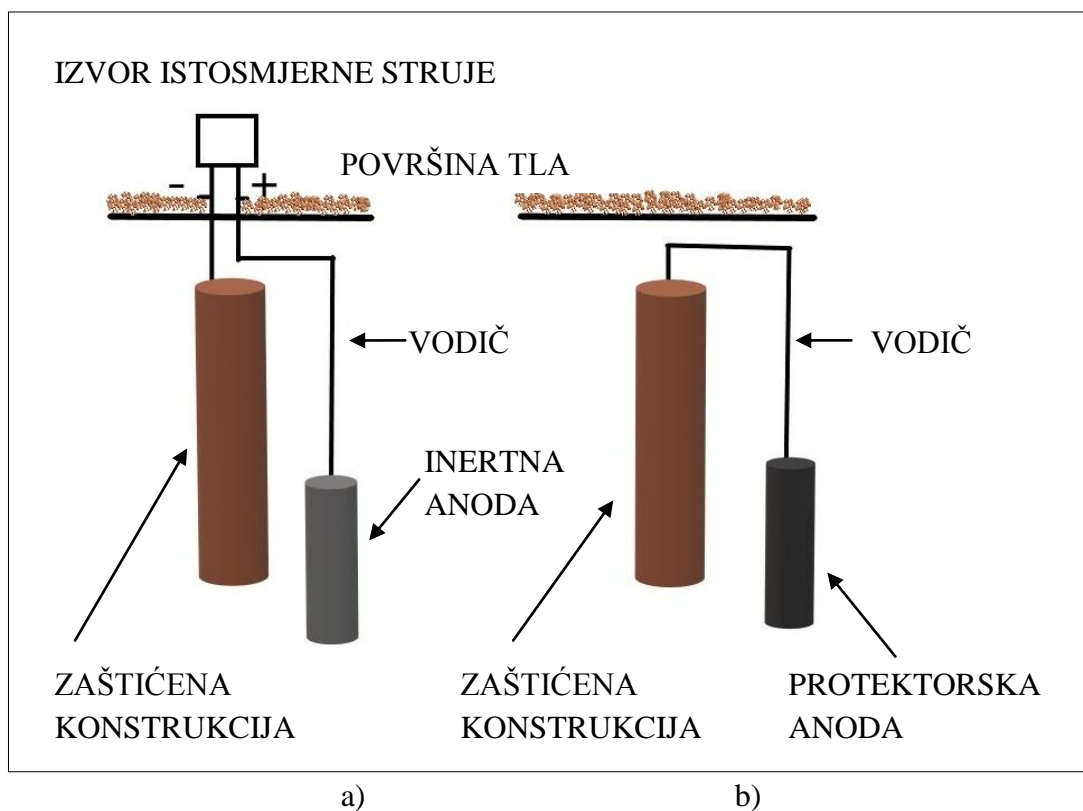
1. vanjskim izvorom struje i
2. zaštita žrtvovanom anodom, tj. protektorom.

Zaštita vanjskim izvorom struje temelji se na privođenju elektrona metalu, tj. metal koji se želi zaštititi spaja se na negativan pol izvora istosmjerne struje. Pritom, metal koji je u ulozi anode ne mora imati niži potencijal od metala kojeg štiti, jer se pomoću izvora struje postiže promjena polariteta u zatvorenom strujnom krugu. Anode koje se koriste kod ovog tipa zaštite mogu biti topljive (ugljični čelik) i netopljive (ferosilicij, ugljen, nikal, grafit, olovo).

Katodna zaštita uz vanjski izvor struje ostvaruje se na površini metala u svrhu izazivanja katodne reakcije, koja uspostavlja zaštitni potencijal prema okolnom mediju. Zaštita se odvija uz pomoć uređaja: izvora istosmjerne struje (ispravljači ili generatori), anodnog uzemljenja i kabela. Preko istosmjernog izvora struje kabelima struja dolazi do anodnog uzemljenja, a potom ulazi u tlo te u konstrukcijski metal. Struja tako putuje kroz metal do mjesta priključka vanjskog izvora struje na objekt koji se štiti, a potom se vraća do negativnog pola izvora struje. Metoda se najčešće koristi za konstrukcije koje se nalaze u tlu (cjevovodi, spremnici), međutim, koristi se i za zaštitu brodskih konstrukcija [4,5].

Zaštita žrtvovanom anodom provodi se kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom. U tom slučaju je protektor anoda koja se otapa, a na konstrukciji se uspostavlja elektroodni potencijal. Drugim riječima, katoda je predmet koji se želi zaštititi, a anoda je žrtveni metal, odnosno protektor koji se troši, jer se anoda ionizacijom otapa, tj. korodira i daje katione, npr.  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  i elektrone koji odlaze na zaštićenu konstrukciju. Najčešći protektori koji se upotrebljavaju za zaštitu čeličnih konstrukcija su protektori od cinka, magnezija, aluminijskih i njihovih legura. Cink se lako pasivira korozivnim produktima pa se tako smanjuje zaštitna struja. Stoga, najbolje je upotrijebiti rafinirani cink ili njegove legure s malo aluminijskih ili magnezija. Također, magnezij se kao protektor puno troši pa je najbolje upotrijebiti protektore od magnezijevih legura. Aluminij je sklon pasivaciji pa je također povoljnije upotrijebiti njegovu leguru s dodatkom Zn, Cd, Sn, itd. Za zaštitu konstrukcija od bakra i bakrenih legura upotrebljavaju se protektori od željeza. Za zaštitu aluminijskih konstrukcija upotrebljavaju se protektori od čistog cinka ili magnezijevih legura. Protektori se, ovisno o konstrukciji, postavljaju pojedinačno ili u grupama. U vodenom mediju postavljaju se direktno na konstrukciju koja se želi zaštititi pomoću zavarivanja ili lemljenja. U tlu se protektori postavljaju najčešće na udaljenosti 3-4 m i na dubini 2-4 m [6].

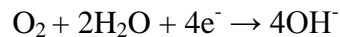
Ova metoda je povoljnija, jer ne postoji ovisnost o izvoru struje, stoga je i manja cijena u odnosu na katodnu zaštitu narinutom strujom. Međutim, nedostatak ove metode je potreba za povremenom zamjenom anode koja se troši i njezin točan vijek trajanja ne može se uvijek unaprijed predvidjeti. Katodna zaštita materijala u praksi se rijetko upotrebljava kao samostalna metoda. Njena najčešća primjena je u kombinaciji sa zaštitnim premazivanjem. Na slici 1 prikazan je shematski prikaz katodne zaštite vanjskim izvorom struje i zaštite protektorom.



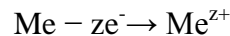
**Slika 1.** a) Katodna zaštita vanjskim izvorom struje  
b) Katodna zaštita protektorom [\*]

## Osnovni elektrodni procesi i područje zaštite

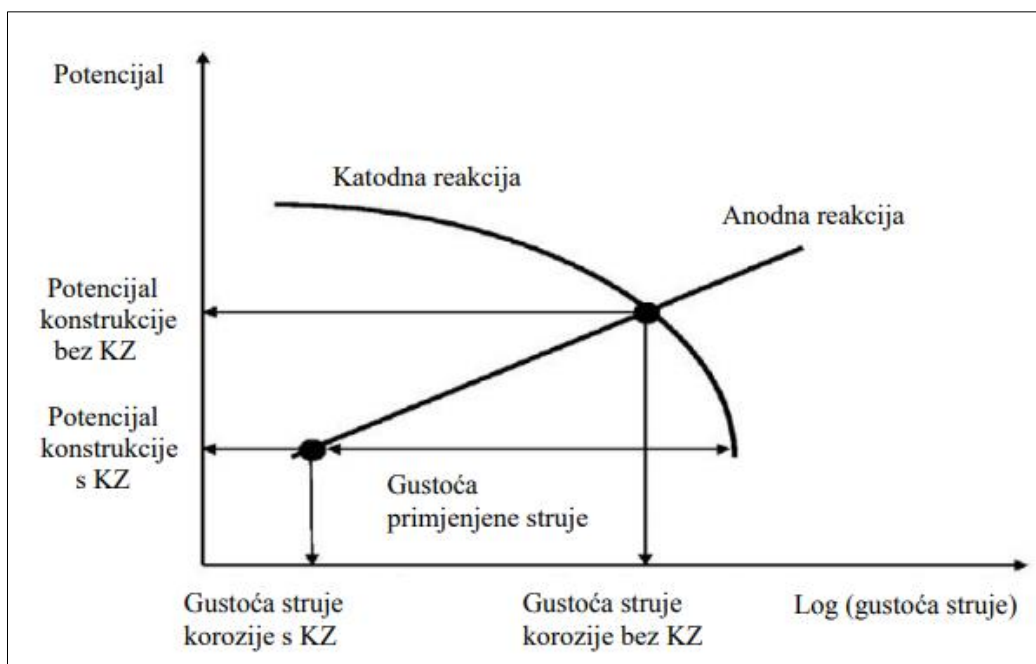
Osnovni katodni proces katodne zaštite u neutralnim otopinama je redukcija kisika [2,7]:



Reakcija se odvija na katodnim površinama nezaštićene konstrukcije koje su uronjene u elektrolit ili ukopane u vlažno tlo. Otapanje metala odvija se na anodnim površinama [7]:



Za prikaz katodne zaštite upotrebljava se Evansov dijagram (slika 2) koji predstavlja dijelove polarizacijskih krivulja koji se mogu dobiti ekstrapolacijom Tafelovih pravaca. Pomoću njega može se dobiti prikaz kako primjenjena katodna struja povećava svoju vrijednost, a potencijal metala pada. Tako se stupanj anodne reakcije snižava [8].



Slika 2. Evansov dijagram [8,9]

## Eksperiment

### Zadatak:

Pokazati princip i utvrditi efikasnost katodne zaštite čelika u 1 M otopini NaCl uz primjenu:

1. Akumulatora kao vanjskog izvora struje,
2. Mg – protektora,
3. anodne prevlake.

## 1.) Katodna zaštita s vanjskim izvorom istosmjerne struje

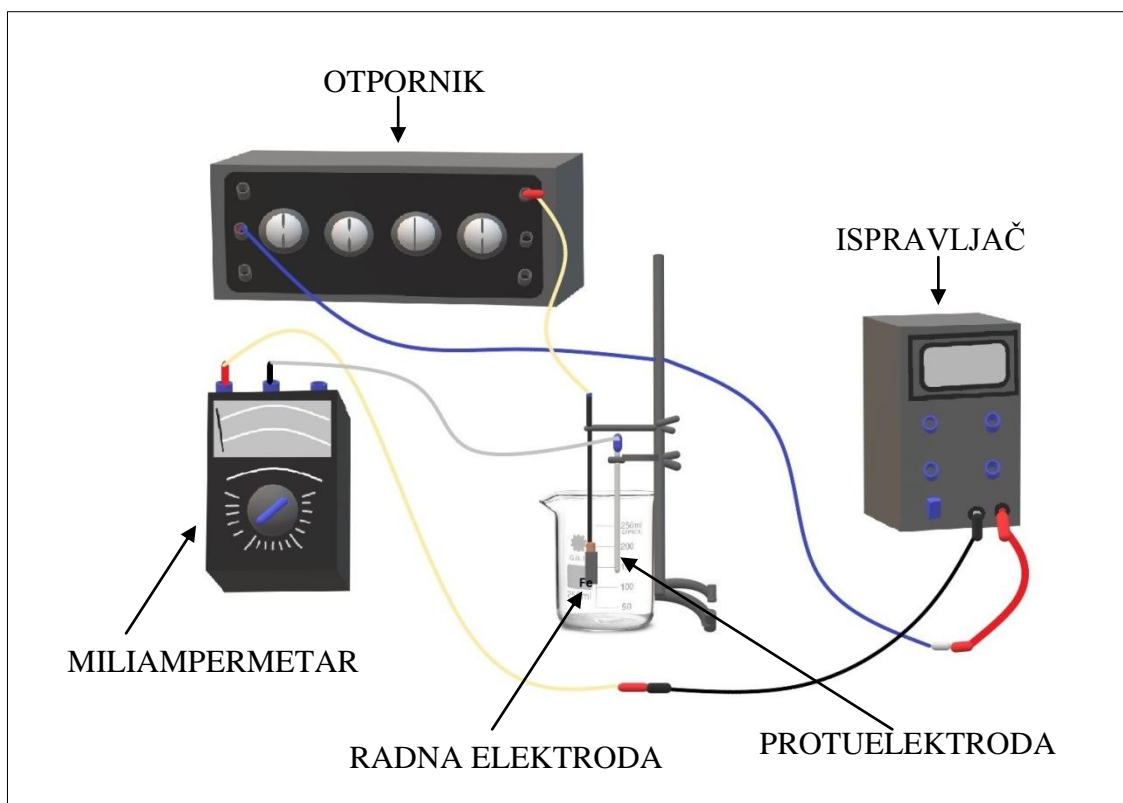
### **Pribor:**

- radna elektroda: uzorak čelika,
- protuelektroda: platina,
- tanka Fe-pločica za slijepu probu,
- miliampermetar (mA – metar),
- ispravljač,
- otpornik,
- odmijerna tikvica od 500 mL,
- 1 M NaCl,
- čaša od 100 mL,
- stakleni štapić,
- porculanska zdjelica,
- čaša od 250 ml (2 kom),
- željezni stalak tronožac,
- kleme (2 kom),
- žice za spajanje,
- brusni papiri različitih gradacija,
- alkohol,
- indikator  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

### **Postupak:**

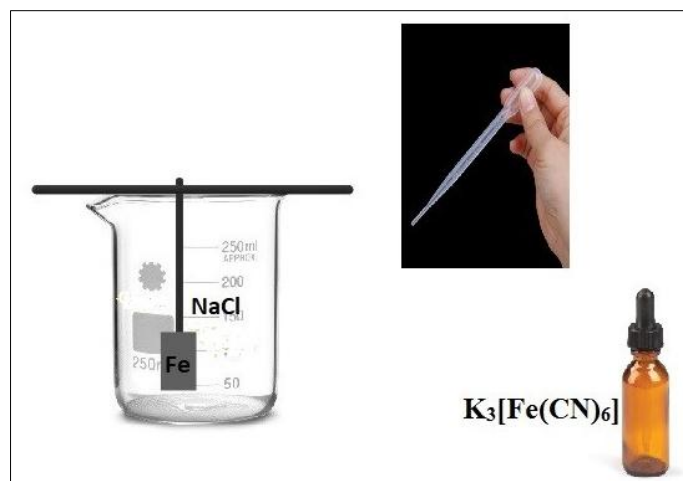
Fe elektroda (radna elektroda) očisti se brusnim papirima gradacije No. 400, 500, 600, zatim se ispere u dest.  $H_2O$ , obriše, odmastiti u acetonu i obriše. Radna elektroda se spoji s negativnim polom vanjskog izvora istosmjerne struje. Kao protuelektroda koristi se grafitna ili platinska elektroda koja se spaja na pozitivan pol istosmjerne struje. Za provođenje eksperimenta obje elektrode moraju biti potpuno uronjene u otopinu 1 M NaCl. Prethodno se ispravljač namjesti na napon od 2 V, na miliampermetru se postavi regulacija na 50 mA, a gustoća struje se namješta pomoću otpornika tako da se pomoću otporne dekade traži otpor koji je dovoljan da se na miliampermetru pojavi otklon 10 mA. Aparatura za provođenje eksperimenta prikazana je na slici 3.

Uz Fe elektrodu dokapava se indikator  $K_3[Fe(CN)_6]$ . U slučaju negativne reakcije ne dolazi do promjene boje, dok u slučaju pozitivne reakcije se javlja tzv. "berlinsko modriilo".  $Fe^{2+}$  ion u kombinaciji s  $K_3[Fe(CN)_6]$  daje plavo obojenje kao dokaz da je došlo do korozije željeza.



**Slika 3.** Aparatura za izvođenje katodne zaštite s vanjskim izvorom istosmjerne struje [\*]

Dodatan eksperiment provodimo kao tzv. slijepu probu (slika 4). Fe elektrodu očistimo brusnim papirima različitih gradacija te je uronimo u čašu u kojoj je NaCl otopina. Kapnemo kap indikatora  $K_3[Fe(CN)_6]$  i promatramo je li došlo do promjene.



**Slika 4.** Slijepa proba bez vanjskog izvora istosmjerne struje [\*]



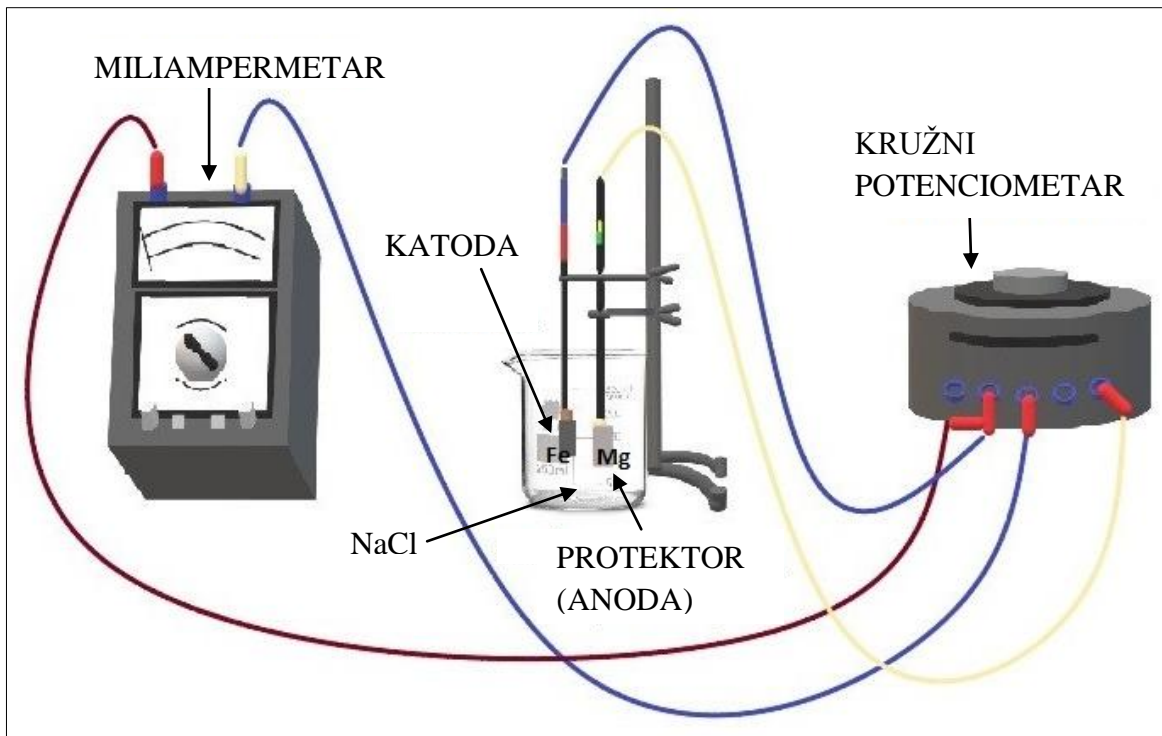
## 2. Katodna zaštita s protektorom

### Pribor:

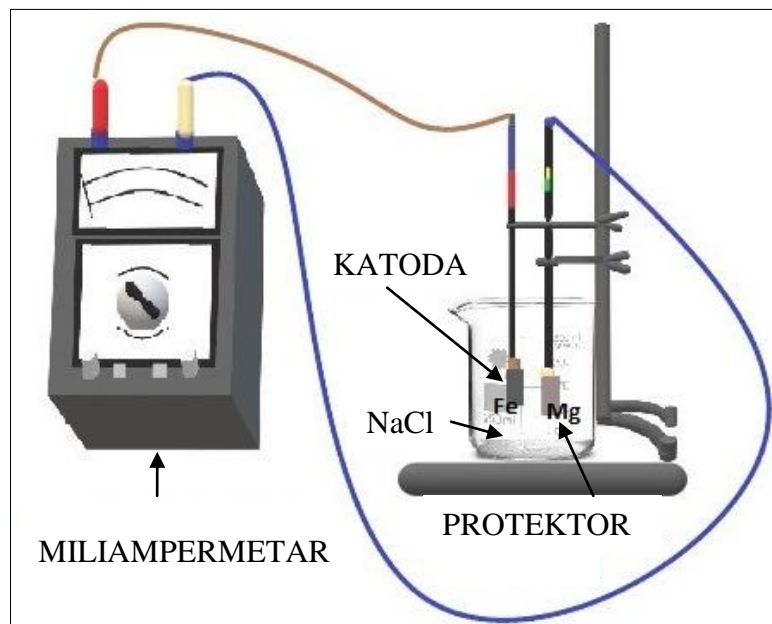
- Fe elektroda,
- Mg elektroda,
- Univerzalni instrument UNIGOR A43 MA – metar,
- kružni potenciometar,
- otopina 1 M NaCl,
- indikator  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,
- čaša od 100 ml,
- čaša od 250 ml,
- žice,
- željezni stalak tronožac,
- klema (2 kom),
- stakleni štapić,
- porculanska zdjelica,
- žice za spajanje,
- alkohol,
- brusni papiri različitih gradacija.

### Postupak:

Fe-elektroda također se standardno očisti (brusnim papirima 400, 500, 600), ispere u dest.  $H_2O$ , obriše, odmasti u acetonu i obriše. Mg-elektroda se samo odmasti. Na željezni stalak učvrstimo elektrode te ih spustimo u čašu do oznake. Fe-elektroda spoji se s anodom – **protektorom**, tj. s metalom elektronegativnijeg potencijala (**Zn, Al, Mg**). Obje elektrode moraju biti uronjene u otopinu 1M NaCl. Kod serijskog spoja potrebno je odmah očitati struju, jer ona pada s vremenom, a kod paralelnog spoja je potrebno očitati razliku potencijala. Uz Fe elektrodu dokapava se indikator  $K_3[Fe(CN)_6]$  i promatra se je li došlo do plavog obojenja u otopini. Princip spajanja aparature za serijski i paralelni spoj prikazan je na slikama 5 i 6.



Slika 5. Serijski spoj [\*]



Slika 6. Paralelni spoj [\*]

### 3. Katodna zaštita anodnom prevlakom

**Pribor:**

- čaša od 100 ml,
- kapaljka,
- feroksil reagens,
- turpija,

- uzorci materijala za eksperiment: Pt-uzorak (žilet), Ni-uzorak (kvaka), Cr-uzorak (kromirani komad cijevi), Zn-uzorak (komad lima), Al-uzorak (komad lima), čelični uzorak, uzorak FeSi/ugljični čelik, Fe/Cu uzorak itd.

### Priprema feroksil reagensa:

U čašu od 250 ml stavi se 0,1 g fenolftaleina i malo etilnog alkohola da se otopi. Zatim se doda:

Kalijev heksacijanoferat, $K_3[Fe(CN)_6]$	1 g
Natrijev klorid	30 g
Želatina	6 g

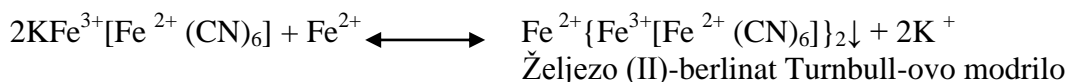
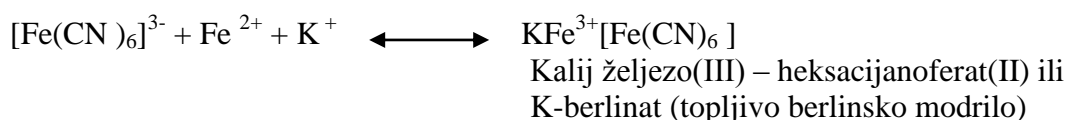
Čaša se nadopuni s dest.  $H_2O$  do  $100\text{ cm}^3$ . Sve se promiješa pomoću staklenog štapića i stavi u vruću kupelj da se otopi.

Feroksilnom probom određuju se raspored i veličina anodnih i katodnih mjesta na korodiranoj površini željeza. Feroksil reagens je smjesa želatine, NaCl,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , fenolftaleina žute boje i dest.  $H_2O$ . Vodena otopina natrijevog klorida je korozijski medij u feroksil reagensu. Dodatak želatine omogućava povećanje viskoznosti otopine, tj. ne dozvoljava međusobno miješanje produkata anodnih i katodnih reakcija, koje bi onemogućile lociranje anodnih i katodnih mjesta.

Kalijev heksacijanoferat ( $K_3Fe(CN)_6$ ) u neutralnom mediju daje s  $Fe^{2+}$  - ionima **plavu boju tzv. Berlinsko modrilo** i indikator je za anodna mjesta. Fenolftalein je indikator za **katodna mjesta**, jer s hidroksilnim ionima daje **crveno obojenje** [2].

Reakcije se mogu prikazati kemijskim jednadžbama:

- Heksacijanoferat(III)-ion ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) taloži modri talog;
- Heksacijanoferat(III) oksidira Fe(II) u Fe(III), zatim se reducira, a potom nastali spoj dalje reagira s jednim  $Fe^{2+}$  - ionom:



### Postupak:

Eksperiment se sastoji od četiri skupine ispitivanja: katodna prevlaka (uzorak Ni i Cr), anodna prevlaka (uzorak Zn i Al), nezaštićen metal-čelik i kontakt dvaju metala/legura. Prije određivanja anodnih i katodnih mjesta uzorci se odmaste. Dio površine na uzorcima se lagano ošteti turpijom. Feroksil reagens kapnemo na oštećena i neoštećena mjesta te promatramo eventualne promjene na uzorku.

Ukoliko se feroksil reagens kapne na oštećenu površinu Fe uzorka koji je prevučen plemenitijim metalom (Ni, Cr itd.), efekt promjene na uzorku je pozitivan, jer se nakon kraćeg vremena pojavljuje plavo obojenje kompleksa "berlinsko modrilo".

Ako se feroksil reagens kapne na oštećenu površinu Fe predmeta prevučenog elektro-negativnijim metalom (Zn, Al, itd.), efekt promjene na uzorku je negativan, jer u tom slučaju korodira elektronegativniji metal (anodna prevlaka).

Plava boja ukazuje na prisutnost anodnih mjesta, dok ružičasta boja predstavlja katodna mjesta (ružičasta boja potječe od fenoltaleina). Za pojavu katodnih mjesta potrebno je pričekati 15-20 minuta, dok se anodna mjesta brzo uočavaju.

Ovom metodom se može odrediti kojem tipu korozije je sklon ispitivani materijal. Nakon što se feroksil reagensom premaže po oštećenoj površini ispitivanog materijala i ukoliko je došlo do reakcije, promatra se rasprostranjenost procesa. Ako veći dio površine poplavi radi se o općoj koroziji; ako su vidljiva manja plava mjesta radi se o lokalnoj koroziji, dok pojava plavih točaka označava pojavu točkaste ili pitting korozije.

## **Rezultati mjerenja**

Rezultati mjerenja (zapažanja) upisuju se u slijedeće tablice:

**Tablica 1.** Katodna zaštita vanjskim izvorom struje

		Aparatura	Slijepa proba
Katoda	Platina/ugljeni štapić		
Anoda	Fe		

**Tablica 2.** Katodna zaštita protektorom

		Serijski spoj	Paralelan spoj
Katoda	Mg		
Anoda	Fe		

**Tablica 3.** Katodna zaštita s anodnom prevlakom

KATODNA PREVLAKA		ANODNA PREVLAKA		NEZAŠTIĆENI METAL		KONTAKT DVAJU METALA	
	Zapažanja		Zapažanja		Zapažanja		Zapažanja
Cr		Zn		čelik		Fe,Cu	
Ni		Al				FeSi/ ugljični čelik	

### **Literatura:**

- [1] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 1, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [2] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [3] D. Žuljević, Poboljšanje korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika primjenom fosfonskih kiselina, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

- [4] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [5] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [6] K. Kekez, I. Stojanović, D. Pažmeta, Monitoring System for Sacrificial Anodes Cathodic Protection, XX Symposium SORTA2012, Split, 2012.
- [7] S. Mladenović, Korozija metala, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.
- [8] O. Abootalebi, A. Kermanpur, M. R. Shishesaz, M. A. Golozar: Optimizing the Electrode Position in Sacrificial Anode Cathodic Protection Systems Using Boundary Element Method, Corrosion Science, 52 (2010) 3, pp. 678-687.
- [9] M. Bašnec, Katodna zaštita čelika u umjetnoj morskoj vodi, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 8. BRUNIRANJE ČELIKA: KEMIJSKO DOBIVANJE NEMETALNIH PREVLAKA

## Teorijske osnove

Bruniranje je postupak pomoću kojeg se kemijskim putem stvara tanka crna prevlaka na površini metala. Obrada se najčešće provodi u vrelim lužnatim otopinama (NaOH) i u otopinama soli (nitriti i nitrati). Bruniranje se može provoditi i u kiselim otopinama (npr. klorida), ali takav postupak se rijetko primjenjuje [1].

Proces bruniranja sastoji se od [2,3,]:

1. pripreme površine,
2. pripreme otopine,
3. bruniranja,
4. neutraliziranja (ispiranje u vodi nakon bruniranja, sušenje, premazivanje brunirane površine) i
5. ispitivanja kvalitete bruniranog sloja.

Uglavnom se bruniraju samo ugljični čelici, dok se na nehrđajućim čelicima teško stvara prevlaka. Dobiveni oksidni sloj sastoji se od željezo (II) oksida i željezo (III) oksida, a sadržaj nastalog sloja ovisi o načinu bruniranja. Također, brzina i kvaliteta stvaranja oksidnog sloja ovisi o sastavu i strukturi metala. Ovisno o debljini nastalog sloja mogu se dobiti crne, plave, zelene i smeđe prevlake. U praksi, bruniranjem se najčešće postižu crne prevlake. Crni oksidni sloj sastoji se od fero-ferioksida  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita), međutim može nastati i smeđi sloj koji se sastoji od ferioksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Nastajanje smeđeg sloja ovisi o sastavu materijala ili se pojavljuje zbog previsoke temperature postupka. Dobivena prevlaka je porozna i nema najbolja antikorozivna svojstva te ne štiti dugo od korozije. Stoga se nakon bruniranja predmeti trebaju lagano nauljiti kako bi se produžio vijek trajanja prevlake. Nastali porozni sloj je dovoljno tanak i ne utječe na promjenu dimenzija [1,4].

Postupak se koristi za bruniranje oružja, alatnih strojeva, precizno-mehaničkih uređaja (npr. kućišta satova) i sl. Dobiveni sloj velikim dijelom apsorbira vidljivo svjetlo pa se ovaj postupak često primjenjuje za obradu dijelova optičkih aparatura i oružja, koji ne smiju reflektirati svjetlo [5].

Brunirane površine imaju slabija svojstva od fosfatiranih površina. Zbog toga se bruniranje može kombinirati s fosfatiranjem pa prevlaka postaje otpornija na trošenje. Da bi se dobila oksidno-fosfatna prevlaka, u otopinu se dodaje natrijev fosfat [1,2].

## Eksperiment

**Zadatak:** *Brunirati čelični uzorak.*

**Pribor:**

- uzorak ugljičnog čelika,
- otopina za bruniranje,
- porculanska zdjelica sa staklenim poklopcem,
- otopina za dekapiranje,
- odmjerna tikvica od 500 mL,
- termometar do 360 °C,
- željezni stalak tronožac s klemom,
- stakleni štapić (2 kom),
- čaša od 100 mL (2 kom),
- čaša od 250 mL (2 kom),
- čaša od 400 mL,
- čaša od 2000 mL,
- menzura od 1000 mL,
- kuglice za vrenje (2 kom),
- azbestna mrežica,
- električna grijalica,
- laneno ulje,
- brusni papiri različite gradacije,
- alkohol,
- pincete.

**Postupak:**

Čelični uzorak se prije bruniranja mora očistiti od nečistoća i korozivskih produkata. Čišćenje se provodi pomoću dekapiranja, a nakon toga, uzorak se ispere u destiliranoj vodi, obriše te se očisti brusnim papirima (No. 400, 500, 600). Zatim se ispere i odmasti u alkoholu. Zaostali mali tragovi masnih supstanci su zanemarivi, jer otopina za bruniranje je lužnata pa stoga ima svojstvo odmašćivanja. Čišćenje uzorka se ipak preporuča zbog dobivanja jednoličnog i kvalitetnijeg sloja. Prilikom čišćenja i izvođenja eksperimenta potrebno je nositi zaštitne rukavice.

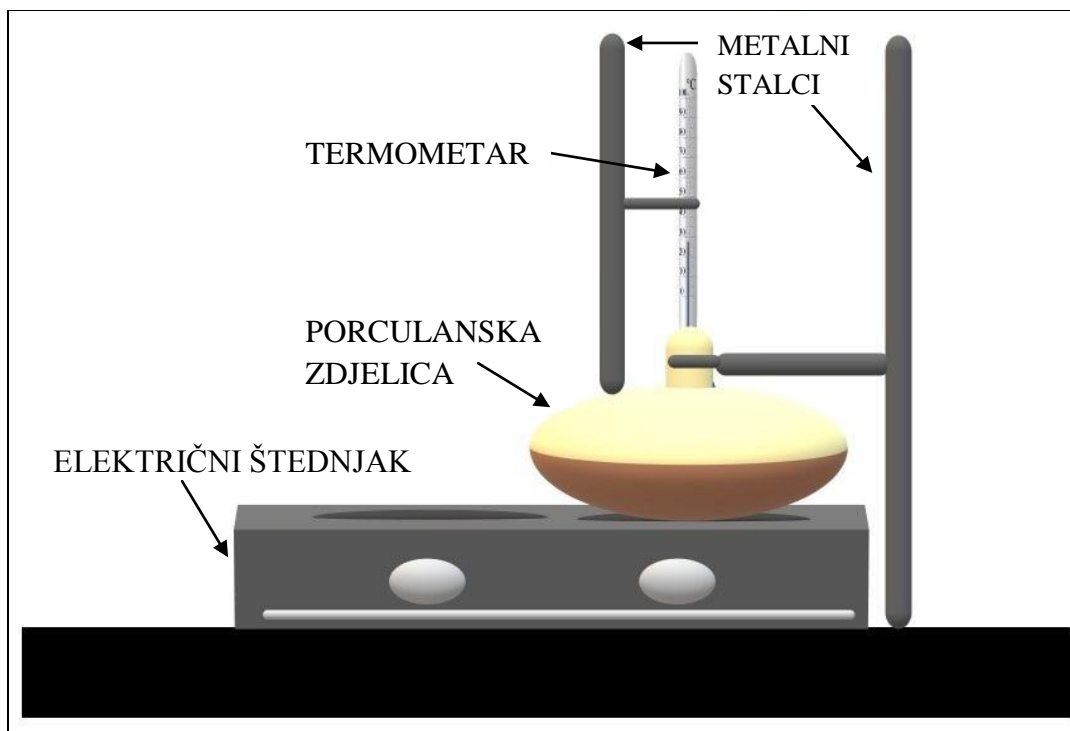
Otopina za bruniranje sadrži:

- Natrijev hidroksid (NaOH) 650 g,
- Natrijev nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) 250 g,
- Destilirana voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 1 L.

Eksperiment se izvodi na način da se prvo u porculansku zdjelicu za bruniranje ulije pripremljena otopina za bruniranje te se dodaju dvije kuglice za vrenje, odnosno miješanje. Temperatura otopine promatra se pomoću termometra.

Prvo je potrebno postići isparavanje otopine, tj. pripaziti da vrelište otopine dosegne 135 – 145 °C. To je temperaturno područje u kojem se postižu najbolji rezultati bruniranja. U slučaju da otopina previše ispari, dodaje se destilirana  $\text{H}_2\text{O}$ , ali vrlo pažljivo kako ne bi došlo do prskanja otopine. Pripremljeni uzorak pomoću pincete stavlja se u zdjelicu i bilježi se vrijeme. Vrijeme bruniranja iznosi 10 – 60 minuta, a temperatura mora biti 135 – 145 °C.

Nakon bruniranja zabilježi se temperatura (kraj bruniranja). Uzorak se pomoću pincete izvadi iz otopine i ispere pod vodom, obriše i zatim premaže finim uljem kako bi se istaknula dobivena crna prevlaka. Shema aparature za bruniranje prikazana je na slici 1, a na slici 2 prikazan je uzorak prije i nakon bruniranja.



Slika 1. Shema aparature za bruniranje [\*]



Slika 2. Uzorak prije (a) i nakon bruniranja (b) [\*]

## Obrada rezultata

Rezultati mjerenja upisuju se u tablicu 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja

Uzorak	Otopina	$v / ^\circ\text{C}$	$t / \text{min}$
Čelična pločica (ugljični čelik)	Natrijev hidroksid, NaOH (650 g) Natrijev nitrit, NaNO <sub>2</sub> (250 g) Destilirana voda, H <sub>2</sub> O (1 L)	135 - 145	20

gdje je:

$v$  – temperatura bruniranja [ $^\circ\text{C}$ ],

$t$  – vrijeme bruniranja [min].



**Literatura:**

- [1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] L. Makar, Zaštita metala puščane cijevi, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavanskom Brodu, Slavonski Brod, 2016.
- [3] R. Coffield, Metal Finishing,  
<http://www.armchairpatriot.com/Home%20Defense/GunSmith%20Course/Module%204/Mod%204%20Metal%20Finishing.pdf> (preuzeto: 11.7.2019.)
- [4] T. Tadić, Zaštita čelične cijevi bruniranjem, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavanskom Brodu, Slavonski Brod, 2018.
- [5] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

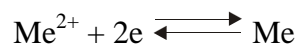
# VJEŽBA 9. POBAKRIVANJE MESINGA POSTUPKOM GALVANIZACIJE

## Teorijske osnove

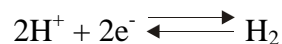
**Galvanizacija** je postupak dobivanja metalne prevlake iz elektrolita ili taline pomoću električne struje. Predmet koji se želi zaštititi vezan je za katodu izvora istosmjerne struje, a anoda je najčešće od metala koji se nanosi kao prevlaka. Elektroliti su najčešće vodene otopine i sadrže ione metala prevlake, ali u pojedinim slučajevima upotrebljavaju se i taline [1,2].

Ovim postupkom, površina osnovnog materijala dobiva bolja svojstva poput: otpornost prema koroziji, kemijsku inertnost, otpornost na trošenje, veće dimenzije, veću ili manju električnu vodljivost, bolju lemljivost, intenzivniji sjaj, veću ili manju magnetičnost, manji koeficijent trenja ili bolji estetski dojam [3,4].

Prema Faraday-evim zakonima količina elektriciteta od 96500 Coulomba ili ampersekundi izluči tijekom elektrolize iz otopine ekvivalentnu masu metala. U praksi se mogu izlučiti količine metala manje od količine koja odgovara relaciji između količine elektriciteta i ekvivalentne mase. Na katodi se odvija izbijanje metalnih iona [5]:



Međutim, prilikom galvanizacije često se odvijaju i druge, nepoželjne reakcije poput izbijanja vodikovih iona pri čemu se izdvaja nepoželjni vodik [5]:



Vodik izlučen na katodi je nepoželjan, jer uzrokuje vodikovu bolest osnovnog materijala i prevlake, a može doprinijeti i razvoju galvanskog pitinga, tj. nastanka sitnih udubina u prevlakama.

**Iskorištenje struje** je onaj dio od ukupne struje izražen u postotcima koji se troši na korisni proces (izbijanje metalnih iona). Katodno iskorištenje struje  $\eta$  može se izračunati prema formuli [3,5,6]:

$$\eta = \frac{\Delta m}{I \cdot t \frac{A}{F \cdot z}}$$

gdje je:

$\Delta m$  – prirast mase [g],

$I$  – jakost struje [A],

$t$  – vrijeme trajanja eksperimenta [s] = 1800 s,

$A$  – relativna atomska masa [ $\text{g mol}^{-1}$ ],  $A(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$ ,

$F$  – Faraday-eva konstanta [ $\text{As mol}^{-1}$ ] = 96500  $\text{As mol}^{-1}$ ,

$z$  – broj izmijenjenih elektrona.

Iskorištenje struje ovisi o temperaturi, sastavu kupelji, pH kupelji, položaju katode i anode, brzini relativnog gibanja kupelji i gustoći struje. Katodno iskorištenje struje može se eksperimentalno utvrditi vaganjem metalnog uzorka prije i poslije galvanske zaštite. Također, poželjno je što veće katodno iskorištenje struje [3,5,7].

Ukoliko je poznata površina predmeta ( $S$ ), koji se galvanski prevlači i gustoća metala ( $\rho$ ), koji stvara prevlaku ( $\rho$  (Cu) = 8,96 gcm<sup>-3</sup>), prosječna debljina sloja  $d$  se u tom slučaju može izračunati pomoću slijedećeg izraza [5]:

$$d = \frac{\eta \cdot I \cdot t \cdot A}{F \cdot n \cdot S \cdot \rho}$$

Pobakrivanje najčešće nije završna obrada metala, već prevlake od bakra služe kao međusloj pri niklanju čelika. Elektroliti za pobakrivanje mogu biti lužnati s cijanidima ili sulfatno kiseli, a anode su od elektrolitičkog bakra. Prije svakog postupka galvanizacije potrebno je napraviti predobradu metala koja uključuje čišćenje (uklanjanje nečistoća s površine) i dobivanje željene kvalitete (glatkoća površine) u svrhu boljeg prijanjanja prevlake [8,9].

## Eksperiment

### **Zadatak:**

a) *Bakrom galvanski prevući uzorak od mesinga (mjedi),*

b) *Odrediti katodno iskorištenje struje  $\eta$  [% ] u procesu pobakrivanja mesinga i*

c) *Izračunati teorijsku prosječnu debljinu dobivene prevlake  $d$  [  $\mu\text{m}$  ].*

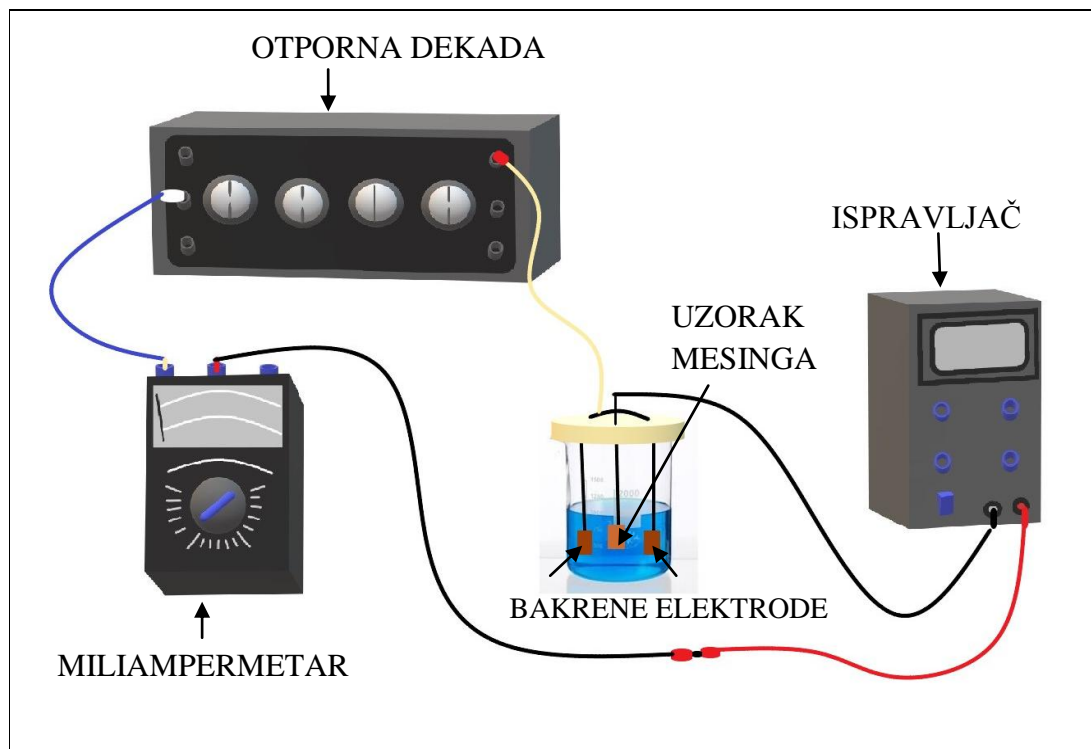
### **Pribor:**

- uzorak mesinga,
- Cu-elektroda (2 kom),
- otopina za ispitivanje galvanskih kupelji,
- miliampermetar,
- otporna dekada,
- ispravljač,
- čaša od 100 mL,
- čaša od 400 mL,
- brusni papiri različite gradacije,
- organsko otapalo,
- pinceta,
- pomično mjerilo,
- precizna digitalna vaga na 4 decimale,
- metalni stalak,
- fen,
- žice za spajanje aparature.

**Postupak:**

Uzorak mesinga prvo se očisti dekapiranjem, a zatim se brusi brusnim papirima različite gradacije, opere destiliranom vodom i osuši te mu se izmjere duljine stranica u svrhu određivanja površine. Uzorak se odmastiti u organskom otapalu i osuši. Nakon sušenja, važe se na analitičkoj vagi te se zabilježi masa  $m_0$ .

Aparatura se spoji prema slici 1. Aparatura se sastoji od: izvora struje – ispravljača, miliampermetra, promjenjivog otpornika ili otporne dekade te radne posude u kojoj se nalazi elektrolit i elektrode (radna elektroda – uzorak mesinga i dvije bakrene elektrode).



**Slika 1.** Skica aparature za nanošenje prevlake bakra metodom elektrodepozicije i za određivanje iskorištenja struje [\*]

Uzorak pločice od mesinga se zakvači na sredinu nosača elektroda. Prije eksperimenta, bakrene žice na nosaču elektrode potrebno je malo pobrusiti zbog bolje vodljivosti i kontakta. Kada je aparatura spojena, u čašu se nalije otopina (elektrolit) za ispitivanje galvanskih kupelji, namjesti potrebna gustoća struje ( $i = 1-2 \text{ Adm}^{-2}$ ) te se zabilježi vrijeme početka eksperimenta.

Otopina za ispitivanje galvanskih kupelji sadrži:

- bakrov (II) sulfat pentahidrat – modra galica ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 200 g/L
- sulfatnu kiselinu ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{konc.}}$ ) 32 mL/L.

Mjerenje traje 30 minuta (1800 s). Nakon mjerenja, uzorak se pažljivo pomoću pincete skine s nosača, ispere u destiliranoj vodi, osuši, a zatim ponovno važe na analitičkoj vagi te se zabilježi masa  $m_1$  (masa nakon pobakrivanja).

Postupak je uspio ukoliko uzorak dobije na težini ili mu težina ostane konstantna, tj. smatra se da je katodna zaštita uspjela.

## Rezultati mjerenja

Rezultati eksperimenta upisuju se u tablicu prema navedenom primjeru:

**Tablica 1.** Rezultati mjerenja

Uzorak	<i>a</i> /mm	<i>b</i> /mm	<i>m</i> <sub>0</sub> /g	<i>m</i> <sub>1</sub> /g
pločica mesinga	31,75	23,30	3,5375	3,6953

gdje je:

*a* – duljina uzorka [mm],

*b* – visina uzorka [mm],

*m*<sub>0</sub> – masa uzorka prije mjerenja [g],

*m*<sub>1</sub> – masa uzorka nakon mjerenja [g].

## Obrada rezultata

Površina uzorka računa se prema jednadžbi:

$$S = 2(a \cdot b)$$

$$S = 2(31,75 \cdot 23,30) \text{ mm}^2 = 1479,55 \text{ mm}^2 = 0,1479 \text{ dm}^2$$

$$\Delta m = m_1 - m_0 = 3,6953 \text{ g} - 3,5375 \text{ g} = 0,1578 \text{ g}$$

$$I = 1,8 \text{ Adm}^{-2} \cdot 0,1479 \text{ dm}^2 = 0,2662 \text{ A} = 266,2 \text{ mA}$$

**Katodno iskorištenje struje  $\eta$**  računa se prema jednadžbi:

$$\eta = \frac{\Delta m}{I \cdot t \frac{A}{F \cdot n}}$$

$$\eta = \frac{0,1578 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 2}{0,2662 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} \cdot 63,54 \text{ g mol}^{-1}} = 1,00 = 100\%$$

**Prosječna debljina prevlake *d*** računa se prema jednadžbi:

$$d = \frac{\eta \cdot I \cdot t \cdot A}{F \cdot n \cdot S \cdot \rho}$$

$$d = \frac{1,00 \cdot 0,2662 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} \cdot 63,54 \text{ g mol}^{-1}}{96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 2 \cdot 0,1479 \text{ dm}^2 \cdot 8,96 \text{ g cm}^{-3}} = 0,1190 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^2}$$

$$d = 0,1190 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^2} \left( \frac{1 \text{ dm}^2}{10^2 \text{ cm}^2} \right) = 0,1190 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

$$= 0,1190 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 11,90 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 11,90 \mu\text{m}$$

$$d = 11,90 \mu\text{m}$$

### Literatura:

- [1] A. Wańkowicz-Lis, B. Oleksiak, G. Siwec, J. Wieczorek, A. Tomaszewska, Decorative Metallic Coatings Applied with Galvanic Method, METABK 57-3 (2018), pp. 165-167.
- [2] Tehnička enciklopedija, 6 svezak G- Ka, Galvanotehnika, 1979.
- [3] L. Vrsalović, Galvanotehnika, Podloge za predavanje, Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011./2012.
- [4] J. Radošević, Procesi galvanotehnike, skripta za internu upotrebu, Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
- [5] S. Aračić, Tehnologija I, Površinska zaštita, predavanja, Sveučilište u Osijeku Strojarski fakultet Slavonski Brod, Slavonski Brod, 2015.
- [6] M. M. Maksimović, Galvanotehnika, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1995.
- [7] M. Schlesinger, M. Paunović, Modern Electroplating, 4th edition, Wiley, USA, 2000.
- [8] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [9] R. Ang, Up the Pipe: A Literature Review of the Leaching of Copper and Zinc from Household Plumbing Systems, Cawthron Institute, New Zeland, 2012.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 10. KEMIJSKO DOBIVANJE METALNIH PREVLAKA

## Teorijske osnove

Metalne se prevlake nanose na površinu drugog metala zbog zaštite od korozije, ali i u svrhu promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstava površine (tvrdoća, električna vodljivost, dekorativne svrhe i dr.). Metalne prevlake se mogu dobiti i bez djelovanja istosmjerne električne struje iz vanjskog izvora. Dobivanje metalnih prevlaka može se postići ionskom izmjenom tako što elektronegativniji metal reducira elektropozitivniji iz vodene otopine njegovog spoja. Drugim riječima, doći će do ionske izmjene, tj. do prijelaza neplemenitijeg metala iz čvrstog u ionsko stanje.

Na neplemenitijem metalu nastaje kompaktni ili praškasti talog plemenitijeg metala. Metalne prevlake dobivene ovakvim postupkom su porozne, zaštitna moć im je vrlo slaba, jer se mogu dobiti samo tanke prevlake ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Učinkovitost dobivanja metalnih prevlaka ovisi i o načinu pripreme površine metala (prije svake zaštite potrebno je temeljito očistiti predmet koji se želi zaštititi).

Metalne prevlake se u praksi primjenjuju najčešće za dekorativne svrhe i pritom služe za pobakrivanje čeličnih predmeta, posrebrivanje i pozlaćivanje pobakrenih predmeta ili predmeta od bakra i njegovih legura te za kositrenje čeličnih, bakrenih i mesinganih predmeta [1-4].

## Eksperiment

### Zadatak:

- a) kemijski posrebriti bakreni uzorak i
- b) kemijski pobakriti čelični uzorak.

### Pribor:

- uzorak čelika u obliku žice,
- uzorak bakra u obliku žice,
- čaša od 10 mL,
- čaša od 25 mL,
- čaša od 100 mL,
- čaša od 400 mL za dekapiranje,
- odmjerna tikvica od 100 mL,
- odmjerna tikvica od 1000 mL,
- otopina  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (bakrov (II) sulfat pentahidrat ili modra galica),
- otopina  $\text{AgNO}_3$  (srebrov nitrat),
- pinceta,
- kapaljka,
- brusni papiri različite gradacije,
- aceton.

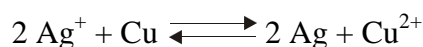
**Postupak:**

Ukoliko je potrebno, uzorci čelika i bakra očiste se prvo dekapiranjem u sumpornoj kiselini (5-10 min). Zatim se uzorci očiste brusnim papirima, isperu s dest. H<sub>2</sub>O te odmaste u acetonu (odmašćivanje se također može vršiti i bečkim vapnom) i lagano obrišu.

**Kemijsko srebrenje bakra** izvodi se uranjanjem očišćenog predmeta u otopinu sastava (slika 1.a):

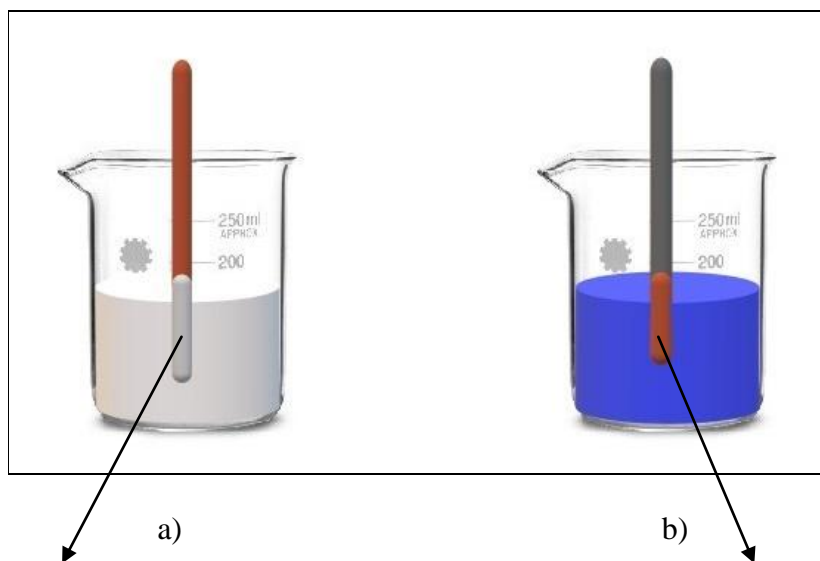
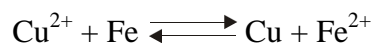
AgNO<sub>3</sub>            10 g (srebrov nitrat),  
KCN                35g (kalijev cijanid-*otrovan spoj*) i  
dest. H<sub>2</sub>O        1 litra.

Bakar se u otopini srebrovog nitrata prevlači srebrom (srebro je elektropozitivnije od bakra) i pritom dolazi do slijedeće reakcije [1]:



**Kemijsko pobakrivanje čelika** izvodi se uranjanjem također očišćenog predmeta u otopinu CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (bakrov (II) sulfat pentahidrat ili modra galica), slika 1.b.

Čelik se u otopini bakrovog sulfata prevlači bakrom (bakar je elektropozitivniji od željeza) i pritom dolazi do slijedeće reakcije [1]:



**Bakar se u otopini srebrovog nitrata prevlači srebrom**

**Čelik se u otopini bakrovog sulfata prevlači bakrom**

**Slika 1.** Kemijsko dobivanje metalnih prevlaka:

- a) kemijsko srebrenje bakra,  
b) kemijsko pobakrivanje čelika [\*]



## **Obrada rezultata**

Kvaliteta sloja se ispituje tako da na dio koji je posrebran odnosno pobakren kapnemo po kap indikatora  $K_3[Fe(CN)_6]$ , a zatim mehanički oštetimo te promatramo i zabilježimo promjene prema tablici 1.

**Tablica 1.** Rezultati mjerenja

	<b>Indikator <math>K_3[Fe(CN)_6]</math></b>	<b>Mehaničko oštećenje</b>
<b>Ag-sloj na bakru</b>		
<b>Cu-sloj na željezu</b>		

### **Literatura:**

- [1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [3] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [4] D. Bejan, J. Hastie, N. J. Bunce, New Observations on the Copper-to-Silver-to-Gold Demonstration, Department of Chemistry, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, 2008.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

# VJEŽBA 11. NIKLANJE ČELIKA POSTUPKOM GALVANIZACIJE

## Teorijske osnove

Metalne prevlake se nanose u svrhu postizanja otpornosti prema koroziji, ali i zbog promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao što je tvrdoća, otpornost, električna vodljivost, dekorativnost i dr.

Prevlake mogu biti katodne i anodne. Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se želi zaštititi (npr. prevlaka zlata, srebra, nikla, olova i kroma na ugljičnom i niskolegiranom čeliku). Anodne prevlake, za razliku od katodnih, imaju negativniji elektrodni potencijal od metala koji se želi zaštititi, a primjer su prevlake cinka i kadmija na ugljičnom čeliku [1].

Metalne prevlake mogu se dobiti [1,2]:

1. elektroplatanjem,
2. metalizacijom vrućim postupcima,
3. oblaganjem i
4. ionskom izmjenom.

**Elektroplatanje ili galvanizacija** je postupak obrade metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje. Elektroliti su pretežno vodene otopine, a primjenjeni elektrolit sadrži ione metala prevlake. Katoda je predmet koji se zaštićuje, a spaja se s negativnim polom istosmjerne struje. Anoda je metal koji stvara metalnu prevlaku, tj. to je elektroda koja se spaja s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje.

**Metalizacija vrućim postupcima** obuhvaća tehnike [1,4]:

1. uranjanje u rastaljeni metal,
2. prskanje predmeta rastaljenim metalom i
3. difuzija.

Dobivanje metalnih prevlaka *uranjanjem* temelji se na uranjanju predmeta u talinu nekog metala, čije talište mora biti niže od tališta metala koje se prevlači. Postupak se primjenjuje za dobivanje prevlaka cinka, kositra, olova i aluminijsa. Dobivene prevlake su deblje od prevlaka dobivenih postupkom elektroplatanja, stoga se ovaj postupak upotrebljava u slučajevima kada se žele dobiti deblje metalne prevlake.

*Prskanje predmeta rastaljenim metalom* najčešće se provodi kod velikih konstrukcija. Princip se bazira na taljenju metala u pištolju iz kojeg se zatim prskaju rastaljene čestice metala. Ovom tehnikom nanose se prevlake od cinka, aluminijsa, kositra, kroma i bakra. Nedostatak je velika poroznost prevlake kod tanjih slojeva, stoga se uz navedenu metodu primjenjuje još i nanošenje organskog premaza. Također, nedostatak je veliki gubitak materijala i zagađenje okoliša tijekom prskanja.

*Nanošenje difuzijom* je postupak u kojem se procesom difuzije jedan metal nanosi na površinu drugog metala [5]. Obuhvaća visokotemperaturno izlaganje prašku ili plinskoj smjesi, a

nastala prevlaka sastoji se od legura i intermetalnih spojeva osnovnog metala i metala prevlake. Metoda obuhvaća postupke kao što su: šerardiziranje, alitiranje, toplinsko kromiranje i toplinsko siliciranje.

*Šerardiziranjem* se dobivaju prevlake od željezo-cink legure na čeličnim predmetima. Predmeti se stavljaju u posebno namijenjene bubnjeve s prahom koji se sastoji od cinka i cinkova oksida. Bujanj se uz okretanje zagrijava na temperaturu 300 – 400 °C u trajanju 2-4 sata.

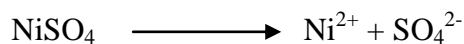
*Alitiranje* je postupak kojim se stvaraju površinski slojevi intermetalnog spoja željezo-aluminij na površini predmeta od čelika ili lijevanog željeza. Cilj je postići otpornost na oksidacijsku atmosferu pri povišenim temperaturama (850 – 900 °C) [1].

**Oblaganje ili platiniranje** je postupak povezivanja dva metala, tj. nanošenje tankog sloja plemenitijeg metala na osnovni metal. Na osnovni materijal se zavaruje platinirani sloj, a postupak se provodi u inertnoj atmosferi kako bi se spriječila mogućnost oksidacije na površini prije spajanja. Dobivena prevlaka je vrlo kvalitetna, tj. neporozna [6].

**Ionskom izmjenom** dobivaju se metalne prevlake na način da elektronegativniji metal reducira elektropozitivniji iz vodene otopine njegova spoja. Ovom metodom se mogu dobiti samo tanke (< 2 μm) prevlake. Zbog toga su porozne pa im je i zaštitna moć slaba [7,8].

Niklanje je uz pocinčavanje jedan od najčešće korištenih postupaka galvanizacije. Niklanje željeznih i čeličnih predmeta može se provoditi direktno (predmeti od bakra i njegovih legura), ali češće se prethodno nanese podslaj bakra iz cijanidne i kisele kupelji. Niklena prevlaka na čeliku je efikasna samo ako je neporozna, tj. prevlake moraju biti deblje (> 10 μm). Niklanje se provodi pri sobnim temperaturama uz niske gustoće struje i to u slabo kiselim otopinama koje sadrže sulfat nikla kao nositelja metalnih iona.

Disocijacijom nikal sulfata nastaju kation i anion:



Elektrokemijski proces sastoji se od izbijanja niklovih iona na katodi (predmetu) te nastajanja istih iona na anodi:



Katodni proces obuhvaća izlučivanje nikla, dok je otapanje nikla anodni proces. Iskorištenje struje na katodi i anodi je gotovo 100%, stoga koncentracija nikla u otopini ostaje gotovo konstantna.

Nikal je otporan prema koroziji u suhoj atmosferi i u lužnatim otopinama, međutim, nije pogodan za primjenu u otopinama jakih kiselina u prisustvu oksidansa. U vlažnoj atmosferi nije postojan, jer postepeno gubi sjaj i površinski korodira [1,9].

## Eksperiment

### **Zadatak:**

a) niklati čelični uzorak,

b) ispitati poroznost niklene prevlake na čeliku metodom Walker-testa.

**Pribor:**

- uzorak (radna elektroda),
- Ni-elektroda,
- otopina za niklanje,
- otopina za ispitivanje Walker metodom,
- miliampermetar,
- otporna dekada,
- ispravljač,
- čaša od 100 mL (2 kom)
- čaša od 400 ml za niklanje,
- čaša od 250 ml za otopinu za ispitivanje Walker metodom,
- brusni papiri različite gradacije,
- organsko otapalo,
- kapaljka,
- pinceta,
- metalni stalak,
- pomično mjerilo,
- široki smeđi selotejp,
- kombinirke,
- žice za spajanje aparature.

**Postupak:**

Čelični uzorak očisti se brusnim papirima (No. 400, 500, 600) i odmasti u organskom otapalu (alkohol) te se ispere tekućom vodom. Odmašćivanje je potpuno uspješno kada se voda jednolično slijeva s površine uzorka, tj. nema zaostajanja kapi. Nakon toga, izmjeri se duljina stranica uzorka i izračuna površina. Zatim uzorak odmastimo i osušimo te uronimo u otopinu za niklanje prema prethodno sastavljenoj aparaturi, prikazanoj na slici 1.

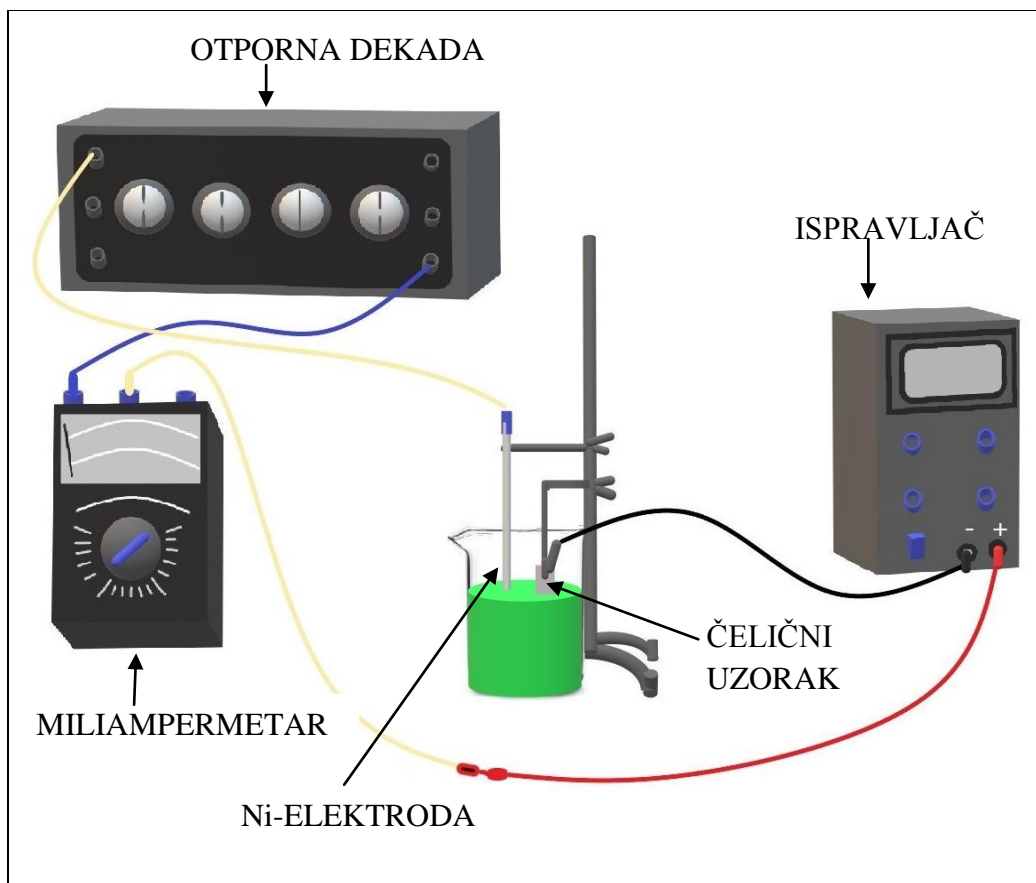
Aparatura se sastoji od: izvora struje – ispravljača, miliampermetra, promjenjivog otpornika ili otporne dekade, radne posude u kojoj se nalaze elektrolit i elektrode (Ni-elektroda i radna elektroda – uzorak).

Otopina za niklanje (pH  $\approx$  5,5) sadrži:

- niklov sulfat heptahidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 130 g/l,
- magnezijev sulfat heptahidrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 20 g/l,
- bornu kiselinu ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 20 g/l,
- amonijev klorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 8 g/l.

Niklanje se izvodi pri sobnoj temperaturi uz gustoću struje  $0,5 \text{ Adm}^{-2}$ . Trajanje obrade je 50 min, a može se dobiti prevlaka debljine oko 5 mikrometara. Katodno iskorištenje struje je iznad 95 %. Za zaštitu čelika od korozije pri uvjetima sobne temperature, dovoljna je niklena prevlaka debljine 3 mikrometra.

Kod postupka niklanja, pozitivni ioni (kationi) primaju elektrone na katodi, dok negativni ioni (anioni) otpuštaju elektrone na anodi.



**Slika 1.** Aparatura za elektrokemijsko dobivanje metalnih prevlaka [\*]

Nakon nikljanja, uzorak se ispere tekućom vodom, suši i ispituje se poroznost prevlake. Poroznost prevlake ispituje se pomoću Walker testa tako da se na papiru izreže kvadratić površine  $1 \text{ cm}^2$ , a zatim se papirić prisloni na uzorak i unutar kvadratića se razmaže otopina za ispitivanje Walker metodom. Nakon nekoliko minuta promatraju se promjene na točno određenoj površini uzorka, odnosno određuje se broj pora po jedinici površine.

Otopina za ispitivanje Walker metodom sadrži:

- kalijev heksacijanoferrat ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) 0,06 g/mL,
- natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) 0,6 g/mL,
- agar – agar 0,3 g/mL,
- etilni alkohol 96% ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 2,5 mL/mL.

### **Obrada rezultata**

Prema tablici 1 upisuju se promjene nakon što je određen broj pora po jedinici površine pomoću Walker-testa.

**Tablica 1.** Rezultati mjerenja.

	Otopina za ispitivanje Walker metodom	Zapažanja
Niklani čelični uzorak	kalijev heksacijanoferat, $K_3[Fe(CN)_6]$ natrijev klorid, NaCl agar – agar etilni alkohol 96 %, $C_2H_5OH$	

**Literatura:**

- [1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2012.
- [3] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [4] G. Tumara, Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [5] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [6] Z. Lukačević, Zavarivanje, Strojarski fakultet Slavonski Brod, Slavonski Brod, 1998.
- [7] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2003.
- [8] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije 2, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [9] D. Bejan, J. Hastie, N. J. Bunce, New Observations on the Copper-to-Silver-to-Gold Demonstration, Department of Chemistry, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, 2008.
- [\*] S. Brajčinović (vlastite slike)

## POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

$A$  – afinitet kemijske reakcije  
 $A$  – relativna atomska masa  
 $a$  – duljina uzorka  
 $\bar{a}$  – srednja vrijednost duljine uzorka  
 $a(\text{Me})$  – aktivitet metalnih iona  
 $b$  – visina uzorka  
 $\bar{b}$  – srednja vrijednost visine uzorka  
 $b_a$  – anodni Tafelov nagib  
 $b_k$  – katodni Tafelov nagib  
 $c$  – širina uzorka  
 $\bar{c}$  – srednja vrijednost širine uzorka  
 $D$  – promjer uzorka  
 $D$  – difuzijski koeficijent  
 $\bar{D}$  – srednji promjer uzorka  
 $d$  – debljina prevlake  
 $E$  – elektrodni potencijal  
 $E_F$  – Fladeov potencijal  
 $E_p$  – potencijal pasivacije  
 $E_{pp}$  – potencijal potpune pasivacije  
 $E_{tp}$  – potencijal transpasivnosti  
 $E(\text{anode})$  – potencijal anode  
 $E(\text{katode})$  – potencijal katode  
 $E^\theta$  – standardni elektrodni potencijal  
 $E_{kor}$  – korozijski potencijal  
 $\Delta E$  – razlika potencijala u pasivnom stanju  
 $\Delta E_p$  – područje potencijala u pasivnom stanju  
 $F$  – Faradayeva konstanta  
 $\Delta G$  – promjena Gibbsove slobodne energije  
 $g$  – gravitacijsko ubrzanje  
 $h$  – visina dijela uzorka koji je bio uronjen u elektrolit  
 $\Delta H$  – promjena entalpije  
 $I$  – jakost struje  
 $I(t)$  – jakost struje u određenom vremenu  
 $I(\infty)$  – jakost struje u stacionarnom stanju  
 $i$  – gustoća struje  
 $i_{krit}$  – kritična gustoća struje korozije  
 $i_a$  – anodna gustoća struje  
 $i_k$  – katodna gustoća struje  
 $i_{kor}$  – gustoća struje korozije  
 $J(t)$  – protok atoma vodika u određenom vremenu  
 $J(\infty)$  – protok atoma vodika u stacionarnom stanju

$J(t)/J(\infty)$  – normirani protok atomarnog vodika  
 $L$  – krak sile  
 $L$  – debljina čeličnog lima  
 $M$  – moment sile  
 $m$  – masa utega  
 $m_0$  – početna masa uzorka, masa uzorka prije eksperimenta  
 $m_1$  – konačna masa uzorka, masa uzorka nakon eksperimenta  
 $\Delta m$  – promjena mase (prirast ili gubitak mase)  
 $\Delta m/S$  – površinski prirast mase  
 $n(H_2)$  – količina prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju  
 $P$  – propusnost vodika  
 $P_\infty$  – stacionarna propusnost  
 $p$  – atmosferski tlak  
 $p_0$  – standardni atmosferski tlak  
 $R$  – opća plinska konstanta  
 $R_{ul}$  – ulazni električni otpor  
 $r$  – radijus uzorka  
 $S$  – geometrijska površina uzorka  
 SCC (eng. Stress Corrosion Cracking) – napetosna korozija  
 $\Delta S$  – promjena entropije  
 $T$  – termodinamička temperatura  
 $T_0$  – standardna temperatura  
 $t$  – vrijeme eksperimenta  
 $t_{lag}$  – vremenska zadržka, tj. vrijeme potrebno da se dostigne 63 % stacionarne propusnosti  
 $V(H_2)$  – volumen prodifundiranog vodika  
 $V_0$  – volumen korozijom nastalog vodika  
 $v_{kor}$  – brzina korozije  
 $z$  – broj izmijenjenih elektrona  
 ZKE – zasićena kalomel elektroda  
 $\alpha$  – koeficijent prijenosa  
 $\eta$  – katodno iskorištenje struje  
 $\rho$  – gustoća metala  
 $\tau$  – normirano vrijeme  
 $\eta$  – prenapon  
 $v$  – temperatura