

Utjecaj pH na koroziju željeza u kiselim perkloratnim otopinama

Jurišić, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:875646>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ pH NA KOROZIJU ŽELJEZA U KISELIM PERKLORNIM
OTOPINAMA

ZAVRŠNI RAD

MARTA JURIŠIĆ

Matični broj: 99

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ZAŠTITA I OPORABA
MATERIJALA

UTJECAJ pH NA KOROZIJU ŽELJEZA U KISELIM PERKLORATNIM
OTOPINAMA

ZAVRŠNI RAD

MARTA JURIŠIĆ

Matični broj: 99

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY OF MATERIALS
PROTECTION AND RECYCLING

**EFFECT OF pH ON CORROSION OF IRON IN PERCHLORATE
SOLUTIONS**

BACHELOR THESIS

MARTA JURIŠIĆ
Parent number: 99
Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski stručni studij Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Slobodan Brinić

Pomoć pri izradi: prof. dr. sc. Slobodan Brinić

UTJECAJ pH NA KOROZIJU ŽELJEZA U KISELIM PERKLORATNIM OTOPINAMA

Marta Jurišić

Sažetak: Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj pH na koroziju željeza u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 i 0,1 mol/L. Istraživanje je provedeno uz praćenje promjene potencijala otvorenog strujnog kruga s vremenom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na potencijalu otvorenog strujnog kruga i potenciodinamičkom polarizacijom sa sporom promjenom potencijala (0,5 mV/s) u području potencijala $\pm 0,120$ V u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga. Povećanjem pH uz istu ionsku jakost dolazi do smanjenja korozije željeza u otopinama ionske jakosti 0,5 mol / L i u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L. Pri istim pH struje korozije su veće u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L nego u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L. Smanjenjem pH vrijednosti rezultati ovih metoda pokazuju međusobno veće odstupanje koje je posebice značajno u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L. Za ispitivane otopine obje ionske pri pH 0,3; 1 i 2 rezultati ukazuju da je korozija pod aktivacijskom kontrolom, dok je pri pH 3 korozija kontrolirana katodnom difuzijskom strujom.

Ključne riječi: željezo, korozija, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 64 stranica, 41 slika, 8 tablica, 9 tablica i 70 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk- predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko – član
3. prof. dr. sc. Slobodan Brinić - član-mentor

Datum obrane: 16. rujna 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate professional study of Materials Protection and Recycling

Scientific area: Natural science

Scientific field: Chemistry

Thesis subject : was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.

Mentor: prof. dr. sc. Slobodan Brinić

EFFECT OF pH ON CORROSION OF IRON IN PERCHLORATE SOLUTIONS

Marta Jurišić

Abstract: In this study, the effect of pH on iron corrosion in perchlorate solutions with ionic strengths of 0.5 and 0.1 mol/L was investigated. This study was carried out by electrochemical techniques (open circuit potential measurement, potentiodynamic polarisation measurement and electrochemical impedance spectroscopy). In both solutions with an ionic strength of 0.1 mol/L and 0.5 mol/L, raising the pH while maintaining the same ionic strength results in a decrease in iron corrosion. In solutions with an ionic strength of 0.5 mol/L compared to those with an ionic strength of 0.1 mol/L, corrosion currents are higher at the same pH value. The results of these measurements deviate from one another more when the pH value is lowered, which is particularly notable in solutions with an ionic strength of 0.5 mol/L. The results show that corrosion is under activation control for the examined solutions of both ionic solutions at pH 0.3, 1, and 2, however at pH 3, corrosion is controlled by the cathodic diffusion current.

Keywords: iron, corrosive effect, electrochemical methods.

Thesis contains: 64 pages, 41 figures, 8 tables and 70 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Marijo Buzuk, associate professor | Chair person |
| 2. Ph. D. Ivana Smoljko, associate professor | Member |
| 3. Ph. D. Slobodan Brinić, full prof. | Supervisor |

Defence date: 16 September 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Slobodana Brinića, u razdoblju od svibnja 2021. do rujna 2022. godine.

Zahvaljuem se mom mentoru, prof. dr. sc. Slobodanu Briniću, na strpljenu te korisnim i mudrim savjetima prilikom izrade ovog završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Ispitati utjecaj pH na koroziju željeza u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 i 0,1 mol/L.

Istraživanje provesti uz :

- praćenje promjene potencijala otvorenog strujnog kruga s vremenom
- elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na potencijalu otvorenog strujnog kruga
- potenciodinamičkom polarizacijom sa sporom promjenom potencijala (0,5 mV/s) u području potencijala ± 0.120 V u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga

Korozijske parametre potrebno je odrediti metodom Tafelovih pravaca i metodom polarizacijskog otpora a dobivene rezultate različitim metodama potrebno je usporediti i prodiskutirati.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj pH na koroziju željeza u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 i 0,1 mol/L. Istraživanje je provedeno uz praćenje promjene potencijala otvorenog strujnog kruga s vremenom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na potencijalu otvorenog strujnog kruga i potenciodinamičkom polarizacijom sa sporom promjenom potencijala (0,5 mV/s) u području potencijala $\pm 0,120$ V u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga. Povećanjem pH uz istu ionsku jakost dolazi do smanjenja korozije željeza u otopinama ionske jakosti 0,5 mol / L i u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L. Pri istim pH struje korozije su veće u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L nego u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L. Smanjenjem pH vrijednosti rezultati ovih metoda pokazuju međusobno veće odstupanje koje je posebice značajno u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L. Za ispitivane otopine obje ionske pri pH 0,3; 1 i 2 rezultati ukazuju da je korozija pod aktivacijskom kontrolom, dok je pri pH 3 korozija kontrolirana katodnom difuzijskom strujom

Ključne riječi: željezo, korozija, elektrokemijske metode.

SUMMARY

In this study, the effect of pH on iron corrosion in perchlorate solutions with ionic strengths of 0.5 and 0.1 mol/L was investigated. This study was carried out by electrochemical techniques (open circuit potential measurement, potentiodynamic polarisation measurement and electrochemical impedance spectroscopy). In both solutions with an ionic strength of 0.1 mol/L and 0.5 mol/L, raising the pH while maintaining the same ionic strength results in a decrease in iron corrosion. In solutions with an ionic strength of 0.5 mol/L compared to those with an ionic strength of 0.1 mol/L, corrosion currents are higher at the same pH value. The results of these measurements deviate from one another more when the pH value is lowered, which is particularly notable in solutions with an ionic strength of 0.5 mol/L. The results show that corrosion is under activation control for the examined solutions of both ionic solutions at pH 0.3, 1, and 2, however at pH 3, corrosion is controlled by the cathodic diffusion current.

Keywords: iron, corrosion, electrochemical methods.

SADRŽAJ

UVOD.....	15
1. OPĆI DIO.....	16
1.1. ŽELJEZO.....	16
1.1.1. STABILNI SPOJEVI ŽELJEZA	17
1.1.2. DOBIVANJE ŽELJEZA.....	19
1.1.3. ŽELJEZNI LIJEV	22
1.2. ČELIK.....	26
1.3. KOROZIJA	28
1.3.1. KOROZIJA ŽELJEZA.....	31
1.4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	33
1.4.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE ZAŠTITE	33
1.4.2. ODABIR KOROZIJSKO POSTOJANIH MATERJALA	34
1.4.3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ODABIROM KOROZIVNE SREDINE.....	35
1.4.4. ZAŠTITA PREVLAKAMA.....	36
1.5. ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJE ŽELJEZA	36
2. EKSPERIMENTALNI DIO	40
2.1. KOROZIJSKA ĆELIJA	40
2.2. ELEKTRODE	40
2.3. OTOPINE	41
2.4. APARATURA	43
2.5. PROVOĐENJE MJERENJA	44
3. REZULTATI.....	45
3.1. OVISNOST E_{OCP} O VREMENU U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L	46
3.2. OVISNOST E_{OCP} O VREMENU U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 MOL/L	48
3.3. POLARIZACIJSKA MJERENJA U ŠIROKOM PODRUČJU POTENCIJALA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L	50
3.4. POLARIZACIJSKA MJERENJA U ŠIROKOM PODRUČJU POTENCIJALA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 MOL/L	54
3.5. IMPEDANCIJSKA MJERENJA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L	57

3.6.	IMPEDANCIJSKA MJERENJA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 MOL/L	62
4.	RASPRAVA	66
5.	ZAKLJUČCI.....	73
6.	LITERATURA.....	74

UVOD

Budući da su željezo i njegove legure jedni od najrasprostranjenijih materijala u današnjem svijetu, život bez njih gotovo pa je i nezamisljiv. Od davnina pa sve do danas, željezne slitine zauzimaju vrlo važno mjesto u različitim grana industrije kao što su : brodogranja, automobilska industrija te građevinarstvo. Zahvaljući dobrom odnosu kvalitete i cijene, njihova tehnička primjena uistinu je uvelike rasprostranjena¹. Željezo u brojnim uvjetima korodira, a najčešće u uvjetima u kojima su prisutni voda i kisik. Uz brojne direktne gubitke, ovaj prirodni fenomen uzrokuje još veće indirektne gubitke. Ti indirektni gubici rezultiraju još veće troškove, a ponekad rezultiraju i nepopravljivim štetama kao što su gubitci ljudskih života ili pak trajno zagađenje okoliša².

Upravo korozija jedan je od najvećih industrijskih problema. Ovaj spontani proces predmet je istraživanja već godinama. Za usporavanje ovog procesa koriste se brojne metode. Te metode, kao i njihova kombinacija, usporavaju ovaj proces trošenja materijala koji je uzrokovan kemijskim, fizikalnim ili biološkim agensima³.

U ovom radu ispitanana je korozija željeza u kiselim perkloratnim otopinama u ovisnosti o njihovoj pH vrijednosti i ionskoj jakosti. Korozijski parametri su određeni metodom Tafelovih pravaca i metodom polarizacijskog otpora, a dobiveni rezultati su proanalizirani i uspoređeni.

1. OPĆI DIO

1.1. ŽELJEZO

Željezo je kemijski element koji pripada prijelaznoj skupini metala. U periodnom sustavu elemenata nalazi se u četvrtoj periodi i osmoj skupini. U elementarnom stanju on je krutina bijelo sive boje⁴ s talištem pri 1535°C i gustoćom od 7,873 g/cm³.

Relativno je mekan material te se može lako kovati. Dobra toplinska i električna vodljivost, duktilnost, lako legiranje i zavarivanje samo su neke od njegovih prednosti. U prirodi vrlo rasprostranjen najčešće u obliku oksida, sulfata i karbonata, a njegov ukupni udio u Zemljinoj kori iznosi oko 5 %. Na fizikalna i kemijska svojstva željeza znatno utječe već i malen udio primjesa ili nečistoća te veličina kristalnih zrna, a mehanička svojstva čistog željeza mnogo su slabija od svojstava tehničkog željeza i čelika. Tehnički je najvažniji metal koji se u brojnim industrijama koristi u obliku čelika, a manje kao sirovog ili ljevanog željeza. Čelik je legura željeza s 0,05 - 1,7 % ugljika, a zahvaljujući niskoj cijeni i lakoj mehaničkoj obradi, današnji svijet bez njega je nezamisliv. Posebice je zastupljen u automobilskoj i brodskoj industriji te čini 95 % svjetske proizvodnje⁵.

Željezo je vrlo reaktivan materijal. On jako je redukcijsko sredstvo te se otapa u otopinama koje sadrže ione mnogih metala, npr. zlata, platine, srebra, žive, bizmuta, kositra, nikla ili bakra, uz njihovu redukciju i izlučivanje iz otopine⁶.

Za tehničko dobivanje željeza isplativa je prerada ruda koje sadrže više od 25 % željeza. Najcjepenije su oksidni i karbonatni rudni minerali s približno 50 do 60 % željeza, u koje se ubrajaju hematit, magnetit, limonit i donekle sideriti⁴.

Željezo je esencijalni mikronutrijent, metal koji se prirodno nalazi u hrani kao divalentni ili trovalentni kation ili vezan u komplekse s organskim spojevima. Neophodan je za normalnu funkciju ljudskog organizma, budući da sudjeluje u temeljnim biokemijskim reakcijama: staničnom disanju, prijenosu elektrona, proliferaciji i diferencijaciji stanica, regulaciji ekspresije gena i sintezi hemoglobina, mioglobina i drugih spojeva, poput citokroma, peroksidaza i katalaza⁷.

Poznate su četiri alotropske modifikacije željeza:

- α -željezo je najstabilnija alotropska modifikacija željeza. Kristalna struktura je volumno centrirana kubična rešetka. Ova alotropska modifikacija posjeduje feromagnetičnost do 770 °C (*Curieve temperature*).
- β -Fe nastaje iznad *Curieve temperature* dijamagnetičan je i strukturno se ne razlikuje od α -Fe.
- γ -Fe modifikacija stabilna je na temperaturi od 906 °C do 1403 °C i posjeduje plošno centriranu kubičnu kristalnu strukturu. Nemagnetična je i γ -Fe prelazi u δ -formu pri temperaturi od 1411 °C.
- δ -Fe je stabilan na temperaturi iznad 1403 °C. Posjeduje volumno centriranu kubičnu kristalnu rešetku, koja se zadržava sve do tališta željeza (1535 °C).

Na temperaturi višoj od 3235 °C željezo se nalazi u plinovitom stanju^{8,9}.

1.1.1. STABILNI SPOJEVI ŽELJEZA

Željezo pravi spojeve u kojima ima oksidacijski broj +2, +3 i +6, a najznačajniji i najbrojniji spojevi su oni oksidacijskog broja +2 (fero) i +3 (feri). Željezovi (II) halogenidi su FeBr_2 , FeF_2 , Fe_2 i FeCl_2 su soli topljive u vodi, dok su željezovi (III) halogenidi, FeF_3 , FeCl_3 i FeBr_3 , od kojih je jedino željezov (III) fluorid u vodi neznato topljiv⁵.

Elementarno željezo lako reagira s kiselinama te u odsustvu zraka obično nastaju soli s Fe^{2+} ionima, a uz oksidacijsko djelovanje nastaju odgovarajuće Fe^{3+} soli¹⁰.

Fero spojevi imaju elektronsku konfiguraciju $[\text{Ar}] 3d^6$, a spojevi u tom stanju imaju ionski karakter. Oni su topljivi u vodi pri bilo kojem pH i formiraju oktaedarske heksa-aqua komplekse blijedo zelene boje. Upravo njegov oksid je blijedo zelene boje i odgovoran je za stvaranje hrđe. Fe^{2+} u vodenoj otopini, uz prisustvo kisika, spontano se oksidira u Fe^{3+} . S druge strane, Fe^{3+} ima elektronsku konfiguraciju $[\text{Ar}] 3d^5$, a kod spojeva u feri stanju prevladava kovalentni karakter. Otopine tog iona poprimaju žute boje, osim otopina s bromidom gdje poprimaju crvenu boju⁹.

U neke od najznačajnijih spojeva željeza ubrajamo:

Željezov (III) sulfat ili zelena galica dobiva se u obliku monoklinskih prizmi iz otopine željeza u sumpornoj kiselini. Spoj je blijedo zelene boje, dobro je topljiv u vodi, a na zraku je nestabilan. Najčešće se koristi u poljoprivredi za suzbijanje nametnika.

Željezov (III) nitrat nonahidrat je kristalni spoj žutosmeđe boje stabilan pri standardnim uvjetima, a priprema se djelovanjem dušične kiseline na željezov oksid. Jako je oksidirajuće sredstvo te na zraku može dovesti do požara i eksplozije ako se dugo izlaže zagrijavanju. Najčešću primjenu ima kao katalizator¹¹.

Željezov (III) heksacijanoferat (II), Berlinsko modriilo ili Prusko modriilo je anorganska kompleksna sol koja sadrži dva različito nabijena željezova iona, Fe^{2+} i Fe^{3+} ion, te negativno nabijen heksacijanoferatni anion. Vrlo je osjetljiv u lužnatom mediju, a praškasti materijal predstavlja opasnost od korozije. Sve do 1710. godine za „Prusko modriilo“ se govorilo da nije otrovno niti štetno. Upravo ovaj pigment nije sadržavao arsene te se koristio ne samo u slikarstvu, već i u medicini. Danas, nakon provedenog velikog broja istraživanja, on se koristi kao protuotrov za radioaktivne izotope te za trovanja teškim metalima. Suhi pigment je koloidan prah, a udisanje malo praha uzrokuje iritacije pluća, stoga se treba izbjegavati.

Hidratizirani željezov (III) oksid hidroksid, poznat kao „Oker“, je prirodni mineralni pigment koji u svom sastavu uz glinu sadrži veće količine željezovog(III) oksida te kalcijevih i manganovih spojeva, a upravo se on može pronaći svugdje po svijetu gdje postoji velika količina željeza u tlu. Nijansa pigmenta ovisi o udjelu manganovih (IV) oksida, o ostalim elementima u tlu, kao i o udjelu vode u pigmentu i veličini čestica te obzirom na to, postoje žuti, crveni, narančasti, ljubičasti i smeđi „Oker“ pigment. Ovaj pigment nije toksičan, a tijekom povijesti koristio se za oslikavanje tijela i špilja, dok se danas najčešće koristi u medicini, industriji i kozmetici¹².

1.1.2. DOBIVANJE ŽELJEZA

Postoje dvije vrste sirovog željeza: bijelo i sivo sirovo željezo. Bijelo sirovo željezo upotrebljava se za proizvodnju čelika, a čak > 90 % proizvodnje sirovog željeza odnosi se na bijelo željezo. Željezni ugljik izlučen je u obliku karbida tj. cementita te prijelomna površina krutog uzorka bijelog sirovog željeza ima bijelu boju. U sivom sirovom željezu ugljik je izlučen u obliku grafita i ono se koristi proizvodnju metalnih odljevaka¹³.

Osnovne sirovine i materijali za proizvodnju sirovog željeza su: rude željeza, talitelji i gorivo¹⁴. (slika 1. 1)

Budući da se kisik iz željezne rude uklanja postupkom redukcije u visokoj peći, nečistoće koje ostaju imaju visoku temperaturu taljenja i nije ih moguće odvojiti od metala u krutom stanju. Upravo to je razlog radi kojeg talitelji reagiraju s nečistoćama pri čemu nastaju spojevi s nižom temperaturom taljenja. Također, talitelji reagiraju s pojedinim elementom iz sirovog željeza (najčešće sumporom) i prevode ih u trosku. Ako ruda sadrži kiselu jalovinu, upotrebljuju se bazični talitelji (npr vapnenac i dolomit) i obrnuto¹⁴.

Gorivo izgaranjem treba osigurati toplinu potrebnu za zagrijavanje uložnih materijala do temperature redukcije i taljenja željeza tetroske. Ono daje toplinu za endotermne reakcije razlaganja pojedinih komponenti zasipa i redukcije zasipa te osigurava toplinu za nadoknadu toplinskih gubitaka agregata u kojem se proizvodi sirovo željezo. Gorivo također treba dati reducense za procese redukcije i ormirati krut i pokretan kostur koji omogućuje propusnost plinova kroz zasip^{14,15}.

Metalurški koks je jedino gorivo koje u potpunosti ispunjava sve navedene zahtjeve za proizvodnju sirovog željeza u visokoj peći, dok se toplina i redukcijsko sredstvo mogu dobiti i iz drugih goriva, no tada dolazi samo do djelomične zamjene metalurškog koksa u visokoj peći¹⁴.

Poznato je da je željezo drugi najčešći metal u Zemljinoj kori nakon aluminija. Budući da se on rijetko nalazi u elementarnom obliku, potrebno ga je izolirati iz njegovih najčešće oksidnih i rijede karbonatnih ruda. Tijekom povijesti željezo se dobivalo preko primitivnih peći s plitkim ognjištem na kojima se izmjenično stavljala željezna ruda i drveni ugljen, a gorenjem ugljena nastao je ugljikov monoksid. U današnje vrijeme željezo se uglavnom proizvodi taljenjem i redukcijom željezne rude u visokim pećima. Već u 15. stoljeću konstruirana je prva je visoka peć u Europi, dok se danas u

zemljama koje raspolažu dovoljnim količinama električne energije sirovo željezo proizvodi taljenjem željezne rude u tzv. elektoredukcijskim pećima. S obzirom na sadržaj željeza u rudi razlikujemo: siromašne rude željeza (sadrže manje od 30 %), srednje bogate (30 – 45 %) i bogate rude željeza (više od 45 % željeza). Prilikom izbora željezne rude potrebno je poznavati sadržaj željeza, potrošnju koksa, koji su minerali jalovine, teškoće pri redukciji i topljenju i sadržaj štetnih primjesa. Također, od rude se zahtijeva da bude ujednačene kvalitete te da ne iziskuje visoke troškove rudarske eksploatacije¹⁶.



Slika 1.1. Proces prerade rude u svrhu dobivanja željeza.

Već nekoliko stotina godina visoka peć je najčešće upotrebljavani agregat za proizvodnju sirovog željeza. Također, sirovo željezo može se proizvesti i u elektoredukcijskim pećima. Budući da je za process u visokoj peći potreban skupi koks, a da je za proizvodnju sirovog željeza u elektoredukcijskim pećima potrebna velika količina električne energije i manja količina koksa, razvijeni su alternativni postupci koji omogućuju ekstrakciju željeza iz ruda bez upotrebe koksa. To su postupci proizvodnje direktno reduciranog željeza i postupci proizvodnje sirovog željeza redukcijom taljenjem^{15,17,18}.

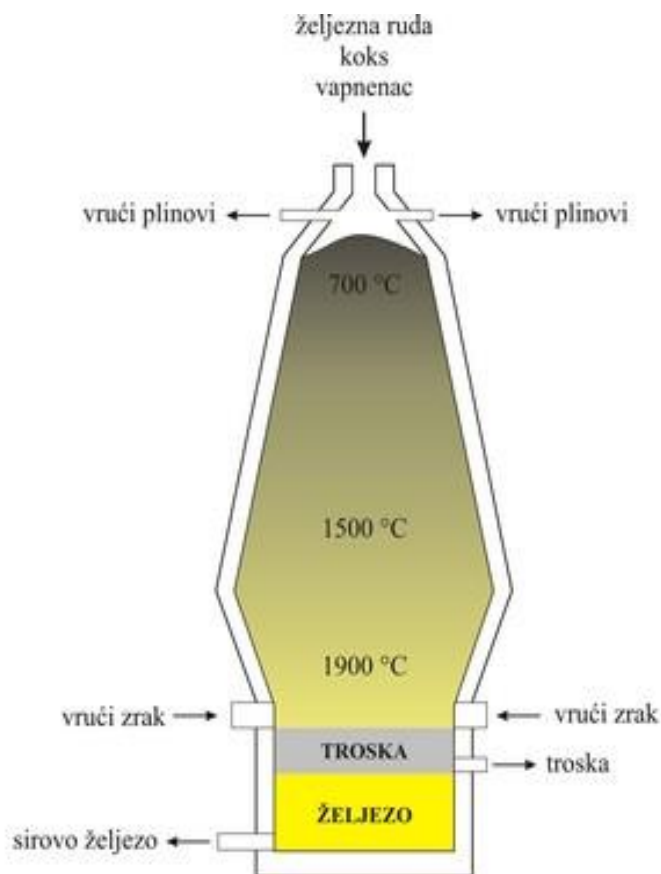
Proces proizvodnje željeza započinje pripremom rude. Iz rude se uklanja višak jalovine te se zatim odvija sušenje i dehidratacija. Tvari za taljenje su spojevi koji omogućuju uklanjanje pepela dobivenog izgaranjem koksa i jalovine pri čemu nastaje masa

nazvana troska. U ovom procesu najčešća tvar za taljenje je vapnenac. Kao reducens najčešće se koristi koks, koji se dobiva suhom destilacijom kamenog ugljena pri visokim temperaturama. Pripremljena ruda s tvarima za taljenje i koksom ulazi u ždrjelo peći. Na donjem dijelu peći upuhuje se vrući zrak koji izgara doji sloj koksa te na sebe veže suvišan ugljik i dolazi do izgaranja goriva.

Visoka peć sastoji se od pet međusobno povezanih djelova (gnijezda (ili pećice), sedla, trbuha, trupa i ždrijela) Na gornjem dijelu peći nalazi se ždrjelo, koje služi za ravnomjerno odvođenje plinova nastalih u visokoj peći. Plin koji izlazi iz peći služi za zagrijavanje komore u kojoj se nalazi zrak koji će se upuhivati u peć, dok se u ždrijelu smjesa predgrijava. Prolaskom kroz sedlo željezna ruda se reducira pomoću plinova ugljikova monoksida i vodika. Na temperaturi od 1200 °C dolazi se do faze taljenja željeza i odvajanja troske na površinu. Na izlasku iz peći nastaje sirovo željezo, koje je vrlo krhko i nije prikladno za upotrebu. Njega je potrebno obraditi kako bi se dobio kvalitetniji materijal. Treba ga pročistiti od primjesa i ukloniti sadržaj ugljika koji u sirovom željezu iznosi oko 4 %, što uzrokuje krhkost. Brzim hlađenjem nastaje bijelo željezo koje sadrži ugljik vezan u obliku cementita i koristi se za proizvodnju čelika, a sporim hlađenjem nastaje sivo željezo koje se koristi za proizvodnju masovnih materijala⁹. (slika 1.2.)

Treba naglasiti da je velike komade rude prije ubacivanja u peć potrebno izdrobiti. Sitne rude željeza okrupnjavaju se sinteriranjem ili peletiranjem da bi se osigurala ravnomjerna propusnost reduktivnih plinova kroz mješavinu u peći. Dobiveno željezo otapa u sebi ugljik i prelazi u sirovo željezo. U željeznim rudama prisutni su i oksidi drugih elementa, ne samo željeza, kao što su siliciji i mangan. Oni se također djelomično reduciraju tijekom procesa i prelaze u sirovo željezo. Talitelji snižavaju temperaturu taljenja jalovine iz rude i pepela iz koksa te ih prevode u trosku. Sirovine za proizvodnju sirovog željeza trebaju biti u točno određenim odnosima prilikom ulaska u ždrjelo visoke peći pomoću zasipnog uređaja, dok se zrak potreban za izgaranje koksa pomoću sapnica upuhuje se u gnijezdo visoke peći. Kisik iz zraka u zoni izgaranja ispred sapnica reagira s užarenim koksom te nastaju CO₂ i CO. Potpuno izgaranje ugljika iz koksa odvija se ako je prisutna dovoljna koncentracija kisika, dok se kod nedovoljne količine kisika odvija nepotpuno izgaranje ugljika iz koksa. U oba slučaja reakcija je egzotermna, tj. oslobađa se toplina, s tim da se veća količina topline dobiva potpunim izgaranjem ugljika iz koksa u CO₂. Na temperaturama od 1000 do 1100 °C proces redukcije željeza uglavnom završava dok na višim temperaturama

započinje redukcija ostalih elemenata iz oksida, koji se teže reduciraju od željeza (najčešće SiO_2 i MnO). Bijelo sirovo željezo transportira se u čeličanu gdje se prerađuje u čelik, dok sivo sirovo željezo odlazi u ljevaonice za lijevanje metalnih odljevaka¹⁵.



Slika 1.2. Shema visoke peći.

1.1.3. ŽELJEZNI LIJEV

Lijevom se smatra svaka metalna legura koja nakon ulijevanja u kalup i kristalizacije nije bila podvrgnuta niti toplom niti hladnom oblikovanju deformiranjem¹⁹.

Većina željeznih ljevova, uz željezo, obično sadrži ugljik (maseni udio $> 2\%$), silicij (1 do 3 %), koji povećava stupanj grafitizacije, zatim mangan, fosfor, sumpor te manje udjele nekih drugih elemenata⁴.

U željezne ljevove spadaju:

- čelični lijev
- bijeli tvrdi lijev
- sivi lijev
- nodularni lijev
- temper lijev.

1.1.3.1. Čelični lijev

Čelični ljevovi su metastabilno kristalizirane legure koje teorijski sadrže do 2 % ugljika, a kod nelegiranih vrsta do 0,5 % ugljika. To su ljevovi slabijih mehaničkih svojstava nego čelici odgovarajućih sastava i stanja pa se prvenstveno primjenjuju kada tehnički nije izvedivo ili nije ekonomično oblikovanje na drukčiji način, npr. kovanjem, obradom odvajanjem čestica iz poluproizvoda, zavarivanjem itd²⁰.

Čelični lijev primjenjuje se ukoliko nije zadovoljena čvrstoća sivog i temper lijeva. Tipični primjeri primjene čeličnog lijeva su: rotor toplinskog sloja, brodski propeleri, bubnjevi automobilskih kočnica, kućišta elektromotora²¹.

1.1.3.2. Bijeli tvrdi lijev

Bijeli tvrdi lijev dobiva se metastabilnom kristalizacijom Fe-C legura s više od 2 % ugljika. Kako bi se pospješilo stvaranje karbida, a spriječilo stvaranje grafita, treba povišiti maseni udio mangana te ograničiti maseni udio silicija¹⁹.

Bijeli tvrdi lijev primjenjuje se za odljevke jednostavnijeg oblika koji trebaju biti tvrdi i otporni na abrazijsko trošenje. Najčešće se primjenjuje u metalnoj i prehrambenoj industriji kao kotač tračnog vozila, dio drobilice za kamen ili oklop bubnja u industriji cementa²¹.

1.1.3.3. Sivi lijev

Jedna od najstarijih vrsta željeznog lijeva je sivi lijev. Ovaj vrsta lijeva zauzima prvo mjesto u godišnjoj proizvodnji željeznih ljevova u svijetu. Naziv ovog materijala dolazi od sive boje koja se može uočiti na prijelomoj površini. Njegova niska granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, istezanje, elastičnost, tvrdoća i žilavost uz dobru livljivost i jeftinu proizvodnju samo su neki od prednosti zbog kojih se sivi lijev koristi u različitim područjima²².

Sivi lijev najčešće se koristi kod: kliznih ležajeva, postolja alatnih strojeva, dijelova poljoprivrednih strojeva te blokova motora i reduktora²³.

1.1.3.4. Nodularni lijev

Nodularni lijev je vrsta željeznog lijeva u kojoj je grafit prisutan u obliku malih kuglica (nodula) koje su obavijene slojem perlitne strukture. Dobra žilavost, relativno visoka čvrstoća i tvrdoća nodularnog lijeva samo su neki od benefita u primjeni s obzirom na sivi i temper lijev za dijelove s velikom opterećenjima. Upravo zbog navedenog, nodularni lijev koristi se izradu tlačne opreme (ventili, pumpe, spojnice za cijevi), dijelova automobila, zupčanika, košuljice cilindara

Osnovna podjela nodularnih ljevova je prema vrsti željezne osnove: feritna (niža čvrstoća i viša istezljivost), perlitna (viša čvrstoća i niža istezljivost), feritno-perlitna i austenitna (visokolegirane vrste)²⁴.

1.1.3.5. Temper lijev

Temper lijev ili kovkasti lijev je posebna vrsta lijevanog željeza. Ova legura željeza i ugljika u sirovom odljevenom obliku ima bijeli prijelaz. Ovisno o atmosferi u kojoj se provodi žarenje dobiva se:

- ☐ crni temper lijev,
- ☐ bijeli temper lijev²⁵.

Dobiva se dugotrajnom toplinskom obradbom, tj. temperiranjem odljevaka od bijeloga željeznoga lijeva, pri čemu se željezni karbid razgrađuje, a izlučuje se ugljik u obliku kompaktnih nakupina u metalnoj osnovi⁴.

Žarenje se provodi u austenitnom području na temperaturi oko 900 °C. Na toj se temperaturi difuzijskim procesom metastabilna cementitna faza razlaže na željezo i grafit. Nastali grafit je čvorastog oblika. Ovi čvorići smanjuju koncentraciju

naprezanja (slično kao kuglice kod žilavog lijeva) i to kovkastom lijevu daje izvjesnu rastezljivost. S obzirom na to da se žarenje odvija na temperaturama intenzivnog odvijanja difuzije, moguća je i promjena kemijskog sastava površinskog sloja odljevka. Ako se žarenje provodi u pećima s neutralnom atmosferom, tada nema nikakve promjene kemijskog sastava. Na kraju žarenja ostane feritna ili feritno-perlitna matrica s čvorićima grafitu. Zbog tamne površine presjeka ovakav se lijev naziva crni kovkasti lijev. Ukoliko se žarenje odvija u oksidirajućoj atmosferi, dolazi do razugličenja površine odljevka. Tada se ugljik s kisikom vezuje u ugljikov monoksid i kasnije u ugljikov dioksid. Budući da ova proizvodnja iziskuje visoke troškove, sve je više zamjenjena žilavim lijevom kod većih odljevaka i visokolegiranim čelicima kod manjih. Kovkasti lijev najčešće se koristi za izradu spojnih dijelova za cjevovode (koljena, redukcije, T-spojevi, čepovi, kućišta ventila i zasuna)²⁶. (slika1.3.)



Slika 1.3. Različite vrste željeznog lijeva u svakodnevnoj primjeni.

1.2. ČELIK

Zahvaljući odličnim svojstvima kao što su: velika čvrstoća i tvrdoća, žilavost, elastičnost te otpornost prema koroziji, čelik je postao najvažniji tehničkih materijala današnjice. Čelik se može definirati kao legura željeza i ugljika ($< 2 \%$) s ili bez dodatka ostalih legirajućih elemenata²⁷.

Čelik zahvaljući niskim troškovima proizvodnje kao i ekološke prihvatljivosti, tj. mogućnosti recikliranja koristi se u svakom aspektu našeg života. Obzirom na različita fizikalna i kemijska svojstva, razlikujemo oko 3500 različitih vrsta čelika²⁸.

Budući da se porastom udjela ugljika povećavaju tvrdoća, vlačna čvrstoća i granica razvlačenja, kako bi se postigla željena svojstva čelika, dodaju se legirajući elementi. Postoje dvije vrste čelika: niskolegirani i visokolegirani čelik. Kod niskolegiranih čelika udio dodanih legirajućih elemenata ne prelazi 5 %, dok visokolegirani čelici imaju više od 5 % dodanih elemenata²⁸.

Podjelu čelika moguće je izvesti na više načina. To su:

- a) prema načinu proizvodnje,
- b) prema kemijskom sastavu,
- c) prema mikrostrukтури,
- d) prema kvaliteti,
- e) prema namjeni²⁹.

Osnovni načini dobivanja čelika su proizvodnja čelika u integralnim čeličanicama, proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći i direktna redukcija³⁰.

Budući da se čelik kao materijal koristi u svim granama industrije, prometu, građevinarstvu, poljoprivredi, obrtništvu, kao i svim drugim djelatnostima, godišnje se u svijetu proizvede više od milijardu tona čelika. Zanimljiva je i činjenica da je trenutna godišnja količina proizvedenog čelika u svijetu oko deset puta veća od ukupne proizvedene količine svih ostalih metala i legura^{31,32}.

Zahvaljući dobrim svojstvima, čelični otpad kao sekundarna sirovina prilikom proizvodnje čelika pridonosi uštedi energije odnosno zaštiti okoliša. Danas je suvremena proizvodnja čelika bazirana na čeličnom otpadu kao glavnoj sirovini. Također, bitan segment u budućoj proizvodnji čelika kao i poboljšanje postojećih agregata za proizvodnju čelika baziran je na smanjenju potrošnje energenata kao i kraćem vremenu rafinacije i većem stupanju automatizacije. Teži se tome da se sva čelična prašina može značajnije reciklirati. Kako bi se ispunili ekološki kriteriji

čeličane, potrebno je smanjiti emisiju CO₂. To se postiže proizvodnjom čelika u elektrolučnoj peći jer je potrebna niža energija za taljenje čeličnog otpada nego za taljenje željezne rude³³.

Čelični otpad je najčešće čelik koji je završio svoj “životni vijek” te se koristi kao sekundarna sirovina u proizvodnji novog čelika. Čelični se otpad dijeli u klase, obično prema podrijetlu i po kvaliteti³⁴.

Najkvalitetniji otpad je čelični otpad. On se sastoji od čeličnih proizvoda odbačenih nakon uporabe, kao što su najčešće stari automobili, električni uređaji, poljoprivredna oprema, željezničke tračnice i konzerve za hranu i piće. Prosječno se oko 70 % gotovih čeličnih proizvoda vrati u ciklus recikliranja nakon što su bili u uporabi tijekom 20 godina. Ostalih 30 % uglavnom se ne upotrebljava zbog korozije čelika³⁵.

Čelični otpad mora biti bez ili sa što manje neželjeznih metala, nemetalnih materijala kao što su guma, plastika, tkanina, drvo, ulje. Otpad mora biti relativno sitan (ne veći od komada veličine cigle) i bez komada koji ne provode elektricitet. Također, čelični otpad ne smije sadržavati radioaktivne izvore^{36,37}.

1.3. KOROZIJA

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima³⁸.

Ovaj spontani proces, koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti, predstavlja veliki problem u industriji. Budući da se metali u prirodi nalaze u vezanom stanju u obliku ruda, za preradu rude potrebno je provesti brojne pirometalurške procese. Budući da metal teži oslobađanju energije kako bi prešao u niže energijsko stanje, smanjenje energije je jedan od pokretača korozije³⁹.

Uz brojne direktne troškove kao što su: zamjena korodivne opreme, održavanje, provođenje zaštite, postoje i brojni indirektni troškovi kao što su: zaustavljanje pogona, smanjenje efikasnosti, onečišćenje proizvoda kao te brojne druge². (slika 1.4.; slika 1.5. i slika 1.6.)

Temeljna podjela korozije je na koroziju metala i koroziju nemetala. Korozija metala dijeli se na kemijsku koroziju i elektrokemijsku koroziju. Elektrokemijska korozija odvija se tako da atomi metala, izlazeći iz kristalne rešetke u okolinu, gube elektrone (elektrokemijska oksidacija), pri čemu primarno nastaju slobodni ioni, a oni tek sekundarnim procesima mogu dati molekule spoja koji je produkt korozije. Ova vrsta korozije najviše se odvija u vodenim medijima, otopinama kiselina i lužina, vlažnom tlu⁴⁰.

Procesi koji prate elektrokemijsku koroziju su katodni i anodni proces. Anodni proces je proces u kojem element otpušta elektrone, dok kod katodnog procesa element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije

. Reakcije se moraju odvijati istovremeno, a broj elektrona koji prelezi treba biti isti⁴¹.

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

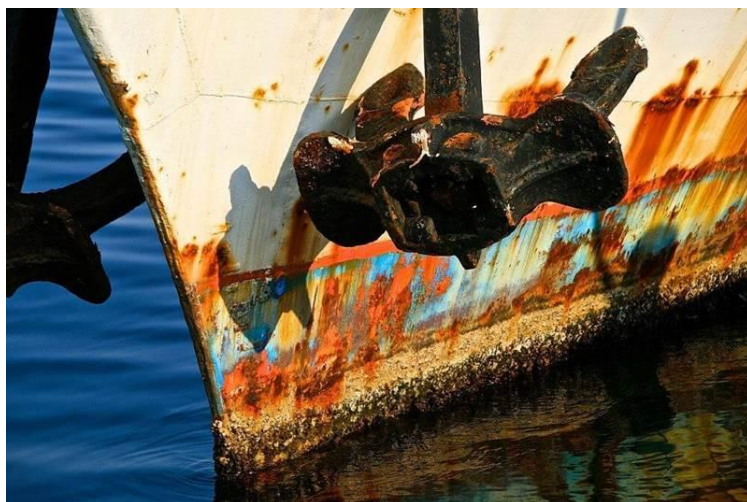
- vrste elektrolita
- sustava i koncentraciji otopljenih tvari
- pH vrijednosti
- stupnju aeracije
- temperaturi i relativnoj brzini strujanja elektrolita³⁹.

Dobri uvjeti za razvoj elektrokemijske korozije postoje u energetskim metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji⁴².

S druge strane, kemijska korozija se zbiva u neelektrolitima, tj. medijima koji ne provode električnu struju. Elektroliti koji izazivaju kemijsku koroziju najčešće su vrući plinovi i organske tekućine. Vrući plinovi trebaju biti suhi, odnosno na metalu ne smije nastati ni tekuća voda ni vodena otopina kako ne bi došlo do kondenzacije ili adsorpcije.

Suhoća plinova je osnovni preduvjet za nastanak kemijske korozije jer njihova visoka temperatura ne dozvoljava nastanak vode ili vodene otopine na samom metalu. U suprotnome došlo bi do odvijanja elektrokemijske korozije⁴³.

Ovaj oblik korozije najčešće je zastupljen u termoenergetskim postrojenjima i industrijskim pećima. Organske tekućine koje izazivaju kemijsku koroziju najčešće su: naftni derivati, otapala za odmašćivanje, lakovi i razrijeđene boje^{44,45}.



Slika 1.4. Elektrokemijska korozija broda.



Slika 1.5. Korozijsko djelovanje na konstrukcijskim građevinama svjetskih gradova.



Slika 1.6. Korozija u zrakoplovnoj industriji.

1.3.1. KOROZIJA ŽELJEZA

U naftnoj industriji korozijskom djelovanju su najčešće izloženi željezo i legure željeza korišteni u primarnoj proizvodnji. Korozija na naftnim poljima može se podijeliti na koroziju zbog prisutnosti CO_2 („slatka“ korozija) i na koroziju zbog prisutnosti H_2S („kisela“ korozija). Budući da je u bušotini prisutan kisik koji se unosi zavodnjavanjem, postupcima za održavanje tlaka ili plinskim liftom, sirova nafta i prirodni plin u sebi često sadrže primjese kojima je svojstveno da su korozivni mediji kao na primjer ugljikov dioksid, sumporovodik ili slobodna voda. Ta voda sadrži niz kemijskih spojeva koji mogu biti pokretači korozije. Ovakvo trošenje konstrukcijskog materijala vidljivo je u rafiniranju, skladištenju te transportu nafte. Korozija koja se događa u eksploatacijskim cijevima može prouzrokovati lokalizirane napade na područjima na kojima se odvija taloženje čvrstih čestica, dok naslage koje sadrže čestice željezovog sulfida (FeS) mogu biti izuzetno korozivne zbog električne vodljivosti FeS ⁴⁶.

Napetosna korozija je korozijski fenomen koji najčešće vrlo lagano interkristalno ili transkristalno razara strukturu materijala i nerijetko iznenada dovodi postrojenja izvan upotrebe. Napetosna korozija ugljčnih i niskolegiranih čelika je česti problem koji se javlja u brojnim industrijama. Ovu koroziju izazivaju unutrašnja vlačna naprezanja a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja

u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina. Najčešći mehanizmi nastajanja napetosne korozije kod ovih materijala su vodikova krhkost (katodni mehanizam) i aktivno područje razaranja (anodni mehanizam). Najopasnija vrsta napetosne korozije je transkristalni lom.

Sulfidna napetosna korozija nastupa ako je vlačno nagnuta konstrukcija u dodiru sa sumporovodikom. Reakcijom željeza i sumporovodika stvara se atomarni vodik koji difundira u kristalnu rešetku, uzrokuje izvitoperenje i napetost rešetke, što dovodi do pojave mikronapuklina. Uz agresivno okruženje, na napetosnu koroziju ugljičnih i niskolegiranih čelika utječe i: kemijski sastav materijala, mikrostruktura i toplinska obrada, mehanička svojstva, hladno oblikovanje i zavarivanje⁴⁷.

Ukoliko željezni materijal dođe u kontakt s agresivnim medijem, dolazi do ubrzane korozije željeza. Tada dolazi do značajnog gubitka materijala te nastaju gubitci u produktivnosti kao i povećani troškovi održavanja, popravka, zamjene i obnove oštećenog dijela. Za razliku od jednolike korozije koju je lako uočiti jer se odvija preko cijele površine, točkastu koroziju teško je predvidjeti. Nažalost, mehanizam nastajanja točkaste korozije još uvijek nije potpuno razjašnjen. Pretpostavlja se da se pojavljuje na mjestima na pasivnoj površini gdje je došlo do neke vrste mehaničkog oštećenja. Na pojavu točkaste korozije utječe atmosfera u kojoj se materijal nalazi, sastav materijala, potencijal, temperature i stanje površine⁴⁸.

Nehrđajući čelik najčešće je podložen ovoj vrsti korozije. To se događa jer je njegova otpornost na koroziju povezana sa zaštitnim filmom oksida pa svako lokalno pucanje zaštitnog filma stvara anodno područje. Ako se zaštitni film ne može ponovo formirati, razlike potencijala između aktivnog i pasivnog područja uzrokuju ubrzano djelovanje korozije na području pukotine. Upravo zato ioni klora u morskoj vodi posebno agresivno djeluju na ovaj materijal⁴⁹.

Rupice se na nehrđajućem čeliku pojavljuju u morskoj vodi te u okolišu koji sadrži visoke koncentracije klora. Kako bi se povećala otpornost nehrđajućeg čelika, provodi se poliranje, a dobar učinak na otpornost rupičastoj koroziji postiže se legiranjem sa Cr, Mo i Ni^{50,51}.

1.4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Najčešće metode zaštite konstrukcija su:

1. elektrokemijske metode zaštite
2. odabir korozijski postojanih materijala
3. zaštita od korozije obradom korozivne sredine
4. zaštita prevlakama⁵².

1.4.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE ZAŠTITE

Elektrokemijska zaštita metala od korozije je jedna od najčešće primjenjivih metoda zaštita konstrukcija. Ona se najviše primjenjuje u agresivnoj sredini. U praksi se upotrebljavaju dva načina zaštite: anodna i katodna zaštita⁵².

Metode se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala pasivizacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira⁵³.

1.4.1.1. Anodna zaštita

Anodna zaštita metala provodi se na dva načina:

- ☐ izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje),
- ☐ protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom)⁵³.

Anodna zaštita je metoda koja se temelji na usporavanju korozije anodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u pozitivnom smjeru. Ova vrsta zaštite koristi na metalima kod kojih je izražen *Fladeov* potencijal odnosno E_F kod kojih postoji aktivno-pasivni prijelaz, a struja pasivacije je dovoljno mala. Najčešće se upotrebljava na: čelicima, nehrđajućim čelicima, aluminiju, kromu i titan legurama koji se nalaze u agresivnoj sredini⁵⁴. Anodna zaštita protektorom provodi se spajanjem sa elektropozitivnijim materijalom. Kako bi se materijal zaštitio, uz katodni protektor potrebno je korozijski potencijal dovesti u područje pasivnog stanja.

1.4.1.2. Katodna zaštita

Katodna zaštita je metoda koja se temelji na usporavanju korozije tako što se katodnom polarizacijom elektrokemijski potencijal metala pomakne prema negativnom smjeru i na taj način metal postaje imun⁵⁴.

Ako je struja pozitivna (anodna elektroda), ioni željeza se prenose u okolnu otopinu, što će dovesti do gubitka mase metala, odnosno dolazi do otapanja metala, a time do korozije. Kod negativne struje (katodne elektrode) ova proces će biti sprječen. Potencijal metala je bitna varijabla koja će određivati brzinu korozije⁵².

U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite:

- ☐ katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje,
- ☐ katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s manje plemenitim metalom. Žrtvovana anoda izrađena je od metala elektronegativnijeg (elektrodni potencijal je negativniji) u odnosu na metal konstrukcije. To su najčešće cink ili aluminij⁵³.

1.4.2. ODABIR KOROZIJSKO POSTOJANIH MATERJALA

Iznimno je važno znati kako se konstrukcijski materijal ponaša te kako korozija utječe na njega u određenom okruženju. Korozijski postojaniji materijal je onaj kod kojeg u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje izraženog razaranja na površini ili neželjenoj promjeni na mikrostrukтури⁵².

Od konstrukcijskih materijala se očekuje da uz što nižu cijenu imaju izvrsna mehanička svojstva i svojstva obradljivosti, a da u isto vrijeme osiguraju i korozijsku otpornost⁵⁵.

Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda) ⁵⁶.

1.4.3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ODABIROM KOROZIVNE SREDINE

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure provodi se na 2 načina:

- ☐ Uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine- aktivatori korozije su najčešće kisik u neutralnom i lužnatom mediju, te vodikovi ioni u kiselom mediju. Pokraj njih to znaju biti sumporni spojevi i dr.
- ☐ Uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu³⁸.

Inhibitori su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala i legura. Oni smanjuju stupanj anodne oksidacije ili katodne redukcije ili oba procesa zajedno. Inhibitori se apsorbiraju na metalnu površinu elektrostatičkom adsorpcijom ili kemisorpcijom⁵⁷.

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

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

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti:

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

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti:

- sigurni
- opasni.

Vrlo je važno odrediti optimalnu koncentraciju inhibitora jer prevelika ili premalena koncentracija inhibitora može aktivirati koroziju metala. Kod odabira inhibitora treba voditi računa oko različitih faktora kao što su: fizička svojstva inhibitora, temperature promjene, vremenska degradacija, kompatibilnost sa drugim aditivima u mediju sustava, cijena, koncentracija, toksičnost, brzina strujanja medija, tlakovi koji se javljaju tijekom procesa kruženja medija te brojni drugi⁵³.

Kako bi učinak inhibitora bio što bolji, prilikom zaštite metala često se primjenjuju dva ili više inhibitora zajedno koji tada povećavaju stupanj inhibicije³⁸.

Danas radi povećane brige o okolišu, kao i zdravlju ljudi, dolazi do smanjenja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inhibitora. Mnogi vrlo učinkoviti ali i vrlo toksični inhibitori zamijenjeni su ekološki prihvatljivijim spojevima. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora zbog svoje toksičnosti, a smanjena je i uporaba polifosfata i amina⁵⁸.

1.4.4. ZAŠTITA PREVLAKAMA

Metalizacija ili platiranje je proces nanošenja metalnih prevlaka. Provođi se fizikalnim i kemijskim postupcima koji se razlikuju po tome je li materijal prevlake već prije bio prisutan u obliku metala ili tek nastaje nekom kemijskom (elektrokemijskom) redukcijom tijekom obrade. U fizikalne se postupke ubrajaju vruće uranjanje, metalizacija prskanjem, platiniranje, nataljivanje, navarivanje, oblaganje, lemljenje i lijepljenje, dok kemijskim pripadaju galvanotehnika, ionska izmjena i redukcija u otopini. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, dok nemetalne prevlake mogu biti organske i anorganske⁵⁹.

1.5. ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJE ŽELJEZA

Budući da je korozija elektrokemijski proces, za određivanje brzine korozije razvijene su različite elektrokemijske tehnike temeljene na istosmjernoj ili izmjeničnoj struji.

Bez obzira na način mjerenja u osnovi razlikujemo dvije metode određivanja korozije:

a) metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

b) metoda polarizacijskog otpora, R_p ,

Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca temelji se na Butler – Volmerovoj jednažbi, osnovnoj jednažbi elektrokemijskekinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_r)}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF(E-E_r)}{RT}} \right] \quad (1.1.)$$

I_0 = gustoća struje izmjene ($A\ cm^{-2}$)

α = koeficijent prijelaza

E = narinuti potencijal (V)

E_r = ravnotežni potencijal (V)

R = opća plinska konstanta ($8,314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$)

T = termodinamička temperatura (K)

n = broj razmijenjenih elektrona

Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na osnovi dobivenih anodnih i katodnih krivulja polarizacije dobije se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji. Elektrokemijska ćelija sastoji se od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.)³⁸.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 150\ mV$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje⁶⁰.

Veliki raspon potencijala koji se koriste pri mjerenju mogu znatno promijeniti površinu elektrode. Upravo to je razlog zbog kojeg je između mjerenja potrebno ponovo obraditi njezinu površinu. Prilikom mjerenja može doći i do pojave koncentracijske polarizacije uzrokovane prevelikom brzinom reakcije što može spriječiti određene elektroaktivne vrste na elektrodu zadovoljavajućom brzinom i

proces postaje difuzijski kontroliran. Ukoliko dođe do miješanja otopine u kojoj je uronjena elektroda, utjecaj koncentracijske polarizacije može se smanjiti. Ako je elektroda izložena prevelikoj jakosti struje, otpor koji se pojavljuje na spoju radne i referentne elektrode također može negativno utjecati na rezultate mjerenja jer se ne prikazuje točan potencijal na radnoj elektrodi. Ovi nedostaci mogu uzrokovati smanjenje linearnog područja do točke u kojoj je otežana ekstrapolacija Tafelovih pravaca⁶¹.

Metodom polarizacijskog otpora, R_p , obrađuju se podaci dobiveni polarizacijom elektrode u blizini korozijskog potencijala (± 10 mV u odnosu na E_{kor}) gdje postoji linearna ovisnost struje o potencijalu jer je otpor definiran Ohmovim zakonom⁴²:

$$R = E / I \quad (1.2.)$$

Kroz dobivene točke provlači se pravac a R_p se određuje iz nagiba pravaca. Male vrijednosti potencijala prilikom polarizacije ima nekoliko prednosti:

- izbjegava se oštećenje površine elektrode
- izbjegava se utjecaj difuzijskih procesa.

Nedostatak ove metode je nemogućnost direktnog računanja Tafelovih konstanti i to što prikazani podaci mogu u određenom dijelu odstupati od linearnosti pa dobivena vrijednost R_p nije u potpunosti točna⁶¹.

Ova metoda primjenjuje se u relativno čistim elektrolitima, a nije prikladna za plinove ili emulzije⁶².

Polarizacijski otpor pri potencijalu korozije može se odrediti pomoću elektrokemijske impendancijske spektroskopije (EIS), a metode koja se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Ova se metoda koristi prije elektrokemijske tehnike s istosmjernom strujom zbog male amplitude pobude i mogućnosti proučavanja mehanizma elektrokemijskih procesa. Osnovna teorijska prednost ove metode jest što omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava, dok se kao nedostatak navodi individualni pristup analizi. U izmjeničnom električnom krugu, uz otpornik i zavojnicu, kondenzatori sprječavaju prolaz elektrona. U elektrokemijskom sustavu protok elektrona može sprječavati spora elektrodna kinetika, kao i sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, koji se mogu razmatrati analogno otpornicima, kondenzatorima i zavojnicama, koji pružaju otpor protjecanju elektrona u izmjeničnom krugu⁶³.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule pa je analogna jednadžba:

$$E=I \times Z \quad (1.3.)$$

gdje je Z Faradayska impedancija, koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Međufazna granica elektroda /elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora.⁶⁵

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nije destruktivna tehnika i ne uzrokuje ubrzanje korozivskih reakcija. Impedancija Z može biti izražena kao:

$$Z = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imag}} \quad (1.4.)$$

gdje Z_{real} i Z_{imag} predstavljaju realnu i imaginarnu komponentu impedancije.

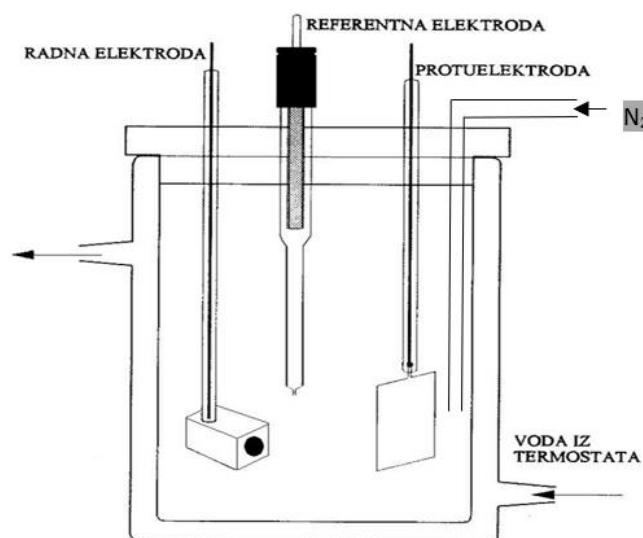
Nakon završenog eksperimentalnog dijela podaci se mogu prikazati u različitim prikazima. Jedan od takvih prikaza je Nyquistov prikaz. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) o realnoj komponenti (Z_{real}) za svaku frekvenciju pobude. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosu naboja, R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor, R_{p} . Drugi način prikazivanja impedancijskog spektra je Bodeov dijagram. On prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta teta, θ , o logaritmu frekvencije, f ⁶⁶.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija može poslužiti za određivanje površinskih parametara kao što su: brzine reakcija, konstante brzine, kapacitet, difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije te veličina kao što su: vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, brzine generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja, prisutnost pora i rasklona. Ova metoda je vjerojatno jedna od najmoćnijih metoda dostupnih u elektrokemiji danas i koristi se za istraživanje i razvoju u različitim područjima npr. koroziji metala, kemijskim izvorima struje, gorivim ćelijama i dr. Međutim, učinkovito korištenje ove metode je otežano zbog nedostatka sveobuhvatnog i kohezivnog objašnjenje tehnika, teorije, mjerenja i analize⁶⁷.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KOROZIJSKA ČELIJA

Eksperimentalna mjerenja provedena su u standardnoj staklenoj elektrokemijskoj ćeliji s tri elektrode: radnom, referentnom i protuelektrodom. (slika 2.1.) Ćelija također sadrži teflonski poklopac s pet stacionarnih otvora za korišten troelektrodni sustav i cijevi za dovod i odvod dušika kojim je propuhavan elektrolit.



Slika 2.1. Shema elektrolitske ćelije korištene u radu.

2.2. ELEKTRODE

Kao radna elektroda korišteno je željezo (Johnson Matthey Co., Ltd., spektroskopski čisto) valjkastog oblika. Valjak je jednim krajem zalemljen za bakrenu žicu koja je provučena kroz staklenu cijevčicu, a služi isključivo kao vodič. Cijela elektroda je zalivena poliesterskom smolom. Elektrolitu je izložena samo osnovica valjka a površina radne elektrode iznosi 0,196 cm².

Kao protuelektroda korišten je platinski lim velike površine što omogućava da njen udio u mjerenoj impedanciji bude zanemariv.

Referentna elektroda bila je Ag-AgCl elektroda sa zasićenom otopinom KCl.

Elektrode su se spajale na Solartronov potenciostat-galvanosat koji je elektrolitskoj ćeliji pružao vanjski izvor napona i putem kojeg su se provodile različite metode rada ćelije te mjerenje procesnih parametra.

Prije provodbe eksperimenta, radnu elektroda je bila brušena brusnim papirom (SiC) finoće 600. Zatim je slijedilo ispiranje elektrode destiliranom vodom, postavljanje u ultrazvučnu kupelj radi odstranjivanja eventualno zaostalih krutih čestica na površini elektrode i na kraju ispiranje s 96 % etanolom radi odstranjivanja masnih i/ili uljastih naslaga, te je potom neposredno prije postavljanja u ćeliju elektroda ponovo tretirana destiliranom vodom.

2.3. OTOPINE

Kao otopina elektrolita, a ujedno i korozivni mediji, služila je otopina perklorne kiseline različitih koncentracija i različite ionske jakosti koja je postignuta različitim dodatkom $\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

Prvo je priređena otopina HClO_4 koncentracije 1 mol/L razrjeđivanjem 85,9 mL min. 69 % HClO_4 (Kemika Zagreb, gustoća 1,67 kg/L) u odmjernoj tikvici od 1 L destiliranom vodom.

Otopine perklorne kiseline ionske jakosti $I_c = 0,5$ mol/L, ali različitog pH, priređene su razrjeđenjem do 1 L različitih količina otopine HClO_4 koncentracije 1 mol/L i njene natrijeve soli. Točne količine date su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Potrebne količine perklorne kiseline i njene natrijeve soli za pripremu po 1 L otopina različitog pH, ali iste ionske jakosti $I_c = 0,5 \text{ mol/L}$

	$V(1 \text{ M HClO}_4) / \text{mL}$	$c(\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}) / \text{mol/L}$	$\gamma(\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}) / \text{g/L}$	$I_c \text{ otopine} / \text{mol/L}$	$[\text{H}^+] / \text{mol/L}$	Teorijski pH otopine
A	500	0,000	0,00	0,5	0,500	0,30
B	100	0,400	56,1800	0,5	0,100	1,00
C	10	0,490	68,8205	0,5	0,010	2,00
D	1	0,499	70,0846	0,5	0,001	3,00

Otopine perklorne kiseline ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol/L}$, ali različitog pH, priređene su razrjeđenjem odgovarajućih otopina ionske jakosti $I_c = 0,5 \text{ mol/L}$ uz korekciju pH dodatkom potrebne količine otopine HClO_4 koncentracije 1 mol/L što je prikazano u Tablici 2.2

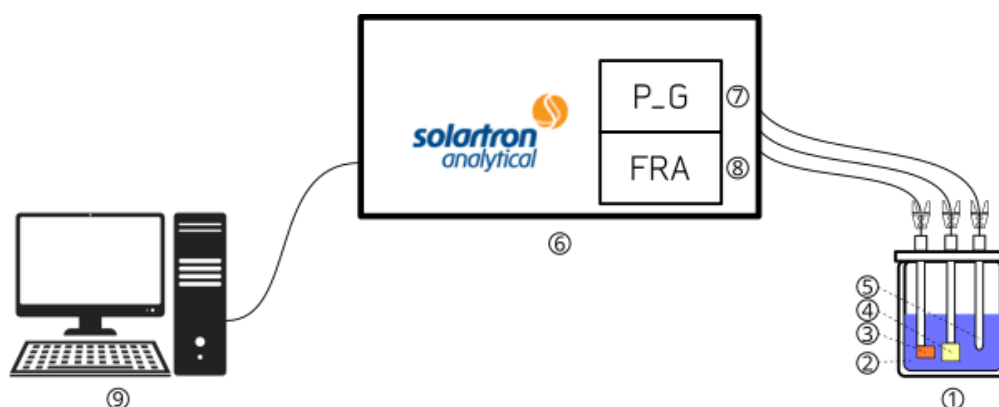
Sva razrjeđenja pripremila su se destiliranom vodom do oznake u odmjernoj tikvici od 1 L.

Tablica 2.2 Potrebne količine odgovarajućih otopina i dodatka perklorne kiseline za pripremu po 1 L otopina različitog pH, ali iste ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol/L}$

	$V(\text{dovodajuće otopine } I_c = 0,5 \text{ mol/L}) / \text{mL}$	$I_c \text{ otopine} / \text{mol/L}$	$V(1 \text{ mol/L HClO}_4) / \text{mL}$	$[\text{H}^+] / \text{mol/L}$	Teorijski pH otopine
B1	200 mL otopine A	0,1	0,0	0,100	1,00
C1	200 mL otopine C	0,1	8,0	0,010	2,00
D1	200 mL otopine D	0,1	0,8	0,001	3,00

2.4. APARATURA

Polarizacijska i impedancijska mjerenja su izvedena s potencijostat-galvanostatom (P_G, Solartron SI 1287) i analizatorom odziva frekvencijske pobude (FRA, Solartron SI 1255) vođenih osobnim računalom (PC), a shema aparature prikazana je na slici 2.2. Programi putem kojih se upravlja uređajima, te pohranjuju i obrađuju prikupljeni podaci su: CorrWare, CView, Zplot i ZView2. Sve navedene programe su razvila je tvrtka Solartron,



Slika 2.2. Shema aparature.

- 1) Korozivna ćelija
- 2) Otopina elektrolita
- 3) Radna elektroda
- 4) Protuelektroda
- 5) Referentna elektroda
- 6) Solartron analytically uređaj
- 7) Solartronov P_G (potencijostat-galvanostat)
- 8) Solartronov FRA (analizator odziva na frekvencijske pobude)
- 9) PC s instaliranim programskim sučeljem za Solartron

2.5. PROVOĐENJE MJERENJA

Prije svakog mjerenja provodilo se deaeriranje elektrolita dušikom 15 minuta, a nakon toga se dušik propuhavao iznad elektrolita sprječavajući kontakt elektrolita sa zrakom.

Svaki eksperiment se sastojao od praćenja promjena potencijala radne elektrode s vremenom pri otvorenom strujnom krugu (E_{OCP} - Open Circuit Potential), te impedancijskih i polarizacijskih mjerenja.

Pojedini eksperiment je završavao polarizacijskim mjerenjem nakon kojeg bi se elektroda izvadila iz ćelije te pripremila za novo mjerenje.

Polarizacijska mjerenja provodila su se u rasponu potencijala od minimalno $\pm 0,120$ V vs. E_{OCP} , brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s nakon što je elektroda stajala na E_{OCP} 55 minuta. Polarizacija se izvodila prvo od E_{OCP} prema katodnoj granici, zatim nazad do anodne granice i onda ponovo nazad do E_{OCP} . Nakon toga elektroda bi se izvadila iz elektrolita i ponovo pripremila za slijedeće mjerenje. Prilikom slijedećeg mjerenja polarizacija se izvodila od E_{OCP} prema anodnoj granici, zatim nazad do katodne granice i onda eventualno ponovo nazad do E_{OCP} .

Prije nego bi se elektroda podvrgnula polarizacijskim mjerenjima tijekom stajanja elektrode na E_{OCP} nakon 5 minuta izvodilo se impedancijsko mjerenje ako se polarizacijsko mjerenje radilo nakon 15 minuta, a ako bi se polarizacijsko mjerenje izvodilo nakon 55 minuta impedancijsko mjerenje provodilo se nakon 5, 25 i 50 minuta.

Impedancijska mjerenja izvodila su se u rasponu frekvencija od 100 kHz do 50 mHz na potencijalu otvorenog strujnog kruga uz izmjeničnu naponsku pobudu amplitude 5 mV.

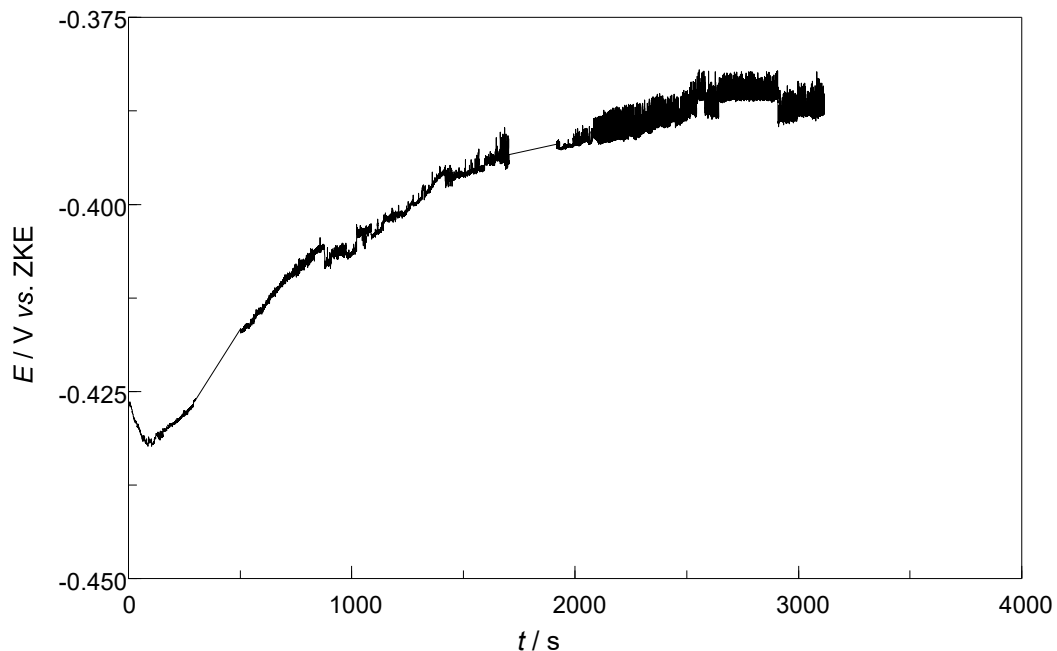
3. REZULTATI

U ovom radu ispitivan je utjecaj pH i ionske jakosti kiselih perkloratnih otopina na koroziju željeza. Priređena su dva niza kiselih perkloratnih otopina čijem djelovanju je bilo izloženo željezo. Prvi niz otopina sastojao se od četiri otopine koje su sve imale istu ionsku jakost od 0,5 mol/L, dok su im pH vrijednosti bile redom: 0,3; 1, 2 i 3. Drugi niz otopina sastojao se od tri otopine koje su sve imale istu ionsku jakost od 0,1 mol/L, dok su im pH vrijednosti bile redom: 1, 2 i 3. Ispitivanja su provedena praćenjem potencijala otvorenog strujnog kruga elektrode od željeza, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i linearnom polarizacijom (LP).

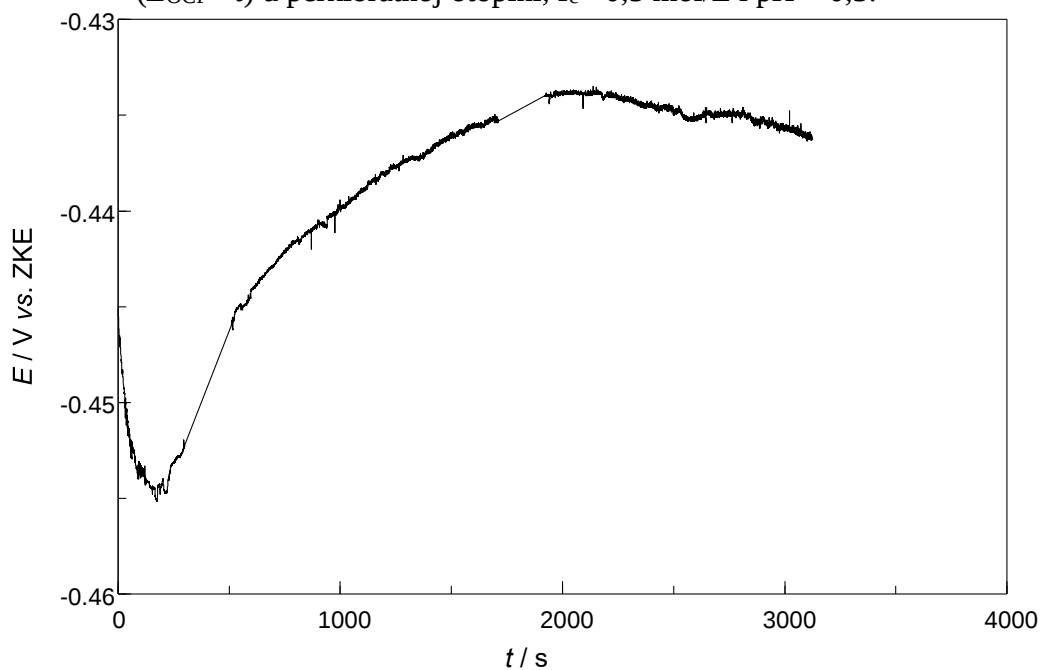
Slijedi prikaz dobivenih rezultata podijeljen prema vrsti mjerenja.

3.1. OVISNOST E_{OCP} O VREMENU U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L

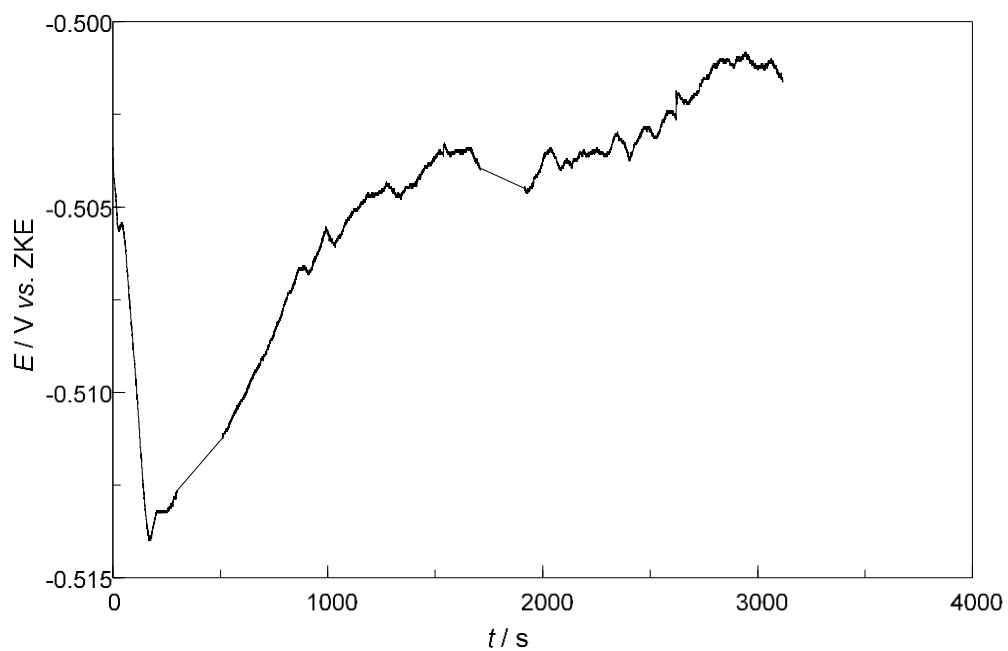
Na slikama od 3.1. do 3.4. prikazane su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga Fe s vremenom tijekom 55 minuta za pojedinu otopinu ionske jakosti 0,5 mol/L.



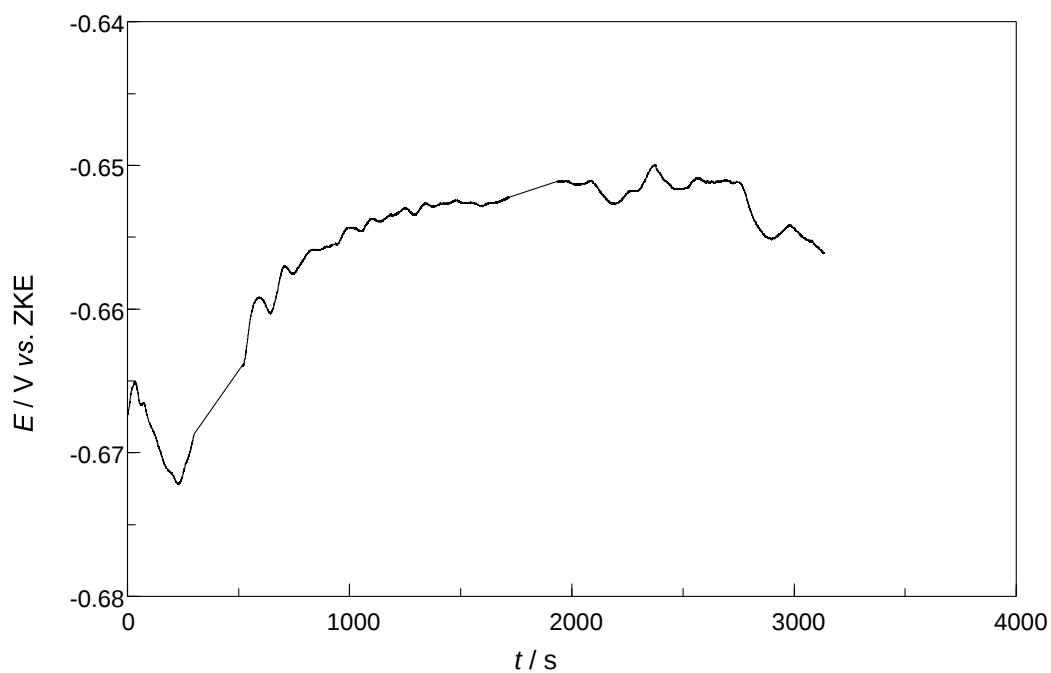
Slika 3.1. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,5$ mol/L i pH = 0,3.



Slika 3.2. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,5$ mol/L i pH = 1,0.



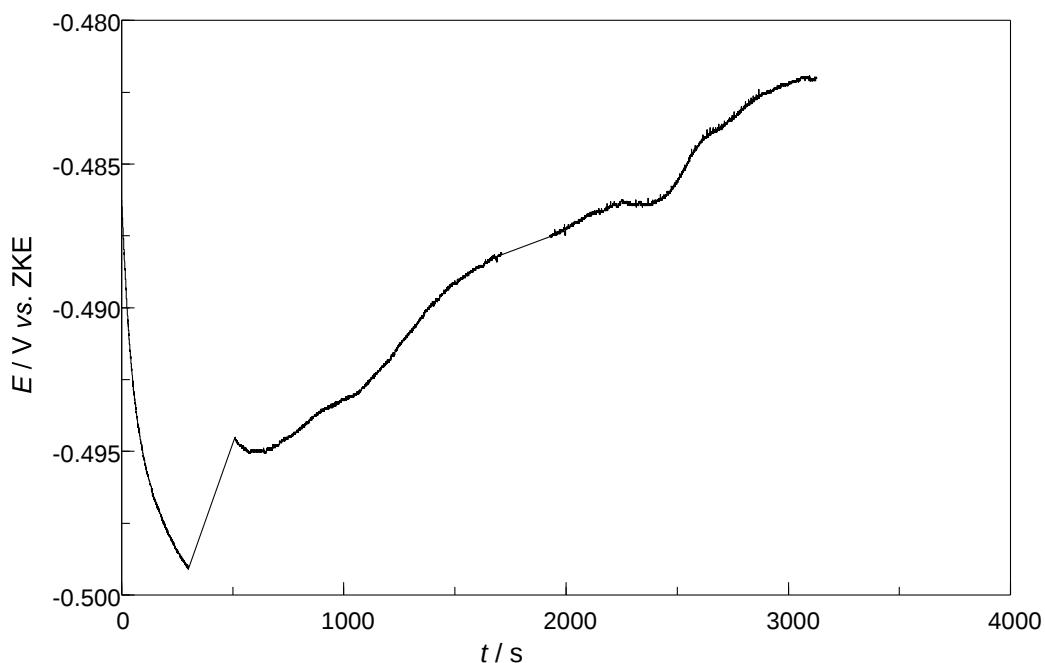
Slika 3.3. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{OCP} - t$) perkloratnoj otopini; $I_c = 0,5$ mol/L i $pH = 2,0$.



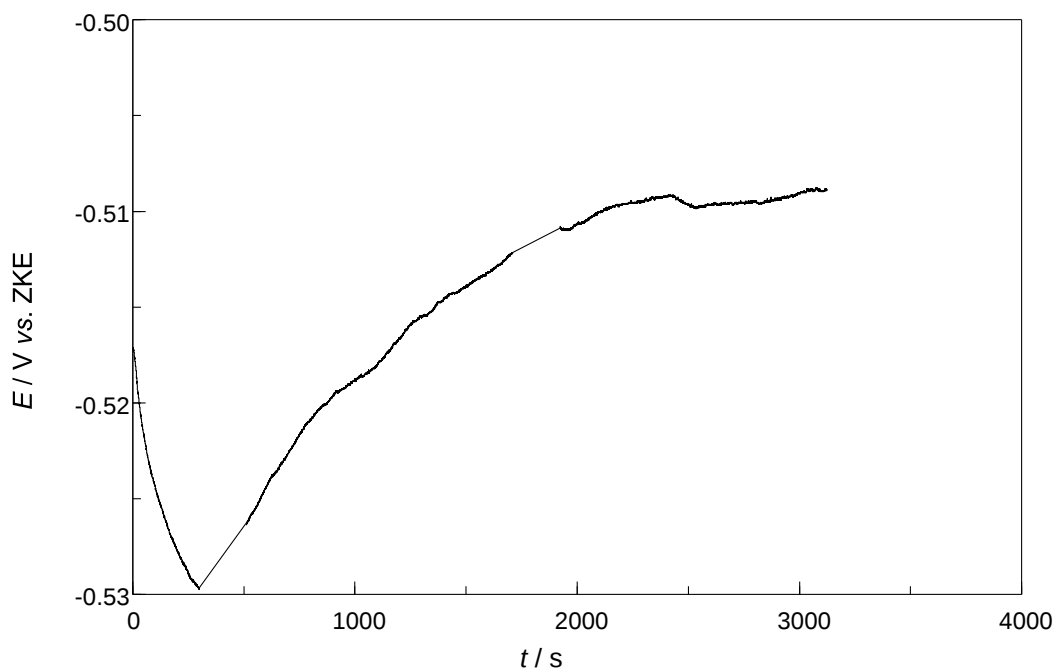
Slika 3.4. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{OCP} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,5$ mol/L i $pH = 3,0$.

3.2. OVISNOST E_{OCP} O VREMENU U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 mol/L

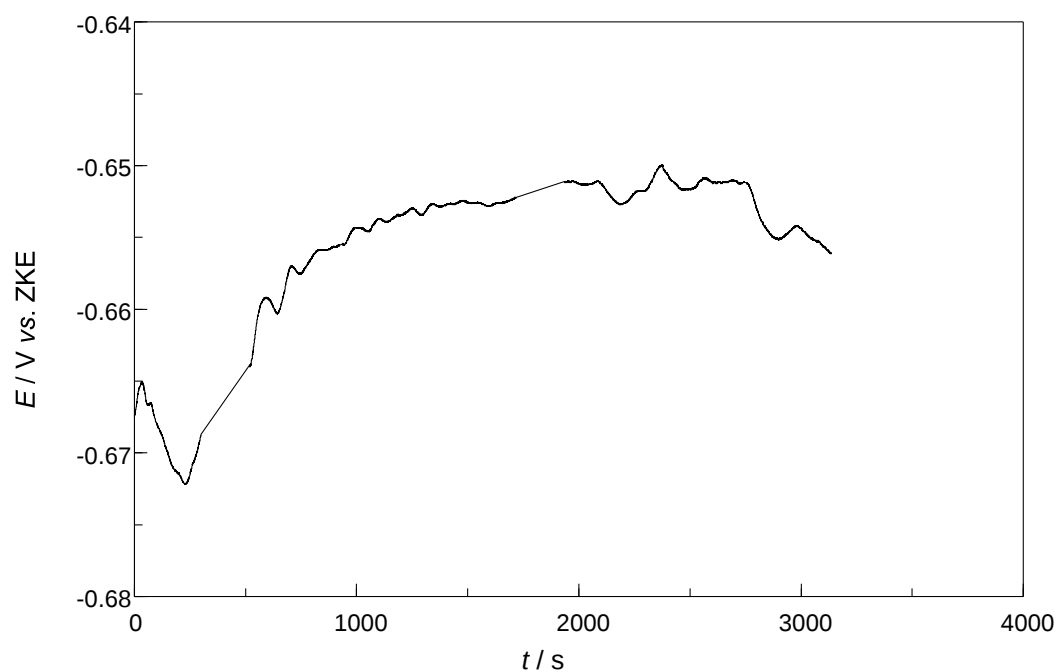
Na slikama od 3.5. do 3.7. prikazane su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga Fe s vremenom tijekom 55 minuta za pojedinu otopinu ionske jakosti 0,1 mol/L.



Slika 3.5. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{OCP} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,1$ mol/L i $pH = 1,0$.



Slika 3.6. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{OCP} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,1$ mol/L i $pH = 2,0$.



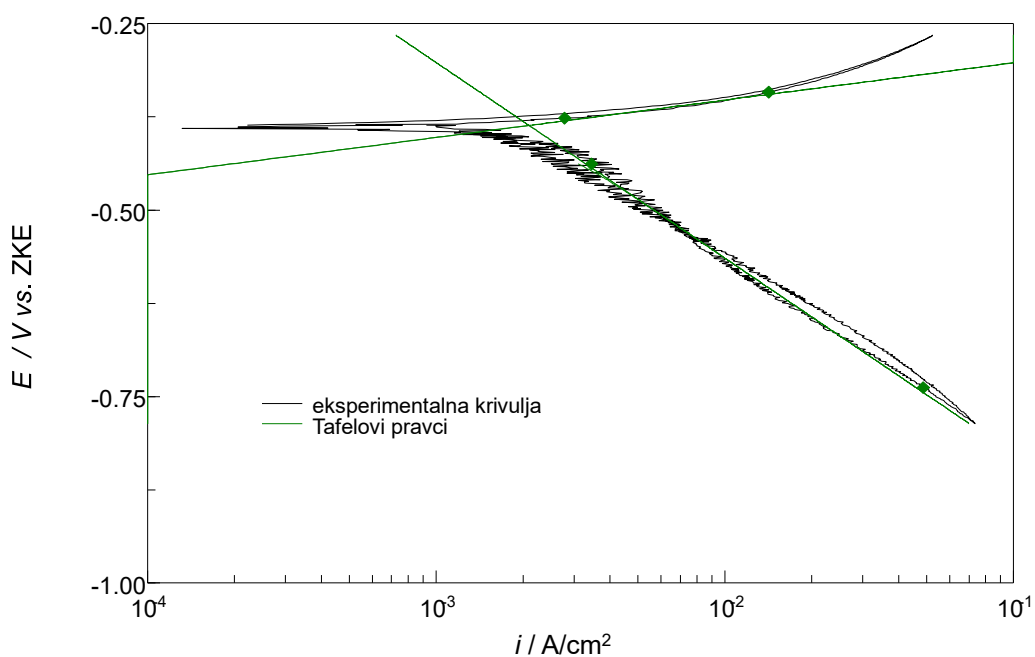
Slika 3.7. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Fe elektrode o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) u perkloratnoj otopini; $I_c = 0,1$ mol/L i $\text{pH} = 3,0$.

3.3. POLARIZACIJSKA MJERENJA U ŠIROKOM PODRUČJU POTENCIJALA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L

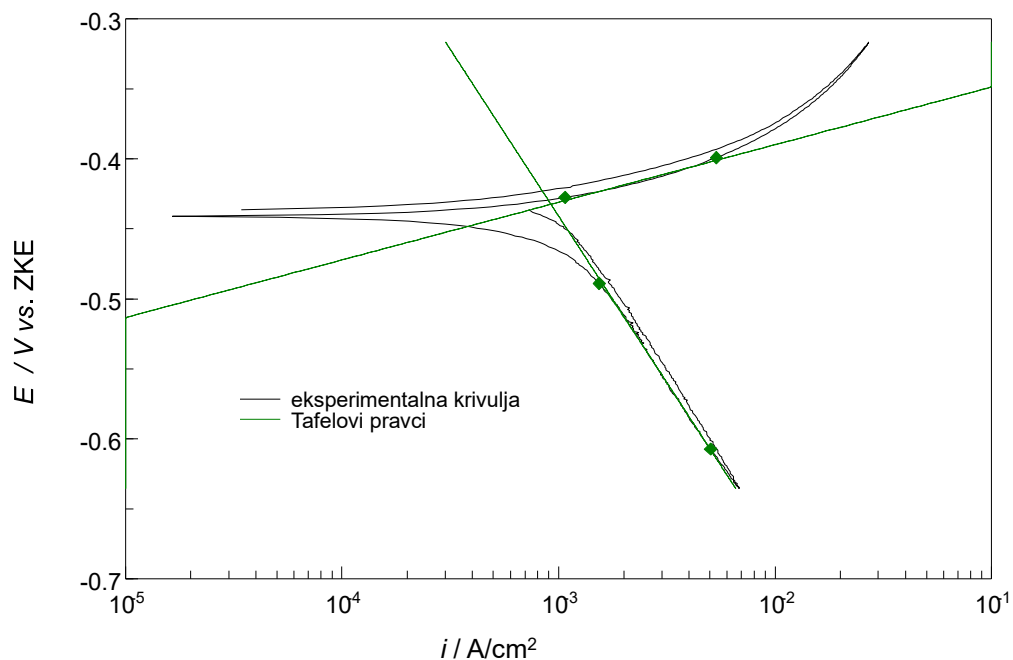
Na slikama od 3.8. do 3.11. prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na Fe elektrodi u perkloratnim otopinama različitog pH, a iste ionske jakosti od 0,5 mol/L. Krivulje su snimane nakon što je Fe elektroda stajala u otopini 55 minuta na potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{OCP} . Elektroda je prvo bila polarizirana od E_{OCP} do anodne granice (+0,120 V vs. E_{OCP}), a zatim nazad od anodne do katodne granice koja je minimalno iznosila -0,120 V od E_{OCP} . Za pojedina mjerenja katodna granica je bila pomaknuta značajno katodnije od

-0,120 V vs. E_{OCP} . Sva polarizacijska mjerenja imala su promjenu potencijala od 0,5 mV/s.

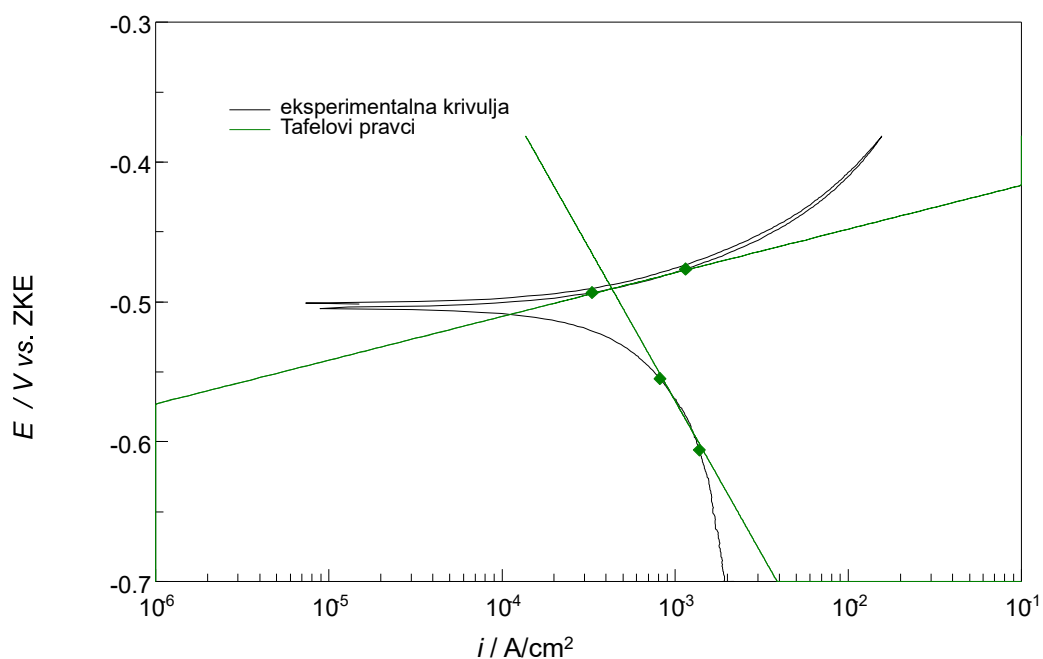
Iz dobivenih podataka za povratni ciklus od anodne do katodne granice prvo su određeni pripadajući anodni i katodni Tafelovi pravci sa svojim nagibima (linearnom regresijom), a onda je iz njihovog presjeka određen potencijal korozije i gustoća struje korozije. Dobiveni korozijski parametri se nalaze u tablici 3.1.



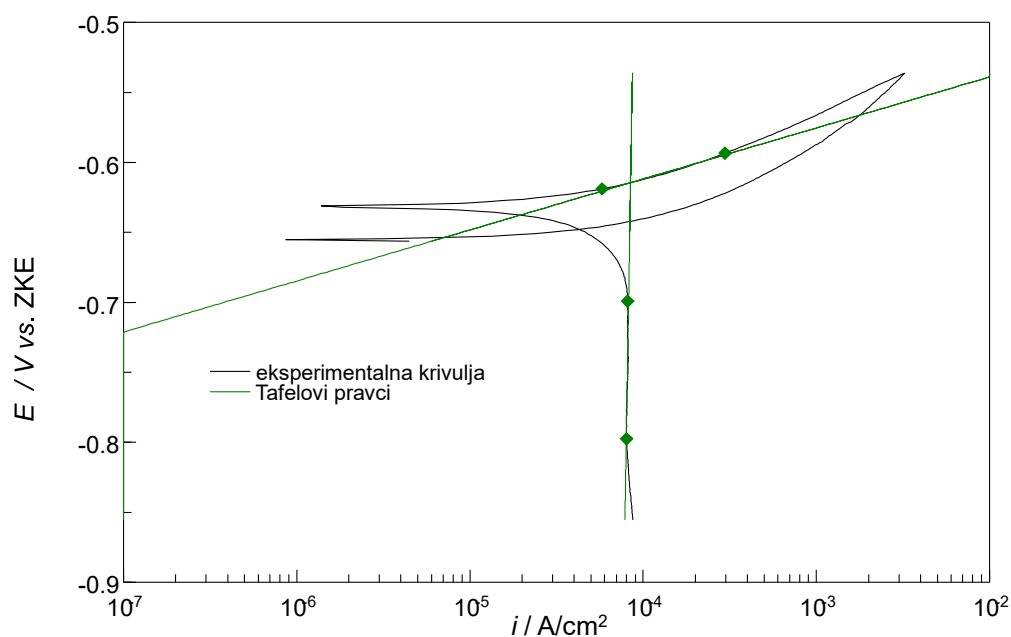
Slika 3.8. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 0.3, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.



Slika 3.9. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 1,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.



Slika 3.10. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 2,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.



Slika 3.11. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 3,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.

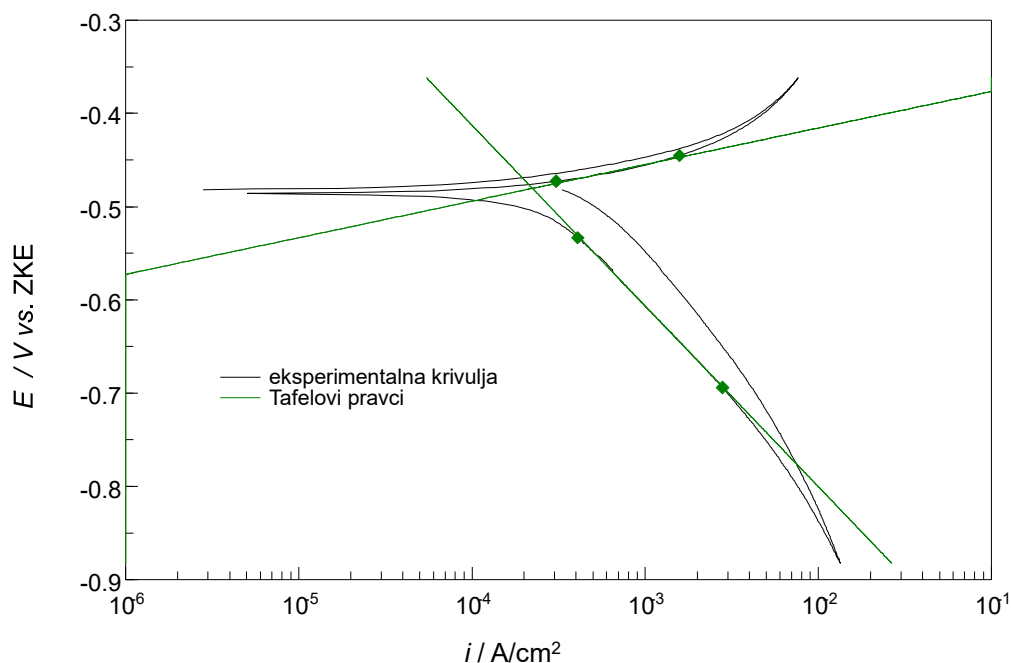
Tablica 3.1. Vrijednosti korozijskih parametara za Fe elektrodu u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L dobivenih Tafelovom metodom iz polarizacijskih mjerenja u širokom području potencijala

otopina	pH teor.	I_c / mol/L	E_{ocp} / V	b_a / mV	b_k / mV	i_{kor} / A/ cm²	E_{kor} / V
A	0,3	0,5	- 0,3862	53,68	-258,81	0,002095	-0,3891
B	1,0	0,5	- 0,4362	37,50	-233,80	0,000894	-0,4315
C	2,0	0,5	- 0,5015	32,39	-230,00	0,000444	-0,4900
D	3,0	0,5	- 0,6562	47,42	-3417,00	0,000074	-0,6216

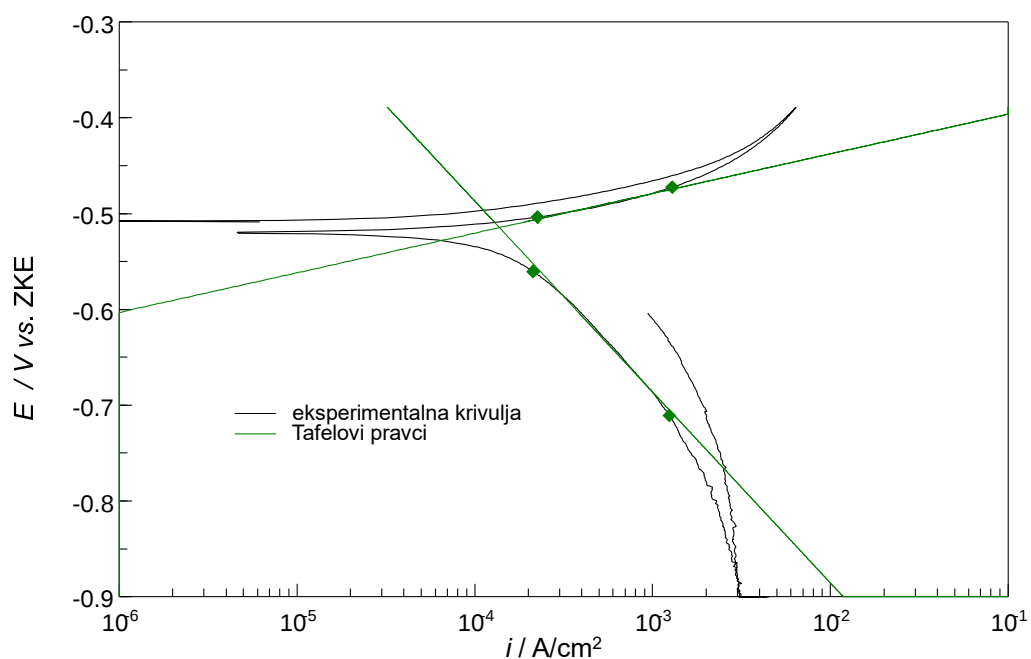
3.4. POLARIZACIJSKA MJERENJA U ŠIROKOM PODRUČJU POTENCIJALA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 MOL/L

Na slikama od 3.12. do 3.14. prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na Fe elektrodi u perkloratnim otopinama različitog pH, a iste ionske jakosti od 0,1 mol/L. Krivulje su snimane nakon što je Fe elektroda stajala u otopini 55 minuta na potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{OCP} . Elektroda je prvo bila polarizirana od E_{OCP} do anodne granice (+0,120 V vs. E_{OCP}), a zatim nazad od anodne do katodne granice koja je minimalno iznosila -0,120 V od E_{OCP} . Za pojedina mjerenja katodna granica je bila pomaknuta značajno katodnije od -0,120 V vs. E_{OCP} . Sva polarizacijska mjerenja imala su promjenu potencijala od 0,5 mV/s.

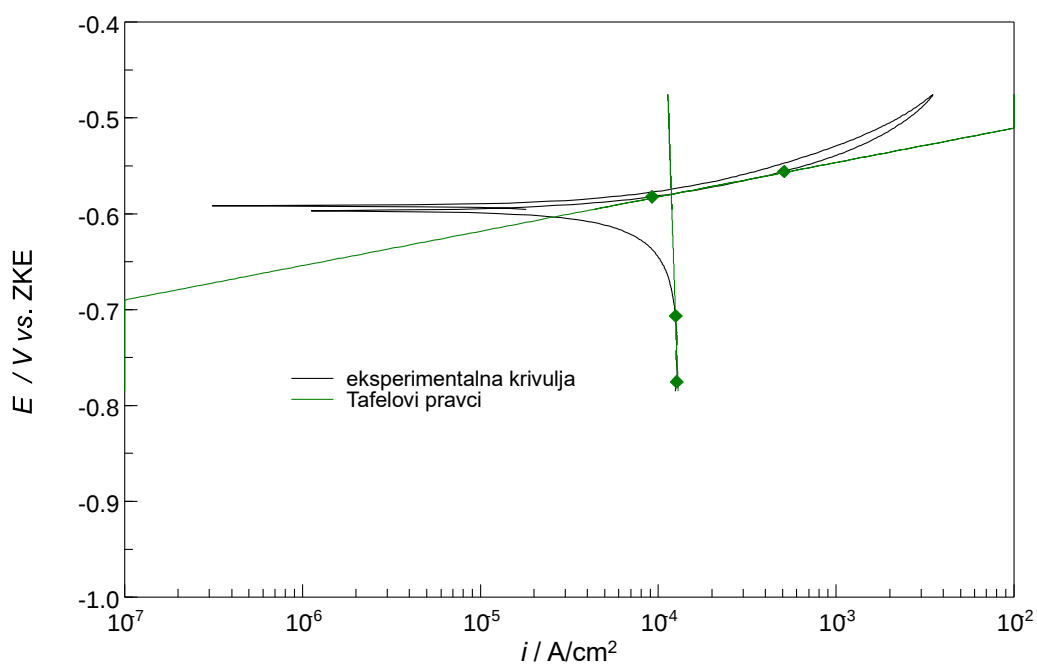
Iz dobivenih podataka za povratni ciklus od anodne do katodne granice prvo su određeni pripadajući anodni i katodni Tafelovi pravci z sa svojim nagibima (linearnom regresijom), a onda je iz njihovog presjeka određen potencijal korozije i gustoća struje korozije. Dobiveni korozijski parametri se nalaze u tablici 3.2.



Slika 3.12. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 1,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.



Slika 3.13. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 2,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.



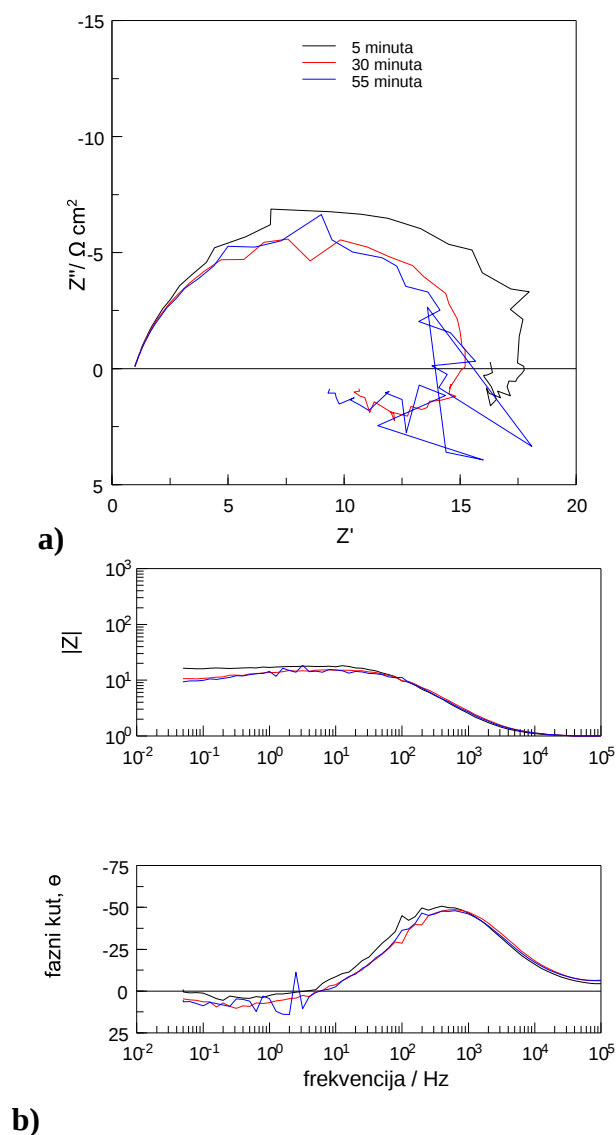
Slika 3.14. Polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 3,0, brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i katodnim pravcima.

Tablica 3.2. Vrijednosti korozijskih parametara za Fe elektrodu u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L dobivenih Tafelovom metodom iz polarizacijskih mjerenja u širokom području potencijala

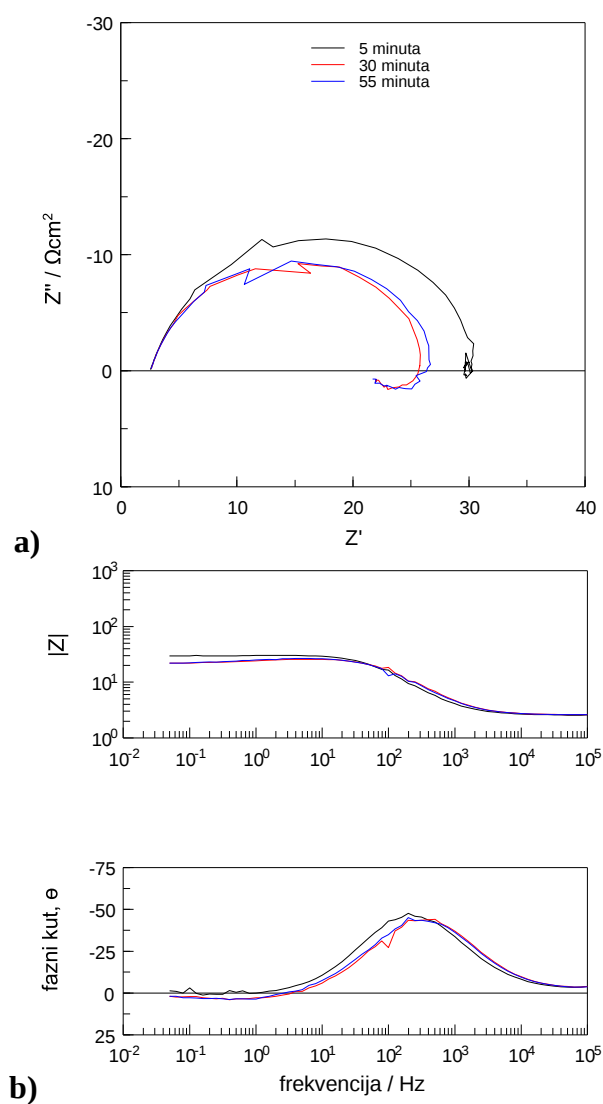
otopina	pH	I_c / mol/L	E_{ocp} / V	b_a / mV	b_k / mV	i_{kor} / A/cm²	E_{kor} / V
B1	1,00	0,1	-0,4820	45,00	-198,00	0,000236	- 0,4826
C1	2,00	0,1	-0,5088	35,56	-200,15	0,000136	- 0,5115
D1	3,00	0,1	-0,5950	45,27	-4062,00	0,000117	- 0,5830

3.5. IMPEDANCIJSKA MJERENJA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,5 MOL/L

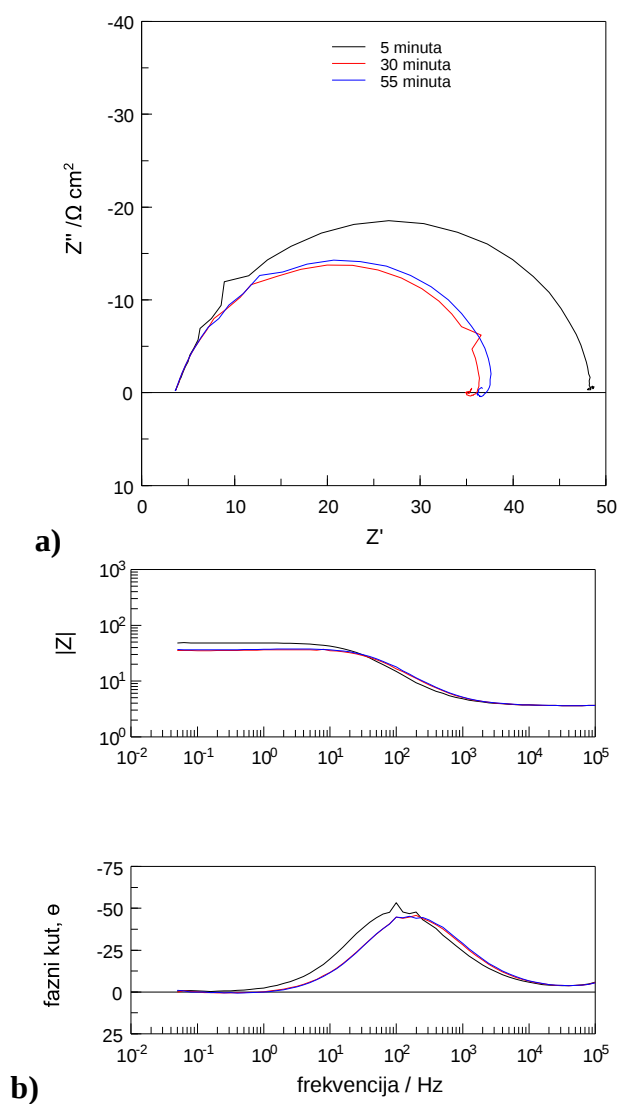
Rezultati dobiveni impedancijskim mjerenjima na E_{OCP} u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L prikazani su na slikama od 3.15 do 3.18. u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.



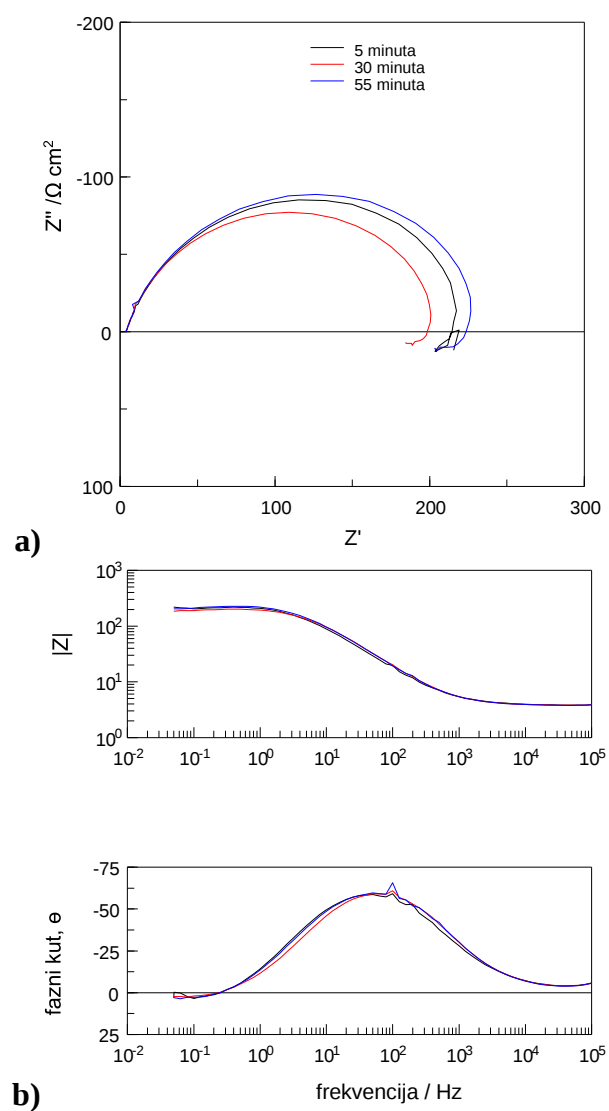
Slika 3.15. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 0,3; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.



Slika 3.16. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 1,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.



Slika 3.17. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 2,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.

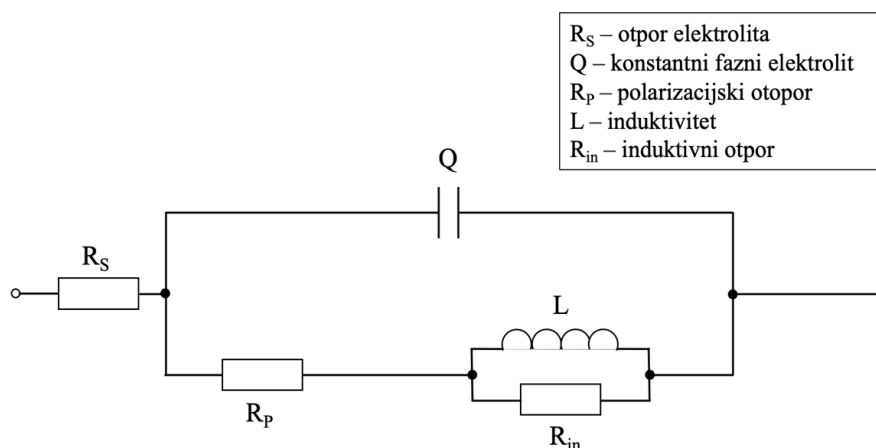


Slika 3.18. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L, pH = 3,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.

Svi dobiveni spektri pokazuju dvije vremenske konstantu, jednu kapacitivnu koja se odnosi na kapacitet dvosloja i polarizacijski, odnosno korozijski otpor i jednu induktivnu, koja se vjerojatno odnosi na adsorpcijske i desorpcijske fenomene. Odgovarajući strujni krug prikazan je na slici 3.19., a vrijednosti njegovih elemenata određene nelinearnom regresijskom analizom prikazane su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Vrijednosti elemenata odgovarajućeg strujnog kruga dobivene nelinearnom regresijskom analizom impedancijskih spektara snimljenih na Fe elektrodi u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0.5 mol/L

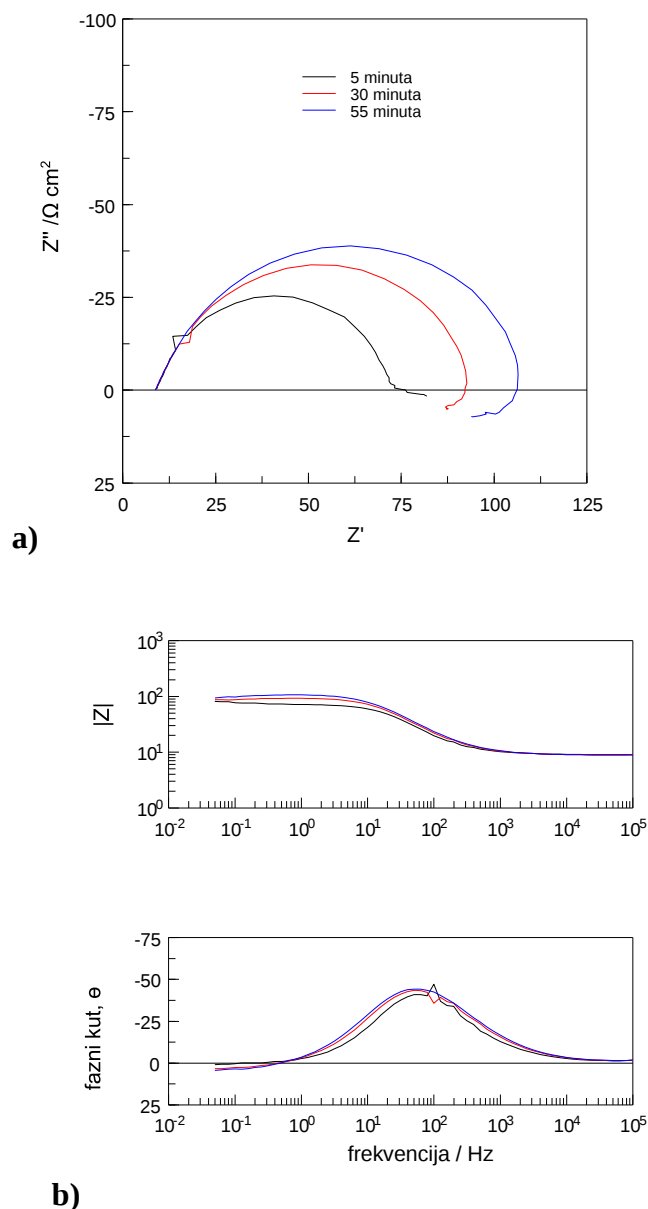
pH	t / s	E_{ocp} / V	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$Q / 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R_u / \Omega \text{ cm}^2$	$L / \text{He cm}^{-2}$	$R_{in} / \Omega \text{ cm}^2$
0,3	5	-0,4260	0,97	66,33	0,8214	15,12	0,36	2,75
0,3	30	-0,3943	0,97	55,04	0,8246	9,66	1,30	4,83
0,3	55	-0,3862	0,97	60,27	0,8243	8,99	1,32	5,54
1,0	5	-0,4522	2,56	53,16	0,8327	27,33	0,12	2,08
1,0	30	-0,4352	2,59	39,79	0,8357	19,55	0,73	4,48
1,0	55	-0,4362	2,56	41,24	0,8166	19,74	0,98	5,16
2,0	5	-0,5126	3,62	63,61	0,8172	45,23	0,10	6,53
2,0	30	-0,5040	3,61	50,62	0,8340	31,85	0,22	3,57
2,0	55	-0,5015	3,61	47,61	0,8342	32,90	0,24	3,61
3,0	5	-0,6685	3,81	44,21	0,7891	202,80	20,47	40,18
3,0	30	-0,6522	3,79	42,63	0,8091	178,80	30,51	31,67
3,0	55	-0,6562	3,76	42,49	0,8038	195,90	42,05	43,65



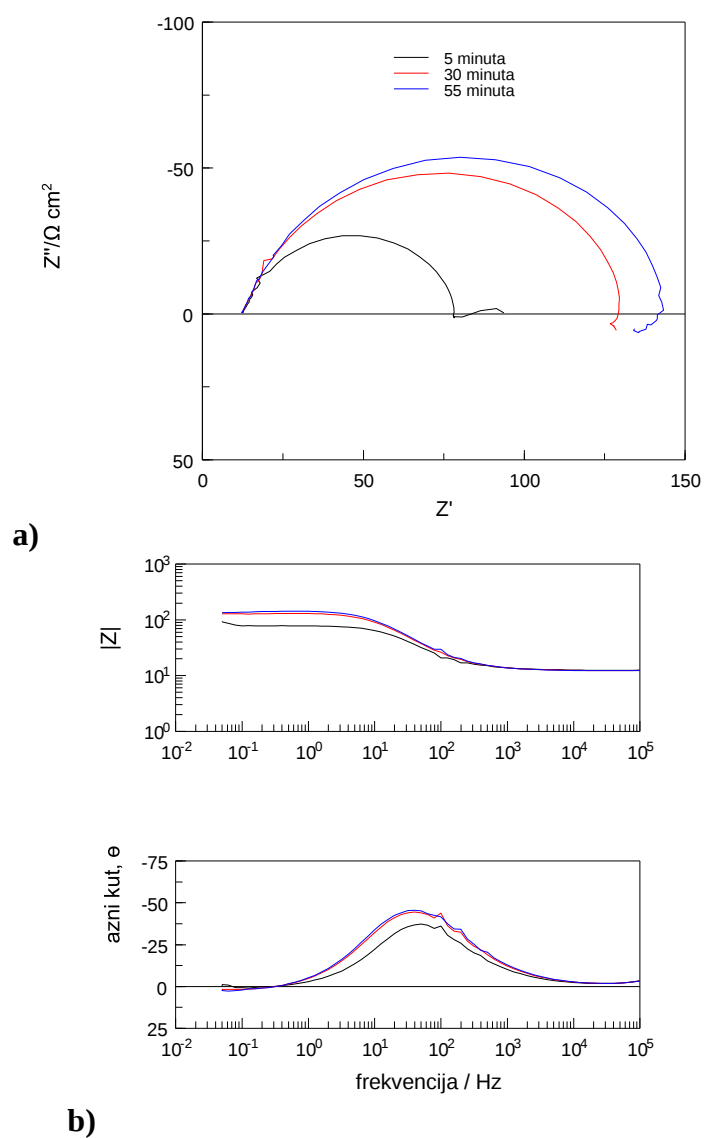
Slika 3.19. Shema odgovarajućeg električnog kruga korištenog za nelinearnu regresijsku analizu eksperimentalnih impedancijskih spektara.

3.6. IMPEDANCIJSKA MJERENJA U PERKLORATNIM OTOPINAMA IONSKE JAKOSTI 0,1 MOL/L

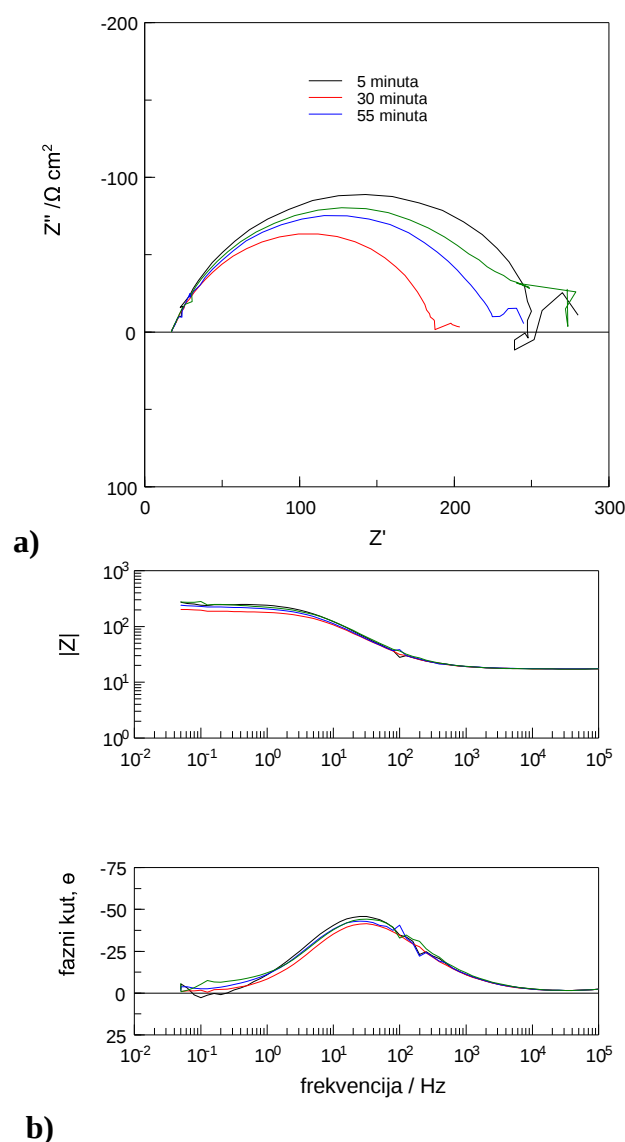
Rezultati dobiveni impedancijskim mjerenjima na E_{OCP} u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L prikazani su na slikama 3.20-3.22. u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.



Slika 3.20. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 1,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.



Slika 3.21. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 2,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.



Slika 3.22. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskih spektara u ovisnosti o vremenu stajanja Fe elektrode na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,1 mol/L, pH = 3,0; snimljeni nakon 5, 30 i 55 minuta.

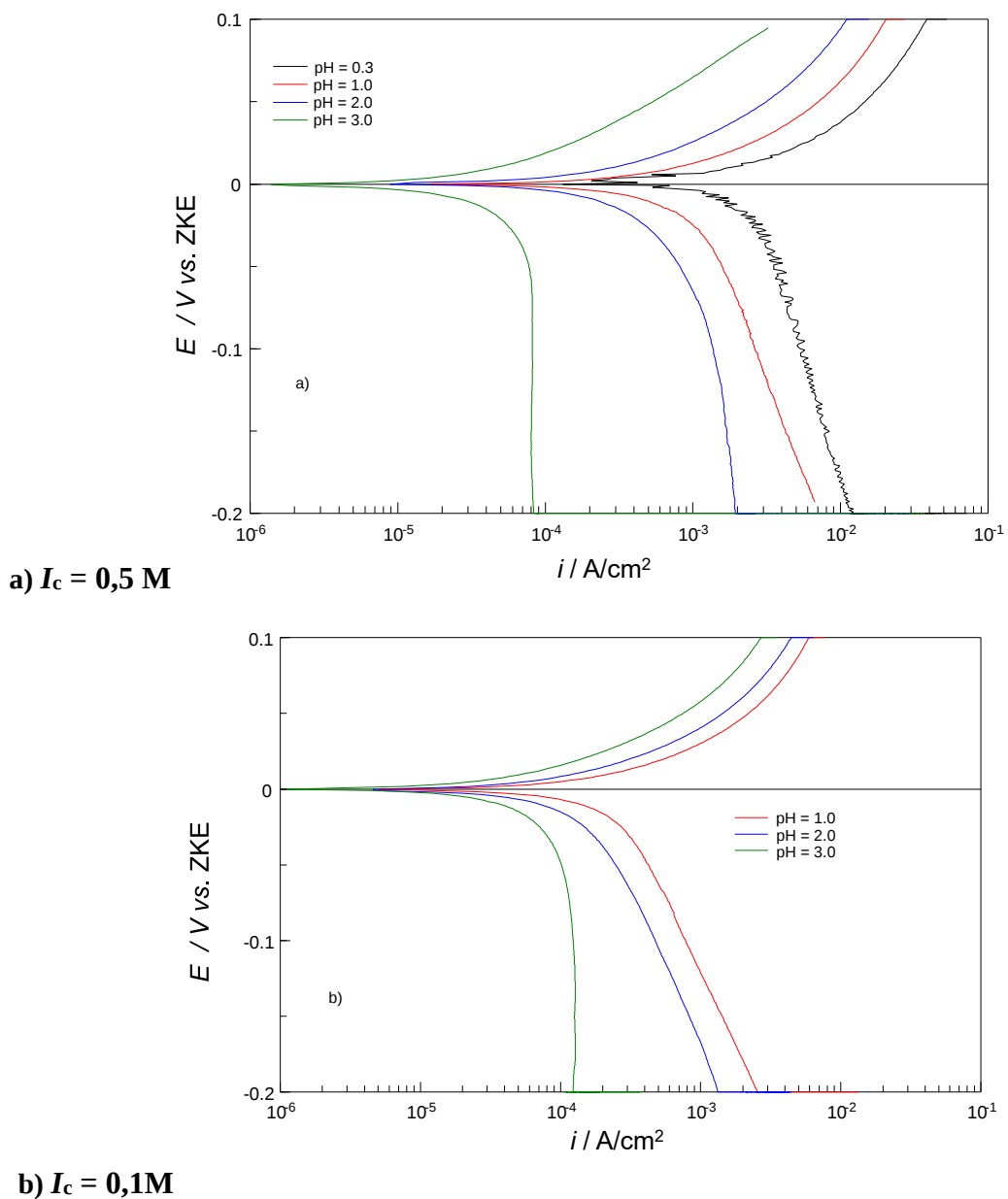
Svi dobiveni spektri u otopinama ionske jakosti 0.1 mol/L pokazuju dvije vremenske konstante, jednu kapacitivnu koja se odnosi na kapacitet dvosloja i polarizacijski, odnosno korozijski otpor. Druga vremenska konstanta je ovisna o vremenu stajanja na E_{OCP} , i mijenja se od nedefiniranog oblika do tipične induktivne petlje, pri pH 1 i 2. Pri pH 3 niti jedan dobiveni spektar ne pokazuje induktivnu petlju. Vrijednosti elemenata odgovarajućeg strujnog kruga prikazanog na slici 3.19. određene su nelinearnom regresijskom analizom i prikazane su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Vrijednosti elemenata odgovarajućeg strujnog kruga dobivene nelinearnom regresijskom analizom impedancijskih spektara snimljenih na Fe elektrodi u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0.1 mol/L

pH	t / s	$E_{ocp} /$ V	$R_s /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q /$ $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R_u /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$L /$ He cm^{-2}	R_{in} $\Omega \text{ cm}^2$
1,0	5	- 0,4991	9,01	49,91	0,7870	67,10	0,17	27,57
1,0	30	- 0,4881	8,99	42,49	0,8044	76,69	7,94	12,24
1,0	55	- 0,4820	8,95	38,00	0,7990	84,46	16,03	19,27
2,0	5	- 0,5297	12,59	55,84	0,8327	68,74	-	-
2,0	30	- 0,5122	12,39	42,26	0,8158	114,00	4,51	13,17
2,0	55	- 0,5088	12,31	38,65	0,8121	121,70	10,82	18,42
3,0	5	- 0,6788	17,31	32,10	0,8012	241,50	-	-
3,0	30	- 0,6018	17,29	29,55	0,7782	177,90	-	-
3,0	55	- 0,5953	17,31	26,01	0,7630	216,20	-	-

4. RASPRAVA

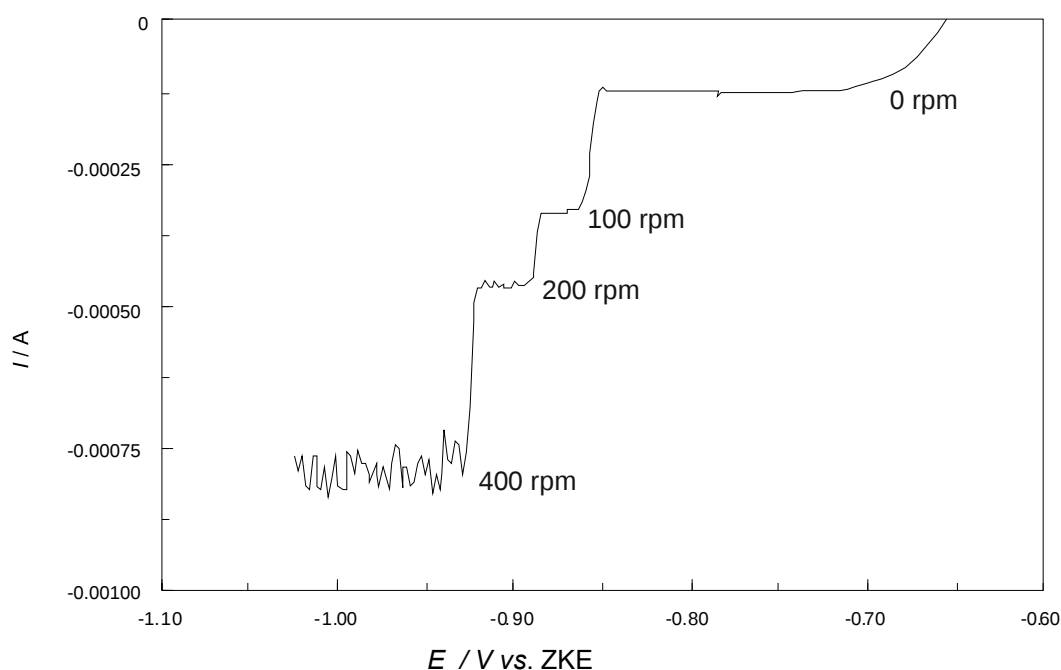
U ovom radu ispitana je korozija željeza u kiselim perkloratnim otopinama u ovisnosti o njihovom pH i ionskoj jakosti. Ispitivanje je provedeno u troelektrodnoj korozijskoj ćeliji u perkloratnim otopinama ionske jakost 0,5 mol/L i ionske jakosti 0,1 mol/L pri različitim pH vrijednostima. Struja korozije u ispitivanim sustavima određena je Tafelovom metodom i metodom polarizacijskog otpora iz mjernih podataka prikazanih u poglavlju 3.



Slika 4.1. Normirane polarizacijske krivulje iz eksperimentalnih krivulja prikazanih na slikama: a) 3.8. - 3.11. i b) 3.12. - 3.14.

Polarizacijske krivulje snimljene u širokom rasponu potencijala su radi lakše usporedbe normirane po potencijalu i dobivene normirane krivulje u perkloratnim otopinama jonske jakosti 0,5 mol/L prikazane su na slici 4.1.a), a na slici 4.1.b) u perkloratnim otopinama jonske jakosti 0,1 mol/L.

Anodni dio dobivenih polarizacijskih krivulja nema izraziti linearni dio te je anodni Tafelov pravac provučen kroz polarizacijsku krivulju između 20 i 50 mV što je rezultiralo dobivenim anodnim nagibima između 30 i 50 mV po dekadi struje u svim ispitivanim otopinama. Ovo ukazuje na to da je mehanizam anodnog otapanja željeza u ispitivanom mjernom području ostao nepromijenjen u svim ispitanim otopinama.



Slika 4.2. Katodna polarizacijska krivulja snimljena na Fe elektrodi u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L. pH = 3,0. brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s: ovisnost struje i mješanju otopine (brzine mješala istaknute su na slici).

Za razliku od anodnog, katodni dio polarizacijskih krivulja pokazuje jasno profilirane Tafelove pravce s nagibima između 210 i 250 mV po dekadi u svim otopinama osim otopina s pH = 3. Obzirom na kiseli medij te na to da je propuhivanjem otopine uklonjen kisik, katodna reakcija se odnosi na depolarizaciju vodika.

Dobiveni rezultati pokazuju da je bez obzira na ionsku jakost perkloratnih otopina reakcija na katodnim prenaponima manjim od 150 mV u kiselijim otopinama (pH 0,3 do 2) pod aktivacijskom kontrolom. Kada se koncentracija vodikovih iona smanji na 10^{-3} mol/L katodna struja na istim katodnim prenaponima (manjim od 150 mV) ima

izraženi plato (slika 4.2.). Na slici se može vidjeti da pojačano miješanje otopine dovodi do porasta strujnog platoa pa je za pretpostaviti da je redukcija vodika difuzijski kontroliran proces. Stoga će difuzijska struja redukcije vodikovih iona u odsutnosti drugih depolarizatora pri pH = 3 biti mjerodavna za struju korozije željeza. Kako se miješanjem otopine struje difuzije povećavaju, za pretpostaviti je da će se isto dešavati i sa strujom korozije ($i_{\text{dif.}} \approx i_{\text{kor.}}$).

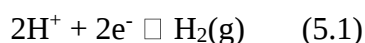
Nedostatak Tafelove metode određivanja struje korozije leži u činjenici da ispitivana elektroda mora biti polarizirana u širokom rasponu potencijala i struja kako bi se dobili Tafelovi pravci. Tijekom anodne polarizacije površina elektrode se otapa i povećava se faktor hrapavosti pri čemu na površini mogu također nastati i razni korozijski produkti. Promjena veličine radne površine tijekom samog mjerenja, ako se ne može ugraditi u algoritam mjerenja, može značajno utjecati na točnost metode. Tijekom katodne polarizacije, površinski filmovi koji su mogli nastati na korozijskom potencijalu se mogu reducirati što će dovesti do dodatne katodne struje, a cijelo vrijeme se uslijed toga može mijenjati sastav elektrolita uz površinu elektrode. Ove moguće reakcije sugeriraju da se nakon jednog mjerenja površina ispitivane elektrode toliko promijenila da naknadna mjerenja neće dovesti do točnih vrijednosti korozijske struje te se elektroda mora ponovo pripremiti za mjerenje što značajno otežava mjerenje.

Metoda polarizacijskog otpora R_p izbjegava većinu problema povezanih s polarizacijom pri visokim prenaponima budući da je dovoljno polarizirati samo u području blizu potencijala otvorenog strujnog kruga. Velika vrijednost metode leži, dakle, u činjenici da proces mjerenja ne ometa veličinu koja se mjeri, da mjerenja mogu biti izvedeno u kratkom vremenu (nekoliko minuta). Promjene u strujama korozije mogu se lako otkriti kroz promjene polarizacijskog otpora, što čini metodu posebno vrijednom za industrijske primjene kao što je on-line praćenje brzine korozije.

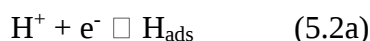
Struja korozije određuje se iz Stern-Gearyjeve jednadžbe ($i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p}$)⁶⁸.

Osnovni problem ove metode je konstanta $B = \frac{(b_a * b_k)}{2.3 * (b_a + b_k)}$, koja ne može biti dobivena istodobno s mjerenjima pri malim prenapetostima već se mora izračunava iz teorijskih vrijednosti Tafelovih pravaca za reakcije koje se odvijaju na korodirajućoj površini. Naime. brojčane vrijednosti Tafelovog nagiba ovise o najsporijem koraku u danom mehanizmu anodne ili katodne reakcije.

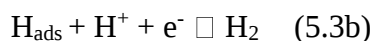
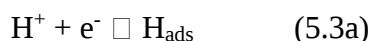
Za reakciju razvijanja vodika, ukupno prikazanu zbirnom reakcijom



moguća su dva različita mehanizma⁶⁹. Prema prvom, vodikov kation može biti reduciran na metalnoj površini tako da nastane adsorbirani vodikov atom te da se takva dva atoma spoje u molekulu vodika H_2 :



Prema drugom mehanizmu nakon što se kation vodika reducira i nastane adsorbirani atom vodika na njemu se reducira drugi kation vodika tako da istovremeno nastaje molekula H_2 .



Ukoliko je 5.2a spori stupanj reakcije $b_k = 2.3RT/\alpha F$, a koeficijent prijenosa α ima vrijednosti

$$0 < \alpha < 1.$$

uobičajena vrijednost za α je ≈ 0.5 . te je b_k pri sobnoj temperaturi ≈ 120 mV.

Ukoliko je reakcija 5.2b spori stupanj reakcije onda je na sobnoj temperaturi Tafelov nagib $b_k = 2.3 RT/2F \approx 30$ mV, dok u slučaju da je reakcija 5.3.b spori stupanj $b_k = 2.3 RT/(1+\alpha)F \approx 40$ mV.

Ukoliko je reakcija pod difuzijskom kontrolom $b_k = \infty$.

Za otapanje metala mogu se izvesti slični izračuni. Za otapanje željeza u kiselim otopinama navode se dva moguća mehanizma⁷⁰ koji daju Tafelov nagib $b_a = 2.3 RT/(1+2\alpha)F \approx 30$ mV ili $b_a = 2.3 RT/(1+\alpha)F \approx 40$ mV.

Za metal u pasivnom stanju je karakterističan nagib $b_a = \infty$.

Polarizacijski otpor se u ovom radu određivao iz impedancijskih spektara snimljenih na potencijalu otvorenog strujnog kruga očitavanjem presjeka prve vremenske konstante s realnom impedancijskom osi. Za izračunavanje koeficijenta B korištene su prosječne vrijednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba dobivenih iz polarizacijskih mjerenja na višim prenaponima. Za b_a ta vrijednost iznosi 40,13 mV a za b_k 224,15

mV za otopine s pH 0,30 ;1,0 i 2,0. a □ za pH 3. Dobivene vrijednosti za anodni Tafelov nagib dobro se slažu s teorijskom vrijednošću.

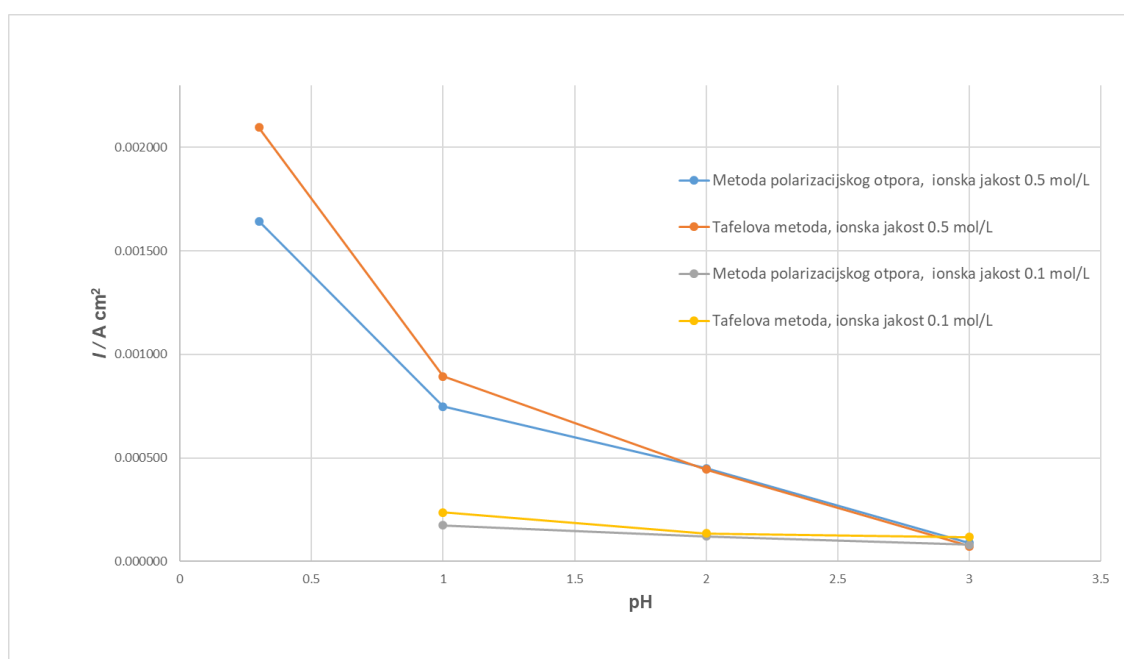
Vrijednosti za katodni Tafelov nagib za približno 100 mV su veće od najveće teorijske vrijednosti. Povećane vrijednosti za katodni Tafelov nagib vjerojatno su posljedica nestacionarnih uvjeta tijekom katodne polarizacije (prevelika brzina potencijala, prekrivenost površine mjehurima vodika i sl.). Koristeći navedene prosječne vrijednosti za otopine s pH = 0,3, 1,0 i 2,0 B iznosi 14,77, a za pH = 3 B iznosi 17,4 mV. Koristeći Stern-Gearyjevu jednadžbu iz dobivenih vrijednosti za polarizacijski otpor i dobivenih vrijednosti za B izračunate su struje korozije Fe elektrode u perkloratnim otopinama, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablicama 4.1. i 4.2. i na slici 4.3.

Tablica 4.1. Struje korozije dobivene metodom polarizacijskog otpora određenog iz impedancijskih spektara Fe elektrode snimljenih na E_{OCP} u perkloratnoj otopini ionske jakosti 0,5 mol/L

pH	t / min	$R_p / \Omega \times \text{cm}^2$	$B / \text{mV/dekadi } i$	$i_{kor} / \text{A cm}^{-2}$
0,3	5	15,12	14,77	0,000977
0,3	30	9,66	14,77	0,001529
0,3	55	8,99	14,77	0,001643
1,0	5	27,33	14,77	0,000540
1,0	30	19,55	14,77	0,000755
1,0	55	19,74	14,77	0,000748
2,0	5	45,23	14,77	0,000327
2,0	30	31,85	14,77	0,000464
2,0	55	32,90	14,77	0,000449
3,0	5	202,80	17,40	0,000086
3,0	30	178,80	17,40	0,000097
3,0	55	195,90	17,40	0,000089

Tablica 4.2. Struje korozije dobivene metodom polarizacijskog otpora određenog iz impedancijskih spektara Fe elektrode snimljenih na E_{OCP} u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L

pH	t / min	$R_p / \Omega \times \text{cm}^2$	$B / \text{mV/dekadi } i$	$i_{kor} / \text{A cm}^{-2}$
1,0	5	67,10	14,77	0,000220
1,0	30	76,69	14,77	0,000193
1,0	55	84,46	14,77	0,000175
2,0	5	68,74	14,77	0,000215
2,0	30	114,00	14,77	0,000130
2,0	55	121,70	14,77	0,000121
3,0	5	241,50	17,40	0,000072
3,0	30	177,90	17,40	0,000098
3,0	55	216,20	17,40	0,000080



Slika 4.3. Struje korozije dobivene Tafelovom metodom i metodom polarizacijskog otpora nakon 55 minuta izloženosti elektrode djelovanju otopine.

Rezultati dobiveni i jednom i drugom metodom pokazuju da povećanjem pH uz istu ionsku jakost dolazi do smanjenja korozije željeza, kako u otopinama ionske jakosti 0,5, tako i u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L. Smanjenjem koncentracije vodikovih iona (povećanje pH) dolazi do smanjenja katodne struje vodika, a time automatski i do manje struje korozije, što je u skladu s Wagner-Traud teorijom mješovitog potencijala. Smanjenje koncentracije vodikovih iona također dovodi do pomaka reverzibilnog potencijala vodika u katodnu stranu, što se očituje pomicanjem korozijskog potencijala u istu stranu.

Korozijska struja dobivena s obje metode je u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L u ispitivanom pH području veća nego u otopinama s ionskom jakošću 0,1 mol/L. Povećanjem pH vrijednosti, ta se razlika smanjuje. Ovo se može objasniti padom potencijala unutar elektrokemijskog dvosloja koji je u razrijeđenijim otopinama mnogo manji od onog u koncentriranijim te će doseg (broj izmijenjenih elektrona) elektrokemijske reakcije biti veći za otopinu veće ionske jakosti.

Usporedbom struja korozije dobivenih različitim metodama, vidljivo je da smanjenje pH struje korozije dobivene Tafelovom metodom postaju veće od struja dobivenih metodom polarizacijskog otpora. Smanjenjem pH ravnotežni potencijal katodne reakcije razvijanja vodika postaje sve pozitivniji, a struje redukcije vodika sve veće. Ovo dovodi do pomicanja E_{ocp} prema pozitivnijim vrijednostima i do povećanog otapanja željeza tijekom polarizacije od E_{ocp} do anodne granice prije silaznog mjerenja (od anodne granice do katodne granice), čime se povećava stvarna veličina površine elektrode. Zbog toga će za iste prenapone silazna polarizacijska krivulja pri manjem pH imati sve (ne samo radi povećane koncentracije vodikovih iona) veće vrijednosti struja, što dovodi do veće greške u izračunu struje korozije Tafelovom metodom. Impedancijska mjerenja se provode na potencijalu otvorenog strujnog kruga (tj. potencijalu korozije) s polarizacijom od svega ± 5 mV, što neće dovesti do opisanih promjena, čime su izbjegnute pogreške koje izaziva polarizacija s većim prenaponima. Zbog toga je razumljivo da se sa sve nižim pH vrijednostima Tafelovom metodom dobivaju sve veće struje korozije u odnosu na metodu polarizacijskog otpora.

5. ZAKLJUČCI

U ovom je radu ispitivana korozija željeza u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L pri pH vrijednostima 0,3; 1,0; 2,0 i 3,0 te u perkloratnim otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L pri pH 1,0; 2,0 i 3,0.

Korozija željeza uspostavlja se na mješovitom potencijalu korozije, koji je rezultat reakcija anodnog otapanja željeza i katodne redukcije vodikovih iona.

Metodom Tafelovih pravaca i metodom polarizacijskog otpora određene su korozijske struje.

Povećanjem pH vrijednosti, korozijske se struje smanjuju, kako u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L, tako i u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L.

Pri jednakim pH vrijednostima, korozijske struje su veće u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L nego u otopinama ionske jakosti 0,1 mol/L.

Rezultati dobiveni različitim metodama pokazuju međusobno veće odstupanje smanjenjem pH, a odstupanja su značajno veća u otopinama ionske jakosti 0,5 mol/L.

U ispitivanim otopinama pri $\text{pH} = 3$, korozijska struja je kontrolirana difuzijskom strujom redukcije vodikovih iona, a pri $\text{pH} = 0,3; 1,0$ i $2,0$, korozijska struja je pod aktivacijskom kontrolom.

6. LITERATURA

1. URL: <https://hrcak.srce.hr/file/12847> (15. 5. 2022.)
2. V. Almer, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
3. V. Štigle, *Kontrola efikasnosti korozijske zaštite hlapljivog inhibitora*, Diplomski rad, Sveučilište u Osijeku, Strojni fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
4. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67686> (17. 5. 2022.)
5. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html#SPOJEVI_ (1. 6. 2022.)
6. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/zeljezo.pdf> (1. 6. 2022.)
7. D. Matković, Dokazivanje sideroblasta i pohrane željeza u aspiratima koštane srži bojenjem pruskim modrilom, Završni rad, Sveučilište u Osijeku, Medicinski fakultet, Osijek, 2020.
8. B. Panić, Alotropske modifikacije, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016.
9. M. Herendić, Željezova trijada, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2019.
10. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija - I. dio, Zagreb, 1987.
11. R. Jozić, Priprema kompleksa Fe^{2+} i Fe^{3+} s nekim organskim ligandima, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, Osijek, 2014.
12. E. Seničar, Spojevi željeza kao pigmenti, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2017.
13. V. Trujić, N. Mitevska, Metalurgija gvožđa, RTB – Bor, Institut za bakar Bor, Bor, 2007.
14. Z. Glavaš, N. Dolić, Osnovne sirovine i materijali za proizvodnju sirovog željeza su: rude željeza, talitelji i gorivo, Metalurgija željeza, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
15. S. Muhamedagić, Metalurgija gvožđa, Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici, Zenica, 2005.
16. I. Živčić, Analiza mikrostrukture keltskog mača, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

17. *A. Chatterjee*, Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2012.
18. *A. Ghosh, A. Chatterjee*, Ironmaking and Steel making: Theory and Practice, PHIL Learning Private Limited, New Delhi, 2013.
19. *M. Novosel, D. Krumes*, Željezni materijali (metalografske osnove i tehnička primjena željeznih ljevova), Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1997.
20. *T. Filetin, F.Kovačiček, J.Indof*, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
21. *N. Tomić*, Čelični ljev - mikrostruktura i svojstva, Završni rad, Sveučilište u Karlovcu, Strojarski odjel, 2020.
22. *M. Dundjer*, Svojstva, proizvodnja i primjena sivog lijeva, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb, 2018.
23. *M. Galić*, Proizvodnja metalnih odljevaka, Hrvatsko udruženje za ljevarstvo, 2008.
24. *H. Despetović*, Zavarivanje nodularnog lijeva, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2020.
25. *D. Domić*, Svojstva željeznih ljevova, Završni rad, Sveučilište u Karlovcu, Strojarski odjel, Karlovac, 2015.
26. *I. Gabrić, S. Šitić*, Materijali I, skripta, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, 2013.
27. *S. Kožuh*, Specijalni čelici, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
28. *J. Šarić*, Ispitivanje mehaničkih svojstava brodograđevnog čelika povišene čvrstoće oznake LR-AH 36 pri različitim temperaturama, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
29. *K. Pavičić*, Usporedba sastava i stabilnosti troske kod proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
30. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emission Directive 2010/75/EU, European Commission, 2013.
31. *M. Gojić*, Metalurgija čelika, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Denona d.o.o., 2006.
32. *L. Ugrin*, Dobivanje, svojstva i uporaba čelika, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

33. *M. Rajković*, Čelični otpad kao sekundarna sirovina za proizvodnju čelika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2020.
34. *A. Čavić, Z. Gulišija, Lj. Nedeljković, I. Ilić, Đ. Simović, Ž. Jeftić*, Čelični otpad, PŠ Megatrend, Beograd, 1998.
35. *W. M. Heenan*, Steel the Most Recycling Material in America, Steel Times. **221** (1993) 515.
36. *J. - P. Birat*, Scrap as a Sustainable Resource of Iron Units for the Future, Stahl und Eisen. **123** (2003) 5, 51-57.
37. *L. Savov, E. Volkova, D. Janke*, Copper and Tin Steel Scrap Recycling, RMZ - Materials and Geoenvironment. **50** (2003) 3, 627-640.
38. *E. Stupnišek – Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007.
39. *V. Štoger*, Kontrola efikasnosti korozijske zaštite lako hlapljivih inhibitora, Diplomski rad, Sveučilište u Osijeku, Strojni fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
40. *A. Vujčić*, Nove mogućnosti primjene parnofaznih inhibitora korozije u zaštiti izoliranih cijevi od ugljičnog čelika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
41. *F. Szebeny, L. Hackl*, Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
42. *I. Garvanović*, Utjecaj meda Vrijes (Erica) na elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog klorida, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
43. *R. Jerčić*, Korozijsko ponašanje legure CuAlMnZn u NaCl otopini, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
44. *N. Rački-Weihnacht*, Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
45. *T. Lovrić*, Upravljanje u ekološkim rizicima na Jadranu, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Ekonomski fakultet, 2018.
46. *D. Đugum*, Korozija u naftnom rudarstvu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2020.
47. *M. Horvat, I. Samardžić, V. Kondić*, Napetosna korozija, Tehnički glasnik. **5** (2011) 103-109.
48. *M. Horvatek*, Pasivacija korozijski postojanih čelika, Završni rad, Sveučilište Sjever, Odjel za strojarstvo, Varaždin, 2019.

49. URL: <https://strojarskaradionica.wordpress.com/2018/07/10/6-vrsta-korozije-na-metalnim-materijalima/> (1. 6. 2022)
50. *P. Roberge*, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1999.
51. *T. Tirić*, Zaštita od korozije odobalnih konstrukcija, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
52. *T. Blažan*, Zaštita čelika u otopinama kiselina primjenom premaza na bazi kitozana, Diplomski rad, Sveučilište u Karlovcu, Strojarski odjel, Karlovac, 2021.
53. *G. Pačarek*, Laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti lakohlapljivih inhibitora korozije, Diplomski rad, Sveučilište u Osijeku, Strojni fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
54. *S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić*, Vježbe iz korozije i zaštite metala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
55. *J. Ivan, V. Alar, I. Stojanović*, Mehanizmi zaštite od korozije (praktikum za vježbe), Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
56. *I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović*, Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
57. *H. Uhlig, R. Herbert H, W. Revie*, Corrosion and Corrosion Control. University of Michigan, New York, 1985.
58. *J. Radošević*, Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra, Zaštita materijala, 2012.
59. *F. Dominković*, Fizikalno-kemijska svojstva poliamidnog premaza, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
60. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
61. *H. Margeta*, Elektrokemijsko određivanje korozije željeza u kiselini kloridnim otopinama, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
62. URL: https://www.hdki.hr/_download/repository/KIO-EI_3.pdf (6. 6. 2022)
63. *D. Žuljević*, Poboljšanje korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika primjenom fosfonskih kiselina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
64. *A. Matošević*, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2015.

65. *I. Mikec*, Inhibirajuća sredstva za privremenu zaštitu od korozije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
66. *A. Sirovina*, Elektrokemijsko ponašanje bizmuta u boratnom elektrolitu, Završni rad, Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
67. *F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, F. Zucchi*, Stress corrosion cracking of LDX 2101® duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate, *Corrosion Science*. **80** (2014) 205-212.
68. *M. Stren, A. L. Gery*, *J. Electrochem. Soc.* **56** (1957) 104.
69. *A. Despić, D. Dražić, O. Tatić-Janjić*, Osnove elektrohemijske, Naučna knjiga Beograd, 1970.
70. *H. Kaesche*, *Z. Metallkunde*, Basic Laws of Metal Corrosion, *International Journal of Materials Research*. **61** (1970) 94.