

Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje X37CrMoV5-1 alatnog čelika za topli rad u mediju 3,5 % NaCl

Pernar, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:982120>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Pernar

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marija Pernar

UTJECAJ INHIBITORA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE
X37CrMoV5-1 ALATNOG ČELIKA ZA TOPLI RAD U MEDIJU
3,5 % NaCl

DIPLOMSKI RAD

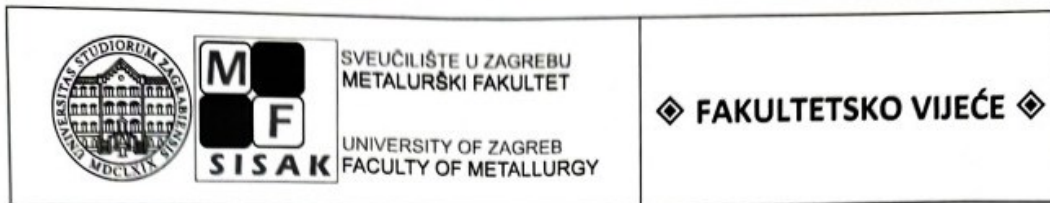
Mentor: prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Komentor: dr.sc. Sandra Brajčinović

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić-predsjednik
prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić-član
dr.sc. Sandra Brajčinović-član
prof.dr.sc. Natalija Dolić-član
prof.dr.sc. Stjepan Kožuh-član
izv.prof.dr.sc. Ivana Ivanić-zamjenski član

Sisak, rujan 2024.



KLASA: 602-03/24-05/04

URBROJ: 2176-78-24-01- *177*

Sisak, 11. rujna 2024.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 20. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 11. redovitoj sjednici u akad. god. 2023./2024. od 11. rujna 2024. godine (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavno područje djelovanja, donosi sljedeću

ODLUKU o odobravanju teme, imenovanju mentora i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

I.

Studentici sveučilišnog diplomskog studija *Metalurgija* u redovitom statusu **MARIJI PERNAR** (0124124652) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje X37CrMoV5-1 alatnog čelika za topli rad u mediju 3,5 % NaCl" ("The effect of inhibitor on the corrosion behaviour of X37CrMoV5-1 hot work tool steel in a medium of 3,5 % NaCl") imenuje se **prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić**, a za komentoricu **dr. sc. Sandra Brajčinović**.

II.

Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica,
2. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. dr. sc. Sandra Brajčinović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
4. prof. dr. sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
5. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član.

Za zamjensku članicu imenuje se izv. prof. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Dostavljeno:

- 1 x Marija Pernar
- 6 x mentorica, komentorica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p. 1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Vršiteljica dužnosti dekanice
Metalurškog fakulteta



Izv. prof. dr. sc. Ivana Ivanić

Ivanić

IME: Marija
PREZIME: Pernar
MATIČNI BROJ: 0124124652

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / **diplomski** / doktorski rad pod naslovom:

Utjecaj inhibitora na korozijsko ponašanje X37CrMoV5-1 alatnog čelika za topli rad

u mediju 3,5 % NaCl

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 16.09.2024.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aniti Begić Hadžipašić te komentorici, dr.sc. Sandri Brajčinović na uloženom trudu, vremenu, pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci i strpljenju tijekom cijelog studiranja.

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	
ABSTRACT.....	
POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA.....	
POPIS SLIKA.....	
POPIS TABLICA.....	
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. KOROZIJA.....	2
2.1.1. Općenito o koroziji.....	2
2.1.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa.....	3
2.1.3. Podjela korozije prema obliku i mjestu razaranja materijala.....	8
2.1.4. Metode zaštite od korozije.....	11
2.2. INHIBITORI KOROZIJE.....	27
2.2.1. Podjela inhibitora.....	28
2.2.2. Anodni inhibitori.....	28
2.2.3. Katodni inhibitori.....	30
2.2.4. Mješoviti inhibitori.....	31
2.2.5. Hlapljivi inhibitori.....	32
2.2.6. Organski inhibitori.....	32
2.2.7. Primjena inhibitora.....	33
2.3. ALATNI ČELICI.....	36
2.3.1. Svojstva alatnih čelika.....	37
2.3.2. Alatni čelici za topli rad.....	38
2.3.3. Otpornost na trošenje.....	41
2.3.4. Primjena alatnih čelika za topli rad.....	41
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	43

3.1.	UZORCI.....	43
3.2.	METODE ISPITIVANJA	44
3.2.1.	Elektrokemijska ispitivanja	44
3.2.2.	Metalografska ispitivanja	47
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	49
4.1.	ODREĐIVANJE KOROZIJSKOG POTENCIJALA	49
4.2.	ODREĐIVANJE IMPEDANCIJSKIH PARAMETARA METODOM ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE.....	51
4.3.	ODREĐIVANJE KOROZIJSKIH PARAMETARA PRIMJENOM METODE TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE	54
4.4.	REZULTATI METALOGRAFSKIH ISPITIVANJA	57
5.	ZAKLJUČAK.....	62
6.	LITERATURA	64
	ŽIVOTOPIS.....	69

UTJECAJ INHIBITORA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE X37CrMoV5-1 ALATNOG ČELIKA ZA TOPLI RAD U MEDIJU 3,5 % NaCl

SAŽETAK

U ovom radu provedena su elektrokemijska i metalografska ispitivanja X37CrMoV5-1 alatnog čelika za topli rad interne oznake UTOPMO1 s ciljem procjene njegove otpornosti na koroziju u kloridnom mediju s i bez dodatka inhibitora. Tafelovom ekstrapolacijom polarizacijskih krivulja dobivena je manja brzina korozije ispitanog alatnog čelika u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom inhibitora, što potvrđuje učinkovitost inhibitora VCI 379/611 u smanjenju brzine korozije. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su parametri impedancije, pri čemu je registriran veći otpor prijenosu naboja alatnog čelika u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom inhibitora, što upućuje na činjenicu da se adsorbiranjem inhibitora na površini uzorka stvorio deblji oksidni sloj, koji štiti čelik od daljnjeg prodiranja agresivnih kloridnih iona iz otopine. Mikrostruktura ispitanog čelika je sitnozrnata te u osnovi martenzitna s jednolikom raspodjelom karbida, čime se postiže bolja korozijska otpornost. Metalografska ispitivanja su potvrdila navedene rezultate elektrokemijskih ispitivanja, jer su registrirani izraženiji korozijski produkti na uzorku izloženom 3,5 % otopini NaCl bez dodatka inhibitora.

Ključne riječi: alatni čelik za topli rad, 3,5 % NaCl, inhibitor, brzina korozije, impedancija, mikrostruktura

THE EFFECT OF THE INHIBITOR ON THE CORROSION BEHAVIOR OF X37CrMoV5-1 HOT WORK TOOL STEEL IN A MEDIUM OF 3.5% NaCl

ABSTRACT

In this work, electrochemical and metallographic tests of X37CrMoV5-1 hot work tool steel designated as UTOPMO1 were carried out with the aim of evaluating its corrosion resistance in a chloride medium with and without the addition of inhibitor. By Tafel extrapolation of the polarization curves, a lower corrosion rate of the tested tool steel was obtained in a 3,5 % NaCl solution with the addition of an inhibitor, which confirms the effectiveness of the VCI 379/611 inhibitor in reducing the corrosion rate. Impedance parameters were obtained by electrochemical impedance spectroscopy, where a higher charge transfer resistance of the tool steel was registered in a 3.5% NaCl with the addition of an inhibitor, which points to the fact that adsorbing the inhibitor created a thicker oxide layer on the surface of the sample, which protects the steel from further penetration of aggressive chloride ions from the solution. The microstructure of the tested steel is fine-grained and basically martensitic with a uniform distribution of carbides, which achieves better corrosion resistance. Metallographic tests confirmed the stated results of electrochemical tests, as more pronounced corrosion products were registered on the sample exposed to a 3,5 % NaCl solution without the addition of inhibitors.

Keywords: hot work tool steel, 3,5 % NaCl, inhibitor, corrosion rate, impedance, microstructure

POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

b_a – anodni nagib

b_c – katodni nagib

CVD – kemijska depozicija iz pare (eng. Chemical Vapour Deposition)

DLC – ugljik sličan dijamantu (eng. Diamond Like Carbon)

E_{corr} – korozijski potencijal

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

MCI – migracijski inhibitori korozije (eng. Migration Corrosion Inhibitors)

n – mjera heterogenosti površine uzorka

PACVD – plazmom potpomognuta kemijska depozicija iz pare (eng. Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition)

PE – polietilen (eng. Polyethylene)

PTFE – politetrafluoretilen (eng. Polytetrafluoroethylene)

PVC – polivinil klorid (eng. Polyvinyl Chloride)

PVD – fizička depozicija iz pare (eng. Physical Vapour Deposition)

Q_{dl} – konstantni fazni element dvosloja

R_{ct} – otpor prijenosa naboju

R_{el} – otpor elektrolita

R_{ox} – otpor oksidnog sloja

SCE – zasićena kalomel elektroda (eng. Saturated calomel electrode)

v_{corr} – brzina korozije

VCI – isparljivi inhibitor korozije (eng. Vapour Corrosion Inhibitor)

Z_{real} – realna impedancija

Z_{imag} – imaginarna impedancija

POPIS SLIKA

Slika 1. Klasifikacija prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja	2
Slika 2. Oksidacija metala u vrućem zraku [5]	4
Slika 3. Kemijska korozija metala [6]	5
Slika 4. Elektrokemijska korozija čelika [8]	6
Slika 5. Primjer galvanskog članka [10]	7
Slika 6. Opća korozija: (a) ravnomjerna i (b) neravnomjerna [2]	8
Slika 7. Pjegasta korozija čelika u morskoj vodi [12]	9
Slika 8. Pitting korozija čelika u morskoj vodi [13]	9
Slika 9. Decinkacija mjedi [15]	10
Slika 10. Pojava interkristalne korozije u mikrostrukturi austenitnog hladno valjanog lima od nehrđajućeg čelika [17]	10
Slika 11. Primjeri dobrog i lošeg pozicioniranja pogona [3]	13
Slika 12. Sprječavanje nastanka vodenih džepova i naslaga [18]	13
Slika 13. Oblici žrtvenih anoda [19]	15
Slika 14. Galvanizacijski postupak [9]	20
Slika 15. Proizvodi zaštićeni metodom vrućeg pocinčavanja [22]	21
Slika 16. Gumirani valjak [24]	23
Slika 17. Plastificiranje metala [27]	24
Slika 18. Postupak bitumeniziranja lijepljenjem [28]	24
Slika 19. Sustav premaza [3]	25
Slika 20. Prikaz različitog pribora za nanošenje premaza [30]	27
Slika 21. Prikaz djelovanja inhibitora [32]	27
Slika 22. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [37]	30
Slika 23. Prikaz djelovanja katodnih inhibitora [39]	31
Slika 24. Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora [3]	32
Slika 25. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi s praškastim inhibitorima korozije [42]	34
Slika 26. Uzorci bez dodatka inhibitora nakon ispitivanja u slanoj komori [42]	34
Slika 27. Uzorci s dodatkom inhibitora nakon ispitivanja u slanoj komori [42]	35
Slika 28. Folija impregnirana hlapljivim inhibitorom za zaštitu oružja [42]	35
Slika 29. Migrirajući inhibitori u graditeljstvu [42]	36
Slika 30. Kalup izrađen od alatnog čelika za topli rad [54]	42

Slika 31. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska ispitivanja	45
Slika 32. Potenciostat/galvanostat model Parstat 2273	46
Slika 33. Bühler SimpliMet™ 1000 uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja.....	47
Slika 34. Bühler uređaj za automatsko brušenje i poliranje uzoraka.....	48
Slika 35. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za alatni čelik UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl	49
Slika 36. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za alatni čelik UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl uz dodatak inhibitora	50
Slika 37. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak UTOPMO1 u medijima 3,5 % NaCl i 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora	51
Slika 38. Komparativni prikaz Nyquistovih dijagrama za alatni čelik za topli rad oznake UTOPMO1 u oba ispitana medija.....	52
Slika 39. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl	53
Slika 40. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora	53
Slika 41. Polarizacijske krivulje alatnog čelika oznake UTOPMO1 u medijima 3,5 % NaCl i 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora	55
Slika 42. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon nagrizanja u nitalu: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x.....	57
Slika 43. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon elektrokemijskih ispitivanja u otopini 3,5 % NaCl: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x	59
Slika 44. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon elektrokemijskih ispitivanja u otopini 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x	60

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju [3].....	12
Tablica 2. Usporedba svojstava alatnih čelika za topli rad [44].....	39
Tablica 3. Kemijski sastav uzorka alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1	43
Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u oba medija	52
Tablica 5. Korozijski parametri uzorka UTOPMO1 u oba ispitana medija.....	55

1. UVOD

Korozija predstavlja značajan problem u različitim industrijskim sektorima, uzrokujući materijalne gubitke i smanjenje funkcionalnosti opreme. Stoga je razumijevanje mehanizama korozije i razvoj učinkovitih inhibitora od ključne važnosti za očuvanje kvalitete materijala i produženje vijeka trajanja industrijskih postrojenja.

Među različitim vrstama korozije, elektrokemijska korozija zauzima posebno mjesto zbog svog mehanizma nastanka koji uključuje elektrokemijske reakcije na površini metala. Ova vrsta korozije često dovodi do nepopravljivih oštećenja, što rezultira visokim troškovima održavanja i zamjene. S obzirom na to, zaštita od korozije predstavlja ključan izazov u industriji. Različite metode zaštite uključuju primjenu zaštitnih premaza, katodnu zaštitu te korištenje inhibitora korozije. Inhibitori korozije, kemijski spojevi koji se dodaju u elektrolit s ciljem usporavanja ili sprječavanja korozije, igraju ključnu ulogu u očuvanju metalnih površina.

Alatni čelik je specijalizirani oblik čelika s visokim sadržajem ugljika i legirajućih elemenata, koji posjeduje visoku tvrdoću i otpornost na trošenje. Ovisno o uvjetima primjene, alatni čelik se dijeli na čelike za hladni i topli rad, gdje svaka vrsta ima specifična svojstva prilagođena određenim radnim uvjetima.

U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj inhibitora VCI 379/611 na korozijsku otpornost X37CrMoV5-1 alatnog čelika za topli rad u mediju 3,5 % NaCl. Na osnovu korozijskih parametara dobivenih elektrokemijskim tehnikama donesen je zaključan o učinkovitosti primijenjenog inhibitora u kloridnom mediju te povezanosti dobivenih rezultata s kemijskim sastavom i mikrostrukturom ispitanog alatnog čelika za topli rad.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. KOROZIJA

2.1.1. Općenito o koroziji

Korozija je proces trošenja konstrukcijskih materijala pod utjecajem kemijskog djelovanja fluida, kao što su plinovi ili kapljevine. Korozija uzrokuje oštećenje metala, također anorganskih nemetala kao što je beton te može doprinijeti razgradnji organskih materijala kao što su polimerni materijali i drvo [1].

Prema mehanizmu procesa bitno je razlikovati:

- kemijsku koroziju i
- elektrokemijsku koroziju.

Prema obliku i mjestu razaranja materijala razlikujemo:

- opću,
- lokalnu,
- interkristalnu i
- selektivnu koroziju [1].

Prema obliku i mjestu razaranja unutar materijala na slici 1 prikazana je detaljna podjela.



Slika 1. Klasifikacija prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja

Ovisno o vremenskom tijeku procesa razlikujemo:

- linearnu koroziju: proces korozije odvija se konstantnom brzinom,
- usporenu koroziju: korozija se odvija sve sporije tijekom vremena,
- ubranu koroziju: korozija se ubrzava s vremenom,
- miješanu koroziju: brzina korozije varira tijekom vremena, mogući su periodi sporijeg i bržeg trošenja materijala,
- diskontinuiranu koroziju: brzina se naglo ili postupno mijenja tijekom različitih razdoblja [2].

2.1.2. Podjela korozije prema mehanizmu procesa

2.1.2.1. Kemijska korozija

Korozija koja se odvija kemijskim djelovanjem agresivnog kemijskog elementa na površini materijala naziva se kemijska korozija. Najčešće se javlja u suhim vrućim plinovima, u neelektrolitima, što su zapravo mediji koji ne provode električnu struju [3].

Kemijska korozija može se podijeliti na dvije glavne vrste:

1. plinska korozija,
2. korozija u tekućim neelektrolitima.

Plinska korozija, koja se odvija u vrućim plinovima, zahtijeva da ti plinovi budu suhi, što znači da na površini metala zbog visokih temperatura, ne smije doći do kondenzacije tekuće vode ili stvaranja vodenih otopina. Ova vrsta korozije najčešće se pojavljuje u uvjetima prisutnosti vrućeg zraka ili sagorijevanja plinova.

Može se javiti tijekom različitih industrijskih procesa, kao što su vruća obrada metala, lijevanje, kovanje, provlačenje, istiskivanje, valjanje, zavarivanje, kaljenje i žarenje u industrijskim pećima. Također je prisutna u motorima s unutarnjim izgaranjem. Ova vrsta korozije može izazvati značajne probleme, jer visoke temperature i prisutnost određenih plinova mogu ubrzati oksidaciju i druge kemijske reakcije na površini metala, što dovodi do propadanja materijala i smanjenja njegovih mehaničkih svojstava. Da bi se izbjegli problemi plinske korozije, potrebno je kontrolirati uvjete u kojima se metali obrađuju ili koriste, uključujući kontrolu temperature i sastava plinova [3,4].

Organske tekućine mogu uzrokovati kemijsku koroziju samo u odsustvu vode; inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najznačajnije bezvodne tekućine koje mogu izazvati ovu vrstu korozije uključuju naftu i njezine derivate, otapala koja se koriste za odmašćivanje i razrjeđivanje lakova i boja te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama. Ova vrsta kemijske korozije najčešće se pojavljuje u industrijskim uvjetima, posebno kod djelovanja maziva na dijelove strojeva. Kada su organska maziva u kontaktu s metalnim dijelovima strojeva, mogu izazvati kemijske reakcije koje dovode do postupnog propadanja metala. Kako bi se smanjio rizik od kemijske korozije uzrokovane bezvodnim organskim tekućinama, važno je koristiti odgovarajuće zaštitne premaze i odabrati maziva koja su kemijski neutralna prema materijalima od kojih su izrađeni dijelovi strojeva.

Da bi kemijska korozija mogla nastupiti, mora postojati kemijski afinitet između materijala i okoline. Kemijski afinitet označava sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno kemijski reagiraju. Dovoljno je da postoji kemijski afinitet između samo jedne komponente materijala i jedne komponente okoline kako bi proces korozije započeo [4].

Na slici 2 prikazan je mehanizam kemijske korozije, a na slici 3 je prikaz pojave kemijske korozije na metalu.



Slika 2. Oksidacija metala u vrućem zraku [5]

Brzina plinske korozije određena je različitim čimbenicima, među kojima su:

- atmosferska temperatura,
- sastav metala ili legure,
- okolišni uvjeti u kojima se plinovi nalaze,

- trajanje kontakta s plinovitim medijem te
- svojstva korozivnih produkata [6].



Slika 3. Kemijska korozija metala [6]

2.1.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala odvija se u elektrolitima, medijima koji omogućuju ionsku vodljivost. Riječ je o redoks procesu pri kojem dolazi do oksidacije metalnih atoma koji djeluju kao reducensi (donori elektrona), pretvarajući se u slobodne katione. Istovremeno dolazi do redukcije oksidansa, poznatog kao depolarizator ili akceptor elektrona. Ovaj proces uključuje prijenos elektrona između anode i katode kroz elektrolit, što rezultira postupnim propadanjem metala. Važno je razumjeti mehanizme elektrokemijske korozije kako bi se mogle primijeniti odgovarajuće zaštitne mjere, poput korištenja zaštitnih premaza, primjene inhibitora ili odabira materijala otpornijih na koroziju u specifičnim elektrolitičkim uvjetima [7].

Ova vrsta korozije može se pojaviti samo ako su prisutna sva tri ključna elementa: katoda, anoda i elektrolit. Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer su mnoge metalne konstrukcije i postrojenja izloženi vodi, otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Energetska i metalurška postrojenja, kao i kemijska, prehrambena, tekstilna i metaloprerađivačka industrija, posebno pružaju povoljne uvjete za razvoj elektrokemijskih korozivskih procesa [7].

Na slici 4 prikazan je primjer elektrokemijske korozije čelika.



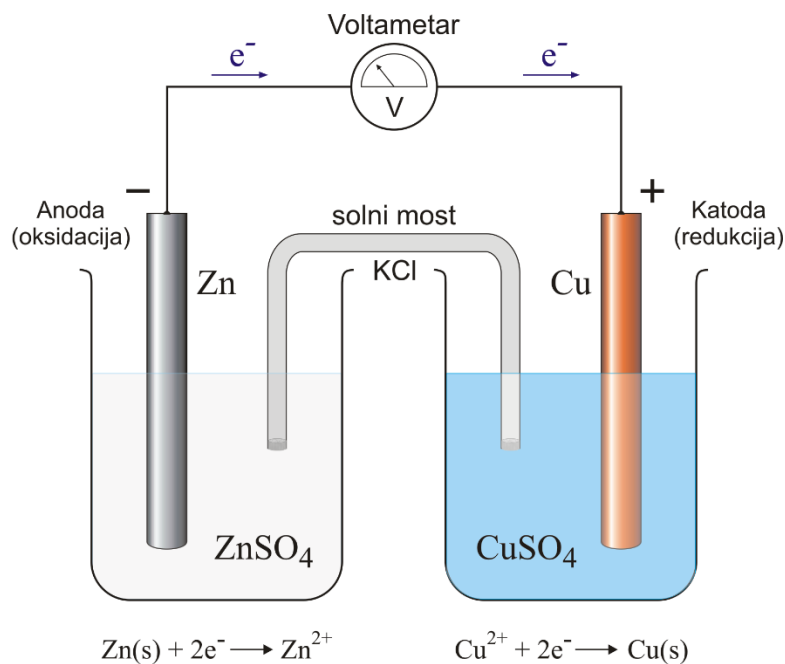
Slika 4. Elektrokemijska korozija čelika [8]

Elektrokemijska korozija može nastati na dva načina:

1. formiranjem galvanskog članka između dva metala u elektrolitu i
2. formiranjem mikrogalvanskih članaka.

Galvanski članak (slika 5) nastaje kada se u elektrolit urone dva komada metala različitog potencijala i spoje nekim vodičem izvana. Takav sustav djeluje kao izvor električne energije. Metal uronjen u elektrolit nastoji izjednačiti elektrokemijski potencijal između sebe i otopine te se počinje otapati u obliku kationa (pozitivnih iona metala). Prijelazom metalnih atoma u ione, metal postaje električki negativno nabijen, što potiče otopljene katione da se vrate u kristalnu rešetku, odnosno da se talože na metal.

Kada se u određenom vremenskom intervalu otopi i istaloži jednak broj iona, postiže se dinamička ravnoteža, pri čemu se metal nastoji što više otapati, dok istovremeno dolazi do manjeg izbijanja metalnih iona. Metal tako postaje sve negativnije nabijen. Otopina postaje sve zasićenija kationima, što povećava njen pozitivni potencijal, dok metal zadržava sve više elektrona, povećavajući svoj negativni potencijal [9].



Slika 5. Primjer galvanskog članka [10]

Pokretačka snaga elektrokemijske korozije je razlika u ravnotežnim potencijalima lokalne anode i katode. Ova razlika, nazvana elektromotorna sila korozijskog članka, uzrokuje korozijsku struju koja je neophodna za nastanak korozije. Elektromotorna sila se mjeri u voltima (V).

Mikrogalvanski članak nastaje zbog razlika u potencijalima i različitih koncentracija korozivnih tvari u blizini elektroda. Lokalna razlika potencijala na površini istog metala može izazvati koroziju, pri čemu isti metal služi kao anoda i katoda. Pritom, neravnomjerna koncentracija otopljenog kisika uzrokuje koroziju. Brzina korozije je veća na područjima s manjom koncentracijom kisika, jer nema zaštitnog sloja produkata korozije. Bez tog zaštitnog sloja, korozija bi bila najbrža na mjestima s najvećom koncentracijom kisika [9].

Najčešći primjer nastanka galvanskog mikročlanka je članak diferencijalne aeracije. Nastaje kada su različiti dijelovi metala u dodiru s elektrolitom koji sadrži različite količine kisika. Primjeri takve korozije uključuju koroziju koja se javlja duž vodene linije čeličnih stupova u vodi, na preookeanskim brodovima i kod skladištenja vode u čeličnim spremnicima.

2.1.3. Podjela korozije prema obliku i mjestu razaranja materijala

2.1.3.1. Opća korozija

Opća korozija nastaje kada je cijela površina materijala izložena agresivnim uvjetima pod približno jednakim utjecajem unutarnjih i vanjskih čimbenika korozije. Drugim riječima, opća korozija zahvaća cijelu površinu materijala, a može se pojaviti kao ravnomjerna ili neravnomjerna kao što je prikazano na slici 6. Ravnomjerna opća korozija je tehnički najmanje problematična jer je njen proces jednostavan za praćenje i omogućuje predviđanje vremena za popravak ili zamjenu dijelova. S druge strane, neravnomjerna opća korozija predstavlja veću opasnost.

Ova vrsta korozije mjeri se gubitkom debljine materijala u milimetrima godišnje, odnosno smanjenjem mase [2,11].



Slika 6. Opća korozija: (a) ravnomjerna i (b) neravnomjerna [2]

A - površina metala prije korozije

B - površina metala poslije korozije, M - metal

2.1.3.2. Lokalna korozija

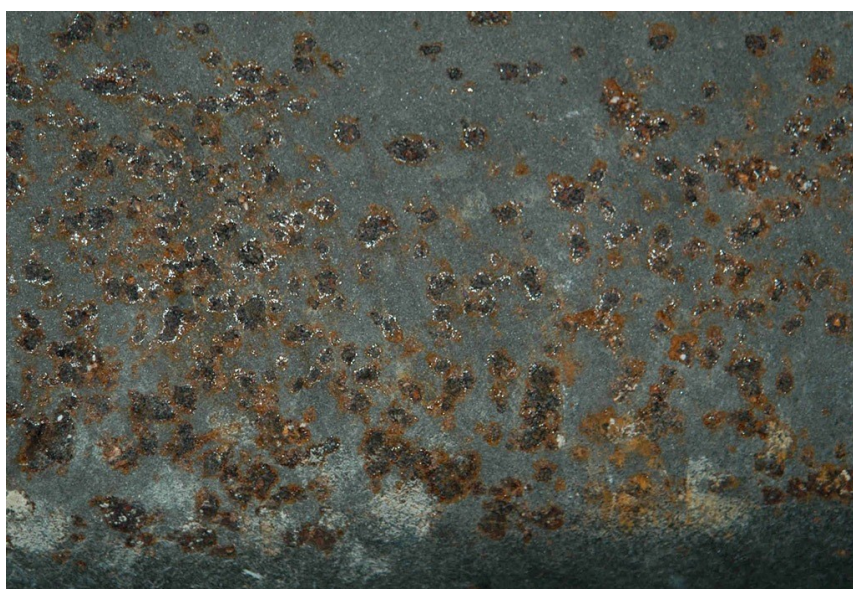
Lokalna korozija, koja zahvaća samo specifične dijelove izloženog materijala, predstavlja najučestaliji oblik korozije. Zbog svoje lokaliziranosti, teško je predvidljiva i teško ju je kontrolirati. U ovom procesu, zrna materijala djeluju kao katoda, dok su granice zrna anoda. Nedostatak kisika u području korozije potiče formiranje oksidacijsko-koncentracijskih ćelija, što dovodi do prodora korozije u dublje slojeve materijala i stvaranja rupica.

Lokalna korozija može se klasificirati kao pjegasta (školjkasta), točkasta ili pitting (jamičasta), potpovršinska i kontaktna.

Na slici 7 prikazana je pojava pjegaste korozije čelika u prisutnosti agresivnog korozivnog medija, dok je na slici 8 prikazana pitting korozija čelika u morskoj vodi.



Slika 7. Pjegasta korozija čelika u morskoj vodi [12]



Slika 8. Pitting korozija čelika u morskoj vodi [13]

2.1.3.3. Selektivna korozija

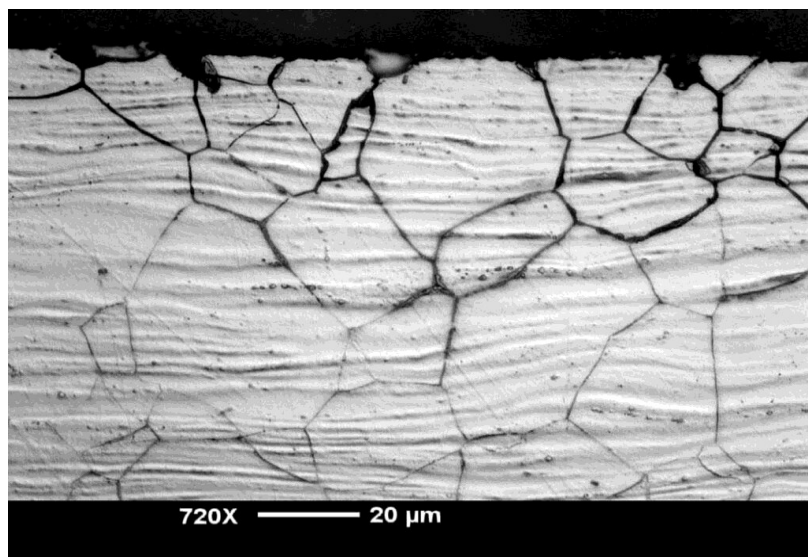
Selektivna korozija je rijedak oblik korozije koji zahvaća samo jedan element metalne legure, rezultirajući strukturnim promjenama. Najčešći primjer je decinkacija mjedi (slika 9), gdje se cink izvlači iz mjedenih legura ili drugih legura koje sadrže značajan udio cinka. Iako novonastale strukture obično ne pokazuju značajne dimenzijske promjene, legure postaju porozne i krhke. Ova vrsta korozije predstavlja opasnost jer pretvara snažan i elastičan metal u krt metal i podložan lomu. Budući da promjene u dimenzijama nisu očite, selektivna korozija može proći neprimijećena [4,14].



Slika 9. Decinkacija mjedi [15]

2.1.3.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je lokalni tip korozije koji napada metalne materijale na granicama zrna (granula, kristalita), što dovodi do smanjenja čvrstoće i mogućeg loma. Ova vrsta korozije je vrlo opasna jer je teško primijetiti dok se širi unutar materijala. Interkristalna korozija (slika 10) nastaje kada su granice zrna više podložne koroziji u usporedbi sa samim zrnima. Mehanizam interkristalne korozije sličan je galvanskoj koroziji, a temelji se na razlici elektrokemijskih potencijala između čestica na granici zrna i samih zrna, koja proizlazi iz nakupljanja inkluzija ili elemenata po granicama zrna [16].



Slika 10. Pojava interkristalne korozije u mikrostrukтури austenitnog hladno valjanog lima od nehrđajućeg čelika [17]

2.1.4. Metode zaštite od korozije

Metode zaštite od korozije temelje se na razumijevanju korozijskih procesa. Promjenom unutarnjih i vanjskih čimbenika može se usporiti ili zaustaviti korozija. Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se borba protiv korozije može temeljiti na smanjenju kemijskog afiniteta, sniženju energetske razine sustava ili poboljšanju zaštitnih svojstava korozijskih produkata. Nadalje, korozija se može spriječiti zaustavljanjem stvaranja elektrolita, povećanjem otpora u strujnom krugu, povećanjem polarizacije ili anodne površine.

U tehnici se metode zaštite od korozije obično klasificiraju prema načinu provođenja. Tako se otpornost metala prema koroziji može postići na sljedeće načine:

1. racionalnim izborom konstrukcijskog materijala,
2. konstrukcijsko-tehnološkim mjerama,
3. smanjenjem agresivnosti okoline,
4. elektrokemijskim metodama,
5. zaštitnim prevlakama [18].

2.1.4.1. Racionalni izbor konstrukcijskog materijala

Najvažniji korak u zaštiti konstrukcija od korozije je pravilan odabir materijala. To je ključni i složeni zadatak za konstruktore, pri čemu je korozijska otpornost materijala u predviđenim uvjetima eksploatacije od presudne važnosti. Osim toga, potrebno je uzeti u obzir i ostale tehničke i ekonomske faktore koji utječu na konkurentnost proizvoda. Ispravan izbor materijala direktno poboljšava trajnost i sigurnost konstrukcije. Poznavanje korozijskog ponašanja materijala, koji ovisi o unutarnjim i vanjskim faktorima, ključno je za racionalan odabir materijala. Za teško dostupne ili održive dijelove konstrukcija koriste se korozijski postojani čelici [3,4].

U tablici 1 su prikazane vrste materijala i njihova ocjena otpornosti na koroziju.

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju [3]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5-15 %)	Lužina (8 %)
Niskouglični čelik	1	1	1	1	5
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4...6 % Cr	3	3	3	1	4
18 %Cr i 8 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18 %Cr i 35 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
„Monel“(70 %Ni, 30 % Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85 %Cu i 15 %Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Legenda:

1 = slaba-brzo razaranje; 2 = srednja-privremena upotreba;

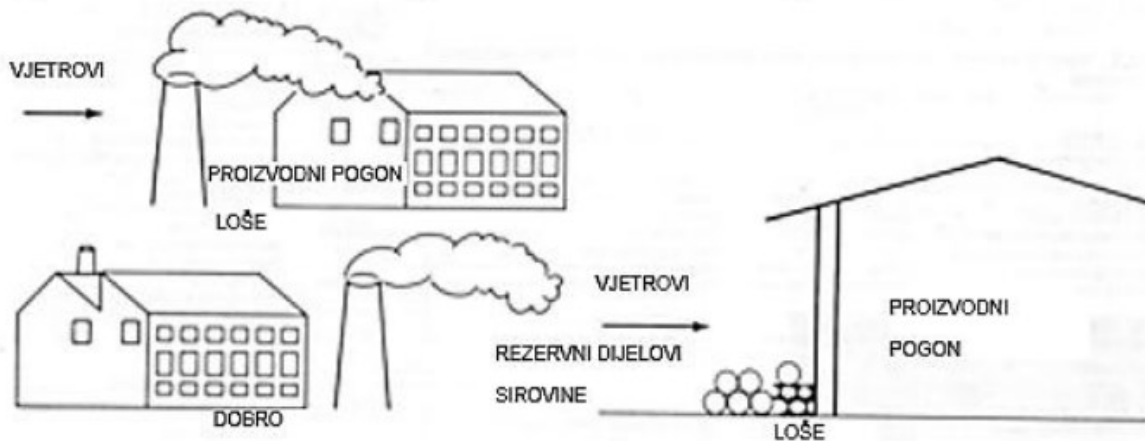
3 = dobra-umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra-pouzdana korištenje;

5 = izvrsna-neograničeno korištenje

Neki materijali otporni na koroziju, koji nisu praktični zbog loših mehaničkih svojstava ili visoke cijene, često se koriste kao zaštitne prevlake. Nehrđajući čelici, zbog svoje otpornosti na koroziju, nalaze široku primjenu u različitim industrijama, uključujući kemijsku, petrokemijsku i farmaceutsku, kao i u arhitekturi, brodogradnji i energetici. Također se koriste u svakodnevnom životu. S povećanim zahtjevima za kvalitetom, pouzdanošću i trajnošću, izbor materijala postaje sve složeniji i odgovorniji zadatak za konstruktore i tehnologe [3].

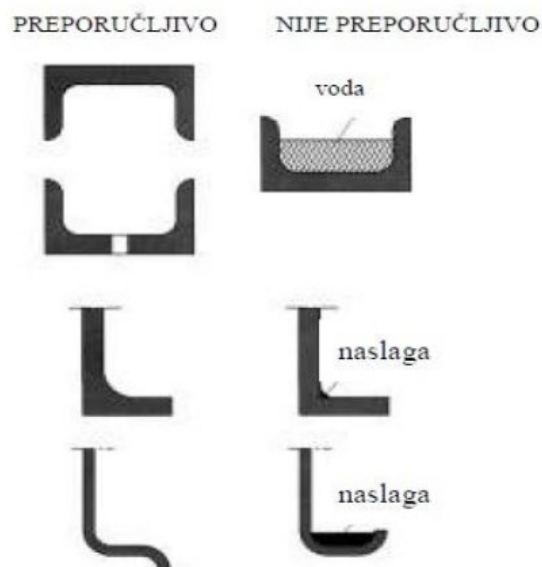
2.1.4.2. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Pri dizajniranju novih pogona ili proizvoda, pravilno pozicioniranje i izvedba mogu značajno utjecati na izloženost koroziji. Kod planiranja objekata, kao što su marine, naftne platforme, mostovi i sl., pravilno pozicioniranje može rezultirati značajnim uštedama smanjenjem potrebe za zaštitnim premazima i održavanjem te produženjem vijeka trajanja proizvoda. Važno je uzeti u obzir izloženost opreme vjetru i česticama, kao i sezonske utjecaje, primjerice za turističku ili skijašku opremu. Primjeri dobrog i lošeg pozicioniranja prikazani su na slici 11.



Slika 11. Primjeri dobrog i lošeg pozicioniranja pogona [3]

Također je važno onemogućiti nagomilavanje vode i stvaranja naslaga (slika 12).



Slika 12. Sprječavanje nastanka vodenih džepova i naslaga [18]

2.1.4.3. Zaštita od korozije smanjenjem agresivnosti okoline

Agresivnost okoline prema metalima može se smanjiti uklanjanjem agresivnih komponenti, dodavanjem inhibitora korozije ili promjenom okoliša. Te metode mogu se primijeniti na plinovite i tekuće medije. Agresivnost zraka prema metalima izvan i tijekom eksploatacije može se smanjiti korištenjem slabopropusnih ili nepropusnih omota ili kućišta. Time se metalni predmet izolira od većeg volumena zraka, što ograničava količinu agresivnih tvari poput vodene pare, kisika i sumpornih oksida s kojima dolazi u kontakt.

Neznatna početna korozija troši agresivne tvari, smanjujući agresivnost atmosfere unutar omota ili kućišta. Zaštitni omoti, za razliku od prevlaka, ne moraju biti u kontaktu s metalnom površinom koju štite. Koriste se materijali poput navoštenih papira, celofanskih, polietilenskih i aluminijskih folija te kaširane folije, koji se lijepe ili zavaruju. Posebna vrsta zaštite je kokonizacija, koja konzervira strojeve i oružje.

Zaštita od korozije u plinovima na niskoj temperaturi provodi se sušenjem, uz pomoć higroskopskih tvari, hlađenjem, kompresijom i inhibitorima u parnoj fazi, tzv. hlapljivim inhibitorima (VCI - eng. Vapour Corrosion Inhibitor).

Hlapljivi inhibitori predstavljaju hlapljive čvrste organske tvari koje zasićuju atmosferu ili druge plinove svojim parama. Primjenjuju se u zaštitnim omotima u praškastom obliku ili impregnirane u papir ili spužvasti materijal alkoholnom otopinom. Njihove pare se otapaju u filmu vlage na metalu, čime inhibiraju koroziju. Međutim, inhibitori u parnoj fazi manje učinkovito štite neželjezne metale i mogu ubrzati koroziju olova, kositra, cinka, kadmija i srebra, stoga se ti dijelovi moraju dodatno zaštititi lakom. Ovi inhibitori također štite od korozivnog djelovanja plinovitih goriva [18].

2.1.4.4. Elektrokemijske metode zaštite

Korozija metala može se spriječiti primjenom elektrokemijskih metoda zaštite, koje su naročito učinkovite za teško dostupne konstrukcije poput cjevovoda, brodova, spremnika i izmjenjivača topline. Ove metode se često kombiniraju s drugim zaštitnim tehnikama, poput premaza. Postoje dvije glavne vrste elektrokemijske zaštite:

- katodna zaštita i
- anodna zaštita.

2.1.4.4.1. Katodna zaštita

Metal uronjen u elektrolit neće korodirati ako se njegov potencijal smanji do ravnotežnog potencijala anoda korozivskih članaka. Katodnu zaštitu metala karakterizira proces katodne polarizacije, koji predstavlja pomicanje elektrokemijskog potencijala prema negativnom smjeru. Katodna zaštita se postiže kontaktom s manje plemenitim metalom (katodna zaštita protektorom/žrtvovanom anodom) ili spajanjem na negativni pol izvora struje u zatvorenom strujnom krugu (katodna zaštita vanjskim izvorom struje). Temelj ove metode leži u katodnoj polarizaciji uz pomoć istosmjerne struje, koja je ključna za zaštitu od korozije, jer potpuno uklanjanje elektrolita nije moguće [18].

Zaštita uz pomoć žrtvovane anode (protektora, manje plemenitim metalom) provodi se spajanjem konstrukcije s manje plemenitim metalom u galvanski članak, pri čemu je protektor anoda. Protektor se ionizira i otapa (korodira), oslobađajući katione i elektrone koji odlaze na zaštićenu konstrukciju. Žrtvovane anode postupno se troše tijekom ovog procesa, što je nedostatak ovog oblika zaštite od korozije. Na slici 13 prikazani su različiti oblici žrtvenih anoda.



Slika 13. Oblici žrtvenih anoda [19]

Katodna zaštita uz pomoć vanjskog izvora struje koristi se u slabije vodljivim sredinama i za vrlo velike konstrukcije. Sustav katodne zaštite sastoji se od anodnog ležišta, vodiča, spojnomjernih mjesta i napojnog uređaja.

Anode za katodnu zaštitu s vanjskom strujom mogu biti topljive i netopljive. Topljive su obično izrađene od konstrukcijskog ugljičnog čelika, dok se netopljive anode prave od materijala poput ferosilicija, grafita, ugljena, nikla, olova i njegovih legura, platiniranog titana i vodljivih polimera. Na netopljivim anodama glavni anodni procesi su razvijanje kisika ili klora. Samo platinirane i slične anode su potpuno netopljive, dok se ostale postupno troše. Izvor struje treba imati napon od 10 do 20 V uz finu regulaciju. Anodno ležište, ključni element katodne zaštite, izrađeno je od inertnih anoda [18].

2.1.4.4.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita se zasniva na usporavanju korozije anodnom polarizacijom, tj. pomicanjem elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. Anodna zaštita se postiže povezivanjem metalnih struktura s pozitivnim polom iz izvora istosmjerne struje ili s metalom (protektorom) čiji elektrokemijski potencijal je veći (pozitivniji) od potencijala metala koji se štiti. U oba slučaja te metalne strukture djeluju kao anode. U početku te anode se otapaju, ali nakon toga dolazi do formiranja zaštitnog sloja na njihovoj površini. Idealno je da period otapanja bude što kraći, kako bi zaštitni sloj mogao što prije da se formira [18].

Anodna zaštita se najčešće primjenjuje u transportu i skladištenju sumporne kiseline te se koristi i u industriji celuloze i papira. Međutim, njen opseg upotrebe je manji u odnosu na katodnu zaštitu. To je zbog toga što anodna zaštita može povećati brzinu korozije ako dođe do oštećenja zaštitnog sloja [20].

2.1.4.5. Zaštitne prevlake

Nanošenje slojeva različitih materijala na površinu proizvoda predstavlja jednu od najčešće korištenih metoda za zaštitu od korozije i drugih oštećenja. Ovi slojevi djeluju kao barijera koja štiti metal od kontakta s agresivnim okruženjem, čime se usporava ili potpuno sprječava korozija. Osim što štite od korozije, prevlake se koriste i za prevenciju mehaničkog habanja, poboljšanje estetskog izgleda ili popravak dijelova loše kvalitete. Prevlake mogu biti metalne ili nemetalne, pri čemu nemetalne prevlake mogu biti organske ili anorganske.

Zaštitna učinkovitost prevlaka ovisi o nekoliko faktora, uključujući vrstu prevlake, njenu debljinu, kompaktnost i čvrstoću prijanjanja. Kvaliteta prevlake značajno zavisi od tehnike nanošenja, koja obuhvaća pripremu metalne površine, samu primjenu prevlake i završnu obradu. Završna obrada nije uvijek potrebna, ovisno o metodi prevlačenja. Prevlake koje su deblje nazivaju se oblogama, dok se tanke prevlake nazivaju filmovima ili opnama [2,3].

Prevlaka mora čvrsto prijanjati na metalnu površinu, a ključno za to je pravilna predobrada. Predobrada ima dva glavna cilja:

1. čišćenje površine: uklanjanje masnih tvari, korozivskih produkata, starih prevlaka i drugih kontaminacija,
2. postizanje optimalne površinske kvalitete: osiguranje željene hrapavosti ili glatkoće.

Da bi prevlaka imala čvrsto prijanjanje, važno je ukloniti sve kontaminacije i masne naslage, koje najčešće nastaju nakon prethodne mehaničke obrade. Proces predobrade obično se sastoji od [21]:

1. odmašćivanja,
2. mehaničkih operacija,
3. kemijskih operacija.

Odmašćivanje

Odmašćivanje je proces kojim se s površine uklanjaju čvrste i tekuće masne tvari, bilo mineralnog ili biološkog porijekla, kao i organska zagađenja. Ako je površina masna, odmašćivanje je ključno za pripremu površine tako da prevlaka može čvrsto prijanjati uz metal. Postoje dva tipa odmašćivanja: grubo i fino. Grubo odmašćivanje uklanja većinu masnoća s vrlo zamašćenih površina, dok fino odmašćivanje uklanja preostale tragove kontaminacija nakon grubog čišćenja.

Za odmašćivanje se koriste različite tvari, uključujući organska otapala (kao što su benzin i benzol), vodene emulzije organskih otapala, lužnate otopine (kao što su NaOH, KOH, Na₂CO₃) i vodene otopine industrijskih detergenata. Metode odmašćivanja uključuju uranjanje, prskanje, elektrolitičko čišćenje u otopinama ili čak spaljivanje u pećima. Također, odmašćivanje se može poboljšati upotrebom ultrazvuka, što je posebno korisno za predmete sa šupljinama, žljebovima i sličnim strukturalnim karakteristikama [21].

Mehaničke operacije

Mehaničkom predobradom osnovnog materijala nastoji se postići optimalna kvaliteta površine. Ove operacije uklanjaju korozivske produkte i druga nemasna zagađenja. Cilj je često smanjiti, a rjeđe povećati hrapavost površine kako bi se omogućilo kvalitetno nanošenje prevlaka. Kvaliteta površine često se ocjenjuje prosječnim odstupanjem profila, što je

definirano apsolutnom vrijednošću prosječnog odstupanja profila od njegove srednje linije. Za galvansko nanošenje metalnih prevlaka, idealna je velika glatkoća površine. Mehanička obrada se koristi i za uklanjanje korozijskih produkata i drugih čvrstih zagađenja s metalnih površina. Mehaničko čišćenje može biti ručno ili strojno [21].

Ručno mehaničko čišćenje koristi se za uklanjanje slabo prijanjajuće boje, hrđe ili kamenca. Zbog sporog postupka, primjenjuje se samo na manjim površinama i specifičnim mjestima, koristeći alate poput strugala, žičanih četki, dlijeta, abraziva, zavarivačkih čekića i slično.

Strojno mehaničko čišćenje koristi električne ili pneumatske uređaje s montiranim mehaničkim alatima, što omogućava veću produktivnost. Rotacijske četke koriste se za manje površine, pri čemu brže rotirajuće i gušće četke učinkovitije uklanjaju strugotine [21].

Najčešći postupci mehaničke obrade su:

- brušenje,
- poliranje,
- pjeskarenje,
- sačmarenje i
- četkanje.

Kemijska predobrada

Najvažniji postupak kemijskog uklanjanja korozijskih slojeva je otapanje hrđe i okujine s ugljičnog i niskolegiriranog čelika te lijevanog željeza putem dekapiranja ili nagrivanja. Sredstva za kemijsku obradu trebaju brzo otapati korozijske produkte, biti ekonomična, netoksična, lako regenerirajuća, neisparljiva i minimalno otapati osnovni metal.

Proces se provodi uranjanjem predmeta u kiselinsku otopinu, obično u 3-20 % otopinu sumporne ili klorovodične kiseline. Kisela otopina otapa površinski porozni sloj korozije, ali pri kontaktu s osnovnim metalom nagriza ga, smanjujući dimenzije i stvarajući hrapavost. Zato se kiselinama dodaju inhibitori korozije koji pri niskim koncentracijama usporavaju koroziju i otapanje metala za 5 do 20 puta. Ponekad se koristi i lužnato dekapiranje za aluminij i njegove legure u 10 % otopini natrijevog hidroksida. Takva otopina uklanja korozijske produkte, ali i otapa aluminij, što se ne može učinkovito inhibirati, pa je važno pravovremeno prekinuti postupak kako bi se izbjeglo oštećenje proizvoda.

Za ubrzanje procesa, predmeti se mogu kretati ili njihati, ili se otopina miješa. Nakon dekapiranja, predmeti se ispiru vodom putem uranjanja ili mlazom. Kiseline treba povremeno mijenjati ili regenerirati. Trajanje obrade ovisi o stanju metalne površine [18,21].

2.1.4.5.1. Metalne prevlake

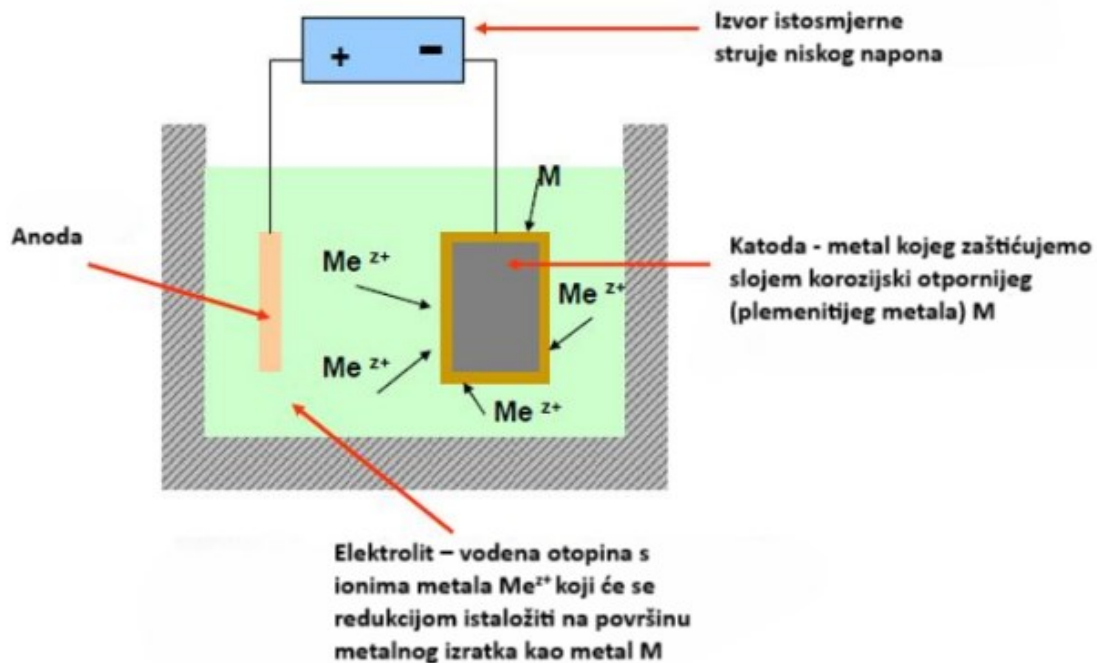
Metalne prevlake se nanose na podlogu putem fizikalnih ili kemijskih metoda metalizacije ili platiniranja, u zavisnosti od toga da li se tijekom postupka događaju samo fizikalne promjene ili se prevlake formiraju kroz kemijske reakcije. Ove prevlake ne služe samo za zaštitu od korozije, već i za povećanje tvrdoće, otpornosti na habanje, estetske svrhe ili poboljšanje električne vodljivosti. Postoji više postupaka za nanošenje metalnih prevlaka, uključujući:

- vruće uranjanje,
- metalizacijsko prskanje,
- naštrcavanje,
- difuzijsku metalizaciju,
- metalizaciju iz parne faze,
- navarivanje,
- oblaganje,
- galvansku tehniku,
- ionsku izmjenu,
- kemijsku redukciju i druge metode.

Za zaštitu strojarskih konstrukcija najčešće se koriste galvanizacija, vruće uranjanje i prskanje metala [3].

Galvanska tehnika, poznata i kao galvanizacija, je najčešće korištena metoda za nanošenje metalnih prevlaka na metalne i nemetalne predmete putem elektrolize ionskih otopina. Ovaj proces se temelji na katodnoj redukciji metalnih iona iz elektrolita korištenjem električne struje. Predmeti se uranjaju u elektrolit koji sadrži ione metala za prevlaku i spajaju se s negativnim polom izvora istosmjerne struje niskog napona (4-10 V), djelujući kao katode. Anoda, obično metal koji se nanosi, povezana je s pozitivnim polom izvora struje. Tijekom procesa, anoda se otapa ili oksidira, nadoknađujući ione potrošene katodnim taloženjem [9].

Slika 14 prikazuje galvanizacijski postupak elektrolize. Metal kojeg zaštićujemo (obradak) je spojen s negativnim polom izvora struje (katoda) i uronjen u otopinu iona metala za prevlaku. Ioni putuju na katodu, gdje se talože i formiraju prevlaku [3].



Slika 14. Galvanizacijski postupak [9]

Galvanska tehnika omogućava nanošenje jednoslojnih i višeslojnih prevlaka od metala, legura i kompozita. Najčešće se prevlače čelici, bakar i njegove legure, cinkove legure, a rjeđe aluminij i njegove legure. Uobičajeni galvanski postupci uključuju pobakrivanje, niklanje, pocinčavanje, kromiranje, kadmiranje, kositrenje, poolovljavanje, posrebrivanje i pozlaćivanje.

Prednosti galvanskih prevlaka su čvrsto prijanjanje, ekonomičnost, mogućnost kombiniranja metala različitih svojstava, visoka čistoća, niske temperature, lakoća regulacije debljine i mogućnost nanošenja raznovrsnih metalnih slojeva.

Nedostaci uključuju nejednoliku debljinu na profiliranim površinama, slabu mikroraspodjelu, pojavu poroznosti kod tanjih prevlaka (galvanski pitting) i mehaničke napetosti.

Vruće uranjanje je proces uranjanja predmeta s višim talištem u rastaljeni metal s nižim talištem, pri čemu se prevlaka formira skrućivanjem filma metala zaostalog na predmetu nakon vađenja iz taline. Ova metoda je ključna u fizikalnoj metalizaciji. Za uspješno vruće uranjanje, osnovni metal mora imati znatno višu temperaturu tališta od onog s kojim se

osnovni metal prevlači, i metali trebaju stvarati zajedničku leguru. Podloge za uranjanje mogu biti ugljični čelik, sivi lijev, bakar i njegove legure, dok prevlake mogu biti od cinka, kositra, olova, aluminija te PbSn i AlZn legura. Ova metoda se koristi za postizanje debljih prevlaka, što galvanizacija ne omogućava.

Vruće pocinčavanje (slika 15) je antikorozivna metoda zaštite čelika ili lijevanog željeza pomoću cinkove prevlake. Ovim postupkom, čelik zadržava svoje karakteristike, dok dobiva korozijsku otpornost cinka. To je najčešće korištena metoda vrućeg uranjanja, posebno za zaštitu čelika od atmosferske korozije i korozije u neutralnom tlu. Prevlaka od cinka može trajati do 50 godina u neagresivnoj atmosferi, a debljina prevlake obično iznosi oko 80 μm . Temperatura taline cinka je oko 460 °C. Prednosti uključuju brzu obradu velikih količina s dobrom zaštitom i mehaničkim svojstvima, dok nedostaci uključuju značajan gubitak rastaljenog metala i mogućnost izobličenja predmeta zbog visoke temperature [9].



Slika 15. Proizvodi zaštićeni metodom vrućeg pocinčavanja [22]

Metalizacijsko prskanje, poznato i kao šopiranje prema izumitelju M.U. Schoopu, uključuje raspršivanje kapljica rastaljenog metala na podlogu. Kapljice, stvorene brzim mlazom zraka ili drugog plina, udaraju u podlogu brzinom od 50 do 850 m/s, pri čemu se spljošte, brzo ohlade i stvrdnu, stvarajući zaštitni sloj.

Metalizacijsko prskanje se koristi za zaštitu od atmosferske korozije, poboljšanje estetike, popravak istrošenih dijelova i dobivanje specijalnih svojstava površine. Ovom metodom

mogu se nanositi svi metali, legure i mnogi nemetali. Budući da se podloge zagrijavaju samo na 50 do 200 °C, postupak je prikladan za materijale s niskim i visokim talištem. Primjene uključuju građevinske objekte poput mostova, dijelove energetskih postrojenja, metalurške uređaje, brodsku opremu, raketnu tehniku i motorne dijelove. Prednosti uključuju zaštitu velikih konstrukcija, jednostavnost postupka, mogućnost rada na terenu i regulaciju debljine prevlake. Nedostaci su visoka poroznost tanjih slojeva, veliki gubitak materijala i slaba adhezija prevlake [9].

2.1.4.5.2. Nemetalne prevlake

Nemetalne anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake mogu se nanositi kemijskim ili mehaničkim postupcima, s ili bez električne struje. Kemijsko nanošenje često stvara oksidne slojeve na površini metala, poboljšavajući njegovu otpornost na koroziju te često služe kao dobar temelj za daljnje prevlake. Mehaničke anorganske prevlake, poput emajliranja i betoniranja, slabije prijanjaju.

Emajliranje uključuje nanošenje sloja na bazi alkalijsko-borosilikatnog stakla na metalne površine, kao što su čelični limovi i aluminij. Ovaj sloj nudi dobru zaštitu u agresivnim okruženjima, ali je krhak i može se lako oštetiti. Emajliranje se koristi za posuđe, kuhinjske aparate i drugo.

Oksidne prevlake, kao što je bruniranje, stvaraju sloj oksida na čeliku, aluminiju i bakru, poboljšavajući izgled, ali ne i otpornost na koroziju. Brunirani sloj često se impregnira uljem radi bolje zaštite.

Fosfatne prevlake se obično nanose na čelik, cink i aluminij. One su krute, dobre za izolaciju i dobro prijanjaju, no imaju hrapavost i poroznost koja omogućava zadržavanje ulja i boja. Često se moraju dodatno impregnirati ili kromatirati za bolju zaštitu.

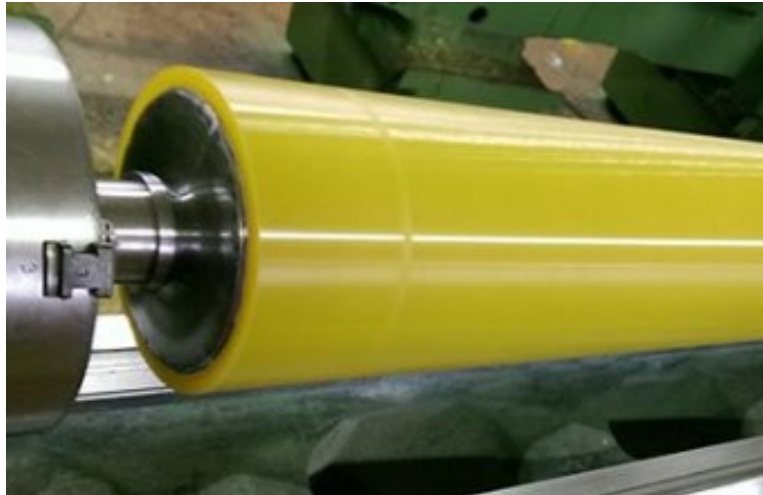
Kromatirane prevlake dodaju se na cink, kadmij, magnezij i ponekad bakar. Ove prevlake mogu biti žute, zelene ili smeđe, pružajući zaštitu od korozije i dobre su osnove za boje i lakove. Iako su mekše, njihovo pasivirajuće djelovanje pomaže u samo-iscjeljivanju oštećenih slojeva [3,9,23].

Nemetalne organske prevlake

Organske prevlake koriste se za zaštitu metalnih površina i čine oko 75 % svih primjena. Ove prevlake stvaraju čvrst sloj na metalu, a mogu se nanijeti na nekoliko načina, uključujući:

- bojanje i lakiranje: nanošenje organskih premaznih sredstava,
- plastifikacija: premazivanje plastificiranim slojem,
- gumiranje: postavljanje slojeva gume za zaštitu od kiselina i mehaničkih oštećenja,
- bitumenizacija: nanošenje bitumenskih slojeva.

Kod gumiranja (slika 16) metal se pokriva slojem meke ili tvrde gume. Nakon čišćenja površine, na metal se nanosi gumenim ljepilom, zatim se oblaže gumenim pločama i vulkanizira na temperaturama između 100 i 150 °C. Iako gumirane prevlake nude dobru zaštitu, njihova primjena je ograničena zbog osjetljivosti na temperature i starenje, kao i na kemikalije poput benzina [9].



Slika 16. Gumirani valjak [24]

Plastificiranje (slika 17) je metoda zaštite metala slična gumiranju, ali koristi različite polimere poput PVC-a, PE-a i PTFE-a. Ovaj postupak uključuje nanošenje elektrostatski nabijene plastike na metalnu površinu. Prah, privučen električnom, ravnomjerno se nanosi na metal, uključujući teško dostupna mjesta. Nakon toga, sloj se peče na oko 180 °C, što omogućuje stvaranje čvrstog zaštitnog sloja plastike.

Osim elektrostatskog prskanja, plastificiranje se može izvesti vrućim prskanjem ili uranjanjem u vruću masu na 160 °C. Ova metoda stvara sloj debljine 1-2 mm, koji je otporan na vlagu i plinove. Plastificiranje se koristi za dugotrajnu zaštitu metala od korozije [25,26].



Slika 17. Plastificiranje metala [27]

Bitumenizacija je metoda zaštite čeličnih i betonskih konstrukcija od vode pomoću bitumenskih materijala. Postupak uključuje nanošenje bitumenskih traka ili slojeva pomoću sljedećih metoda:

- Lijepljenje (slika 18) koristi trake impregnirane bitumenom koje se stavljaju na površinu. Ove trake imaju debljinu od oko 4 mm.
- Nataljivanje podrazumijeva nanošenje bitumenskih slojeva u tekućem stanju na temperaturi od 200 °C. Ovi slojevi mogu biti debeli između 0,5 i 2,5 mm i traju nekoliko desetaka godina.

Bitumenizacija je učinkovita u rasponu temperatura od -15 °C do 120 °C.



Slika 18. Postupak bitumeniziranja lijepljenjem [28]

Organske prevlake najčešće uključuju premaze, boje i lakove. Dok su se u početku koristili isključivo za umjetničke i dekorativne svrhe, ubrzo je otkriveno njihovo korisno svojstvo u zaštiti materijala. Boje i lakovi su tekuće organske tvari koje, nakon sušenja, formiraju zaštitni sloj na površini metala. Ovaj sloj štiti metal od korozije tako što ga izolira od vanjskih utjecaja. Osim zaštite, boje i lakovi često se koriste za estetsko obogaćivanje površina [1].

Premazi (slika 19) se obično nanose na metalne površine u dva ili više slojeva, stvarajući tako složeni sustav zaštite. Svaki sloj ima specifičnu funkciju i doprinosi cjelokupnoj učinkovitosti prevlake.



Slika 19. Sustav premaza [3]

Temeljni premazi služe za bolju prionjivost i zaštitu metala od korozije. Nanose se direktno na metalnu površinu i često sadrže preko 80 % antikorozivnih pigmenata. Ključne karakteristike temeljnog premaza uključuju:

- prionjivost: osigurava čvrstu vezu s metalom,
- kohezija: osigurava otpornost sloja na pucanje,
- inertnost: štiti od korozije i kemikalija,
- kompatibilnost: dobar spoj s međupremazom,
- elastičnost: omogućuje prilagodbu promjenama u dimenzijama metala.

Međupremaz služi za povećanje debljine zaštitnog sloja i poboljšanje njegove učinkovitosti. Sastoji se od jednog ili više slojeva i smješten je između temeljnog i završnog sloja. Glavne funkcije međupremazivanja su:

- povećanje debljine: osigurava potrebnu zaštitu,

- kemijska otpornost: otpornost na agresivne tvari,
- nepropusnost: sprječava prodiranje vlage,
- električni otpor: povećava otpornost na električni tok,
- kohezija: osigurava čvrstu vezu s temeljnim i završnim slojem.

Završni premazi pružaju estetski izgled i dodatnu zaštitu te ispunjavaju zahtjeve u pogledu boje, sjaja, lakoće čišćenja i otpornosti na trošenje. Nanose se kao posljednji sloj i štite donje slojeve od vanjskih utjecaja poput vode i zagađenja. Ključne funkcije uključuju:

- otpornost sustava: jačaju cijeli premazni sustav,
- zaštita od okoliša: prva barijera protiv vanjskih utjecaja,
- otpornost na kemikalije, vlagu i vremenske uvjete
- otpornost na trošenje: povećavaju dugovječnost,
- estetika: pružaju željeni izgled.

Postupci nanošenja premaza uključuju različite tehnike (slika 20) među kojima su:

- četke: raspoređuju premaz na malim površinama ili detaljima,
- lopatice: nanose premaz na ravne ili veće površine,
- valjci: pomažu u brzom premazivanju velikih, ravnih površina,
- prskanje: koristi se za ravnomjerno nanošenje premaza na složenim oblicima i velikim površinama,
- uranjanje: predmeti se uranjaju u premaznu tekućinu za potpunu pokrivenost,
- prelijevanje: nanosi se prelijevanjem premaza preko površine.

Svaka metoda ima svoje prednosti ovisno o vrsti površine i vrsti premaza [3,29].

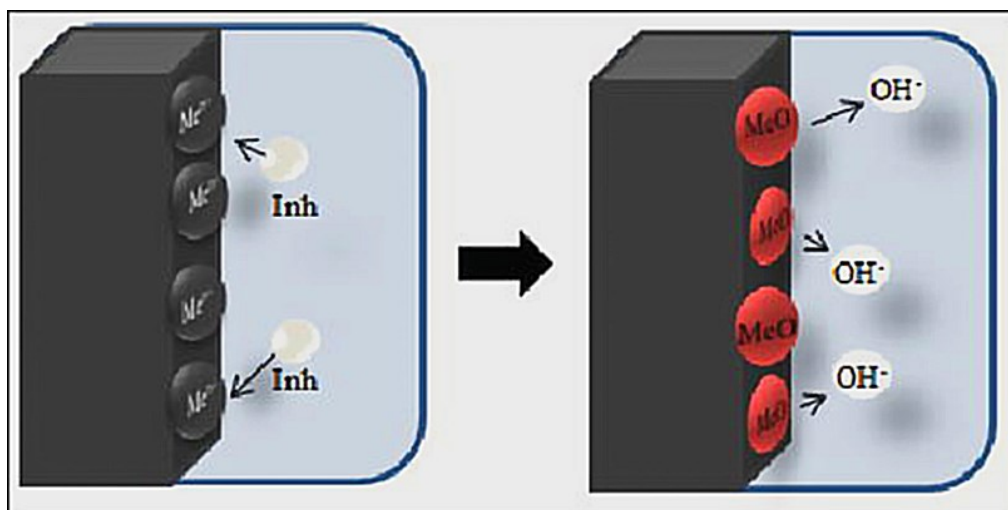


Slika 20. Prikaz različitog pribora za nanošenje premaza [30]

2.2. INHIBITORI KOROZIJE

Riječ inhibitor dolazi od lat. *Inhibere*, što znači zadržati. Inhibitori su tvari ili spojevi koji usporavaju ili zaustavljaju kemijske reakcije stvaranjem stabilnih, nereaktivnih produkata s reaktantima ili katalizatorima. Dakle, u odgovarajućoj koncentraciji, mogu usporiti ili potpuno zaustaviti korozijske procese na površini metala ili legure [31].

Inhibitori korozije su posebni kemijski spojevi, koji djeluju na smanjenje aktivnosti samog reagensa koji uzrokuje neželjene korozivne procese. Shematski prikaz procesa inhibitora prikazan je na slici 21.



Slika 21. Prikaz djelovanja inhibitora [32]

Učinkovitost zaštite od korozije ovisi o faktoru korozijskog zaustavljanja i stupnju zaštite metala. Faktor korozijskog zaustavljanja je mjera koja odražava smanjenje brzine korozije

pod utjecajem inhibitora korozije. To znači ako je faktor korozijskog zaustavljanja veći, inhibitor je učinkovitiji u sprječavanju korozije. Stupanj zaštite metala ukazuje na efikasnost inhibitora pri sprječavanju ili smanjenju korozije na metalnoj površini.

2.2.1. Podjela inhibitora

Prema sastavu:

- organski i
- anorganski.

Prema uvjetima djelovanja:

- u tekućoj i
- parnoj fazi.

Prema pH području:

- kiseli,
- lužnati i
- neutralni [33].

Prema sigurnosti:

- sigurni i
- opasni - rizični za zdravlje ili okoliš.

Prema mehanizmu djelovanja:

- anodni - koče anodnu reakciju,
- katodni - koče katodnu reakciju i
- mješoviti - djeluju na oba procesa [34].

2.2.2. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori formiraju zaštitni oksidni sloj na površini metala, povećavajući njegovu otpornost na koroziju. Oni posebno utječu na anodne reakcije u kemijskoj ćeliji, što dovodi do pasivizacije metalne površine [35]. Anodni inhibitori su također poznati kao pasivatori:

- kromati,
- nitriti,
- molibdati,

- volframati i
- vandati [36].

Navedeni inhibitori se smatraju "opasnima" jer, ako nisu dovoljno koncentrirani, ne mogu pasivirati cijelu metalnu površinu, što uzrokuje jamičastu koroziju.

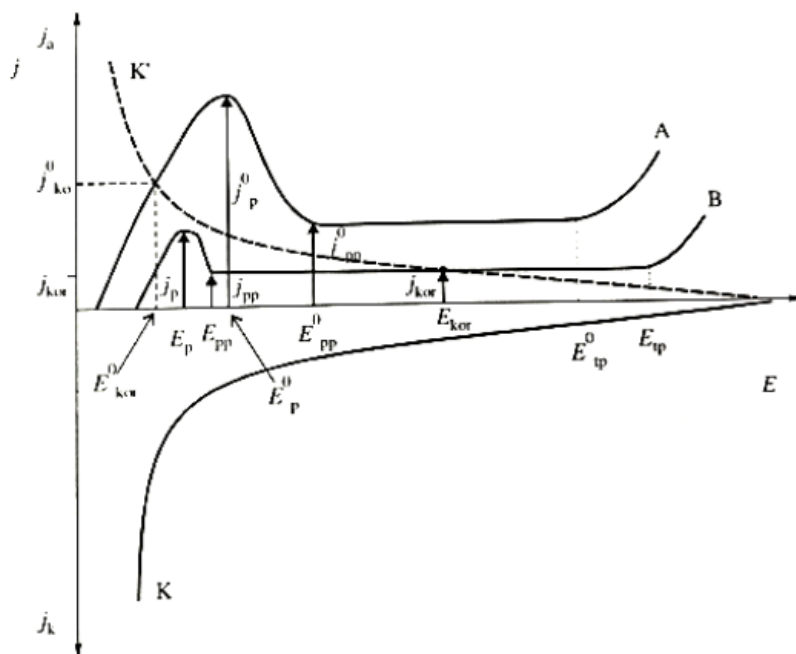
Taložni inhibitori (spada pod anodne inhibitore), među kojima se ubraja i vodeno staklo (natrijev silikat), formiraju sloj silikagela i metalnog silikata na anodama.

Anodni inhibitori djeluju stvaranjem tankih filmova oksida ili slabo topljivih soli na anodnim površinama, formirajući barijeru koja izolira osnovni metal. Ovi filmovi su toliko tanki da su nevidljivi golim okom. Njihova uloga uključuje popravljivanje oštećenja na pasivnom oksidnom sloju na metalu, kao i održavanje, obnavljanje ili jačanje prirodnog oksidnog filma prisutnog na metalima i legurama.

Kada se anodni inhibitor doda u sustav u nedovoljnoj koncentraciji, osim što utječe na intenzitet korozije, može promijeniti i njezinu raspodjelu, uzrokujući prelazak opće korozije u lokalnu (pitting). No, ovo nije karakteristično za sve anodne inhibitore. Anodni inhibitori usporavaju koroziju smanjenjem brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili smanjenjem anodne površine formiranjem netopljivih zaštitnih filmova [37].

Na slici 22 prikazana je anodna krivulja (A) sustava koji teško ostvaruje pasivaciju. Dodavanjem anodnog inhibitora (krivulja B) dolazi do smanjenja anodnih struja i pomaka u potencijalima. Katodna krivulja (K) ostaje nepromijenjena nakon dodavanja inhibitora.

Ovi inhibitori su najučinkovitiji i stoga najčešće korišteni. Inhibitori na bazi kromata su najjeftiniji inhibitori i do nedavno su se koristili u raznim primjenama (npr. u sustavima za recirkulaciju hlađenja motora s unutarnjim izgaranjem, ispravljačima, rashladnim uređajima i rashladnim tornjevima). Za ove primjene koristi se natrijev kromat obično u koncentracijama od 0,04 do 0,1 %. Pri višim temperaturama ili u slatkoj vodi s koncentracijom klorida iznad 10 ppm, potrebne su veće koncentracije. Po potrebi se dodaje natrijev hidroksid kako bi se pH vrijednost prilagodila na raspon od 7,5 do 9,5. Ako koncentracija kromata padne ispod 0,016 %, korozija će se ubrzati.



Slika 22. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [37]

Općenito, inhibitori pasivacije mogu uzrokovati pojavu pittinga i ubrzati koroziju kada koncentracije padnu ispod minimalnih granica. Zbog toga je ključno redovito pratiti koncentraciju inhibitora [38].

2.2.3. Katodni inhibitori

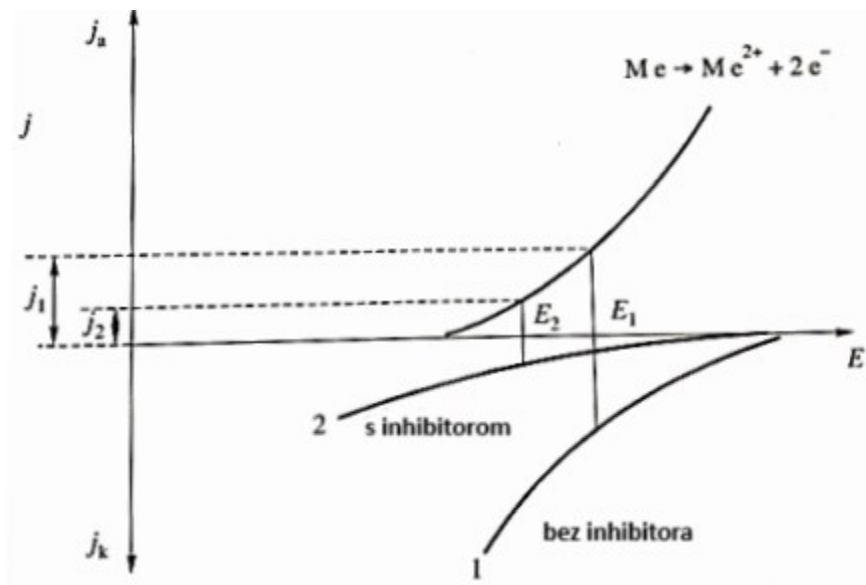
Katodni inhibitori djeluju ili usporavanjem same katodne reakcije ili selektivnim taloženjem na katodnim područjima kako bi ograničili difuziju reducirajućih tvari do površine metala [7].

Od katodnih inhibitora poznati su:

- natrijev sulfit,
- hidrazin,
- kalcijev bikarbonat,
- cinkov sulfat i
- kationi teških metala.

Efikasnost djelovanja katodnih inhibitora procjenjuje se prema njihovoj sposobnosti polariziranja katoda, odnosno činjenju potencijala katode što negativnijim. Iako su manje učinkoviti od anodnih inhibitora, katodni inhibitori su pri bilo kojoj koncentraciji bezopasni za metale [37].

Na slici 23 prikazano je kako soli teških metala djeluju kao katodni inhibitori, usporavajući redukciju vodikovih iona [39].



Slika 23. Prikaz djelovanja katodnih inhibitora [39]

Uspoređujući ih s anodnim inhibitorima, katodni su manje učinkoviti pri istim koncentracijama. Katodni inhibitor 0,1 M ZnSO₄ smanjuje koroziju Fe za otprilike 80 %, dok anodni inhibitor Na₂CrO₄ potpuno zaustavlja koroziju već pri koncentraciji od 0,001 M, ali je nažalost toksičan [37].

Katodni inhibitori se često koriste za zaštitu mnogih struktura od korozije, poput brodova, plutajućih objekata na moru, podvodne opreme, cjevovoda, spremnika i općenito svih metalnih konstrukcija koje su uronjene u vodu ili zakopane u tlo [40].

2.2.4. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvojako djelovanje, pokrivajući i anodnu i katodnu reakciju, usporavajući oba procesa. Obično su to organske tvari koje se vežu na površinu metala i stvaraju zaštitne monomolekulske filmove, zbog čega se nazivaju adsorpcijskim inhibitorima.

Među najpoznatijima su:

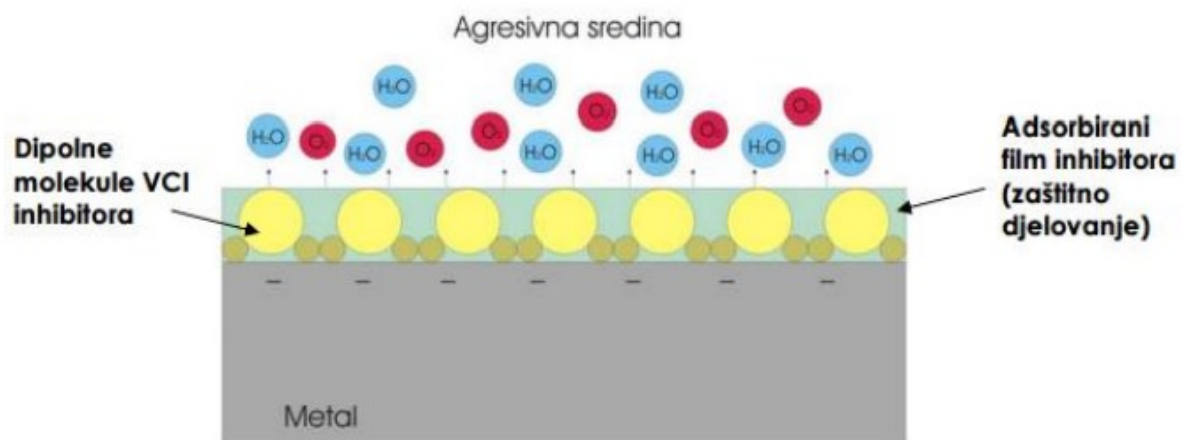
- želatina,
- agar-agar,
- škrob,
- tanin,

- K-glukonat,
- derivati acetilena,
- organske kiseline i njihove soli,
- spojevi sa sumporom, itd [37].

2.2.5. Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori korozije (VCI) su specifični materijali organskog tipa koji štite metale od korozije uzrokovane zrakom. Ove tvari, koje su obično u čvrstom stanju, sublimiraju zbog visokog tlaka para, što znači da prelaze izravno u plin. Koriste se većinom kao prah ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, tj. spužvaste tvari.

Djeluju tako da isparavaju i prelaze na sve dijelove metalne površine (slika 24). Kada para VCI-a dođe u kontakt s metalom, kondenzira se u vrlo tanki film koji štiti metal putem ionskog djelovanja. Ove molekule su dipolne, s pozitivnim dijelom koji se veže za metal, dok negativni dio odbija vodu i kisik. Film koji nastaje se obnavlja kondenzacijom pare. VCI-i se često koriste u zaštitnim omotima za skladištenje i transport metala, gdje se para otapa u kondenzatu na površini i štiti metal od korozije [3].



Slika 24. Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora [3]

2.2.6. Organski inhibitori

Organski inhibitori korozije su široko korišteni u industriji zbog svoje učinkovitosti na različitim temperaturama, kompatibilnosti sa zaštićenim materijalima, dobre topljivosti i relativno niske toksičnosti. Mehanizam djelovanja organskih inhibitora korozije temelji se na adsorpciji na površini metala kako bi se stvorio zaštitni film koji istiskuje vodu s metalne

površine i štiti je od pogoršanja. Ovaj proces nije niti potpuno fizička niti potpuno kemijska adsorpcija. Adsorpcija ovisi o kemijskoj strukturi organskih inhibitora, prirodi i površinskom naboju, raspodjeli naboja u molekuli i vrsti agresivnog medija (pH i/ili elektrodni potencijal). Fizička adsorpcija temelji se na elektrostatskoj interakciji između naelektrizirane metalne površine i naelektrizirane molekule inhibitora. Kemijska adsorpcija povezana je s donor-acceptor interakcijama između slobodnih elektronskih parova i praznih, niskoenergetskih d-orbitala metala.

Učinkoviti organski inhibitori korozije trebali bi sadržavati heteroatome (dušik, kisik, sumpor i fosfor) sa slobodnim elektronskim parovima te skupine s π -elektronima (aromatski prstenovi i višestruke veze) koje mogu među djelovati sa slobodnim d-orbitalama metala, čime se potiče proces adsorpcije [41].

U današnje vrijeme sve se više nastoje koristiti organski inhibitori koji su ekološki prihvatljivi zbog sve strožijih zakonskih odredbi u pogledu očuvanja ljudskog zdravlja i okoliša. Kao ekološki prihvatljivi inhibitori najčešće se koriste biljni ekstrakti i eterična ulja, kao i polisaharidi izolirani iz biljaka, tzv. prirodne gume.

2.2.7. Primjena inhibitora

Inhibitori korozije su neophodni u brojnim tehničkim područjima, posebno tamo gdje druge metode zaštite od korozije nisu bile učinkovite ili nisu izvedive. Primjenjuju se u različitim sektorima kao što su:

- prerada nafte i plina,
- kemijska industrija,
- sustavi za grijanje i hlađenje,
- procesi odvajanja čestica i
- zaštita čelične armature u betonu.

Njihova najčešća primjena je u zaštiti suhih zatvorenih prostora što se može vidjeti na slici 25 gdje je prikazana zaštita unutrašnjosti cijevi s praškastim inhibitorima [42].



Slika 25. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi s praškastim inhibitorima korozije [42]

2.2.7.1. Zaštita u preradi metala

Prilikom prerade tehničkih metala, od ingota do žica, lima ili cijevi, nužna je upotreba raznih tekućina i maziva tijekom različitih faza obrade. Upotrebom tekućina postižu se izvrsna površinska svojstva, povećava se brzina proizvodnje te se produljuje vijek trajanja alata za obradu.

Nakon što su elementi obrađeni, postaju podložni koroziji te ih je stoga važno odmah zaštititi. Slika 26 i 27 prikazuju uzorke nakon ispitivanja u slanoj komori. Ovi uzorci su obrađivani uz korištenje rashladnog sredstva, s i bez primjene inhibitora. Na temelju slika, jasno je vidljiva učinkovitost inhibitora na korozijsku postojanost materijala [42].



Slika 26. Uzorci bez dodatka inhibitora nakon ispitivanja u slanoj komori [42]



Slika 27. Uzorci s dodatkom inhibitora nakon ispitivanja u slanoj komori [42]

2.2.7.2. Primjena u vojnoj industriji

Ako vojna oprema i oružje nisu u uporabi, bitno ih je zaštititi od korozije. U usporedbi s tradicionalnim metodama, hlapljivi inhibitori pružaju praktičnije i brže rješenje. Uobičajena praksa je pakiranje oružja u polietilenske folije koje su impregnirane hlapljivim inhibitorom korozije, što je prikazano na slici 28.



Slika 28. Folija impregnirana hlapljivim inhibitorom za zaštitu oružja [42]

2.2.7.3. Primjena u graditeljstvu

Konstrukcije od armiranog betona suočavaju se s izazovima trajnosti kada su izložene korozivskom okolišu. Korozivski procesi mogu značajno oslabiti čeličnu armaturnu mrežu, što može dovesti do ozbiljnih sigurnosnih problema. Budući da je čelik sklon koroziji, važno je osigurati adekvatnu zaštitu kako bi se produžila trajnost i sigurnost konstrukcije.

Tijekom gradnje novih konstrukcija ili procesa sanacije starih, mješavini betona dodaju se migrirajući inhibitori korozije (slika 29). Inhibitori, poput MCI-ja (eng. Migration Corrosion Inhibitors), prodiru kroz beton do čelične armaturne mreže. Vežu se za armaturu, formirajući tanak sloj MCI-ja koji sprječava kemijsku reakciju između okoliša i čelika u betonskoj strukturi.



Slika 29. Migrirajući inhibitori u graditeljstvu [42]

2.3. ALATNI ČELICI

Alatni čelici, namijenjeni su za izradu raznih vrsta alata [43]:

- alate za obradu deformiranjem,
- alate za obradu rezanjem,
- alate za kalupe za lijevanje,
- alate za mljevenje kamena,
- alate za izradu mjernih i kontrolnih instrumenata te
- alate za izradu ručnih alata i pribora.

Od visokokvalitetnog alata očekuju se visoka tvrdoća i žilavost, otpornost na trošenje i popuštanje, kao i dimenzijska stabilnost. Tvrdoća pri visokim radnim temperaturama postiže se legiranjem čelika s elementima koji tvore karbide, poput kroma, vanadija, volframa i molibdena.

Alatni čelici koriste se u termički obrađenom stanju, što uključuje kaljenje i popuštanje. Zbog traženih svojstava i potrebe za kaljenjem i prokaljivanjem, alatni čelici obično sadrže veći udio ugljika (iznad 0,6 %) u usporedbi s konstrukcijskim čelicima. Ovi čelici uglavnom dolaze u obliku šipki, traka ili ploča te se isporučuju kao vruće valjani, hladno vučeni, kovani ili lijevani.

Zbog velikog broja postojećih vrsta alatnih čelika, koji je znatno veći od ostalih skupina čelika, standardizacija se nastoji uvesti kako bi se uspostavila razumljiva klasifikacija. Klasifikacija čelika može se provesti prema raznim kriterijima, a jedan od tih kriterija je svrha, prema kojoj se čelici dijele na konstrukcijske čelike, čelike za posebne svrhe i alatne čelike.

Ako se uzme u obzir kemijski sastav, alatni čelici se klasificiraju u sljedeće skupine [44]:

- nelegirani,
- niskolegirani i
- visokolegirani.

Prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene:

- alatni čelici za hladni rad ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- alatni čelici za topli rad ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) i
- brzorezni čelici.

2.3.1. Svojstva alatnih čelika

Svaka vrsta alata zahtijeva specifičnu kombinaciju osnovnih i posebnih svojstava od materijala. Općenito se smatra da osnovna svojstva koja alatni čelici moraju imati uključuju:

- otpornost na trošenje (martenzitna mikrostruktura s visokim udjelom karbida) i
- udarnu izdržljivost (žilavost, otpornost na udarce).

Iako stručna literatura često navodi otpornost na popuštanje kao osnovno svojstvo, neki autori ga smatraju posebnim zahtjevom, osobito za alatne čelike koji se upotrebljavaju za rad kod

povišenih temperatura ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Najvažnija svojstva koja utječu na kvalitetu alatnih čelika u upotrebi su: tvrdoća, žilavost, otpornost na trošenje i dimenzijska stabilnost. Osim ovih osnovnih svojstava, u nekim slučajevima alatni čelici moraju imati i dodatne karakteristike kao što su dinamička izdržljivost, otpornost na vruće pukotine i popuštanje te otpornost na oksidaciju i koroziju.

Alatni čelici primjenjuju se u termički obrađenom stanju, koje uključuje kaljenje i popuštanje (poboljšanje). Također, mogu se provoditi razni postupci oplemenjivanja površine. Poboljšanje svojstava alata putem površinskih termičkih obrada uglavnom se postiže sljedećim metodama:

- površinsko kaljenje (plameno, indukcijsko, lasersko, elektronskim snopom, impulsno),
- termokemijski postupci (cementacija, nitriranje, karbonitriranje, boriranje, oksidacija, difuzija metalnih elemenata poput V, Cr, Al, Si),
- tvrdo elektrokemijsko kromiranje,
- nanošenje karbida, nitrida, karbonitrida i oksida iz parne faze (CVD - eng. Chemical Vapour Deposition i PVD - eng. Physical Vapour deposition postupci) i
- nanošenje dijamantnih slojeva (DLC - eng. Diamond Like Carbon) [45,46].

Budući je u ovom diplomskom radu za ispitivanje korozijske otpornosti korišten alatni čelik za topli rad, u sljedećem poglavlju će se поближе objasniti vrste, svojstva i primjena alatnih čelika za topli rad.

2.3.2. Alatni čelici za topli rad

Alatni čelici za rad u toplom stanju koriste se za izradu alata koji tijekom rada dosežu temperature iznad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ključno svojstvo ovih čelika je otpornost na popuštanje zbog dugotrajne izloženosti visokim temperaturama. Otpornost na popuštanje uključuje pojave poput smanjenja tvrdoće (omekšavanje), promjena mikrostrukture i toplinskog umora. Pored otpornosti na popuštanje, alatni čelici za rad pri visokim temperaturama moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- otpornost na trošenje,
- otpornost na visokotemperaturnu koroziju,
- otpornost na plastične deformacije i

- otpornost na udarna opterećenja (žilavost).

Otpornost na popuštanje i ostala svojstva čelika za rad u toplim uvjetima postižu se legiranjem. Niski maseni udio ugljika omogućuje dobru žilavost i otpornost na toplinski umor. Legiranjem s karbidotvornim elementima poput W, Mo, Cr i V, tijekom popuštanja dolazi do formiranja karbida, što povećava otpornost na trošenje i popuštanje.

Alatni čelici za rad u toplim uvjetima klasificiraju se prema sastavu i području primjene u tri glavne skupine:

1. niskolegirani čelici za ukovnje:

- 56NiCrMoV7, 55NiCrMoV6, itd.

2. visokolegirani čelici s približno 5 % Cr i 1-3 % Mo za kalupe za tlačno lijevanje:

- X32CrMoV3-3, X38CrMoV5-1, X40CrMoV5-1, X50CrMoV5-1, itd.

3. visokolegirani W-Cr-V čelici za kalupe za tlačno lijevanje:

- X30WCrV4-1, X30WCrV9-3, itd [29].

Budući da nijedna grupa alatnih čelika za topli rad ne ispunjava sve potrebne zahtjeve (visoka tvrdoća, velika žilavost, dimenzijska postojanost, otpornost na toplinski zamor), izbor čelika provodi se unutar grupe čelika s određenim stupnjem legiranja (tablica 2). Najčešće se koriste legure koje uključuju kombinaciju karbidotvornih elemenata (W, Mo, V) te Ni i Co.

Tablica 2. Usporedba svojstava alatnih čelika za topli rad [44]

Vrste alatnih čelika za topli rad	Svojstva		
	Žilavost	Otpornost na popuštanje	Otpornost na trošenje
Ni-Cr-Mo-V (niskolegirani)	visoka	osrednja	niska
Cr-Mo-V (visokolegirani, 5 % Cr)	osrednja	povišena	povišena
W-Cr-V (visokolegirani, 4-10 % W)	niska	visoka	srednja

2.3.2.1. Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad

Svojstva alatnih čelika za topli rad ovise o kemijskom sastavu, načinu proizvodnje i toplinskoj obradi čelika. Toplinska obrada može značajno utjecati na konačna svojstva alatnog čelika za topli rad, pa je stoga ključno pravilno odabrati i provesti postupak toplinske obrade kako bi se postigla optimalna mehanička i eksploatacijska svojstva prema zahtjevima konkretnog alata.

Toplinska obrada nalazi se pri kraju ili na samom kraju tehnološkog procesa izrade alata, stoga je nužno da se provede kvalitetno. Svaka nepravilnost, bilo u kvaliteti i stanju osnovnog materijala, bilo u mehaničkoj i toplinskoj obradi, može uzrokovati brže trošenje, deformaciju ili oštećenje alata. Tijekom toplinske obrade posebnu pažnju treba posvetiti promjenama dimenzija i oblika, koje moraju, uz eventualne korekcije (npr. brušenjem), ostati unutar zadanih tolerancija.

Principi toplinske obrade alatnih čelika slični su onima za konstrukcijske čelike, osim što veći udjeli ugljika i legirajućih elemenata zahtijevaju više temperature i veću pažnju pri odabiru parametara i načina provođenja obrade. Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad uključuje postupke obrade cijelog volumena, kao što su žarenje, kaljenje, popuštanje i starenje te eventualne postupke modificiranja i prevlačenja površina, poput površinskog kaljenja, nitiranja, nitrokarburiranja i prevlačenja metodama PVD (eng. Physical Vapor Deposition), PACVD (eng. Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition), CVD (eng. Chemical Vapor Deposition) i sličnim [47,48].

Alatni čelici za topli rad obično se isporučuju u žarenom stanju. U tom stanju, struktura im se sastoji od feritne matrice s kuglastim karbidima. Specifična svojstva pojedinog alatnog čelika bit će određena procesima kao što su predgrijavanje, austenitizacija, vremensko zadržavanje, tehnika i brzina hlađenja te broj i temperatura procesa popuštanja [49].

Zbog svog sastava, tj. posebno povišenog udjela Cr i Mo, alatni čelici za topli rad visoko su prokaljivi. S obzirom na nižu toplinsku vodljivost alatnih čelika uzrokovanu većim udjelom legirajućih elemenata, postoji povećana osjetljivost na grijanje što povećava rizik od stvaranja nepoželjnih toplinskih naprezanja i pukotina. Stoga je potrebno postupati s njima oprezno i sporije ih zagrijavati, ponekad čak provesti dva predgrijavanja prije postizanja temperature austenitizacije.

Budući da su ovi čelici osjetljivi na pougljičenje, razugljičenje i oksidaciju, važno je primijeniti zaštitu površine radi sprječavanja tih procesa [48].

2.3.3. Otpornost na trošenje

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine čvrstog tijela uslijed dinamičkog kontakta s drugim čvrstim tijelom, fluidom ili česticama. Iako postoji mnogo slučajeva trošenja, većina stručnjaka slaže se da postoje četiri osnovna mehanizma:

- **Abrazija:** trošenje koje nastaje uslijed uklanjanja materijala tvrdim česticama ili izbočinama. Može se opisati kao mikrorezanje abrazivnim česticama koje imaju neodređenu geometriju oštrice i odvija se u dvije faze.
- **Adhezija:** adhezijsko trošenje uključuje prijenos materijala s jedne klizne površine na drugu tijekom relativnog gibanja, rezultat je procesa zavarivanja krutih faza.
- **Umor površine:** proces odvajanja čestica s površine zbog cikličkih promjena naprezanja, koji se odvija u tri faze.
- **Tribokorozija:** trošenje koje uključuje kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolinom, pri čemu te reakcije igraju dominantnu ulogu. Jedinični događaj tribokorozije sastoji se od dvije faze.

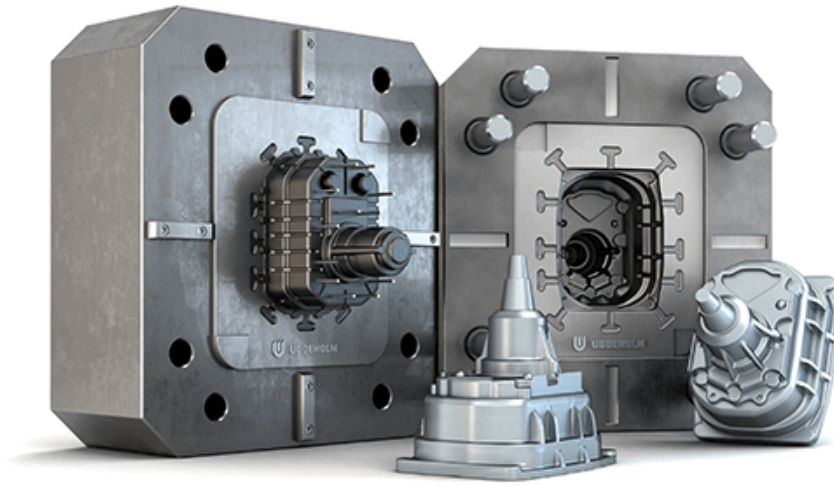
Mehanizmi trošenja objašnjavaju se kroz jedinične događaje. Jedinični događaj je slijed događaja koji rezultira odvajanjem čestice materijala s trošene površine. Ovaj proces uvijek uključuje stvaranje i napredovanje pukotina [50].

2.3.4. Primjena alatnih čelika za topli rad

Alatni čelici za topli rad primjenjuju se u raznim industrijskim procesima. Uobičajeno se koriste za proizvodnju kalupa za tlačno lijevanje, alata za prešanje, ekstruziju, cijevi, valjanje, duboko vučenje te kalupa u staklarskoj industriji. Svi ovi alati dijele zajedničku karakteristiku izloženosti visokim toplinskim, mehaničkim, tribološkim i kemijskim opterećenjima zbog stalnog kontakta površine alata s obrađivanim materijalom.

Tlačno lijevanje je tehnološki proces proizvodnje odljevaka u kojem se rastaljeni metal ubrizgava i tlači u metalni kalup pod visokim tlakom sve do završetka procesa stvrdnjavanja (slika 30). Tijekom tog procesa, rastaljeni metal se brzo puni kalupnom šupljinom pod visokim brzinama i tlakovima ubrizgavanja. Tijekom tlačnog lijevanja, koji ovisi o vrsti legure, temperature se mogu uvelike mijenjati u vrlo kratkom vremenskom razdoblju. Odljevci se mogu razlikovati po veličini, teksturi i glatkoći površine, obliku i debljini stijenke

(koja može varirati između 0,5 i 15 mm), težini koja se kreće od nekoliko grama do više od 40 kg [51-53].



Slika 30. Kalup izrađen od alatnog čelika za topli rad [54]

Najvažniji faktor koji utječe na trajnost kalupa za tlačno lijevanje je radna temperatura, odnosno vrsta legure koja se lijeva. Osim samog materijala i toplinske obrade, trajnost kalupa ovisi i o njegovoj konstrukciji, sustavu hlađenja, površinskoj obradi te uvjetima samog lijevanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. UZORCI

Za ispitivanje korozijske otpornosti u kloridnom mediju u eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada korišten je uzorak alatnog čelika za topli rad oznake X37CrMoV5-1 prema normi EN 10027-1:2005. Radi jednostavnosti u daljnjem tekstu navedeni čelik je označen oznakom UTOPMO1. Ovi čelici su posebni jer su razvijeni za rad u uvjetima visokih temperatura, kao što su kovanje ili tlačno lijevanje, gdje je ključno da materijal zadrži čvrstoću i otpornost na trošenje.

Kemijski sastav uzorka UTOPMO1 prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Kemijski sastav uzorka alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1

Element	UTOPMO1
C	0,36
S	0,002
Si	0,97
Cr	5,05
Ni	0,09
V	0,38
W	0,01
Co	0,01
Al	0,012
Cu	0,09
Mn	0,54
Mo	1,22
P	0,015
Sn	0,01
Ti	0,004
Nb	0,004
B	0,0005
N	0,008

Iz tablice 3 vidljivo je da se radi se o alatnom čeliku visoke kvalitete, što je postignuto minimaliziranjem prisutnosti nepoželjnih elemenata. Pored toga, kemijska analiza ukazuje na prisutnost različitih legirajućih elemenata koji doprinose poboljšanju svojstava materijala, osiguravajući bolju otpornost na trošenje, čvrstoću i otpornost na koroziju. Kroz daljnja ispitivanja, ovaj će uzorak biti podvrgnut različitim ispitivanjima kako bismo u potpunosti

razumjeli njegovo korozijsko ponašanje u kloridnom mediju. Najvažniji elementi u sastavu su ugljik (C), silicij (Si), krom (Cr), molibden (Mo), vanadij (V), mangan (Mn) i aluminij (Al), dok su ostali elementi prisutni u manjim količinama. Krom (Cr) i molibden (Mo) osiguravaju otpornost na oksidaciju i visoke temperature, dok vanadij (V) doprinosi očvršćivanju. Prisutnost silicija (Si) poboljšava otpornost na mehaničko trošenje, dok ugljik (C) osigurava osnovnu tvrdoću materijala.

3.2. METODE ISPITIVANJA

U ovom diplomskom radu korištena su elektrokemijska i metalografska ispitivanja.

3.2.1. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja uključivala su tri metode:

- a) Određivanje korozijskog potencijala - ova tehnika omogućila je praćenje prirodnog potencijala uzorka u ispitivanoj otopini, pružajući osnovne informacije o korozijskom ponašanju u realnim uvjetima.
- b) Određivanje parametara impedancije pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) - ova tehnika je korištena za analizu otpornosti uzorka na koroziju kroz mjerenje impedancije u funkciji frekvencije. EIS podaci omogućili su uvid u mehanizme korozije i učinkovitost inhibitora.
- c) Određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije polarizacijskih krivulja - ova metoda je omogućila određivanje korozijskih parametara poput brzine korozije kroz analizu anodnih i katodnih reakcija na površini uzorka.

Elektrokemijska ispitivanja alatnog čelika za topli rad provedena su u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te su izvedena u dvije različite otopine:

1. 3,5 % otopina NaCl: ova otopina oponaša uvjete slične morskoj vodi i koristi se kao standard u testiranju korozije zbog svoje sposobnosti da simulira prirodne korozivne uvjete.
2. 3,5 % otopina NaCl uz dodatak 5 % inhibitora VCI 379/611: ova otopina uključuje inhibitor korozije kako bi se testirala njegova učinkovitost u smanjenju korozijskog djelovanja na ispitani čelik.

Elektrokemijska ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi u troelektrodnoj staklenoj ćeliji prikazanoj na slici 31.



Slika 31. Troelektrodna staklena ćelija za elektrokemijska ispitivanja

Tijekom mjerenja, radna elektroda (uzorak) površine $0,5 \text{ cm}^2$ uronjena je u radni medij. Radna elektroda je prethodno pripravljena standardnim postupkom brušenja i poliranja. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda, a kao protuelektroda korištena je Pt-elektroda. Referentna elektroda, koja je također uronjena u otopinu, prati potencijal radne elektrode u realnom vremenu. Protuelektroda od platine zatvara strujni krug, omogućujući stabilno mjerenje. Na samom početku mjerenja, proces se pokreće pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata, modela „Parstat 2273“ (slika 32).



Slika 32. Potenciostat/galvanostat model Parstat 2273

Stabilizacija potencijala radne elektrode kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} obično traje oko 30 minuta. Stabilizirani potencijal predstavlja korozijski potencijal uzorka u ispitnoj otopini. Ovaj potencijal pruža osnovne informacije o sklonosti materijala prema koroziji u ispitivanom mediju. Završetkom stabilizacije započinje izvođenje mjerenja impedancije.

Impedancija je provedena u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona od 5 mV. Dobiveni parametri su analizirani odabirom odgovarajućeg strujnog kruga za modeliranje uz pomoć softvera ZSimpWin 3.6.

Nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije izvedena je potenciodinamička polarizacija u rasponu potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s.

Provedene su dvije serije navedenih mjerenja za uzorak u obje otopine, kako bi se osigurala ponovljivost i pouzdanost rezultata. Tafelovom ekstrapolacijom određeni su korozijski parametri temeljem analize anodnih i katodnih reakcija koje se odvijaju na površini uzorka. Ova metoda koristi podatke iz Tafelovih krivulja, koje prikazuju odnos između struje i potencijala tijekom korozijskog procesa. Brzina korozije (v_{corr}) izračunava se primjenom Faradayevih zakona iz podataka o gustoći struje korozije koji se dobivaju iz Tafelovih krivulja. Ova metoda pruža kvantitativne podatke o brzini korozije, što omogućuje procjenu dugovječnosti materijala i učinkovitosti zaštitnih mjera.

3.2.2. Metalografska ispitivanja

Metalografska ispitivanja uključuju pripremu uzoraka kroz rezanje, brušenje, poliranje i nagrizanje kako bi se otkrila mikrostruktura ispitanog čelika. Nakon pripreme, uzorci se analiziraju pomoću optičke mikroskopije, koja omogućuje detaljno promatranje zrna, faza i drugih strukturalnih karakteristika. Ova ispitivanja pružaju uvid u unutarnju strukturu materijala, što je ključno za razumijevanje njihovih mehaničkih svojstava i drugih performansi.

Za potrebe istraživanja u ovom diplomskom radu dva uzorka alatnog čelika najprije su izrezana na odgovarajuće dimenzije. Jedan uzorak je korišten za elektrokemijska ispitivanja i promatranje mikrostrukture uzorka prije i poslije korozijskih ispitivanja, a drugi uzorak je korišten za nagrizanje u svrhu isticanja mikrostrukture ispitanog alatnog čelika. Nakon rezanja, uzorci su pripremljeni postupkom vrućeg ulijevanja u konduktivnu masu korištenjem automatskog uređaja za vruće prešanje Buehler SimpliMet™ 1000 (slika 33).



Slika 33. Buehler SimpliMet™ 1000 uređaj za ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja

Brušenje je provedeno na automatskom uređaju za brušenje i poliranje pomoću brusnih papira različitih gradacija (400, 600, 800, 1000, 1200), od grubljih prema finijim papirima kako bi se

postigla ravna i glatka površina bez ogrebotina. Brušenje sa svakom gradacijom traje otprilike od 2-3 minute. Zatim se uzorak polira kako bi se postigla glatka i sjajna površina. Poliranje se izvodi na rotirajućoj ploči na Microcloth filcu uz dodatak pripremljene suspenzije Al_2O_3 u vodi. Trajanje ovog procesa je oko 10 minuta. Na slici 34 prikazan je Bühler uređaj za automatsko brušenje i poliranje uzoraka.



Slika 34. Bühler uređaj za automatsko brušenje i poliranje uzoraka

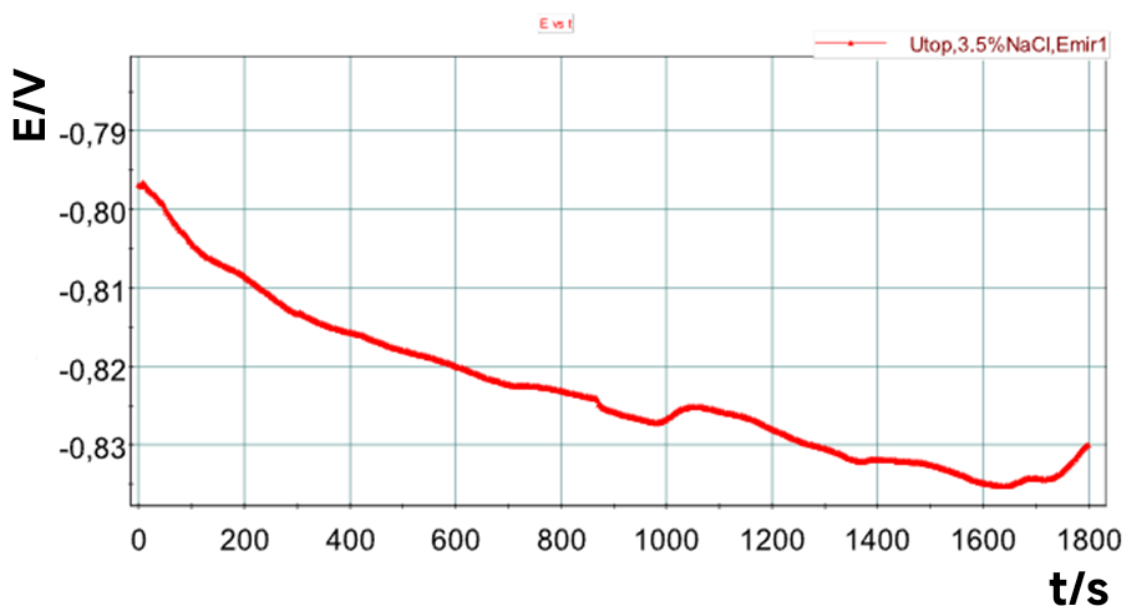
Nakon ovakve pripreme uzoraka jedan uzorak namijenjen za metalografska ispitivanja nagrižen je u nitalu u vremenu od 3 sekunde pri sobnoj temperaturi, a drugi je korišten za elektrokemijska ispitivanja. Nital je otopina dušične kiseline (HNO_3) u etanolu ili metanolu, koja se koristi u metalografiji za nagrizanje metalnih uzoraka, kako bi se istaknula mikrostruktura materijala. Ovaj postupak omogućuje vizualizaciju različitih faza, zrna i struktura unutar materijala. Metalografske snimke dobivene su pomoću optičkog mikroskopa s digitalnom kamerom Olympus DP27 i sustavom za automatsku obradu slike (Steram Motion).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ODREĐIVANJE KOROZIJSKOG POTENCIJALA

Metodom određivanja korozivnog potencijala (E_{corr}) dobiveni su podaci o korozivnom ponašanju uzorka prilikom izlaganja u odabranim radnim medijima. Ispitivanje je provedeno u dva različita medija: otopini 3,5 % NaCl i 3,5 % otopini NaCl s dodatkom inhibitora korozije VCI 379/611. Ovi mediji su odabrani kako bi se procijenila otpornost materijala na koroziju u agresivnim uvjetima sličnima onima u morskoj vodi te kako bi se utvrdila učinkovitost inhibitora.

Slika 35 prikazuje vremensku ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak alatnog čelika UTOPMO1, uronjenog u 3,5 % otopinu NaCl, tijekom perioda od otprilike 1800 s (30 minuta).

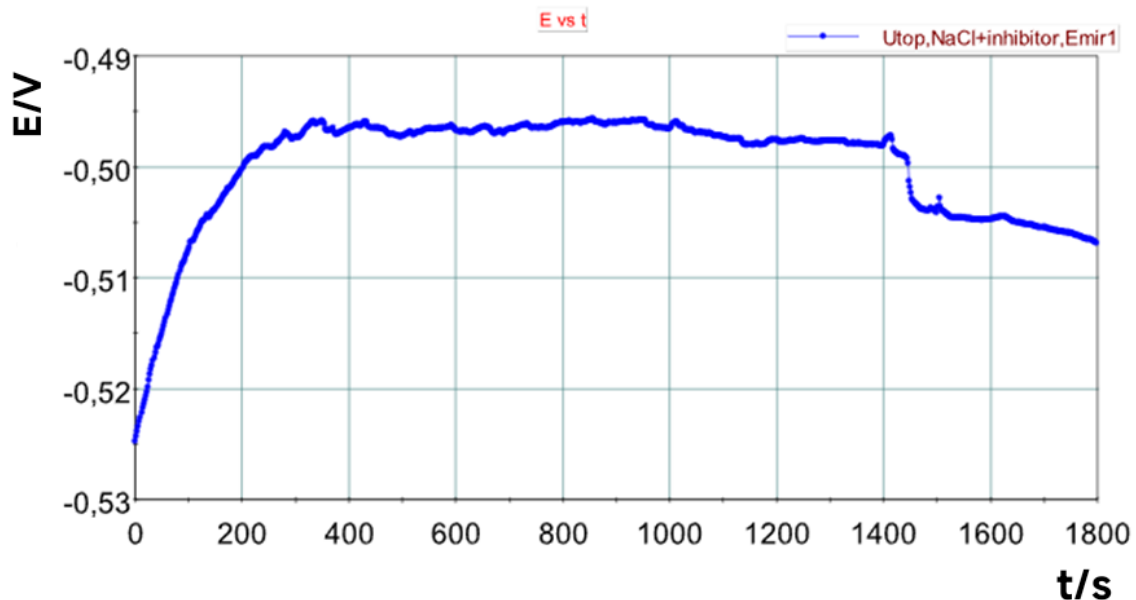


Slika 35. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za alatni čelik UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl

Na početku mjerenja, potencijal uzorka je oko -0,80 V. Ova početna vrijednost potencijala ukazuje na prirodno stanje površine metala pri prvom kontaktu s korozivnim medijem. Tijekom prvih 1200 s, potencijal se kontinuirano smanjuje, dosežući oko -0,83 V. Ovaj kontinuirani pad potencijala ukazuje na intenzivan korozivski proces, pri čemu dolazi do

otapanja metalne površine u korozivnom mediju. Nakon otprilike 1200 s, krivulja pokazuje period relativne stabilizacije potencijala.

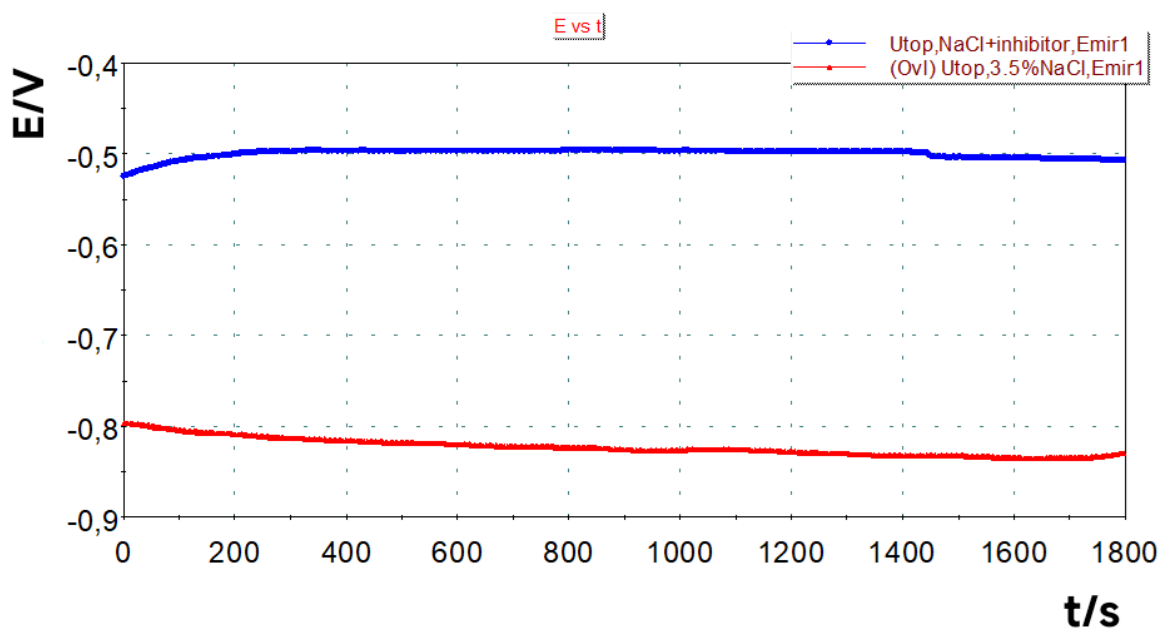
Slika 36 prikazuje vremensku ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak alatnog čelika UTOPMO1, uronjenog u otopinu 3,5 % NaCl uz dodatak inhibitora korozije VCI 379/611.



Slika 36. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za alatni čelik UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl uz dodatak inhibitora

Na početku mjerenja, potencijal uzorka je oko -0,52 V. U prvih 200 s vidljiv je porast potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, dosegnuvši približno -0,49 V. Nakon početnog rasta, potencijal se stabilizira na oko -0,50 V tijekom većeg dijela vremena (od 200 do oko 1400 s). Stabilan potencijal koji se pozitivira u ovom dijelu grafičkog prikaza sugerira da je brzina korozije konstantna i kontrolirana, što znači da inhibitor uspješno smanjuje intenzitet korozijskog procesa.

Na slici 37 prikazan je komparativni dijagram vremenske ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga za ispitani alatni čelik UTOPMO1 u oba ispitana medija. Iz slike je vidljivo da ispitani čelik u oba ispitna medija u kratkom vremenskom intervalu postiže svoj mirujući potencijal, tzv. potencijal otvorenog strujnog kruga. Dobivene vrijednosti potencijala ukazuju da inhibitor značajno smanjuje intenzitet korozijskog procesa, pomičući potencijal prema pozitivnijim vrijednostima, dok je uzorak u čistom kloridnom mediju više sklon aktivnoj koroziji i negativnijim vrijednostima potencijala.

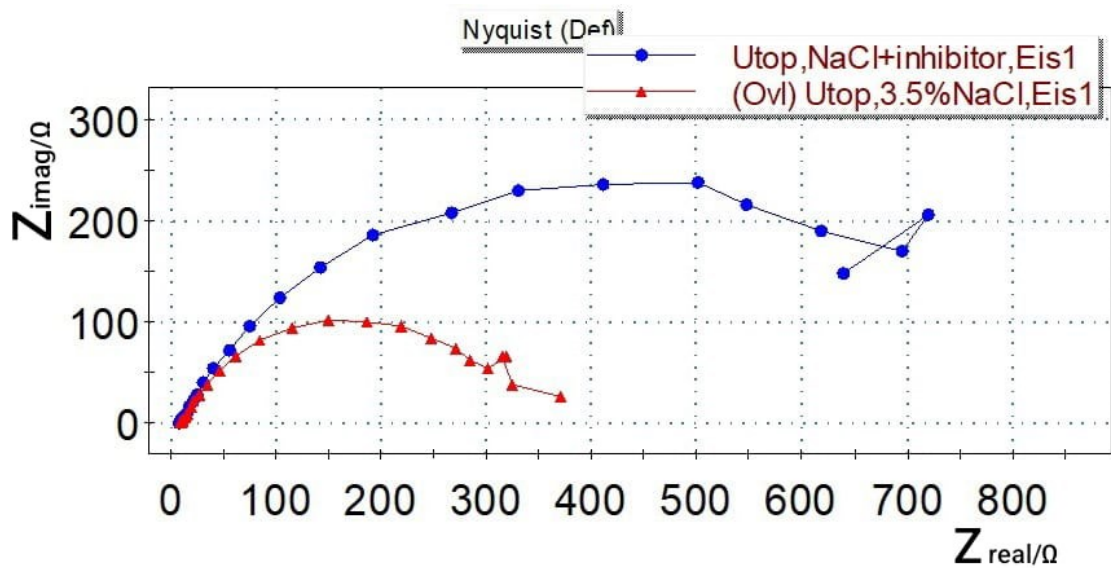


Slika 37. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak UTOPMO1 u medijima 3,5 % NaCl i 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora

4.2. ODREĐIVANJE IMPEDANCIJSKIH PARAMETARA METODOM ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije obično se prikazuju grafički i to najčešće pomoću Nyquistovih EIS dijagrama, koji prikazuju odnos između realnog dijela impedancije (Z_{real}) na x-osi i imaginarnog dijela impedancije (Z_{imag}) na y-osi. Dobiveni parametri impedancije analiziraju se pomoću softvera ZSimpWin3.6 odabirom odgovarajućeg modela električnog kruga. Analizom rezultata dobivaju se parametri impedancije poput: otpor elektrolita R_{el} , otpor prijenosa naboju R_{ct} , otpor oksidnog sloja R_{ox} , konstatni fazni element dvosloja Q_{dl} i mjera heterogenosti površine n .

Na slici 38 prikazan je komparativni prikaz Nyquistovih dijagrama za alatni čelik za topli rad oznake UTOPMO1 u oba ispitana medija. Impedancijski parametri dobiveni modeliranjem Nyquistovih dijagrama prikazani su u tablici 4.

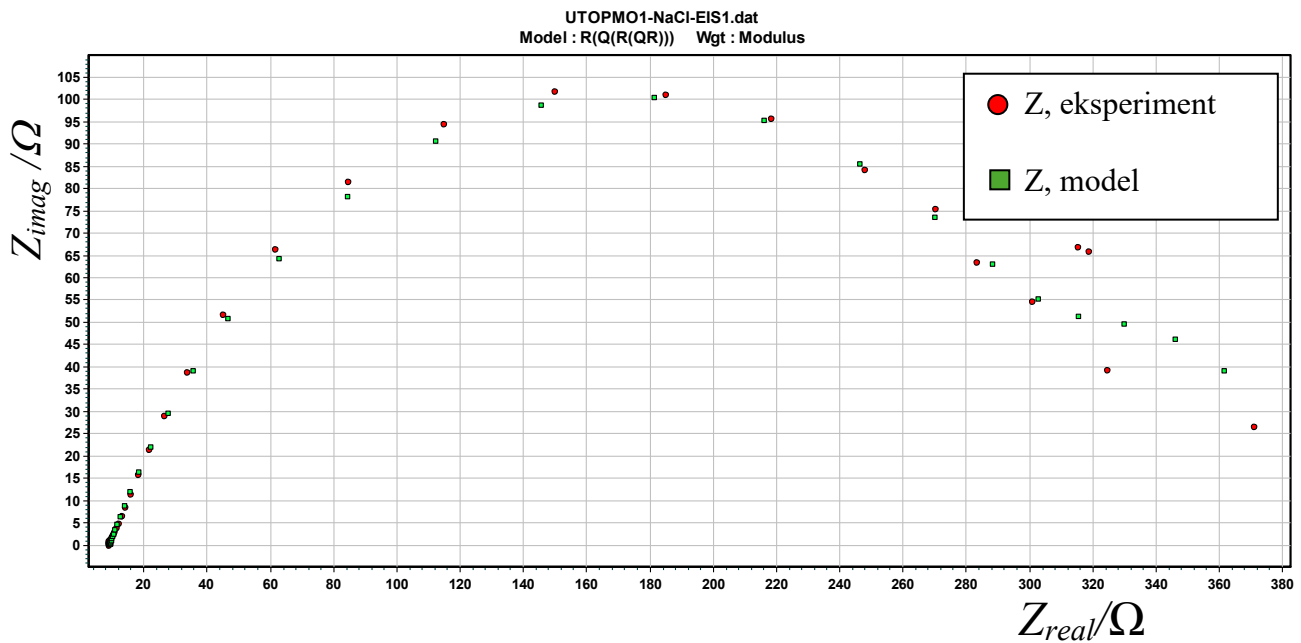


Slika 38. Komparativni prikaz Nyquistovih dijagrama za alatni čelik za topli rad oznake UTOPMO1 u oba ispitana medija

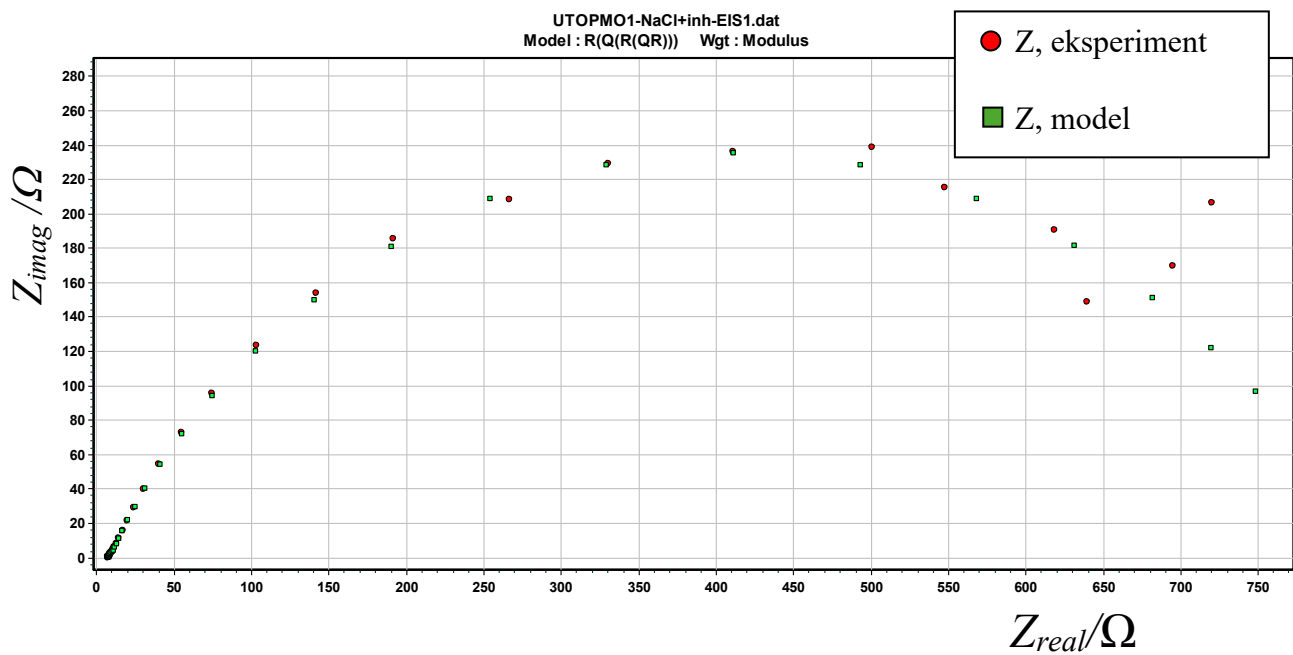
Tablica 4. Parametri impedancije ispitano alata čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u oba medija

Medij	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ox}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2	$\Omega^1 \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		Ωcm^2
3,5 % NaCl	-821,37	75,43	89,76	0,70	248,2	541,5	1,00	118,4
3,5 % NaCl+inhibitor	-519,02	7,49	1151,0	0,64	15,09	109,9	0,90	801,9

Modeliranje EIS dijagrama je provedeno pomoću modela ekvivalentnog električnog kruga $R(Q(R(QR)))$, pri čemu je vidljivo da su se simulirane krivulje dobro podudarale s eksperimentalnim krivuljama (slika 39 i 40).



Slika 39. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl



Slika 40. Modeliranje Nyquistovog EIS spektra za uzorak alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora

Iz slike 38 može se primijetiti da se na komparativnom Nyquistovom EIS prikazu radi o depresivnim polukrugovima sa središtem iznad realne osi, kakav je karakterističan za čvrste elektrode. U takvom sistemu su otpor prijenosa naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} paralelno povezani u pasivni elektrodni sustav u kojem kapacitet dvosloja pokazuje odstupanja te se onda umjesto njega primjenjuje površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl} .

Kao kriterij za utvrđivanje korozijske otpornosti uzima se otpor prijenosa naboja R_{ct} pri čemu veći R_{ct} označava nastanak debljeg zaštitnog sloja na uzorku i veću korozijsku otpornost.

Također, iz slike 38 je vidljivo da veći polukrug iznad realne osi nastaje kod alatnog čelika u kloridnom mediju s dodatkom inhibitora. To potvrđuje i podatak iz tablice 4 gdje je vidljiva veća vrijednost otpora prijenosa naboja R_{ct} ($801,9 \Omega \text{ cm}^2$) u kloridnom mediju s dodatkom inhibitora u odnosu na sami kloridni medij ($118,4 \Omega \text{ cm}^2$). Ovi rezultati upućuju na zaključak da se u kloridnom mediju s dodatkom inhibitora stvara znatno deblji oksidni sloj koji ima znatno veću zaštitnu ulogu u borbi protiv napredovanja korozijskog procesa. Veći R_{ct} povezan je s usporenim prijenosom naboja i smanjenjem brzine korozije. Drugim riječima, zahvaljujući inhibitoru VCI 379/611 koji se adsorbira na površini uzorka, stvara se deblji zaštitni sloj koji ima ulogu barijere prilikom daljnjeg prodiranja agresivnih iona iz kloridnog medija.

Skoro pet puta veća vrijednost konstantno faznog elementa dvosloja Q_{dl} registrirana je u mediju 3,5 % NaCl, što upućuje na činjenicu da nastali pasivni sloj nije toliko izdržljiv u 3,5 % NaCl, zbog čega dolazi do povećanja kapaciteta na granici faza metal/oksidni sloj.

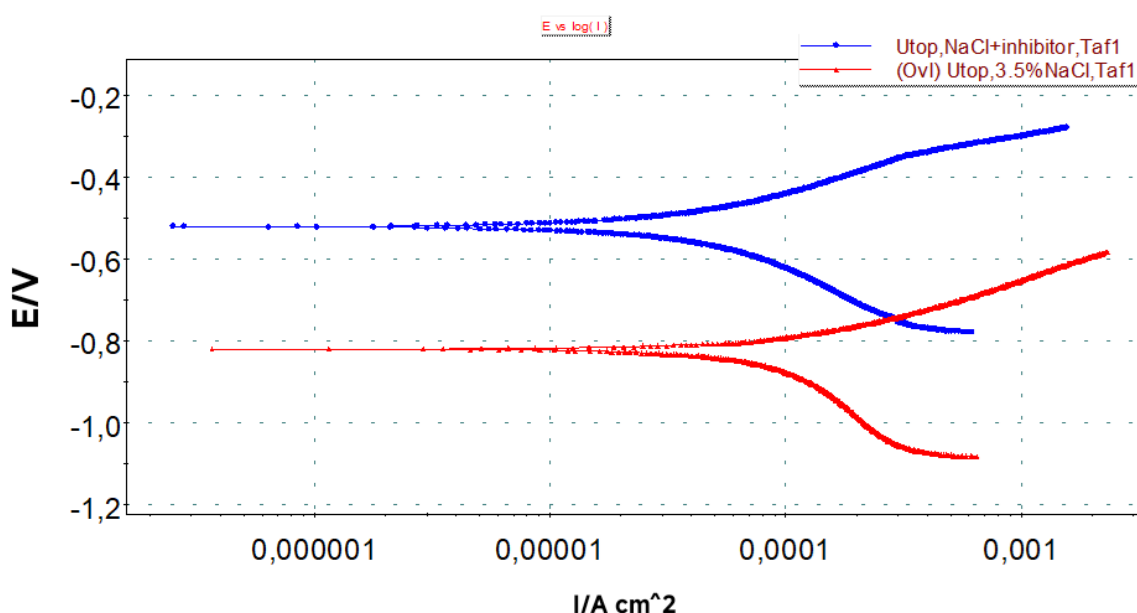
4.3. ODREĐIVANJE KOROZIJSKIH PARAMETARA PRIMJENOM METODE TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE

Metoda Tafelove ekstrapolacije dobivenih polarizacijskih krivulja koristi se za određivanje korozijskih parametara poput: korozijskog potencijala E_{corr} , brzine korozije v_{corr} te anodnog i katodnog nagiba b_a i b_c . Polarizacijske krivulje su dobivene metodom potenciodinamičke polarizacije u području potencijala od -250 mV do $+250 \text{ mV}$ vs E_{corr} . Navedeni korozijski parametri su određeni pomoću softvera PowerCorr™ primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona.

Slika 41 prikazuje polarizacijske krivulje ispitanog alatnog čelika za topli rad u oba medija (3,5 % NaCl i 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora), a dobiveni korozijski parametri su prikazani u tablici 5.

Uz dodatak inhibitora (plava krivulja), korozijski potencijal stabilizira se na oko -0,5 V. Ovaj pomak ka pozitivnijem potencijalu ukazuje na smanjenje korozivne aktivnosti uzorka, što upućuje na učinkovitost inhibitora.

Dvije "grane" na kraju svake Tafelove krivulje odražavaju temeljne reakcije koje se događaju na površini metala. Uz dodatak inhibitora, dolazi do veće razlike između katodne i anodne krivulje.



Slika 41. Polarizacijske krivulje alatnog čelika oznake UTOPMO1 u medijima 3,5 % NaCl i 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora

Tablica 5. Korozijski parametri uzorka UTOPMO1 u oba ispitana medija

Medij	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	v_{corr}
	mV	mV dec ⁻¹	mV dec ⁻¹	mm god ⁻¹
3,5 % NaCl	-821,37	161,14	465,07	2,06
3,5 % NaCl+inhibitor	-519,02	168,72	231,11	0,78

Iz literature je poznato [33,37] da kada je polarizacijska krivulja pomaknuta više u lijevo, tada je brzina korozije, ali i gustoća struje korozije manja, što znači da je takav materijal otporniji na koroziju. Promatranjem slike 41 i analizom korozijskih parametara iz tablice 5, vidljivo je

da uzorak alatnog čelika UTOPMO1 ima za više od 2,5x veću brzinu korozije u mediju 3,5 % NaCl ($2,06 \text{ mm god}^{-1}$) u odnosu na medij 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora ($0,78 \text{ mm god}^{-1}$). Ovakvi rezultati su u skladu s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije, koji su pokazali da je korozijska otpornost uzorka veća u kloridnom mediju s dodatkom inhibitora, je je zabilježen veći otpor prijenosu naboja.

Također iz tablice 5 je vidljivo da su katodni nagibi značajno veći u oba medija, što znači da je izraženija katodna reakcija u odnosu na anodnu reakciju, odnosno na oksidaciju metala. Nadalje, negativniji korozijski potencijal u mediju 3,5 % NaCl upućuje na činjenicu da je korozijski proces u tom mediju intenzivniji pri čemu dolazi do bržeg propadanja ispitnog alatnog čelika.

Zapažanja nakon elektrokemijskih mjerenja

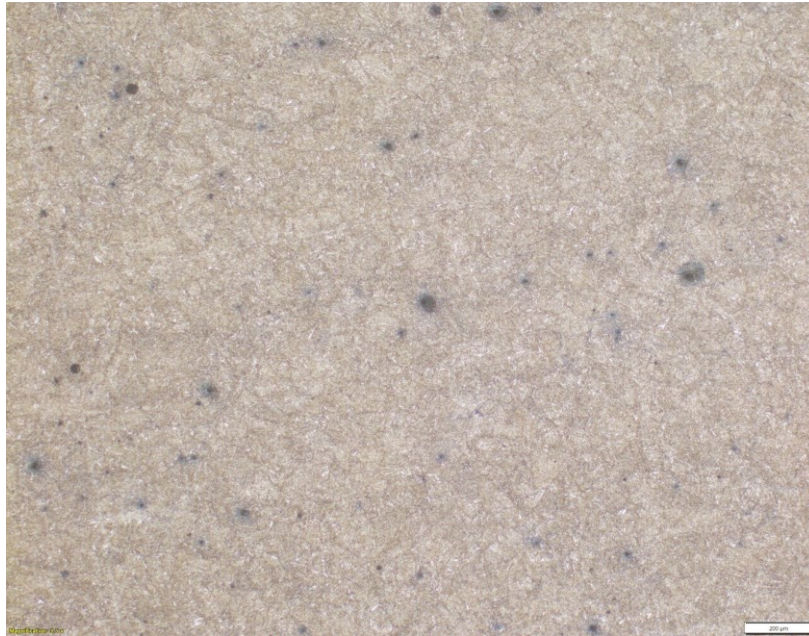
Tijekom provođenja mjerenja uzorka alatnog čelika UTOPMO1 u otopini 3,5 % NaCl uz dodatak inhibitora, uočeno je postepeno nastajanje taloga u čaši, koji pada na dno, iako su otopina NaCl i inhibitor prije mjerenja bili dobro promiješani. Ova pojava sugerira da inhibitor nije u potpunosti topljiv u vodi, što je rezultiralo njegovim taloženjem tijekom eksperimenta.

Nakon svakog ispitivanja, na uzorku su uočene nakupine korozijskih produkata, ali samo uz rub uzorka. Ovi produkti korozije bili su posebno izraženi nakon mjerenja u čistoj otopini 3,5 % NaCl bez inhibitora, gdje su se pojavili u obliku sitnih crnih nakupina, što ukazuje na intenzivniji korozijski proces u odsutnosti inhibitora.

Kod uzorka koji je bio izložen otopini 3,5 % NaCl uz dodatak inhibitora, također su uočene nakupine korozijskih produkata. Iako se na prvi pogled činilo da su ove nakupine intenzivnije, naknadnim pregledom ustanovljeno je da su se zadržale uglavnom u površinskom sloju i da se relativno lako mogu skinuti s uzorka struganjem. Pretpostavlja se da su se na uzorku uz korozijske produkte zadržale i čestice inhibitora, s obzirom na to da inhibitor nije pokazao dovoljnu topljivost u vodi. To se potvrdilo i promatranjem otopine nakon određenog vremena, kada je inhibitor počeo formirati narančasti praškasti talog na dnu ćelije u kojoj je mjerenje izvršeno.

4.4. REZULTATI METALOGRAFSKIH ISPITIVANJA

Na slici 42 prikazana je mikrostruktura ispitanog alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 dobivena nagrivanjem u nitalu.



a)



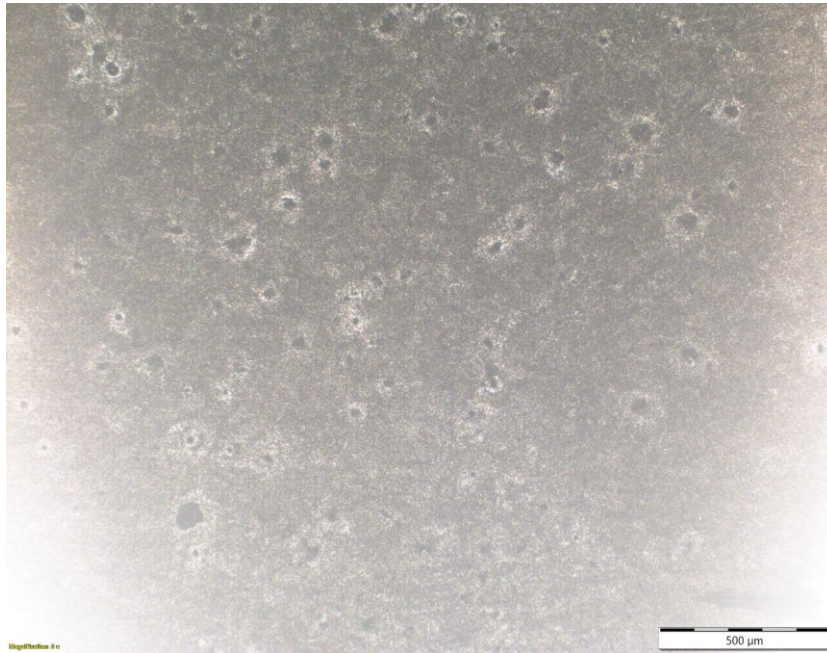
b)

Slika 42. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon nagrivanja u nitalu: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x

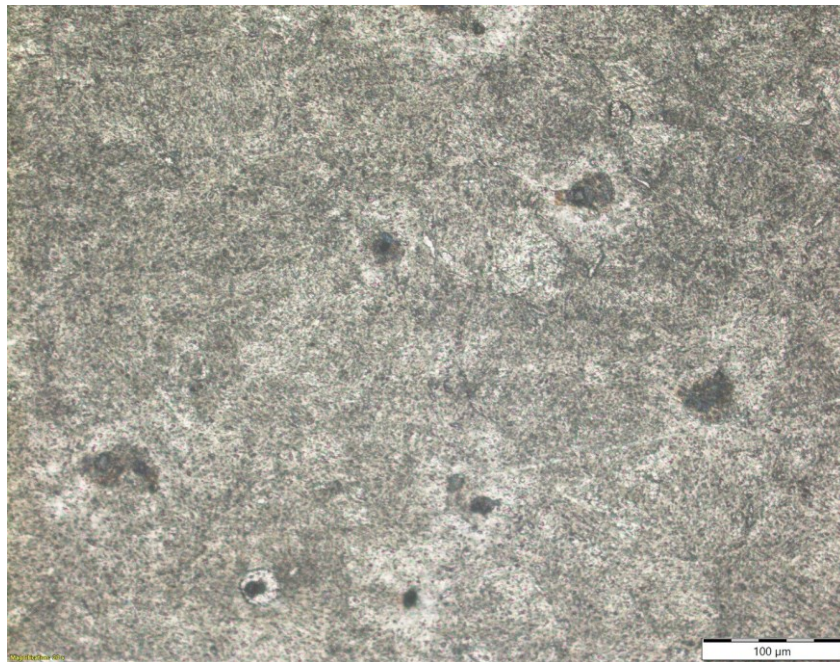
Nital je otopina koja se koristi za naglašavanje mikrostrukturnih elemenata u čeliku, a obično se sastoji od nitratne kiseline (HNO_3) i alkohola (etanol). Metalografski pripremljen uzorak brušenjem i poliranjem uranja se u nital na nekoliko sekundi ili minuta, ovisno o koncentraciji otopine i vrsti materijala. Mikroskopska analiza uzorka omogućava vizualizaciju mikrostrukture materijala.

Iz slike 42 je vidljivo da se radi o sitnozrnatoj martenzitnoj mikrostrukтури s jednolikom raspodjelom karbida koji su vidljivi na slici 42 u obliku bijelih nakupina. Upravo sitnozrnata mikrostruktura i karbidi kroma i molibdena su važni zbog svoje uloge u povećanju tvrdoće i otpornosti materijala na trošenje i koroziju.

Slika 43 prikazuje mikrostrukturu uzorka nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl bez inhibitora. Struktura je i dalje relativno homogena, ali je jasno vidljiva prisutnost korozijskih produkata po površini uzorka. Krom u čeliku obično stvara pasivni sloj koji štiti od korozije, ali u prisustvu NaCl ovaj zaštitni sloj može biti probijen, što dovodi do pojave korozijskih produkata i slabije otpornosti na koroziju.



a)

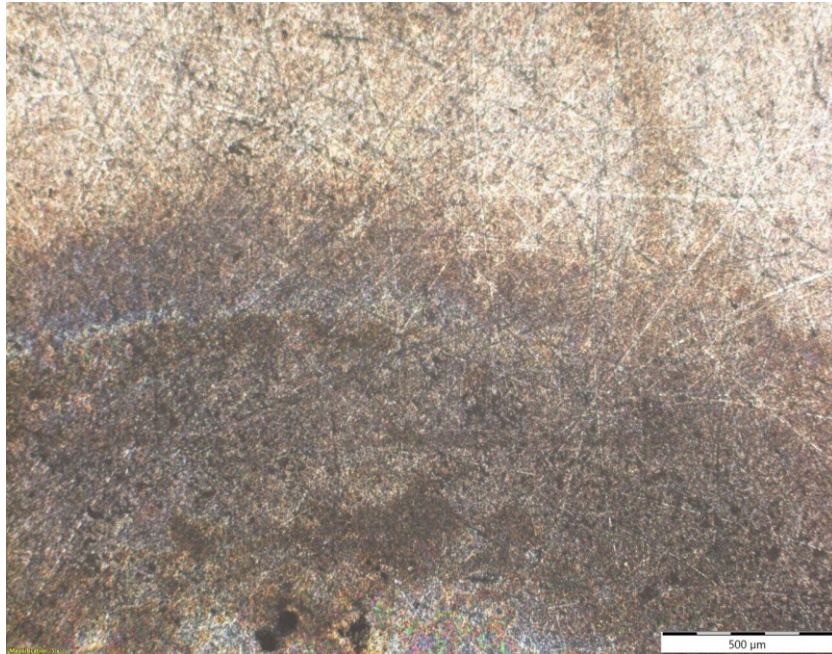


b)

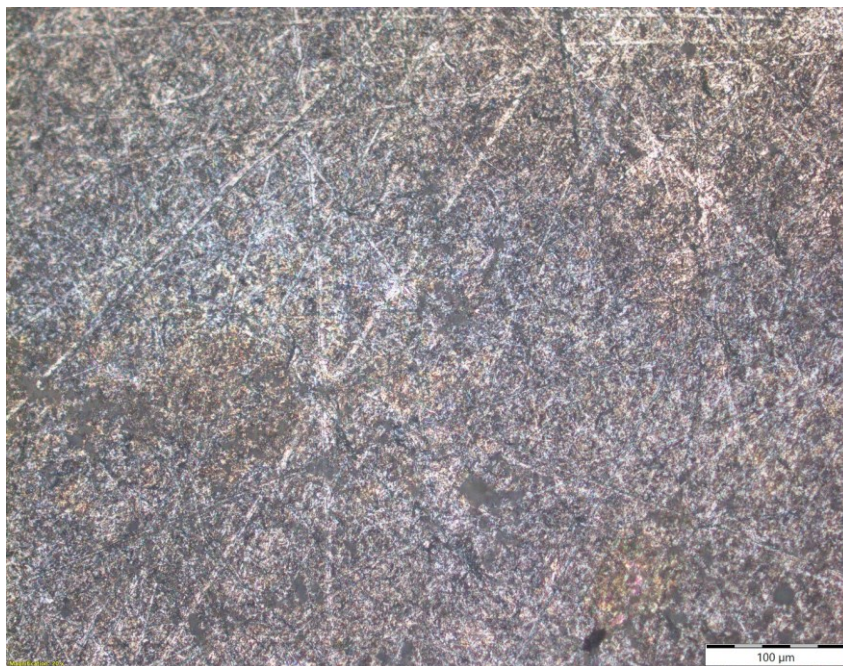
Slika 43. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon elektrokemijskih ispitivanja u otopini 3,5 % NaCl: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x

Nakon primjene inhibitora (slika 44) površina čelika je manje oštećena. Inhibitor se uspješno adsorbirao na površinu uzorka i smanjio intenzitet korozije, što se vidi kroz manju prisutnost

korozijskih produkata. Ogrebotine koje su vidljive na površini su rezultat pripreme uzorka, ali ne narušavaju homogenu strukturu matrice.



a)



b)

Slika 44. Mikrostruktura alatnog čelika za topli rad oznake UTOPMO1 nakon elektrokemijskih ispitivanja u otopini 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora: a) povećanje 50x i b) povećanje 200x

Nakon svega navedenoga može se zaključiti da dodatak inhibitora VCI 379/611 u iznosu od 5 % smanjuje brzinu i intenzitet korozije ispitanog alatnog čelika za topli rad UTOPMO1 u mediju 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora, što pokazuju rezultati manjeg iznosa brzine korozije i većeg iznosa otpora prijenosu naboja, u odnosu na otopinu 3,5 % NaCl bez inhibitora. Također, treba naglasiti da primjena ispitanog čelika nije preporučljiva u kloridnom mediju zbog dobivenih visokih iznosa brzine korozije i registriranih korozijskih produkata na površini uzorka, koje narušavaju strukturu navedenog čelika i ubrzavaju korozijski proces. Međutim, rezultati ovog istraživanja potvrđuju da se otpornost alatnog čelika na koroziju može značajno poboljšati primjenom inhibitora, što otvara mogućnosti za daljnje unaprjeđenje metoda zaštite i dugotrajnosti alata u industrijskim primjenama.

5. ZAKLJUČAK

Ispitana je otpornost alatnog čelika za topli rad X37CrMoV5-1 interne oznake UTOPMO1 prema koroziji u otopini 3,5 % NaCl, kao i u otopini 3,5 % NaCl s dodatkom inhibitora, primjenom elektrokemijskih i metalografskih metoda.

Metodom potenciodinamičke polarizacije ustanovljeno je da alatni čelik oznake UTOPMO1 pokazuje manju brzinu korozije u 3,5 % otopini NaCl s dodatkom inhibitora, nego u 3,5 % otopini NaCl bez dodatka inhibitora.

Što se tiče korozijskog potencijala može se istaknuti da je korozijski potencijal negativniji u otopini 3,5 % NaCl bez dodatka inhibitora, što upućuje na činjenicu da je alatni čelik u takvom okruženju izrazito osjetljiv i podložan koroziji te brže dolazi do njegovog propadanja. Dodatkom inhibitora kloridnom mediju korozijski potencijal se pozitivira i čelik postaje puno stabilniji i korozijski otporniji.

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiven je veći otpor prijenosu naboja uzorka u kloridnoj otopini s dodatkom inhibitora, nego u otopini bez inhibitora, što upućuje na formiranje debljeg zaštitnog sloja na uzorku te dodatno potvrđuje učinkovitost inhibitora u smanjenju intenziteta korozijskog procesa.

Promatrajući mikrostrukturu nakon nagrizanja u nitalu vidljiva je sitnozrnata martenzitna osnova s jednolikom raspodjelom karbida. Pretpostavka je da se radi o karbidima kroma i molibdena koji su vrlo važni zbog svoje uloge u povećanju tvrdoće i otpornosti materijala na trošenje i koroziju.

Izlaganjem uzorka 3,5 % otopini NaCl na površini uzorka su primijećeni korozijski produkti u većem obimu, koji su rezultat agresivnog djelovanja kloridnih iona. Dodatkom inhibitora u kloridni medij uočena je manja prisutnost korozijskih produkata na površini uzorka, što upućuje na činjenicu da je adsorpcija inhibitora na površini uzorka usporila prodor agresivnih kloridnih iona iz otopine u ispitani alatni čelik.

Iako je alatni čelik UTOPMO1 pokazao određenu podložnost koroziji u kloridnom mediju, primjena inhibitora značajno poboljšava njegovu otpornost. Unatoč tome, za produljenje trajnosti čelika u takvim uvjetima preporučuje se daljnja primjena i optimizacija antikorozivskih zaštitnih sredstava.

Zaključno, rezultati ovog istraživanja potvrđuju da se otpornost alatnog čelika na koroziju u kloridnom mediju može značajno poboljšati primjenom inhibitora, što otvara mogućnosti za daljnje unaprjeđenje metoda zaštite i dugotrajnosti alata u industrijskim primjenama.

6. LITERATURA

- [1] Korozija, Hrvatska enciklopedija. Dostupno na internetu:
<https://www.enciklopedija.hr/clanak/korozija> (pristupljeno 02.04.2024.)
- [2] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [3] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [4] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [5] D. Brkić, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [6] Chemical Corrosion, Icolorex. Dostupno na internetu:
<https://icolorex.htgetrid.com/hr/specmaterialy/korroziya/ximicheskaya-korroziya.html>
(pristupljeno 15.04.2024.)
- [7] Total Materia, Corrosion Inhibitors, Sep-2014. Dostupno na internetu:
<https://www.totalmateria.com/en-us/articles/corrosion-inhibitors/> (pristupljeno 15.04.2024.)
- [8] Electrochemical Corrosion, Icolorex. Dostupno na internetu:
<https://icolorex.htgetrid.com/hr/specmaterialy/korroziya/elektroximicheskaya-korroziya.html>
(pristupljeno 15.04.2024.)
- [9] D. Koren, Osnove korozije i zaštita konstrukcije primjenom premaza, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2016.
- [10] Galvanski članak, Periodni. Dostupno na internetu:
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+clanak> (pristupljeno 10.05.2024.)
- [11] N. Rački-Weihnacht, Boje i lakovi – jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi, Zagreb, 2004.
- [12] B. Huljev, Primjena hlapivih inhibitora korozije u maloj brodogradnji, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.

- [13] Rupičasta korozija, Proinstal. Dostupno na internetu: <https://proinstal.hr/sto-je-rupicasta-korozija/> (pristupljeno 02.08.2024.)
- [14] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [15] Dezincification of Brass, Hghouston. Dostupno na internetu: <https://hghouston.com/portals/0/images/corrosion/DezincificationBrass.jpg> (pristupljeno 12.05.2024.)
- [16] D. Ćivković, B. Anzulović, D. Delić, Utjecaj morske korozije na kugličareni sloj aluminijske slitine, Naše more **52** (2005) 5-6, pp. 206–3013.
- [17] Interkristalna korozija, Proinstal. Dostupno na internetu: <https://proinstal.hr/sto-je-interkristalna-korozija/> (pristupljeno 19.05.2024.)
- [18] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, “Autorizirana predavanja“, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [19] Slika žrtvenih anoda, CorrScience. Dostupno na internetu: <http://www.corrscience.com/wp-content/uploads/2011/01/DSCN01201.jpg> (pristupljeno 04.08.2024.)
- [20] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., ASM HANDBOOK, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, 2003.
- [21] F. Dominković, Fizikalno-kemijska svojstva poliamidnog premaza, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [22] Galerija, Cincaonahelena. Dostupno na internetu: <http://www.cincaonahelena.hr/galerija/> (pristupljeno 05.08.2024.)
- [23] H. Belov, Primjena inhibitora korozije kod tehnologije obrade odvajanjem čestica, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [24] Re-covered Rubber Roller, Medium. Dostupno na internetu: <https://medium.com/@rpolytech/re-covered-rubber-roller-d2cd4cff6e1d> (pristupljeno 05.08.2024.)
- [25] V. Čabraja, Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

- [26] Plastifikacija, Viking. Dostupno na internetu: <http://viking.hr/plastifikacija> (pristupljeno 06.08.2024.)
- [27] Prodaja plastifikacije metala, Viking. Dostupno na internetu: <https://viking.hr/plastifikacija-slike/prodaja/plastifikacija-metala> (pristupljeno 06.08.2024.)
- [28] Commercial Roof, Rocksolidroof. Dostupno na internetu: <https://www.rocksolidroof.com/commercial/> (pristupljeno 06.08.2024.)
- [29] I. Matasić, Zaštitni premazi s visokim udjelom cinka, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [30] Alati i Pribor, Boje-lakovi. Dostupno na internetu: <https://boje-lakovi.com/alati-i-pribor/> (pristupljeno 08.08.2024.)
- [31] Inhibitor, Hrvatska enciklopedija. Dostupno na internetu: [inhibitor - Hrvatska enciklopedija](#) (pristupljeno 02.04.2024.)
- [32] G. Palanisamy, Corrosion Inhibitors. Dostupno na internetu: <https://www.intechopen.com/chapters/64392>, doi: 10.5772/intechopen.80542 (pristupljeno 02.04.2024.)
- [33] A. Begić Hadžipašić, Korozija i zaštita metala: Prezentacija 8, Inhibitori korozije, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2023.
- [34] L.L. Shreir, R.A. Jarman, Corrosion control, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [35] Anodic Inhibitor, Corrosionpedia. Dostupno na internetu: <https://www.corrosionpedia.com/definition/95/anodic-inhibitor> (pristupljeno 25.02.2024.)
- [36] Metrohm Autolab, Corrosion, Part 5- Corrosion Inhibitors, 2019. Dostupno na internetu: https://nlab.pl/uploads/edytor/Noty%20aplikacyjne/AN-COR-005__original.pdf (pristupljeno 25.07.2024.)
- [37] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [38] Corrosion Inhibitors, UVmx. Dostupno na internetu: <https://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/CORROSION-INHIBITORS.pdf> (pristupljeno 08.08.2024.)

- [39] M. Milenković, S. Mladenović, I. Vučković, Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd, 1966.
- [40] Cathodic Protection Explained, Cathwell. Dostupno na internetu:
<https://cathwell.com/cathodic-protection-explained/> (pristupljeno 10.08.2024.)
- [41] Brycki, B. E., Kowalczyk, I. H., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M., Organic Corrosion Inhibitors, ResearchGate. Dostupno na internetu:
https://www.researchgate.net/publication/324229067_Organic_Corrosion_Inhibitors (pristupljeno 10.08.2024.)
- [42] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2006.
- [43] Alatni čelici, Scribd. Dostupno na internetu:
<https://www.scribd.com/document/14026711/Alatni-čelici> (pristupljeno 19.05.2024.)
- [44] S. Kožuh, Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [45] S. Rešković, Ispitivanje materijala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2011.
- [46] D. Krumes, Toplinska obradba, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.
- [47] S. Z. Qamar, K. Sheikh, F. M. Arif, T. Pervez, R. Siddiqui, Heat treatment of a hot-work die steel, Arch. Mater. Sci. Eng. **28** (2007) 8, pp. 503–508.
- [48] F. Cajner, D. Landek, Specificities of the heat treatment of tool steels, Proceeding Int. Conf. Heat Treat. Surf. Eng. – Eur. Oppor. Croat. Econ., pp. 57–66, 2012.
- [49] G. Totten, Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies, CRC Taylor Fr., Boca Raton, 2006.
- [50] K. Grilec, S. Jakovljević, Tribologija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [51] B. Andresen, Die casting engineering: A hydraulic, thermal and mechanical process, Marcel Dekker, New York, USA, 2005.

[52] B. Bauer, I. Mihalic, Osnova tehnologije lijevanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.

[53] J. G. Kaufman, E. L. Rooy, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes and Applications, ASM International, 2004.

[54] Hot Work Tool Steel, Uddeholm. Dostupno na internetu:

<https://www.uddeholm.com/us/en-us/product-category/hot-work-tool-steel-en-us/>

(pristupljeno 10.08.2024.)

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Marija Pernar

Datum i mjesto rođenja: 27.02.2000., Sisak

Obrazovanje:

2014. – 2018. Tehnička škola Sisak, smjer ekološki tehničar

2018. – 2022. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer: Industrijska ekologija

2022. – 2024. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, usmjerenje: Industrijska ekologija

Vještine:

Strani jezici: Engleski

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD, SolidWorks, Code Blocks, ProCAST

Vozačka dozvola: B kategorija