

# ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE ČELIKA U MORSKOJ VODI RAZLIČITOG SALINITETA UZ DODATAK CRYSTAL VIOLET

---

Šaravanja, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:167:496177>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-28**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE ČELIKA U MORSKOJ VODI**  
**RAZLIČITOG SALINITETA UZ DODATAK CRYSTAL VIOLET**

**DIPLOMSKI RAD**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Matični broj: 385**

**Split, listopad 2024.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE ČELIKA U MORSKOJ VODI**  
**RAZLIČITOG SALINITETA UZ DODATAK CRYSTAL VIOLET**

**DIPLOMSKI RAD**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Matični broj: 385**

**Split, listopad 2024.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL IN SEAWATER OF  
DIFFERENT SALINITY WITH THE ADDITION OF CRYSTAL  
VIOLET**

**DIPLOMA THESIS**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Parent number: 385**

**Split, October 2024**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Mentor:** doc. dr. sc. Jelena Jakić

### ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE ČELIKA U MORSKOJ VODI RAZLIČITOG SALINITETA UZ DODATAK CRYSTAL VIOLET

Katarina Šaravanja, 385

**Sažetak:** U radu je ispitano korozijsko ponašanje čelika S275 u morskim vodama različitog saliniteta tj. bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama 15 °C i 35 °C bez i uz dodatak azo boje Crystal Violet kao inhibitora. Ispitivanja su provedena pod utjecajem gibanja elektrolita koji simulira prirodno kretanje vode. Provedena su ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga te mjerenja linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature voda ima značajan utjecaj na porast gustoće korozijske struje, smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje vrijednost korozijskog potencijala. Najniže vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u morskoj vodi pri temperaturi 35 °C što ukazuje da je morska voda najagresivniji medij za čelik S275 te može uzrokovati značajna korozijska oštećenja na materijalu. Primjena Crystal Violet kao inhibitora korozije pokazao je učinkovitost u morskoj vodi i bočatoj vodi, dok je u gorkoj morskoj vodi utjecaj neznatan. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom potvrdile su rezultate elektrokemijskih mjerenja.

**Ključne riječi:** čelik, salinitet, inhibitor, korozija, elektrokemijske metode, optička mikroskopija

**Rad sadrži:** 68 stranica, 40 slika, 6 tablice, 39 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:**

- |  |             |
|--|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Senka Gudić             | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član        |
| 3. doc. dr. sc. Jelena Jakić             | mentor      |

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Graduate Study of Chemical Technology, Orientation: Materials

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Supervisor:** Jelena Jakić, PhD, assistant professor

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL IN SEAWATER OF DIFFERENT SALINITY WITH THE ADDITION OF CRYSTAL VIOLET

Katarina Šaravanja, 385

**Abstract:** In the work, the corrosion behaviour of steel S275 was tested in seawater with different salinity, i.e. brackish water, seawater and seawater bittern at temperatures of 15 °C and 35 °C without and with the addition of the azo dye Crystal Violet as an inhibitor. The investigations were carried out under the influence of the movement of the electrolyte, which simulates the natural movement of water. Electrochemical tests with measurements of the open circuit potential as well as linear and potentiodynamic polarization measurements were carried out. The tests showed that increase in water temperature has a significant effect on the increase in the current corrosion density, the decrease in the value of the polarization resistance and the decrease in the value of the corrosion potential. The lowest values of polarization resistance were obtained in seawater at a temperature of 35 °C, indicating that seawater is the most aggressive medium for S275 steel, which can cause significant corrosion damage to the material. The use of Crystal Violet as a corrosion inhibitor has been shown to be effective in seawater and brackish water, while the effect in seawater bittern is negligible. Analysis of the surface of the samples after the electrochemical tests by optical microscopy confirmed the results of the electrochemical measurements.

**Keywords:** steel, salinity, inhibitor, corrosion, electrochemical methods, optical microscopy

**Thesis contains:** 68 pages, 40 figures, 6 tables, 39 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1 Senka Gudić, PhD, Full Prof.           | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member       |
| 3. Jelena Jakić, PhD, Assist. Prof       | supervisor   |

#### **Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od svibnja do listopada 2024. godine.*

*Zahvala ...*

*Pri izradi diplomskog rada želim izraziti iskrenu zahvalnost svima koji su na bilo koji način doprinijeli njegovom nastanku i uspješnom završetku.*

*Prvo i najvažnije, zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Jakić Jeleni, ne samo za stručnu pomoć i savjetovanje, već i za nesebičnu strpljivost, razumijevanje i vodstvo tijekom cijelog procesa nastanka diplomskog rada i studiranja. Hvala Vam na svakom savjetu, svakoj ideji i ohrabrenju.*

*Također bih se zahvalila svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su svojim radom, predanošću i profesionalnošću omogućili da kroz svoje školovanje steknem potrebna znanja i vještine.*

*Veliko hvala mojim kolegama i prijateljima koji su uvijek bili tu da me saslušaju, ohrabre i motiviraju. Zahvaljujući vama, ovaj put nije bio samo ispunjen učenjem, već i nezaboravnim studentskim trenucima. Vaše prijateljstvo mi je bilo ne samo podrška, nego i izvor radosti, snage i nade.*

*Najdublju zahvalnost upućujem svojoj obitelji koja mi je bila oslonac kroz cijelo obrazovanje i životni put. Vaša ljubav, podrška i vjera u mene su me vodili kroz svaki izazov, svaku dilemu i svaki trenutak kada sam sumnjala u sebe. Hvala vam što ste uvijek vjerovali u mene i što ste mi pokazali kako upornost, strpljenje i rad donose rezultate.*

*Na kraju ovog važnog putovanja želim istaknuti citat koji je bio moj svjetionik „Ne boj se, samo vjeruj!“*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Istražiti dosadašnju primjenu organskih inhibitora na korozijsko ponašanje čelika u kloridnim otopinama.
- Pripraviti elektrode od čelika te uzorkovati i analizirati morsku vodu, gorku morsku vodu te bočatu vodu u kojima će se provesti ispitivanja.
- Ispitati utjecaj komercijalnog inhibitora Crystal Violet (CV) na korozijsko ponašanje čelika u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi u stanju gibanja pri temperaturama 15 °C, i 35 °C primjenom elektrokemijskih metoda.
- Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja odrediti gustoće korozijskih struja, korozijske potencijale i vrijednosti polarizacijskog otpora.
- Površinu ispitivanih elektroda analizirati pomoću optičkog mikroskopa.

## SAŽETAK

U radu je ispitano korozijsko ponašanje čelika S275 u morskim vodama različitog saliniteta tj. bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama 15 °C i 35 °C bez i uz dodatak azo boje Crystal Violet kao inhibitora. Ispitivanja su provedena pod utjecajem gibanja elektrolita koji simulira prirodno kretanje vode. Provedena su ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, te mjerenja linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature voda ima značajan utjecaj na porast gustoće korozijske struje, smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje vrijednost korozijskog potencijala. Najniže vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u morskoj vodi pri temperaturi 35 °C što ukazuje da je morska voda najagresivniji medij za čelik S275 te može uzrokovati značajna korozijska oštećenja na materijalu. Primjena Crystal Violet kao inhibitora korozije pokazao je učinkovitost u morskoj vodi i bočatoj vodi, dok je u gorkoj morskoj vodi utjecaj neznatan. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom potvrdile su rezultate elektrokemijskih mjerenja.

**Ključne riječi:** čelik, salinitet, inhibitor, korozija, elektrokemijske metode, optička mikroskopija

## **ABSTRACT**

In the work, the corrosion behaviour of steel S275 was tested in seawater with different salinity, i.e. brackish water, seawater and seawater bittern at temperatures of 15 °C and 35 °C without and with the addition of the azo dye Crystal Violet as an inhibitor. The investigations were carried out under the influence of the movement of the electrolyte, which simulates the natural movement of water. Electrochemical tests with measurements of the open circuit potential as well as linear and potentiodynamic polarization measurements were carried out. The tests showed that increase in water temperature has a significant effect on the increase in the current corrosion density, the decrease in the value of the polarization resistance and the decrease in the value of the corrosion potential. The lowest values of polarization resistance were obtained in seawater at a temperature of 35 °C, indicating that seawater is the most aggressive medium for S275 steel, which can cause significant corrosion damage to the material. The use of Crystal Violet as a corrosion inhibitor has been shown to be effective in seawater and brackish water, while the effect in seawater bittern is negligible. Analysis of the surface of the samples after the electrochemical tests by optical microscopy confirmed the results of the electrochemical measurements.

**Keywords:** steel, salinity, inhibitor, corrosion, electrochemical methods, optical microscopy

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| UVOD .....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....  | 3  |
| 1.1    KOROZIJA .....  | 4  |
| 1.2    ČELIK.....  | 9  |
| 1.3    KOROZIJA ČELIKA .....   | 12 |
| 1.4    ČELIK U MORSKOJ VODI.....   | 15 |
| 1.5    ČELIK U BOČATOJ VODI I GORSKOJ MORSKOJ VODI.....                              | 22 |
| 1.6    INHIBITORI.....   | 26 |
| 1.7    ELEKTROKEMIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE KOROZIJSKIH<br>PARAMETARA .....         | 33 |
| 1.7.1    Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP) .....                | 33 |
| 1.7.2    Metoda linearne polarizacije.....   | 34 |
| 1.7.3    Potenciodinamička polarizacijska metoda.....                                | 35 |
| 2    EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 38 |
| 2.1    Provedba eksperimenta .....   | 39 |
| 3    REZULTATI .....   | 43 |
| 3.1    Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga .....                           | 44 |
| 3.2    Mjerenje metodom linearne polarizacije .....                                  | 47 |
| 3.3    Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom.....                      | 48 |
| 3.4    Analiza površine uzoraka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja .. | 52 |
| 4    RASPRAVA.....   | 55 |
| 5    ZAKLJUČCI .....   | 62 |
| 6    LITERATURA.....   | 65 |

**UVOD**

Korozija, proces koji podrazumijeva postupno uništavanje materijala zbog reakcije s okolišem, predstavlja jedan od najvažnijih problema s kojima se inženjeri susreću u različitim industrijama. Korozija se može klasificirati prema različitim kriterijima, uključujući izgled, mehanizam djelovanja te vrstu korozijskog medija. Proces korozije utječe na funkcionalnost i trajnost metalnih konstrukcija. Razumijevanje procesa korozije te razvoj metoda za njezino kontroliranje ključni su za produljenje životnog vijeka konstrukcija. Korozija se najčešće javlja u okolini bogatoj ionskom vodljivošću (morska voda, bočata voda, gorka morska voda, itd.), a za posljedicu ima ekonomske gubitke, ekološke incidente, zastoje u radu, propadanje kulturne baštine, itd.

Čelik, zbog svojih mehaničkih svojstava, lakoće obrade i dostupnosti, široko je korišten materijal u industriji. Posebno se koristi u uvjetima gdje su konstrukcije izložene vodi i morskom okolišu. Upravo u takvim uvjetima čelik postaje osjetljiv na koroziju zbog prisustva kloridnih iona koji razaraju zaštitne slojeve na površini metala, čime se stvara povoljno okruženje za razvoj različitih korozijskih oštećenja. Kloridni ioni prodiru kroz zaštitni sloj i uzrokuju formiranje anodnih i katodnih zona. Proces korozije u morskoj vodi dodatno su pojačani prisustvom mikroorganizama koji stvaraju biofilme na površini metala. Biofilmovi potiču tzv. koroziju pod mikrobiološkim utjecajem (MIC), što dodatno otežava kontrolu korozije u tim uvjetima. Također, temperatura vode bitan je faktor koji utječe na brzinu i intenzitet korozije. Ispitivanja korozije pri različitim temperaturnim uvjetima pružaju važne uvide u to kako se mijenja otpornost materijala.

Metalni materijali od korozijskih procesa štite se na različite načine, a jedan od njih je primjena inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari koje se dodaju u malim količinama u korozijski okoliš čime značajno usporavaju proces korozije. Glavni cilj proučavanja inhibitora korozije je odrediti mehanizme pomoću kojih inhibitori dodani u agresivni okoliš usporavaju interakciju metala i okoliša.

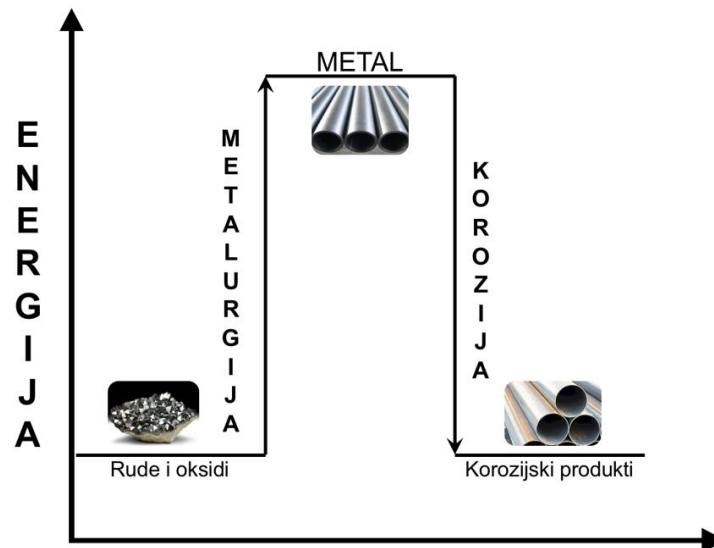
Cilj ovog rada je istražiti korozijsko ponašanje čelika u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi bez inhibitora i u prisustvu inhibitora Crystal Violet (CV). Ispitivanja se provode pri različitim temperaturama kako bi se analizirale razlike u brzini korozije i strukturnim promjenama na površini čelika. Posebna pažnja posvećena je elektrokemijskim metodama mjerenja i analizi površine uzorka.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1 KOROZIJA

Korozija (lat. *corrodere*: nagrizzati) predstavlja fizikalno-kemijsku interakciju između materijala, najčešće metala, i okoliša. Rezultira promjenama u svojstvima materijala. Ovaj proces može oslabiti nosivost i smanjiti funkcionalnost konstrukcije. Pod utjecajem različitih kemijskih, mehaničkih i bioloških faktora, materijali postupno propadaju, što može dovesti do ozbiljnih oštećenja i potencijalno opasnih posljedica. Uzrokuje poskupljenje pri održavanju metalnih konstrukcija, čime nastaju gubitci u proizvodnji, zastoji u radu, havarije i nesreće, ekološke katastrofe, propadanje kulturne baštine, itd.

Korozija je prirodni fenomen koji se ne može zaustaviti, ali se može kontrolirati korištenjem metoda ovisno o uvjetima rada, potrebama i primjeni. Korozija je proces koji prirodno teži smanjenju energije sustava, a to je povezano s termodinamičkim principima. Taj proces prati negativna promjena Gibbsove slobodne energije ( $\Delta G < 0$ ), što znači da je korozija spontana reakcija. Kada je promjena Gibbsove energije negativna, sustav prelazi u stabilnije stanje s nižom energijom, što dovodi do degradacije materijala kroz različite kemijske reakcije s okolišem (slika 1).<sup>1</sup>



**Slika 1.** Prikaz energijskih promjena pri dobivanju i koroziji metala.<sup>2</sup>



Glavna podjela korozije:<sup>2</sup>

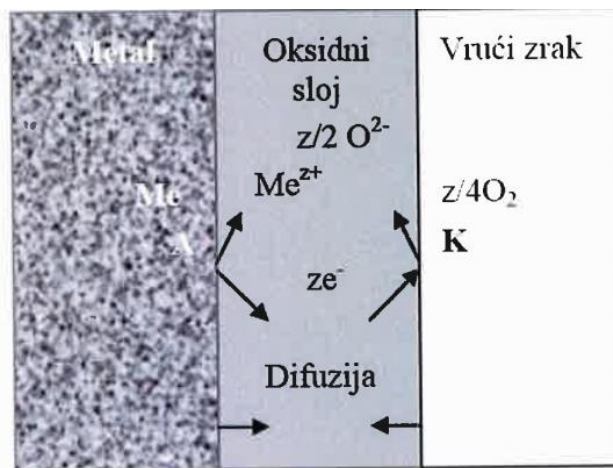
- Geološka korozija
- Tehnička korozija (štetno djelovanje okoline na konstrukcijske materijale tj. metale i nemetale)

Korozija se klasificira prema:<sup>2</sup>

1. mehanizmu djelovanja,
2. izgledu, odnosno geometrijskom obliku korozijskog oštećenja,
3. korozijskoj sredini

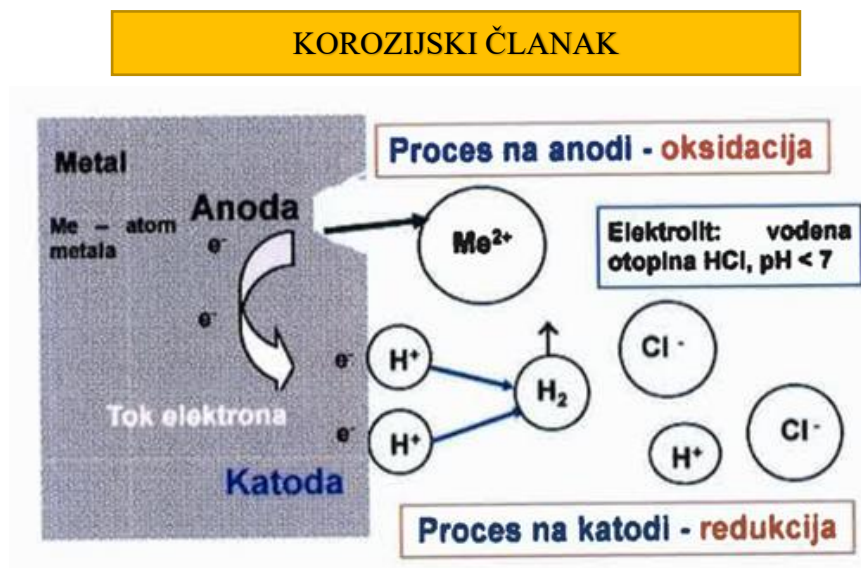
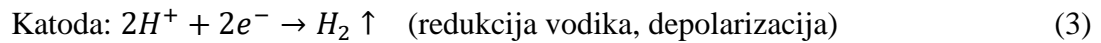
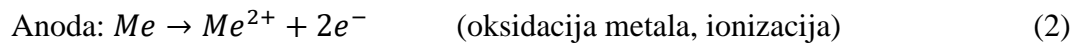
Prema mehanizmu djelovanje korozija se može podijeliti na:

- Kemijsku koroziju koja nastaje zbog kemijskih reakcija između metala i okoline i podliježe zakonima kemijske kinetike heterogenih procesa. Ova vrsta korozije javlja se u neelektrolitima i suhim plinovima, a u osnovi predstavlja proces oksidacije metala. Konkretno, metal se spaja s kisikom iz suhih plinova. Primjer kemijske korozije je oksidacija metala s kisikom (slika 2) prikazano je jednačbom (1):<sup>2</sup>



**Slika 2.** Oksidacija metala.<sup>3</sup>

- Elektrokemijska korozija (slika 3) je redoks proces koji se odvija u sustavu metal/elektrolit, a uključuje procese oksidacije i redukcije. Ovo je najčešći oblik korozije metala, koji se javlja u medijima s ionskom vodljivošću. U procesu elektrokemijske korozije, metali u prisutnosti elektrolita stvaraju lokalne galvanske članke zbog različitih potencijala, što dovodi do korozije. Na površini metala uronjenog u elektrolit nastaje korozijski članak kao posljedica razlike potencijala između anodnih mjesta (anoda) i katodnih mjesta (katoda) prikazane reakcijama (2) i (3).<sup>2-4</sup>



**Slika 3.** Elektrokemijska korozija.<sup>4</sup>

Na slici 4 prikazana je detaljna podjela korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.<sup>5</sup>



**Slika 4.** Klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.<sup>5</sup>

Opća korozija utječe na cijelu površinu materijala i može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija manje je opasna jer se lakše prati i predviđa kada će određeni dio trebati popraviti ili zamijeniti. Nasuprot tome, neravnomjerna opća korozija predstavlja veći rizik. Ova vrsta korozije nastaje kada je cijela površina materijala izložena agresivnom okruženju, gdje su unutarnji i vanjski korozivni faktori približno jednaki. Prilikom odabira materijala otpornih na opću koroziju, važno je razmotriti uvjete okoliša i osjetljivost materijala na koroziju u predviđenim uvjetima. Na kontrolu ovog oblika korozije može se utjecati primjenom organskih ili metalnih premaza.<sup>5</sup>

Lokalna korozija pogađa samo određene dijelove izložene površine materijala i najrašireniji je oblik korozije. Ovaj tip korozije stvara lokalizirana oštećenja koja mogu biti ozbiljnija od opće korozije zbog njihove koncentracije na specifičnim područjima.<sup>5</sup>

Selektivna korozija je rijedak oblik korozije koji napada specifične elemente metalne konstrukcije. Ova vrsta korozije je posebno opasna jer može pretvoriti čvrst i duktilan metal u slab i krhak materijal, što povećava rizik od lomljenja. Budući da selektivna korozija ne uzrokuje značajne promjene u dimenzijama materijala, može ostati neprimijećena i dovesti do iznenadnih kvarova ili havarija.<sup>5</sup>

Interkristalna korozija razara materijal duž granica zrna, šireći se u dubinu materijala. Ova vrsta korozije se najčešće pojavljuje kod legura i smatra se vrlo opasnom jer može dugo ostati neprimijećena dok naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Posljedica interkristalne korozije može biti lom ili čak raspad materijala unutar zrna. Ovaj oblik korozije najčešće pogađa nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminijska.<sup>6</sup>

Korozijsko oštećenje može biti uzrokovano različitim čimbenicima, a prema korozijskim sredinama može se klasificirati na:

- atmosfersku koroziju,
- koroziju u tlu,
- koroziju u suhim plinovima,
- koroziju u neelektrolitnim tekućinama,
- koroziju u elektrolitima,
- kontaktnu koroziju,
- koroziju zbog lutajućih struja,
- koroziju uz naprezanje,
- biokoroziju.<sup>2</sup>

## 1.2 ČELIK

Željezo u čistom (elementarnom) stanju nije prikladno za tehničku preradu i koristi se samo za specifične svrhe zbog složenog i skupog procesa njegove proizvodnje. U usporedbi s njim, čelik nudi bolja mehanička svojstva i ima širu primjenu u industriji i svakodnevnom životu. Definicija čelika se s vremenom promijenila, a prema europskim standardima, čelik se definira kao željezni metalni materijal pogodan za toplinsku obradu. Svojstva čelika značajno ovise o sadržaju ugljika, pri čemu čelik predstavlja leguru željeza koja sadrži do 2% ugljika uz prisutnost drugih elemenata poput mangana, silicija i sumpora. Danas je čelik ključan tehnički materijal u proizvodnji i primjeni. Čelik se može karakterizirati prema sljedećim obilježjima:<sup>7,8</sup>

- kemijskom sastavu,
- području primjene,
- načinu proizvodnje,
- mikrostrukтури,
- obliku i stanju,
- i svojstvima.

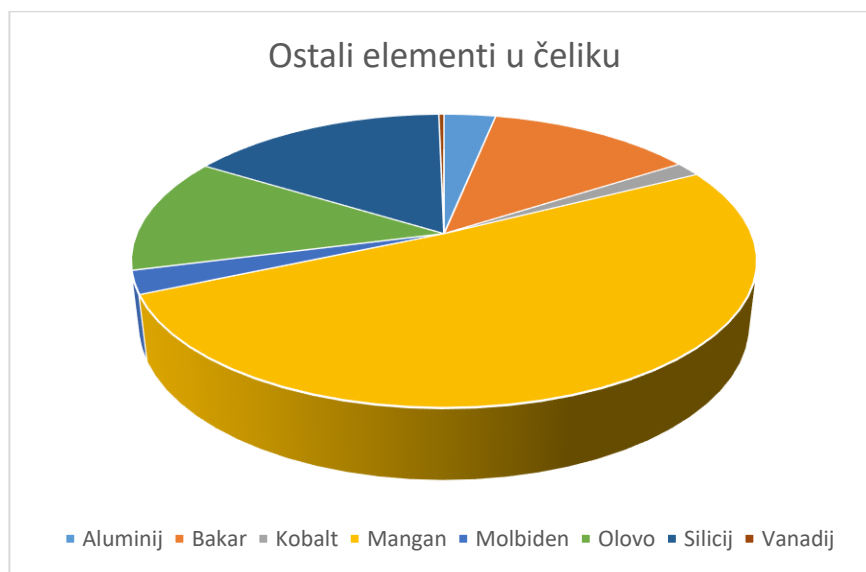
Danas se čelik smatra najvažnijim tehničkim materijalom u proizvodnji i primjeni. Nakon ulijevanja određene količine taline u kalup, on se oblikuje procesom deformacije u traženi oblik proizvoda (ploča, traka, šipka, cijev, itd.). Široka upotreba čelika temelji se na mogućnosti prilagodbe njegovih svojstava kako bi zadovoljio specifične zahtjeve.

Proizvodnja čelika je proces uklanjanja nečistoća iz željezne rude i kontroliranje, smanjenje i dodavanje drugih legirajućih elemenata u rafinirani čelik kako bi se zadovoljila različita mehanička i procesna svojstva. Legiranje željeza s ugljikom jedini je način da čelik postane tvrdi i jači od željeza. Proces proizvodnje čelika sastoji se od četiri koraka:<sup>9</sup>

1. vađenje željezne rude,
2. obrada rude - drobljenje i pranje rude,
3. redukcija rude - taljenje rude u visokoj peći i
4. rafiniranje - korištenjem osnovne kisikove peći (BOF).

Nehrđajući čelik je legura koja se sastoji od dva ili više legirajućih elemenata. Razvijen je početkom 20. stoljeća kada je otkriveno da dodavanje određenog udjela kroma u čelik stvara sjaj i značajno poboljšava njegovu otpornost na koroziju.

Postoji više od 50 vrsta čelika koje je odobrio *American Iron and Steel Institute* (AISI). Ugljični čelik sadrži najmanje 95% željeza i do 2% ugljika, pri čemu veći sadržaj ugljika povećava čvrstoću čelika. Nehrđajući čelik također sadrži željezo, ali mora imati najmanje 10,5% kroma i vrlo nizak udio ugljika, obično do 0,08%. Njegova snaga proizlazi iz metalurške strukture, a ne iz sadržaja ugljika. Ostali elementi koji se nalaze u čeliku prikazani su na slici 5. Ključna razlika između ugljičnog i nehrđajućeg čelika je u sposobnosti nehrđajućeg čelika da stvara zaštitni oksidni sloj.<sup>8</sup>



**Slika 5.** Ostali elementi u čeliku.<sup>8</sup>

S275 je čelik s niskim udjelom ugljika (tablica 1). Čelici s niskim udjelom ugljika klasificiraju se prema sadržaju ugljika manjem od 0,3%. S maksimalnim udjelom ugljika od 0,25%, čelik S275 lako se strojno obrađuje, zavaruje i oblikuje, što ga čini iznimno korisnim kao čelik opće namjene. S275 čelik obično ima i male količine drugih legirajućih elemenata, uključujući mangan, sumpor, fosfor i silicij. Ovi legirajući elementi dodaju se kako bi čelik

dobio željena kemijska i mehanička svojstva. Budući da S275 čelik ne sadrži velike količine nikla ili kroma, otpornost na koroziju mu je mala.<sup>10</sup>

**Tablica 1.** Postotak raznih elemenata u čeliku S275<sup>10</sup>

| Elementi    | C %      | Mn %    | P %      | S %      | Si %     |
|-------------|----------|---------|----------|----------|----------|
| <b>S275</b> | 0,25 max | 1,6 max | 0,04 max | 0,05 max | 0,05 max |

S275 izrađen je na način sličan većini ugljičnih čelika. Najprije se željezna rudača i ugljen miješaju u peći. Nečistoće se spaljuju, a potom se legirajući elementi dodaju čeliku u rastaljenom obliku. Nakon što se postigne željeni kemijski sastav, S275 se stavlja u posebne kalupe, a nakon hlađenja slijedi rezanje u razne oblike.<sup>10</sup>

- S – označava da se radi o konstrukcijskom čeliku
- 275 – odnosi se na minimalnu granicu razvlačenja čelika

Čelik S275 koristi se u različitim industrijama za razne primjene zbog svoje relativno niske cijene. Kao što je spomenuto, mehanička svojstva čine ga posebno prikladnim za konstrukcijske primjene. Koristi se za komponente u automobilskoj industriji, građevinarstvu, industriji teške opreme te naftnoj i plinskoj industriji (slika 6).



**Slika 6.** Čelik S275.<sup>10</sup>

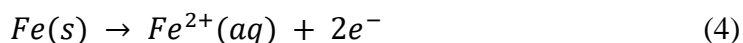
### 1.3 KOROZIJA ČELIKA

Tehnika odabira pravog materijala temelji se na osnovu radnih uvjeta i okoline u kojoj se može naći konstrukcija. Faktori koje treba razmotriti pri odabiru materijala su mehanička i kemijska svojstva, otpornost na koroziju, dizajn i cijena samog materijala. Korozija čelika i dalje je predmet interesa zbog mogućih problema sa sigurnosti, ekonomskom učinkovitosti i održivosti konstrukcija. Posebice treba obratiti pozornost na prirodno propadanje metalne strukture izložene morskom okolišu, kao što su naftovodi i plinovodi.

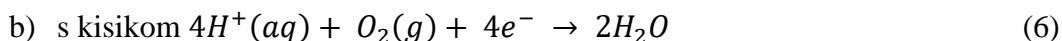
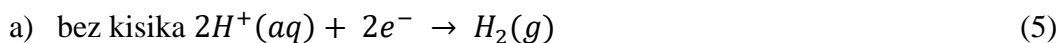
Različite vrste čelika se masovno proizvode i zapravo su jeftini, a nude dobru mehaničku otpornost. Oni podliježu procesu korozije te su desetljećima proučavani kako bi se njihov životni vijek mogao predvidjeti s prilično dobrom točnošću u različitim okruženjima. Općenito, korodirani ugljični čelik uzrokuje degradaciju svojstava materijala kada je izložen korozivnom okruženju, što rezultira gubitkom težine i smanjenom čvrstoćom materijala.

Ugljični čelici naširoko su korišteni materijali za brodsku primjenu. Razine ugljika u čeliku slijede tri kategorije: niski, srednji i visoki sadržaj ugljika. Niskougljični čelik obično sadrži udio ugljika od 0,25 % do 0,30%. Čelici s niskim udjelom ugljika najčešći su materijali koji se koriste u pomorskoj strojarskoj opremi zbog svoje izvrsne mehaničke čvrstoće, lakoće izrade i lakoće oblikovanja.

Usljed anodne oksidacije željeza prema reakciji (4) dolazi do korozije čelika:<sup>5</sup>

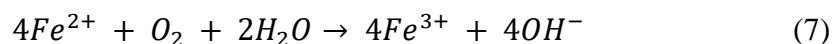


Katodna reakcija (5) i (6) može biti:



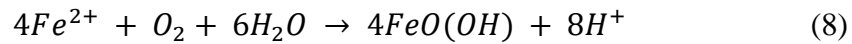
Na odvijanje sekundarnih reakcija (7), (8) i (9) utječe pH vrijednost.<sup>5</sup>

Pri  $pH > 2$ :

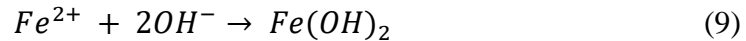




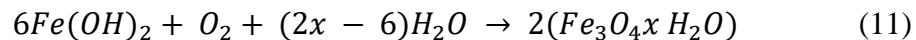
U pH području  $2 < \text{pH} < 5,5$  nastaju talozi oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida dvovalentnog i trovalentnog željeza:



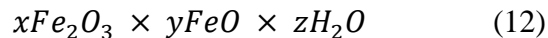
Nadalje, kod  $\text{pH} > 5,5$  dolazi do taloženja željeza(II) hidroksida:



U prisustvu kisika  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oksidira prema reakcijama (10) i (11):



Dobivena smjesa (oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida željeza) naziva se hrđom, a njezin se sastav prikazuje se formulom (12):<sup>5</sup>

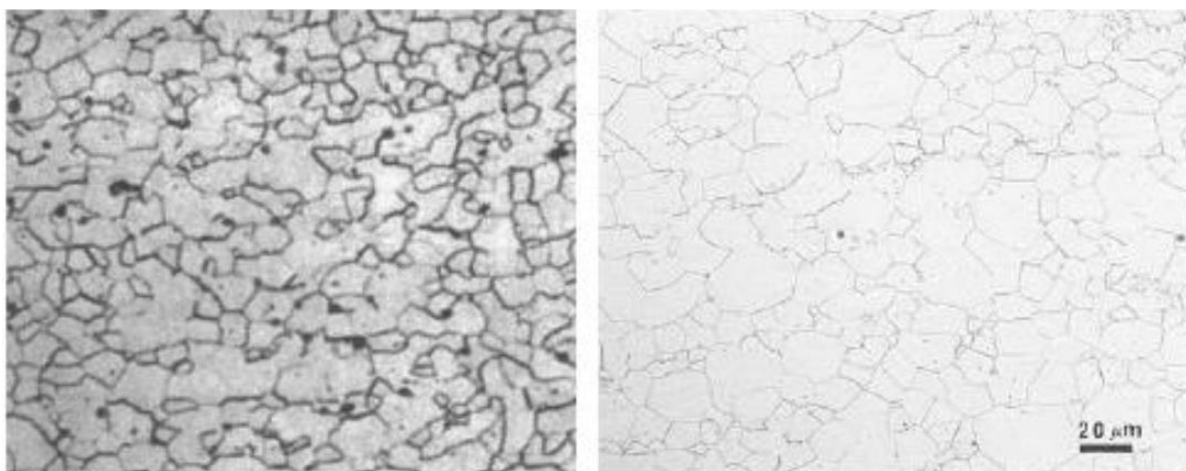


Nehrđajući čelici (SS) često se koriste u brojnim znanstvenim i inženjerskim primjenama zbog svoje jake otpornosti na koroziju. Među mnogim vrstama nehrđajućeg čelika, 316L SS je najčešći korišteni materijal, posebno u jako korozivnom okruženju. 316L SS je klasificiran kao niskouglični nehrđajući čelik. Otpornost na koroziju 316L SS-a klasificirana je kao prilično dobra u različitim okruženjima. Unatoč brojnim naprednim svojstvima, tip 316L je relativno skup materijal. Stoga se u nekim slučajevima 316L zamjenjuje s 304L kako bi se smanjio trošak. Tip 304L klasificiran je kao niskouglični nehrđajući čelik. Otpornost na koroziju ovog tipa također se smatra prilično dobrom u različitim okruženjima.<sup>5</sup>

Otpornost na koroziju rezultat je stvaranja pasivnog filma na površini SS u vodenom mediju, koji ih štiti od otapanja. Iako pasivacija smanjuje anodnu reakciju koja je uključena u koroziju, rupičasta korozija se još uvijek može pojaviti u kiselim medijima. Mnoga istraživanja usmjerena su na smanjenje korozije SS-a u kloridnom, kloridno/tiosulfatnom, kloridno/sulfidnom, bromidnom i bromidno/sulfidnom mediju.<sup>11</sup>

Nastali pasivni film je tanak i gotovo proziran, a nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u prisutnosti određene količine kisika. Uz adekvatnu količinu kisika zaštitni film

oksida čvrsto prijanja uz površinu i kemijski je stabilan. Ako se pasivni film mehanički ili kemijski ošteti, vrlo se brzo regenerira (slika 7).<sup>11,12</sup>



**Slika 7.** Prikaz mehanizma samo obnavljanja pasivnog filma.<sup>12</sup>

Međutim, takvi pasivni filmovi podložni su razaranju u prisutnosti kloridnog iona, što uzrokuje rupičastu koroziju. Rupičasta korozija vrlo je opasna. Stvara jamice koje izgledaju male na površini, ali se šire duboko u metale. Brzina rupičaste korozije je 10-100 puta brža od opće korozije. Ovisno o udjelu kroma i vrsti agresivnog medija ovisit će i stupanj pasivacije. Otpornost čelika prema lokaliziranim oblicima korozijskog napada raste s povećanjem sadržaja kroma u oksidnom filmu. Za stabilizaciju pasivnog filma u prisustvu kloridnih iona odgovoran je molibden u kombinaciji s kromom. Na ovaj način se povećava otpornost nehrđajućih čelika prema jamičastoj koroziji.<sup>12</sup>

## 1.4 ČELIK U MORSKOJ VODI

Kemijski sastav morske vode poznat je oko 600 milijuna godina, a u njegovom sastavu dominira šest glavnih elemenata Na, Mg, Ca, K, Cl i S. Za homogenost i dobru izmiješanost mora odgovorno je vrijeme zadržavanja elemenata u moru, a ono se mjeri u milijunima godina dok vrijeme miješanja morske vode traje tisućama godina. Prisutnost ovih soli, posebno klorida, ubrzava proces korozije čelika u morskoj vodi jer smanjuju stabilnost zaštitnih oksidnih slojeva na površini metala. Osim soli, morska voda sadrži i plinove kao što su kisik ( $O_2$ ) i ugljikov dioksid ( $CO_2$ ), koji dodatno doprinose korozivnosti ove sredine.<sup>13</sup>

Morska voda jedan je od najsloženijih i najagresivnijih medija. Morsko okruženje može biti vrlo izazovno za metalne strukturne materijale zbog čimbenika kao što su visoki salinitet, gibanje morske vode, temperatura, pH vrijednost i prisustvo mikroorganizama.<sup>14-16</sup>

1. Temperatura: Povećanje temperature morskoj vodi ubrzava kemijske reakcije, što povećava brzinu korozije čelika.
2. Salinitet: Viši salinitet povećava koncentraciju kloridnih iona, koji su ključni akceleratori korozije. U slanim sredinama, korozija čelika se odvija brže nego u manje slanim ili slatkim vodama.
3. pH vrijednost: Niži pH (kiselije sredine) također ubrzava koroziju čelika, jer kiseline razlažu zaštitne oksidne slojeve brže nego neutralne ili bazne sredine.
4. Brzina protoka vode: U područjima sa visokim brzinama protoka, erozija može oštetiti zaštitne slojeve i izložiti metal korozivnim efektima vode.
5. Mikroorganizmi: Biofilmovi koje stvaraju mikroorganizmi na površini čelika mogu izazvati koroziju pod mikrobiološkim utjecajem (MIC), koja je posebno opasna zbog svoje nepredvidivosti i brzine kojom može uništiti strukturu metala.

Razumijevanje utjecaja svakog od ovih parametara i čimbenika ključno je za optimizaciju projektiranja metalnih konstrukcija i uređaja koji se koriste u morskom okruženju. Korozija legura u morskoj vodi ima ozbiljne učinke na pouzdanost i radni vijek pomorske opreme, uzrokujući ozbiljna oštećenja strukture, materijala, opreme, lučkih objekata i brodova, što je velika briga za znanstvenike i inženjere.

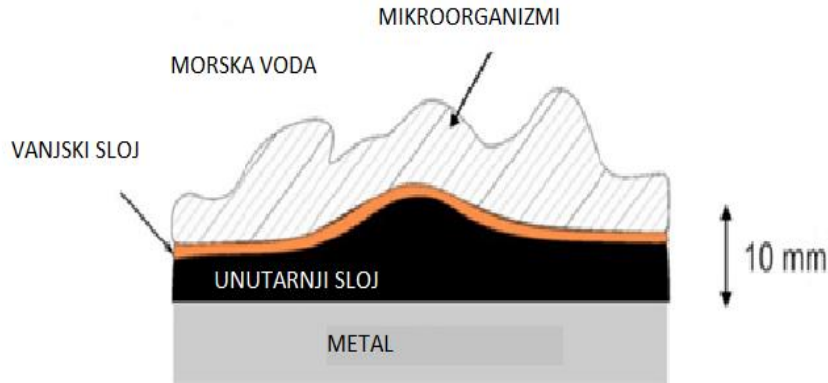
Mikroorganizmi su široko rasprostranjeni u mnogim okruženjima, kako prirodnim tako i industrijskim. U tim sredinama mikroorganizmi često migriraju iz planktonskog načina života u stanice pričvršćene na čvrste površine zbog povećane dostupnosti hranjivih tvari. Kao rezultat toga, formiraju se mikrobne zajednice, koje se sastoje od dinamičkih biostruktura, koje se nazivaju biofilmovi. Pričvršćivanje bakterija i naknadno stvaranje biofilma na površinama materijala može utjecati na propadanje tih površina promjenom fizikalnih ili kemijskih svojstava.

Promjene u korozijskom ponašanju materijala u prisutnosti mikroorganizama proces je poznat kao korozija pod mikrobiološkim utjecajem (MIC). MIC može uzrokovati značajne ekonomske gubitke i utjecati na različite industrije. Korozija pod mikrobiološkim utjecajem često se smatra glavnim razlogom nejednolike korozije ugljičnog čelika.<sup>17</sup>

Biofilm koji se stvara na bilo kojem materijalu uronjenom u morsku vodu suštinski je raznolik i dovodi do koegzistencije aeriranih i deaeriranih zona, stvarajući aeracijske stanice i pogodujući rastu i aktivnosti štetnih mikroorganizama. Elektroaktivne bakterije mogu čak preuzeti elektrone iz metala i tako izravno utjecati na brzinu korozije.<sup>17</sup>

Važno je naglasiti da osim prisutnosti mikroorganizama, korozija čelika ovisi o mnogim čimbenicima kao što su kemijski sastav morske vode (pH, sadržaj otopljenog kisika, salinitet, temperatura), galvanske interakcije i hidrofobnosti materijala. Salinitet snažno pridonosi električnoj vodljivosti. U morskoj vodi sadržaj soli uzrokuje brzo povećanje vodljivosti pospješujući razvoj korozije.<sup>16,17</sup>

Stvaranje čvrstih produkata na površini čelika posljedica je otapanja metala. Oni snažno utječu na proces korozije koji je u tijeku. Prije svega, oni čine fizičku barijeru metal/okoliš i na taj način štite metal ometajući transport otopljenog kisika iz morske vode do površine metala. Nakon nekog vremena površina konstrukcija od ugljičnog čelika koja je uronjena u prirodnu morsku vodu prekrivena je slojem proizvoda korozije (slika 8).<sup>16</sup>



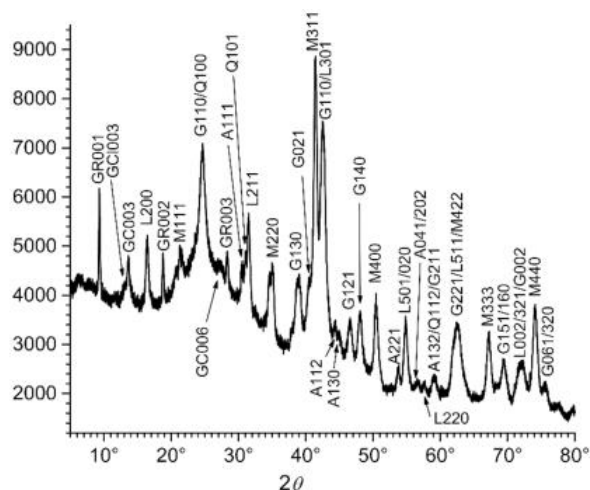
**Slika 8.** Poprečni presjek metala (sa slojem korozivskih produkata) koji je uronjen u prirodnu morsku vodu kroz vrijeme od 6 – 11 godina.<sup>16</sup>

Sloj proizvoda korozije može biti debeo nekoliko milimetara, dosežući lokalno debljinu od 1 cm ili više. Vanjski sloj je uglavnom sastavljen od FeOOH. Ispod njega se nalazi unutarnji sloj, karakteriziran crnom bojom, koji je u kontaktu s čeličnom površinom. Unutarnji sloj uglavnom se sastoji od proizvoda korozije na bazi Fe(II), pomiješanih s magnetitom Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Spojevi na bazi Fe(II) reaktivni su prema kisiku, a FeOOH koji čine narančasto-smeđi vanjski sloj krajnji su produkti oksidacije s otopljenim O<sub>2</sub>. Nakon 6 godina u morskoj vodi, unutarnji crni sloj mnogo je deblji od narančasto-smeđeg vanjskog sloja. Ovo pokazuje da na čeličnu površinu i na glavni dio sloja korozivskih produkata više ne dopire otopljeni kisik.

Otopljeni kisik ne može doprijeti do unutarnjeg dijela sloja korozivskih produkata jer aerobni mikroorganizmi koji koloniziraju bioobraštajući sloj i narančasto-smeđi vanjski sloj ga konzumiraju. Ono malo kisika koje bi eventualno moglo doći do tamnog unutarnjeg sloja tada reagira s korozivskim produktima na bazi Fe(II) i stvara FeOOH faze i/ili magnetit.<sup>16</sup>

Na slici 9 prikazana je XRD difraktogram uzorka ugljičnog čelika prekrivenog slojem korozivskih produkata koji je uronjen šest mjeseci u morsku vodu. Identificirane su glavne kristalne faze Fe(III)-oksid, α-FeOOH i γ-FeOOH. One čine narančasto-smeđi vanjski sloj. Također, identificiran je i magnetit (Fe(II,III) oksid s miješanom valentnošću Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) koji je prisutan u unutarnjem tamnom sloju.

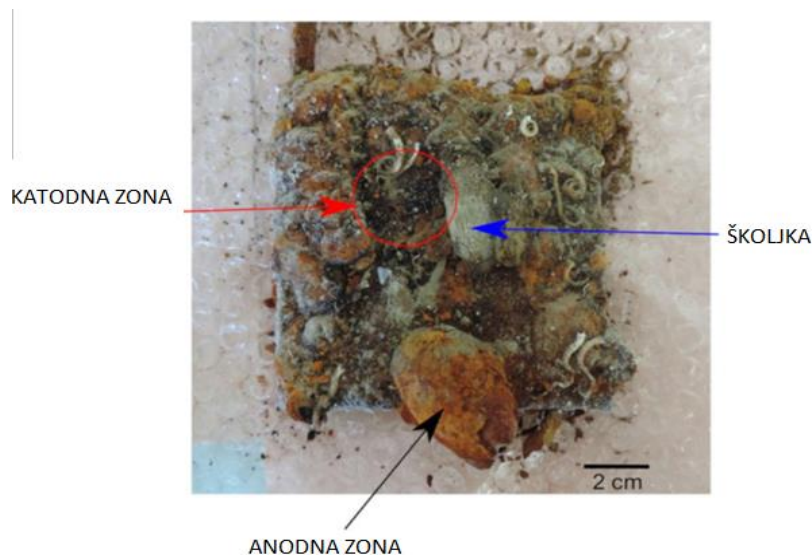
Drugi proizvodi korozije identificirani s XRD analizom su A = aragonit, G = getit, GR = sulfatna zelena hrđa, GC = karbonatna zelena hrđa, GCl = kloridna zelena hrđa, L = lepidokrokit, M = magnetit i Q = kvarc.<sup>16</sup>



**Slika 9.** XRD analiza ugljičnog čelika uronjenog u morsku vodu.<sup>16</sup>

Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) je jedan od produkata korozije koji se mogu formirati na površini materijala od željeza ili čelika i najstabilnija je faza kada je izložena oksidirajućoj okolini. To je mineralna tvar crvenkasto-smeđeg izgleda koja se sastoji od željeznog oksida. Magnetit može biti kompaktan i štiti u odsutnosti kisika. Magnetit je obično pogodan za formiranje kao druga komponenta u komponentama s niskim sadržajem kisika u blizini metalne matrice, kontrolirajući cijeli proces korozije. Kao mineral željeznog oksida i hidroksida, lepidokrokit je zeleni hematit i nastaje kada tvari koje sadrže željezo hrđaju pod vodom. Lepidokrokit je produkt korozije ugljičnog čelika. Relativni sadržaj lepidokrokita raste s vremenom uranjanja u morskoj vodi.<sup>16</sup>

Izgled površine čelika nakon šest godina uronjenog u morsku vodu prikazan je na slici 10. Iako je površina materijala uglavnom prekrivena makroorganizmima (školjka blizu središta), različite zone se mogu lako razlikovati. Na dnu (sredina donjeg ruba) materijala formirana je velika narančasta kvrga. Ovo nakupljanje produkata korozije ukazuje da je ovdje proces korozije ubrzan (anodna zona). Ostale zone prekrivene su mnogo tanjim tamnim slojem proizvoda korozije, gdje je brzina korozije bila manja (katodna zona).<sup>18,19</sup>



**Slika 10.** Čelik uronjen šest godina u morsku vodu.<sup>16</sup>

Morska voda je tipično agresivan korozivni medij, dok mehanizam korozije ovisi o kemijskim, biološkim i fizikalnim čimbenicima. Sadržaj soli u morskoj vodi veći je nego u slatkoj vodi, što izravno kontrolira vodljivost vode i sadržaj kisika. Oceanska voda u prosjeku ima salinitet od 3,5%. Koncentracija kloridnih iona u vodi uglavnom je povezana sa salinitetom. Salinitet (S) predstavlja količinu otopljenih soli u gramima po kilogramu morske vode, a izražava se u promilima (‰).<sup>13,20</sup>

Kloridi u morskoj vodi mogu uništiti oksidne slojeve na metalnim površinama, stvarajući složene metalne ione, proizvedeći ione vodika tijekom hidrolize, povećavajući kiselost morske vode i jačajući lokalnu koroziju metala. Na površini čelika u prisustvu kisika formira se tanak sloj oksida, koji djeluje kao zaštita od daljeg korozivnog napada. Međutim, kloridni ioni mogu prodrijeti kroz ovaj sloj oksida ili ga čak djelomično otopiti. To se događa jer su kloridni ioni mali, ali visoke kemijske aktivnosti, što im omogućava da lako penetriraju u mikro pukotine ili porozne dijelove oksidnog sloja. Kada kloridni ioni prođu kroz zaštitni sloj, oni mogu izazvati koroziju ispod površine, što se naziva pukotinska korozija. Nakon što kloridni ioni prodru kroz zaštitni oksidni sloj, dolazi do formiranja anodnih i katodnih zona na površini čelika.<sup>14-20</sup>

Kloridni ioni su posebno opasni jer uzrokuju koroziju poznatu kao "pitting" ili "rupičasta korozija". Ovaj oblik korozije stvara male rupe na površini metala, koje mogu prodrijeti

duboko u strukturu i izazvati ozbiljna oštećenja. Jednom kada se pitting korozija pokrene, kloridni ioni djeluju kao katalizatori, održavajući i ubrzavajući ovaj proces. Kloridni ion jedan je od glavnih pokretača korozije čelika u morskoj vodi. Ovaj proces dovodi do ubrzanog propadanja čelika u morskom okruženju, što zahtjeva primjenu specijalnih zaštitnih metoda kako bi se osigurala dugotrajnost konstrukcija.<sup>20</sup>

Osim toga, oblik korozije u morskoj vodi povezan je s koncentracijama kisika i ugljikovog dioksida. Što je veća koncentracija kisika u morskoj vodi, brže će se odvijati katodna reakcija, te se ubrzava cjelokupni proces korozije. U područjima gdje je morska voda dobro prozračena, korozija čelika može biti znatno brža zbog veće dostupnosti kisika. Dakle, prisutnost kisika je ključna za održavanje i nastavak procesa korozije, jer bez kisika katodna reakcija bi se teško odvijala.<sup>20</sup>

Ugljikov dioksid mijenja pH morske vode, čineći je kiselijom. Kada se CO<sub>2</sub> nalazi u vodi, on reagira sa vodom, formirajući ugljičnu kiselinu (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ugljična kiselina je slaba kiselina koja se može dalje disocirati na bikarbonatne (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) i karbonatne (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ione, snižavajući pH vrijednost vode. Niži pH (kiselija sredina) može destabilizirati zaštitne oksidne slojeve na čeliku i učiniti metal podložnijim koroziji. Prisustvo CO<sub>2</sub>, naročito u dubokim ili zatvorenim morskim okruženjima, može dovesti do značajnije korozije jer omogućava bolji transport iona do površine čelika i pomaže odvijanje katodne reakcije.<sup>14-20</sup>

Kombinacija kisika i ugljikovog dioksida u morskoj vodi stvara dobre pogodnosti za brzu i kontinuiranu degradaciju čelika, što je posebno važno uzeti u obzir prilikom dizajniranja i održavanja morskih konstrukcija. U ovom slučaju, kisik djeluje kao depolarizator u katodnoj polučeliji, povećavajući rizik od korozije. Što je veća koncentracija otopljenog kisika u moru, to je veći elektronski kapacitet proizvedenog metala i metal brže korodira. Oceanska voda ima pH u rasponu od 7,3 do 8,6.<sup>21,22</sup>

Korozija i onečišćenje međusobno su povezani procesi, budući da mnogi zagađivači nastali izgaranjem fosilnih goriva ubrzavaju koroziju, a proizvodi korozije poput hrđe, oksida i soli zagađuju vodu. Oba procesa negativno utječu na kvalitetu okoliša i trajnost morskih građevina i građevinskih materijala.



Sumporovodik je vrlo otrovan spoj koji ubrzava propadanje čeličnih konstrukcija u procesu poznatom kao korozija kisele vode. U vodama se sumporovodik pojavljuje kao otopljeni plin  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , kao njegovi disocirani ioni, bisulfit  $\text{HS}^{2-}$  i sulfid  $\text{S}^{2-}$ , i kao otopljeni kompleksi metal-sulfida.  $\text{H}_2\text{S}$  je najkritičniji onečišćivač u morskoj vodi i može doseći razine od 50 ppm ili više u jako onečišćenim obalnim ili lučkim vodama. Prisutnost otopljenog sulfida u morskoj vodi dovodi do stvaranja poroznog produkta korozije, koji ometa normalan rast zaštitnog oksidnog filma. Sumporni oksi-anioni duboko u sloju korozije dovode do strukturnih defekata i stvaranja slabo kompaktnih i poroznih slojeva proizvoda korozije, s niskom zaštitom od korozije. Različita ispitivanja pokazala su da zasićenje otopine klorida plinom  $\text{H}_2\text{S}$  dodatno smanjuje otpornost čelika na koroziju budući da prisutnost  $\text{H}_2\text{S}$  sprječava pasivizaciju i smanjuje potencijal proboja. Rupičasta korozija u zagađenoj morskoj vodi nekoliko je puta veća od korozije koja se javlja u čistoj morskoj vodi.<sup>23,24</sup>

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) mjerenja pokazala su da male količine otopljenog slobodnog sulfida uzrokuju značajno smanjenje ukupne otpornosti i povećanje kapaciteta nehrđajućih čelika. Štoviše, sulfidi uzrokuju slično ponašanje u drugim medijima (voda za hlađenje, ugljikovodici). Smanjenje polarizacijskog otpora ukazuje na ubrzanje brzine korozije i obrnuto. Povećanje temperature morske vode i koncentracije onečišćenja nepovoljno utječu na korozijsku stabilnost čelika.<sup>24</sup>

Sumporna kiselina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je veoma agresivna prema čeliku, uzrokuje ravnomjerno oštećenje čelika. Sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) u neutralnim ili blago lužnatim sredinama nisu previše korozivni. Međutim, u prisustvu bakterija kao što su sulfat-reducirajuće bakterije (SRB), sulfati se mogu reducirati do sumporovodika koji može dovesti do teške korozije. Sulfat-reducirajuće bakterije igraju ključnu ulogu u koroziji čelika u prisustvu sumpora u vodi. Ove bakterije koriste sulfate za svoj metabolizam i pri tome stvaraju sumporovodik, koji dalje doprinosi koroziji.<sup>23,24</sup>

Iako većina objavljenih rezultata istraživanja ukazuje na negativan utjecaj sumpora na koroziju metala i legura, ima i onih koji pokazuju suprotan utjecaj, a to su pozitivni učinci sumpora koji pod određenim uvjetima inhibiraju koroziju stvaranjem zaštitnih slojeva, slojeva željeznog sulfida. Sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i slobodni sulfidi ( $\text{S}^{2-}$ ) iz okoline mogu reagirati sa željezom u čeliku, stvarajući željezo sulfid ( $\text{FeS}$ ). U nekim slučajevima, ovaj sloj

može pružiti određenu zaštitu od daljnje korozije. Međutim, ovaj zaštitni sloj je obično porozan i može se oštetiti, što omogućava dalju koroziju. Iako FeS može pružiti privremenu zaštitu, dugoročno može uzrokovati ozbiljna oštećenja struktura od čelika.<sup>23,24</sup>

## 1.5 ČELIK U BOČATOJ VODI I GORKOJ MORSKOJ VODI

Gorka morska voda (eng. *Sea Bittern*) ima gustoću 29-30 °Be' (saliniteta 299,8–310,4 g L<sup>-1</sup> pri 25 °C).<sup>25,26</sup> Kemijski sastav gorke morske vode ovisi o lokaciji morske vode, metodama isparavanja i taloženja soli te klimatskim uvjetima. Koncentracija glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi prikazana je u tablici 2.<sup>26</sup>

**Tablica 2.** Analiza glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja NaCl (solana Ramova, Krvavica, Makarska)<sup>26</sup>

| GLAVNI ELEMENTI           |       |       |    |       |
|---------------------------|-------|-------|----|-------|
| Sastav                    | Na    | Mg    | Ca | K     |
| Konc. /mg L <sup>-1</sup> | 10027 | 73454 | 37 | 16693 |

Nusproizvod ili otpadni proizvod prilikom desalinizacije ili proizvodnje morske soli su velike količine gorke morske vode. Gorka morska voda može biti još agresivnija prema metalima od obične morske vode zbog prisustva viših koncentracija soli, koje utječu na elektrokemijske procese korozije. Bočata voda je slana voda s nižim salinitetom od morske vode. Nastaje miješanjem morske vode s rijekama ili kišnicom. Bočata voda sadrži 0,5-30 grama soli po jednom litru vode (tablica 3).<sup>27</sup>

**Tablica 3.** Podjela voda prema postotku soli u jednoj litri vode<sup>27</sup>

| Postotak soli u jednoj litri vode |             |             |                   |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| Slatka voda                       | Bočata voda | Morska voda | Gorka morska voda |
| <0,05                             | 0,05-3      | 3-5         | >5                |

Lokacije bočate vode su ušća (mjesto gdje se rijeke ulijevaju u mora), voda u krškim sustavima i slana jezera. Određene ljudske aktivnosti također mogu proizvesti bočatu vodu. U to spadaju razni građevinski projekti kao što su pravljenje nasipa i obalnih močvara. U svom prirodnom stanju, bočata voda se uglavnom koristi kao rashladno sredstvo u termoelektranama, industriji nafte i plina te rudarstvu. Desalinizacijom bočate vode moguće je dobiti tehnološku vodu ili čak vodu pogodnu za piće. Ovaj proces izuzetno je važan za manja mjesta na obali i otocima koja se često suočavaju s problemima vodoopskrbe, osobito tijekom ljetnih mjeseci. Bočate vode, posebno one koje nastaju na ušću rijeka, izuzetno su dragocjen prirodni resurs. Na slici 11 shematski je prikazana podjela voda prema količini i salinitetu voda u prirodi.<sup>28</sup>



**Slika 11.** Količina i salinitet vode u prirodi<sup>28</sup>

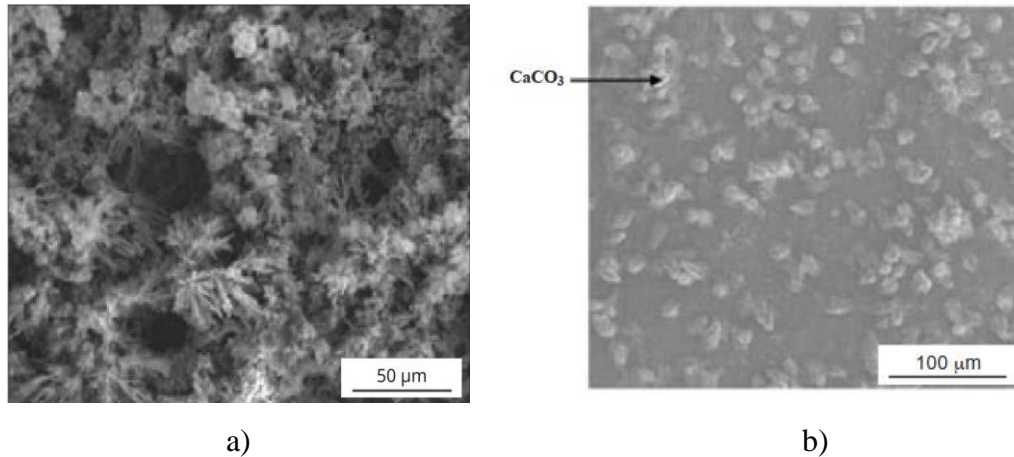
Zbog sve zahtjevnijih procesnih uvjeta i ekološke savjesti raste i briga o slanim otopinama koje ostaju nakon obrade u različitim primjenama. Korozivnost ove vrste okruženja postavlja visoke zahtjeve za materijale koji se koriste. Međutim, dostupnost širokog raspona vrsta nehrđajućeg čelika znači da postoje dobre šanse za pronalaženje odgovarajućih klasa za mnoge primjene pri rukovanju slanom vodom. Zahtjevi za nehrđajućim materijalima rastu

kako slane vode postaju sve korozivnije. Dostupni su opsežni podaci o korozijskom ponašanju nehrđajućeg čelika u morskoj vodi, ali manje ih ima za slane vode.<sup>14-24</sup>

U usporedbi s morskom vodom, sadržaj klorida je viši u gorkoj morskoj vodi. Vrlo visok sadržaj klorida sprječava stvaranje biofilma koji se obično stvara u morskoj vodi na temperaturama ispod 40 °C. Biofilm formiran na nehrđajućem čeliku u morskoj vodi povećava potencijal, a time i rizik od lokalne korozije. Rizik od korozije u slanoj vodi uglavnom je povezan sa sadržajem klorida, temperaturom, pH i razinom kisika, i naravno sadržajem legure nehrđajućeg čelika. Sadržaj kisika je važan čimbenik koji utječe na korozivnost otopine natrijevog klorida slane otopine. Povećanje sadržaja klorida i smanjenje pH rezultira većom korozivnošću. Iako pH i sadržaj klorida također imaju utjecaja na koroziju, ti čimbenici su manje važni od sadržaja kisika.<sup>29</sup>

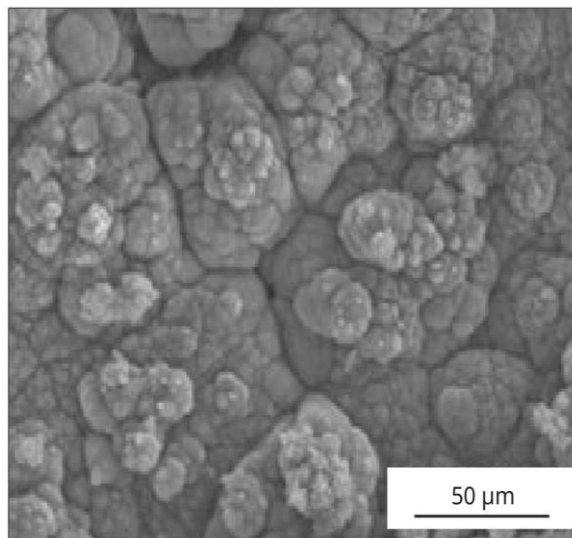
Utvrđeno je da čelik korodira gotovo četiri puta brže u 3,5% otopini NaCl nego u prirodnoj morskoj vodi. Glavni kemijski sastojci morske vode skoro su isti u cijelom svijetu. Međutim, morska voda predstavlja složen kemijski sustav na koji utječu razni drugi čimbenici. Poznato je da uzorci prirodne morske vode, kada su pohranjeni, mijenjaju korozivnost u odnosu na svježi uzorak morske vode. To je dijelom zbog činjenice da su živi organizmi i njihove otopljene organske hranjive tvari u osjetljivoj ravnoteži u prirodnom okruženju. Ova se ravnoteža počinje mijenjati čim se prirodni uzorak morske vode izdvoji iz matične vodene mase. Zanimljivo je da 3,5% otopina NaCl nije agresivnija od prirodne morske vode za sve legure.<sup>30</sup>

Također stupanj korozije ovisi o tome koliko dugo je materijal bio uronjen u vodu. Uzorci koji su uronjeni tri dana u 3,5% otopinu NaCl imaju smeđi homogeni korozijski sloj koji prekriva većinu površine (slika 12). Ovaj sloj se lako može odvojiti od površine, otkrivajući ispod crni sloj (magnetit). Ovi korozijski produkti su porozni i mogu se uočiti dvije različite morfologije u obliku iglica i grublji oksid-hidroksid.<sup>31</sup> Uranjanjem čelika u umjetnu morsku vodu nije formiran homologni sloj koji pokriva cijelu površinu. Formira se relativno debeli smeđi sloj (anodna mjesta) kao i područja gdje je došlo do korozije (katodna mjesta). Nastaju katodna mjesta s vrlo finom raspodjelom precipitata kalcijevog karbonata.<sup>30,31</sup>



**Slika 12.** SEM slika korozivskih produkata korozije koji su nastali tijekom trodnevnog uranjanja u 3,5% NaCl (a) i u umjetnu morsku vodu (b).<sup>31</sup>

Nakon 21 dan čelik koji je uronjen u 3,5% NaCl pokazuje smanjen broj igličastih područja koja su zamijenjena grubljim oblikom oksihidroksida. Precipitati koji nastaju u prirodnoj morskoj vodi nakon 21 dan su puno finiji (slika 13).<sup>31</sup>



**Slika 13.** SEM slika korozivskih produkata koji je nastao tijekom trodnevnog uranjanja u prirodnu morsku vodu.<sup>31</sup>

Na čeliku uronjenom u umjetnu i prirodnu morsku vodu nastaju naslage kalcijevog karbonata u obliku aragonita. Brzina korozije u 3,5% NaCl je četiri puta veća nego u prirodnoj morskoj vodi. To se može pripisati taloženju kalcijeva karbonata koji djeluje kao fizikalna barijera

protiv difuzije kisika i tako utječe na smanjenje brzine korozije. Brzina korozije čelika u umjetnoj morskoj vodi slična je brzini korozije u prirodnoj morskoj vodi.<sup>31</sup>

Naslage koje sadrže magnezij teže se otkrivaju. Naslage aragonita koje su nastale tijekom uranjanja u prirodnu morsku vodu imaju finiju morfologiju od onih koje su nastale tijekom uranjanja u 3,5% NaCl. Oksihidroksidi koji su nastali na čeliku uronjenom u 3,5% otopinu NaCl razlikuju se od onih nastalih u drugim otopinama. Oksi-hidroksidi koji nastaju u 3,5% NaCl sastoje se od magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i lepidokrokita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Međutim, uzorci uronjeni u prirodnu morsku vodu sadrže lepidokrokite kao glavni sastojak.<sup>31</sup>

## 1.6 INHIBITORI

Inhibitori korozije su tvari koje se dodaju u malim količinama u korozijski okoliš čime značajno usporavaju proces korozije. Izbor inhibitora zavisi o vrsti metala koji se štiti, okruženja u kojem se taj metal nalazi, kao i o mnogim uvjetima poput temperature, tlaka i protoka. Također, važno je uzeti u obzir učinkovitost inhibitora, njihovu dostupnost, toksičnost i ekonomsku isplativost. Prema ISO standardu inhibitori su definirani kao kemijske tvari koje, kada su prisutne u korozijskom sustavu u odgovarajućoj koncentraciji, smanjuju brzinu korozije, a da pri tome ne mijenjaju koncentraciju korozijskog agensa.<sup>32,33</sup>

Učinkovitost potencijalnih inhibitora u prošlosti najčešće se određivala mjerenjem gubitka mase. Na temelju iskustva, koristili su se razni "univerzalni" inhibitori sa ciljem produženja vijeka trajanja konstrukcija. Današnji trendovi u istraživanju inhibitora usmjereni su na pronalaženje novih učinkovitih i specifičnih, po mogućnosti netoksičnih inhibitora, kao i na ispitivanje mehanizama njihovog djelovanja. Najvažniji uvjeti koji se uzimaju u obzir prilikom odabira inhibitora su molekulska struktura, gustoća elektrona na donorskom atomu inhibitora, hidrofobnost, kao i topivost ili disperznost inhibitora.<sup>32,33</sup>

Podjela inhibitora:

### 1. Elektrokemijska priroda

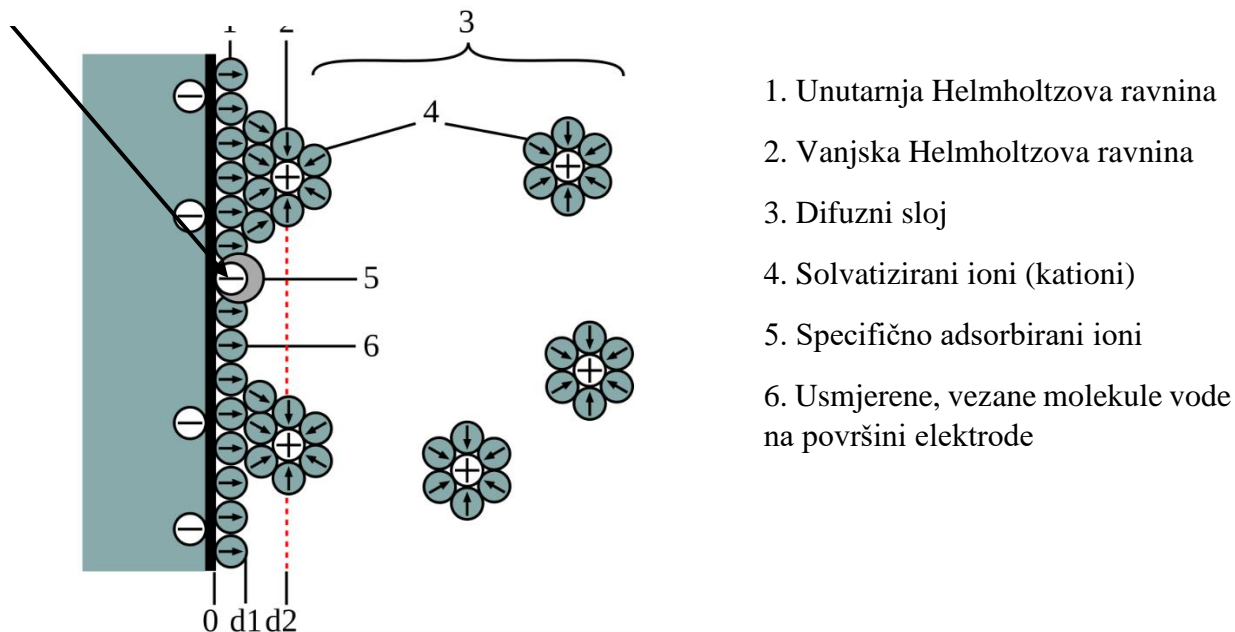
- Anodni
- Katodni

- Miješani
2. Kemijska priroda
    - Organski
    - Anorganski
  3. Kemijska svojstva
    - Oksidirajući
    - Neoksidirajući
  4. pH vrijednost
    - Inhibitori za kisele otopine
    - Inhibitori za neutralne otopine
    - Inhibitori za alkalne otopine

Razlikuje se (prema *Fischeru*) inhibicija na međufaznoj granici, inhibicija u sloju elektrolita, membranska inhibicija i pasivacija.<sup>32</sup>

Učinkovitost inhibicije različita je za različite metale. Kada se metal uroni u otopinu na granici faza metal/otopina formira se elektrokemijski dvosloj koji ima značajnu uloga u procesu inhibicije korozije (slika 14). Elektrokemijski dvosloj čini sloj slobodnih nosilaca naboja na površini metala, zajedno s odgovarajućim brojem iona suprotnog naboja u otopini koja se nalazi uz samu površinu elektrode. Kada je metal pozitivan u odnosu na otopinu, negativan kraj dipola vode nalazi se uz metal i obrnuto. Dipoli molekula vode ne mogu kompenzirati cijeli naboj na strani metala. Stoga se za površinu veže i odgovarajući broj hidratiziranih iona suprotnog predznaka. Ravnina u kojoj su oni smješteni predstavlja vanjsku Helmholtzovu ravninu čija udaljenost od površine elektrode odgovara maksimalno mogućem približavanju hidratiziranog iona samoj površini metala. Specifično adsorbirani ioni ugrađuju se u dvostruki sloj sasvim uz površinu elektrode i čine unutarnji nehidratizirani Helmholtzov sloj. Da bi došlo do ove adsorpcije mora se odlaskom molekula vode osloboditi mjesto za neposredan kontakt iona s površinom metala. Površina koja spaja centre specifično adsorbiranih iona naziva se unutarnja Helmholtzova ravnina. Iza ovog unutarnjeg i vanjskog Helmholtzovog sloja prostire se Gouy-Chapmanov difuzni sloj koji sadrži difuzno razasute naboje. Udaljavanjem od površine metala koncentracija iona suprotnog predznaka opada.<sup>32,34</sup>

Višak slobodnih nosioca naboja  
na površini elektrode



**Slika 14.** Shematski prikaz strukture elektrokemijskog dvosloja na granici faza metal/otopina.<sup>34</sup>

Adsorpcija inhibitora na metal ovisi o višku naboja na površini metala, kao i o prirodi i kemijskoj strukturi inhibitora. Interakcija između inhibitora i metalne površine može biti fizikalna adsorpcija i kemisorpcija. Fizikalna adsorpcija nastaje interakcijom elektrostatskih privlačnih sila (djeluju između inhibirajućih iona ili dipola) i električnog naboja koji sadrži površina metala. Kemisorpcija predstavlja drugi značajan oblik interakcije između metalne površine i molekula inhibitora. Supstance koje se adsorbiraju nalaze se u neposrednom kontaktu s metalnom površinom. Prilikom kemisorpcije inhibitora na metalnu površinu, istovremeno dolazi do desorpcije molekula vode. Proces kemisorpcije je sporiji proces i uključuje prijenos elektrona s inhibitora na površinu metala, a kao produkt nastaje koordinativni tip veze. Te veze ovise o svojstvima metala i organskog inhibitora. Ako molekula inhibitora ima slobodan elektronski par na donorskom atomu funkcionalne grupe prijenos elektrona s inhibitora na metal je jednostavniji. Još jedan od načina olakšanog



prijenosa elektrona je i prisutnost  $\pi$ -elektrona, zbog višestrukih veza ili aromatskih prstenova u molekuli inhibitora.<sup>30-34</sup>

Predložene su različite teorije kojima se pokušao objasniti inhibicijski učinak različitih spojeva na koroziju metala. Pojmovi tvrdih i mekih kiselina i baza povezani su sa slabom i jakom polarizacijom. HSAB princip predstavlja metale kao tvrde, mekane i prijelazne kiseline, a inhibitore kao tvrde, mekane i prijelazne baze. Tvrde kiseline lakše reagiraju s tvrdim bazama, a mekane kiseline s mekanim bazama. Prijelazne kiseline reagiraju s tvrdim i mekanim bazama.<sup>30-34</sup> Metalni materijali od korozijskih procesa štite se na različite načine, a jedan od njih je primjena inhibitora korozije. Međutim, velik broj komercijalnih inhibitora korozije su sintetičke kemikalije koje mogu biti skupe i opasne za živa bića i okoliš, pa su posljednjih godina uloženi napor da se zamijenite prirodnim neotrovnim tvarima. Mnogi su istraživači svoju pozornost usmjerili na biljne ekstrakte, koji su postali važni za istraživanje kao ekološki prihvatljiv, lako dostupan i obnovljiv izvor za širok raspon potencijalnih inhibitora korozije.<sup>35</sup>

Čelik je posebno osjetljiv na koroziju u otopinama koje sadrže kloridne ione. U takvim sredinama najčešće dolazi do pojave rupičaste korozije. Ispitivanja korozije čelika u kiselim sredinama ukazuju na značajno smanjenu koroziju adsorbiranim organskim molekulama. Adsorbirani inhibitor, ovisno o svojoj molekularnoj strukturi i prirodi otopine, može funkcionirati blokiranjem aktivnih mjesta na metalnoj površini ili može polarizirati pojedinačne metalne atome na koje su vezani. U svakom slučaju, aktivna mjesta korozije na metalnoj površini zauzima adsorbirani inhibitor, a učinkovitost inhibicije bit će određena energijom oslobođenom pri stvaranju veze metal-inhibitor u usporedbi s odgovarajućim promjenama kada čista otopina reagira s metalom.<sup>36</sup> Organski spojevi koji sadrže polarne atome dušika, kisika ili sumpora u konjugiranom sustavu pokazuju učinkovitost inhibicije korozije. Inhibicijsko djelovanje pripisuje se učinku blokiranja površine metala, temeljenom na sposobnosti adsorpcije njihovih molekula, za koju je ponekad utvrđeno da se sinergistički poboljšava dodavanjem halogenidnih iona u korozijski sustav. Sinergizam se opisuje kao kombinirano djelovanje spojeva većeg ukupnog učinka od zbroja pojedinačnih učinaka. Za sustave inhibitora korozije, sinergizam obično nastaje ili kao posljedica interakcija između komponenata formulacije inhibitora ili zbog interakcije između inhibitora i jednog od iona

prisutnih u otopini. Poznato je da se veliki broj organskih spojeva može primijeniti kao inhibitori korozije, ali je njihova učinkovitost u alkalnim sredinama prilično skromna.<sup>33,36</sup>

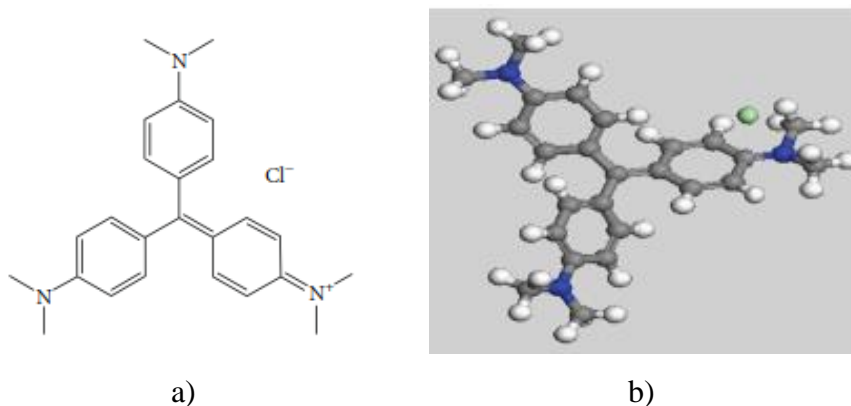
Boja je obojena tvar koja ima afinitet prema podlozi na koju se nanosi. Boje mogu biti životinjskog, biljnog ili mineralnog podrijetla i izgledaju obojene jer apsorbiraju neke valne duljine svjetlosti. Učinci boja poznati su u medicinskoj industriji, tekstilnoj industriji i industriji celuloze, a u novije vrijeme i kao inhibitori korozije metala u kiselim i alkalno agresivnim sredinama, kao redoks indikator u analitičkoj kemiji, fotosenzibilizator, itd.<sup>36,37</sup>

Karakteristike boje za inhibiciju korozije pripisuju se adsorpciji molekule boje na površinu metala, čime se smanjuje površina osjetljiva na napade korozivnih medija. Učinak inhibicije uglavnom ovisi o nekim fizikalno-kemijskim i elektronskim svojstvima organskog inhibitora koji se odnose na njegove funkcionalne skupine, steričke učinke, elektronsku gustoću donorskih atoma i orbitalni karakter donirajućih elektrona. Pravilne i sustavne izmjene u strukturi molekule inhibitora, poput supstitucije na različitim položajima kod aromatskih i heterocikličkih spojeva, utječu na elektronsku gustoću i sposobnost inhibitora da spriječi koroziju. Na djelotvornost organskog inhibitora korozije značajno utječu i molekulska masa, molekulska konfiguracija, kao i projecirana površina molekule inhibitora. Poznato je da organski inhibitori korozije smanjuju otapanje metala putem adsorpcije na granici metal/korodent kako bi se stvorio zaštitni film koji odvaja metalnu površinu od korozivnog medija. Put adsorpcije obično se smatra procesom supstitucije između organskog inhibitora u vodenoj otopini i molekula vode adsorbiranih na metalnoj površini.<sup>36,37</sup>

Glavni cilj proučavanja inhibitora korozije je dobiti uvid u mehanizme pomoću kojih inhibitori dodani tekućini u agresivnom okruženju usporavaju interakcija metal-korodent. Snaga adsorpcijske veze ovisi o sastavu metala i korodenta, strukturi inhibitora, koncentraciji i orijentaciji kao i o temperaturi. Detaljno razmatranje nekih od ovih varijabli daje korisne informacije u vezi s mehanizmom adsorpcije.

Crystal Violet (CV) (slika 15) je sintetička organska boja koja se često koristi kao inhibitor korozije, posebno u industrijskim i laboratorijskim uvjetima. Pripada vrsti komercijalnih boja pod nazivom trifenilmetan (TPM). Ova boja je poznata po svojoj sposobnosti da se veže za metalne površine i stvori zaštitni sloj koji sprečava oksidaciju i koroziju. Kemijska formula navedenog indikatora je  $C_{25}H_{30}ClN_3$ . Sastoji se od tri benzenska prstena vezana za središnji

ugljikov atom, s jednim kloridnim ionom koji služi kao protuion. Struktura ove molekule omogućuje prisustvo  $\pi$ -elektronskih sustava, što olakšava kemisorpciju na metalne površine, odnosno prijenos elektrona s molekule inhibitora na metal.<sup>36-38</sup>



**Slika 15.** Lewisova struktura azo boje CV (a) i geometrija optimizirane strukture (b).<sup>36,38</sup>

Cristal Violet djeluje kao inhibitor korozije kroz mehanizam adsorpcije na metalne površine. Molekula se veže na metal putem  $\pi$ -elektronskog sustava ili slobodnih elektronskih parova na atomima dušika, stvarajući zaštitni film koji sprečava oksidaciju. Ovaj film smanjuje brzinu korozije štiteći metalnu površinu od agresivnih agenasa u okruženju, kao što su kisik ili kloridni ioni.<sup>36-38</sup> Osnovne značajke boje Crystal Violet prikazane su u tablici 4.<sup>38</sup>

**Tablica 4.** Osnovne značajke boje Crystal Violet<sup>38</sup>

|  |            |
|--|------------|
| Točka vrelišta (°C)                      | 560,16     |
| Točka tališta (°C)                       | 205        |
| Gustoća (g cm <sup>-3</sup> )            | 1,19       |
| Topljivost u vodi (mg dm <sup>-3</sup> ) | 50 (27°C)  |
| pKa                                      | 9,4 (27°C) |
| $\lambda_{\max}$ (nm)                    | 590        |

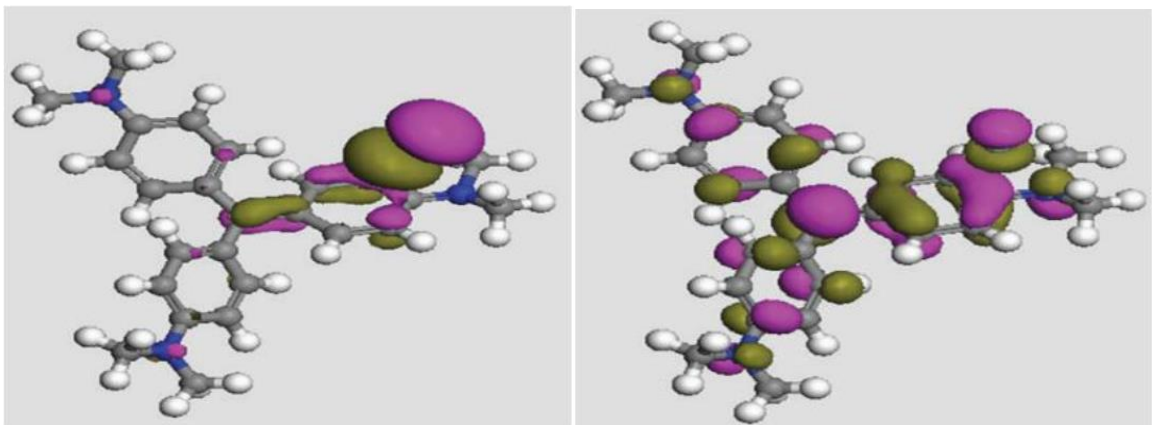
Čelik pokazuje veću osjetljivost na koroziju u alkalnom okruženju, dok je stupanj korozije u bilo kojoj agresivnoj otopini smanjen u prisutnosti CV-a. Djelovanje CV-a na inhibiciju korozije poboljšava se s porastom njegove koncentracije. Što je veća energija vezanja to je inhibicijski učinak bolji. Temperatura ima značajan utjecaj na stupanj korozije metala.

Inhibicijska učinkovitost opada s povećavanjem temperature. Kada elektrokemijska korozijska reakcija uključuje katodni proces depolarizacije vodika, brzina korozije raste eksponencijalno s porastom temperature prema Arrheniusovoj ovisnosti.<sup>36,37</sup>

CV zadržava svoj inhibirajući učinak na svim temperaturama, iako to postaje progresivno prigušeno kako se temperatura povećava, posebno u alkalnom mediju. To se objašnjava s obzirom na karakteristične značajke katodnog procesa razvijanja vodika, gdje smanjenje reakcijskog prenapona s porastom temperature dovodi do povećanja brzine katodne reakcije. Ovaj učinak daleko zasjenjuje adsorpcijski i inhibicijski učinak CV-a, jer povećane brzine razvijanja plinovitog vodika sve više uzburkava sučelje, što ometa adsorpciju inhibitora te potiče raspršivanje adsorbiranog inhibitora. Učinkovitost inhibicije općenito raste s CV koncentracijom, ali se smanjuje s porastom temperature, što ukazuje na fizikalnu adsorpciju. To je dodatno potkrijepljeno vrijednostima kinetičkih i aktivacijskih parametara izvedenih iz procesa korozije i inhibicije.<sup>37</sup>

Energija aktivacije se povećava u prisutnosti inhibitora CV. Takvo ponašanje sugerira da je inhibitor sposoban usporiti koroziju, ali njegova učinkovitost postaje značajno smanjena ako se temperatura sustava poveća. Više vrijednosti energije aktivacije pokazuju da je postignuta viša energetska barijera. Primjena CV inhibitora u alkalnim sredinama i jakim kiselinama treba biti ograničena na temperature podložne njegovoj korisnoj učinkovitosti. Sposobnost doniranja elektrona molekule može biti određena kemijskim potencijalom i tvrdoćom. Što su ove vrijednosti manje to je sposobnost doniranja elektrona veća. Učinkovitost inhibicije povećava se sa smanjenjem kemijske potencijalne energije. Tijekom adsorpcije, molekula inhibitora donira elektrone kako bi formirala koordinativnu vezu s nezauzetim d-orbitalama metala. Učinkovitost inhibicije usko je povezana s reaktivnosti pojedinih molekulskih orbitala.<sup>37</sup>

Distribucija elektronske gustoće (slika 16) pokazuje da molekule CV boje imaju mnogo negativno nabijenih aktivnih centara. Gustoća elektrona je u pozitivnoj korelaciji s njegovom linearnom strukturom, što bi moglo pozitivno djelovati na povećanje učinkovitosti inhibicije. Zone koje sadrže atome N, O i S najbolja su mjesta za adsorpciju površine metala čelika.<sup>36</sup>



**Slika 16.** Granične distribucije molekularne orbitalne gustoće CV inhibitora.<sup>36</sup>

## 1.7 ELEKTROKEMIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE KOROZIJSKIH PARAMETARA

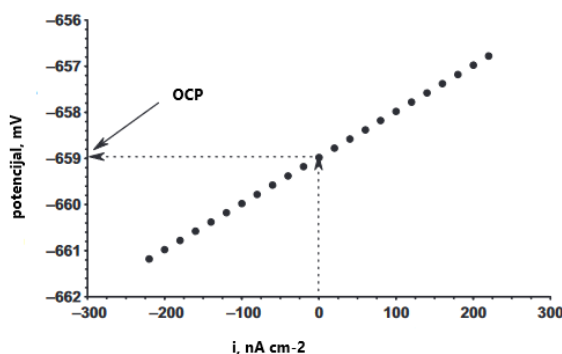
### 1.7.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP)

Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP) se provodi u svrhu stabilizacije sustava metal-elektrolit prije nego što se započne s polarizacijskim mjerenjima. Nužno je definirati vremenski interval unutar kojeg sustav doseže stabilno stanje koje je pogodno za mjerenje. Kontinuirano se prati razlika u potencijalu između referentne i radne elektrode pri otvorenom strujnom krugu kroz određeni vremenski period. Kada se metal uroni u elektrolit dolazi do promjena potencijala jer je potrebno određeno vrijeme za uspostavljanje elektrokemijske ravnoteže i formiranja elektrokemijskog dvosloja, koji nastaje hidratacijom površine i adsorpcijom suprotno nabijenih iona. Na određenoj vrijednosti potencijala, koja je približno jednaka potencijalu otvorenog strujnog kruga (korozijski potencijal), nakon određenog vremena formira se ravnotežno stanje. Kada su vrijednosti anodne struje otapanja i katodne struje redukcije iste veličine, ali suprotnog predznaka ( $I_a = I_k = I_{kor}$ ), na metalnoj površini se postiže ravnoteža. Promjene vrijednosti potencijala mogu biti pozitivne ili negativne što ovisi o elektrokemijskim promjenama na metalnoj površini. Ako su vrijednosti potencijala pozitivne, dolazi do stvaranja oksidnog sloja (prisutna je stabilnost elektrode), a ako su vrijednosti negativne dolazi do početka odvijanja korozijskog procesa. Prelaskom iz

negativnijih prema pozitivnijim vrijednostima dolazi do spontane pasivacije površine radne elektrode.<sup>39</sup>

### 1.7.2 Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je elektrokemijska tehnika kojom se određuje polarizacijski otpor ( $R_p$ ), a time i otpornost materijala prema koroziji. Temelji se na primjeni male promjene potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga i mjerenju odgovarajuće struje koja teče kroz elektrodu. Potencijal otvorenog strujnog kruga predstavlja ravnotežni potencijal koji se uspostavlja nakon određenog vremena po uranjanju elektrode u elektrolit. Primjenom potencijala elektrode u blizini potencijala otvorenog strujnog kruga, ponašanje sustava ostaje blizu ravnoteže i reakcije na površini elektrode su linearne. Na slici 17 prikazano je određivanje polarizacijskog otpora grafičkom metodom.<sup>39</sup>



Slika 17. Određivanje polarizacijskog otpora grafičkom metodom.<sup>39</sup>

Promjena struje je proporcionalna promjeni potencijala, a omjer potencijala i struje daje polarizacijski otpor, koji je povezan s brzinom korozije (jed. 1):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (1)$$

gdje je:

$R_p$  – polarizacijski otpor,  $k\Omega \text{ cm}^2$

$E$  – odgovarajuća promjena potencijala, mV

$i$  – odgovarajuća promjena gustoće električne struje, A cm<sup>-2</sup>

Veći polarizacijski otpor rezultira manjom brzinom korozije materijala i obratno, jer su te dvije veličine obrnutno proporcionalne (Stern-Geary-jev odnos). Vrijednost korozijske struje, osim o polarizacijskom otporu ovisi i o nagibima katodnog i anodnog Tafelovog pravca (jed. 2):

$$i_{corr} = (b_a \times b_k) / 2,303 \times (b_a + b_k) R_p \quad (2)$$

gdje je:

$i$  – gustoća korozijske struje, A cm<sup>-2</sup>

$b_a, b_k$  – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca (V dekada<sup>-1</sup>)

Mjerenje se provodi u području potencijala  $\pm 20$  mV prema  $E_{OC}$ , pri čemu se potencijal mijenja od svoje krajnje negativne vrijednosti (-20 mV) do krajnje pozitivne vrijednosti (+20 mV). Rezultat promjene potencijala je pojava struje koja se linearno mijenja te se dobiva relativno ravan pravac iz čijeg nagiba se određuje polarizacijski otpor. Što je iznos polarizacijskog otpora veći, to metal posjeduje veću korozijsku otpornost u ispitivanom mediju.<sup>39</sup>

### 1.7.3 Potenciodinamička polarizacijska metoda

Potenciodinamička polarizacijska metoda uključuje kontinuiranu promjenu potencijala elektrode u odnosu na referentnu elektrodu određenom brzinom (engl. *scan rate*), dok se mjeri struja koja je posljedica odvijanja katodne i anodne reakcije. Cilj potenciodinamičke polarizacije je generirati polarizacijske krivulje koje pokazuju odnos između potencijala i struje. Na tim krivuljama mogu se identificirati korozijski potencijal (točka koja predstavlja ravnotežu između anodne i katodne reakcije), korozijska struja (odgovara brzini korozije pri korozijskom potencijalu), katodno i anodno ponašanje (krivulje ispod i iznad korozijskog potencijala koje daju uvid u oksidacijske i redukcijske reakcije koje se odvijaju na površini

metala). Također, potenciodinamičkom polarizacijskom metodom moguće je analizirati kinetiku anodne i katodne reakcije te dobiti informacije o pasivaciji metala, izgradnji i razaranju pasivnog sloja, obliku korozije i sklonosti određenog materijala prema nekim oblicima korozije.<sup>39</sup>

Iz grafičkog prikaza rezultata potenciodinamičke metode dobivaju se Tafelovi pravci iz kojih se analizira nagib potreban za procjenu brzine korozije i proučavanje elektrokemijskih mehanizama koji su prisutni (slika 18). Temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, a može se pisati u obliku koji je poznat kao Tafelova jednadžba pravca, a jednadžba glasi (3):

$$\eta = a + b \times \log i \quad (3)$$

gdje je:

a ( $a_k, a_a$ ) – nagib katodnog, odnosno anodnog Tafelovog pravca

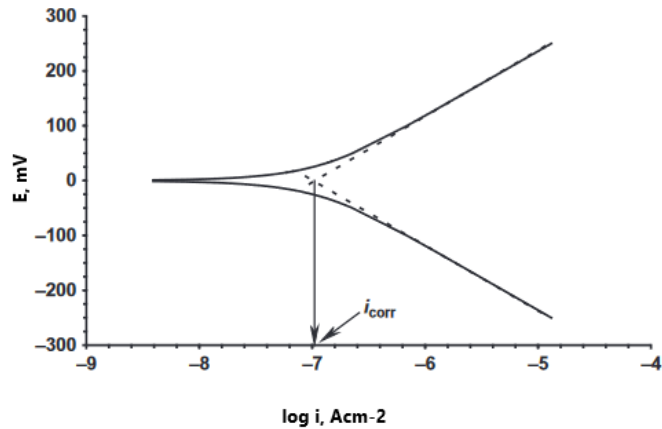
b ( $b_k, b_a$ ) – odsječak katodnog, odnosno anodnog Tafelovog pravca

$$a_a = \frac{-2,303 RT}{zF(1-a)} \times \log j_0 \quad a_k = \frac{-2,303 RT}{azF} \times \log j$$

$$b_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-a)} \quad b_k = \frac{2,303 RT}{azF}$$

Čimbenici korozije određuju se grafički, a eksperimentalno se provodi ispitivanje u širokom rasponu potencijala ( $E = E_{\text{corr}} \pm 250 \text{ mV}$ ).





**Slika 18.** Određivanje korozivskih čimbenika korištenjem Tafelove metode.<sup>39</sup>

Na pripadajućem grafu mogu se identificirati dva linearna područja, tj. Tafelova područja. Jedno se nalazi na katodnoj, a drugo na anodnoj strani krivulje. Linearni dijelovi se ekstrapoliraju, a u sjecištu im se određuju vrijednosti korozivskog potencijala ( $E_{\text{corr}}$ ) i gustoće korozivske struje ( $i_{\text{corr}}$ ). Tafelove konstante, koje se koriste u daljnjim proračunima, dobivaju se iz tangensa kuta koji svaki pravac zatvara s osi x. Iako ova metoda spada u destruktivne tehnike zbog promjena na površini metala uslijed korištenja većih potencijala, omogućuje brzo i izravno određivanje gustoće korozivske struje, koja služi kao mjera intenziteta korozivskog procesa.<sup>39</sup>

## **2 EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 Provedba eksperimenta

U ovom radu ispitan je utjecaj korozije na čelik S275 u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi bez prisustva i u prisustvu inhibitora Crystal Violet (slika 19).



**Slika 19.** Inhibitor Crystal Violet

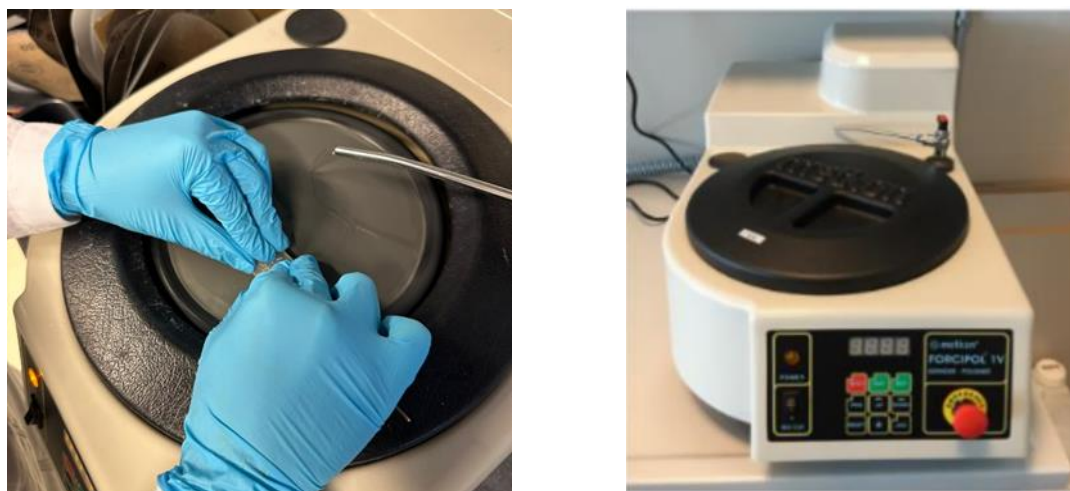
Elektrode za elektrokemijska mjerenja izrađene su lemljenjem uzoraka čelika s izoliranom bakrenom žicom, a zatim su lemnj spoji i uzorci dodatno izolirani akrilnom smolom. Korištena smola je Presi resin KM B, proizvođača Presi iz Francuske (slika 20).



**Slika 20.** Akrilna smola Presi resin KM B korištena za izolaciju elektroda.

Akrilna smola sastoji se od dva dijela tj. praha i tekućine. Jednostavna je za upotrebu, a miješanjem praha i tekućine u omjeru 2:1 stvara se vrlo viskozna kapljevina koja brzo polimerizira i prelazi u kruto stanje.

Prije elektrokemijskih ispitivanja, površina elektrode se mehanički obrađuje mokrim brušenjem i poliranjem koristeći brusne papire finoće od P240 do P2500. Ovaj postupak je izveden pomoću metalografske brusilice Metkon Forcipol 1 V, proizvođača Metkon iz Turske (slika 21).



**Slika 21.** Metalografska brusilica Metkon Forcipol 1 V.

Nakon mehaničke obrade, uzorci su ultrazvučno isprani u 70% etanolu, a potom u deioniziranoj vodi. Navedeni postupak provodi se u ultrazvučnoj kupelji 5 minuta.

Elektrolit korišten u ovom radu je morska voda uzeta na lokaciji Marjan (Split), gorka morska voda uzeta u solani Ramova (Krvavica, Makarska) i bočata voda uzeta na ušću rijeke Jadro (Vranjic). Karakteristike elektrolita prikazane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Karakteristike morske vode, gorke morske vode i bočate vode

korištene u ovom ispitivanju (uređaj YSI PRO1030 ISE/Conductivity Handheld Meter )

| Medij                        | pH   | Vodljivost<br>$\text{mS cm}^{-1}$ | TDS   | Salinitet, ppt |
|------------------------------|------|-----------------------------------|-------|----------------|
| <b>Bočata voda</b>           | 7,90 | 21,3                              | 7,01  | 6,1            |
| <b>Morska voda</b>           | 8,15 | 56,8                              | 29,99 | 29,9           |
| <b>Gorka morska<br/>voda</b> | 6,21 | 133,3                             | 77,1  | više od 69     |

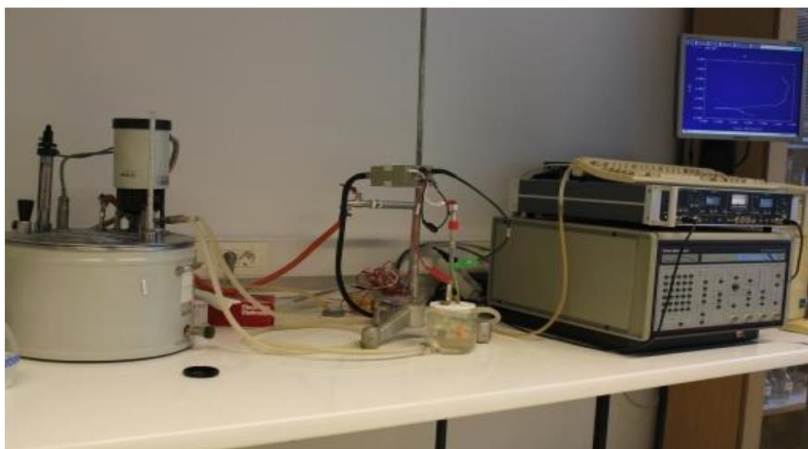
Elektrokemijske metode su indirektno metode koje se temelje na Faradayevim zakonima, povezujući prijenos tvari, vrijeme i prijenos naboja. Njihova glavna prednost je kratko trajanje mjerenja, visoka preciznost u procjeni mehanizama elektrodnih procesa te mogućnost kontinuiranog praćenja brzine elektrokemijskih reakcija.

Za određivanje korozijskog ponašanja S275 u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi korištene su metode:

1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta ( $E_{oc}$ ),
2. Metoda linearne polarizacije i
3. Potenciodinamička polarizacijska metoda.

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi koja je prikazana na slici 22, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- standardne korozijske ćelije s dvostrukom stjenkom,
- PAR M273A potenciostata/galvanostata,
- računala s programom za korozijska mjerenja i
- termostatske kupelji.



**Slika 22.** Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.

Stakleni elektrokemijski reaktor s dvostrukim stjenkama omogućavao je povezivanje s termostatom Huber Kiss K6 (proizvođač Huber, Njemačka), čime se održavala željena

temperatura (15°C i 35°C) elektrolita. Uz radnu elektrodu, u ćeliji su bile prisutne referentna elektroda, zasićena kalomelom, i Pt-protuelektroda. Elektrode su bile povezane s potenciostatom/galvanostatom preko izoliranih bakrenih žica za mjerenje.

Zabilježen je potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) mjereći vrijednosti potencijala tijekom 60 minuta. Polarizacijski otpor ( $R_p$ ) određen je metodom linearne polarizacije u rasponu potencijala od  $\pm 250$  mV u odnosu na  $E_{OC}$ . Također provedena su potenciodinamička polarizacijska mjerenja s brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s, krećući se od potencijala -250 mV prema  $E_{OC}$  pa sve do anodne vrijednosti od 500 mV.

Nakon potenciodinamičke polarizacije, elektrode su isprane u deioniziranoj vodi u svrhu uklanjanja ostataka elektrolita s njihove površine, a potom su osušeni strujom suhog zraka. Nakon sušenja, površine elektroda analizirane su optičkom mikroskopijom koristeći mikroskop MXFMS-BD, proizvođača Ningbo Sunny Instruments Co., uz pomoć SLR digitalnog fotoaparata Canon EOS 1300 D pri različitim uvećanjima.

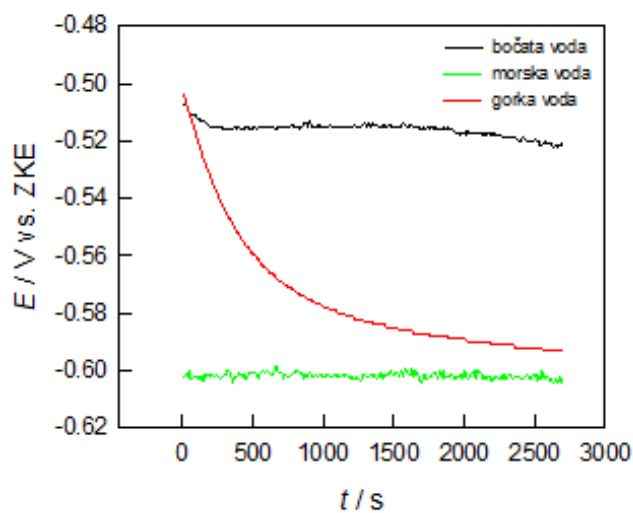


**Slika 23.** Optički mikroskop.

### **3 REZULTATI**

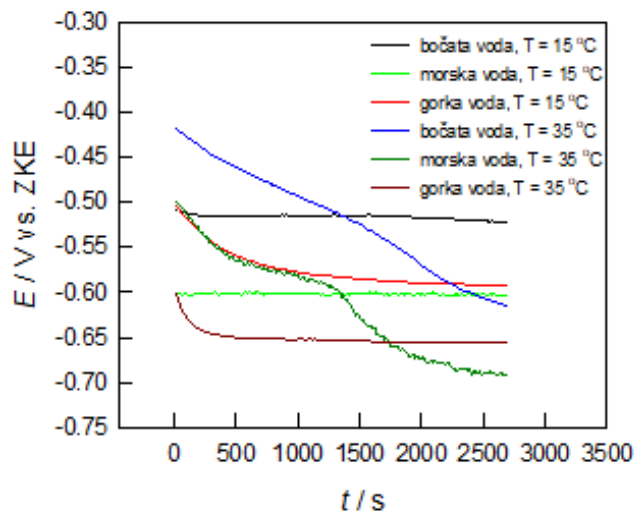
### 3.1 Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Na slikama 24 - 27 prikazani su rezultati mjerenja otvorenog strujnog kruga za uzorke čelika S275. Ispitivanje se vršilo u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi pri različitim temperaturama elektrolita tijekom 60-minutnog vremenskog intervala. Također, mjerenja su provedena u sustavima bez prisustva i uz prisustvo inhibitora.

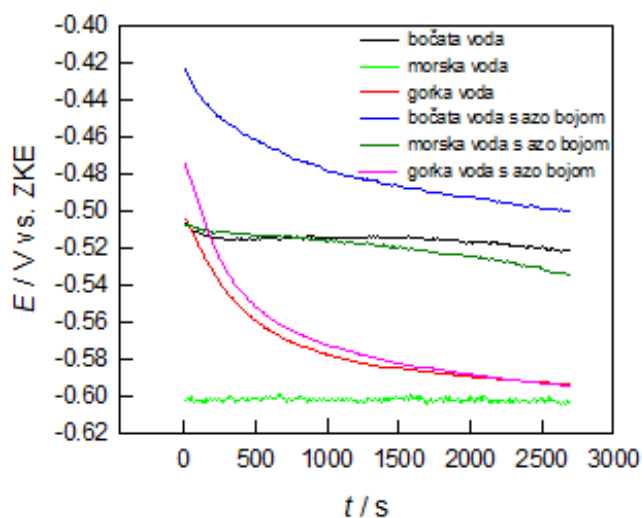


**Slika 24.** Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

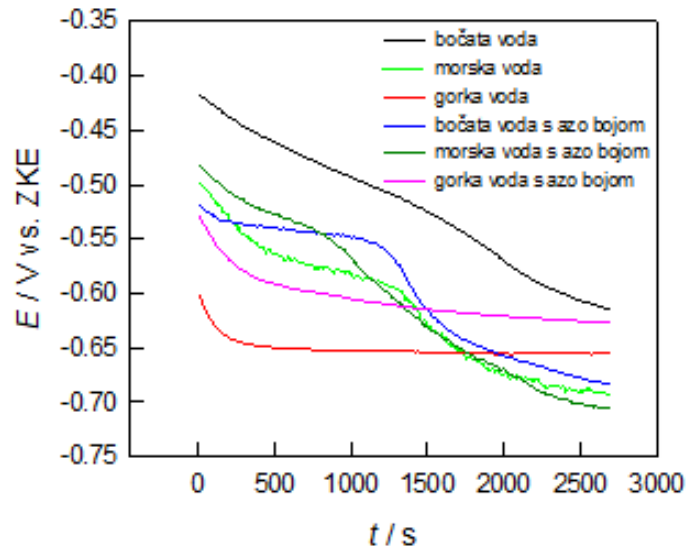




**Slika 25.** Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorčkoj morskoj vodi pri T = 15 °C i 35 °C.



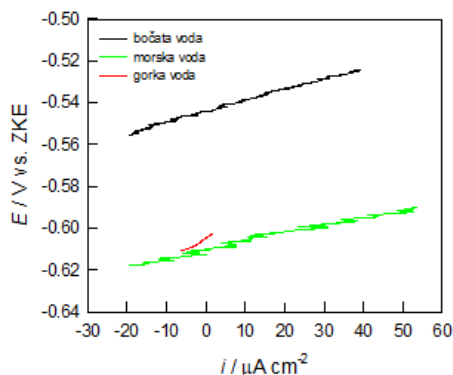
**Slika 26.** Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorčkoj morskoj vodi bez i uz prisustvu azo boje pri T = 15 °C.



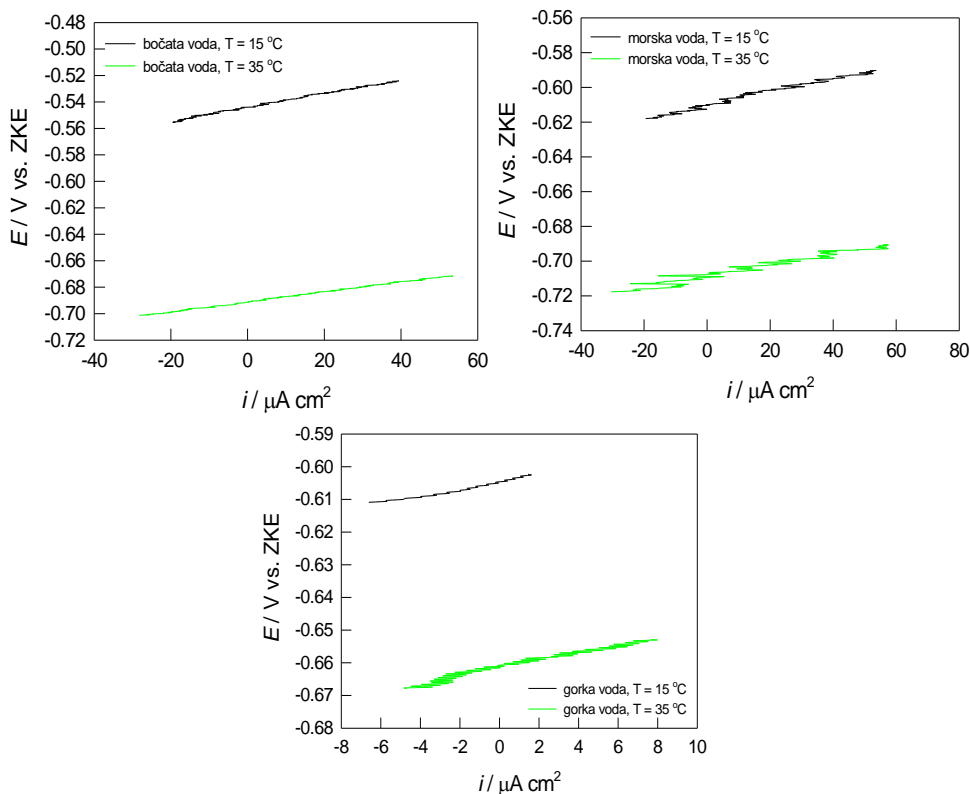
**Slika 27.** Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi bez i u prisustvu azo boje pri  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2 Mjerenje metodom linearne polarizacije

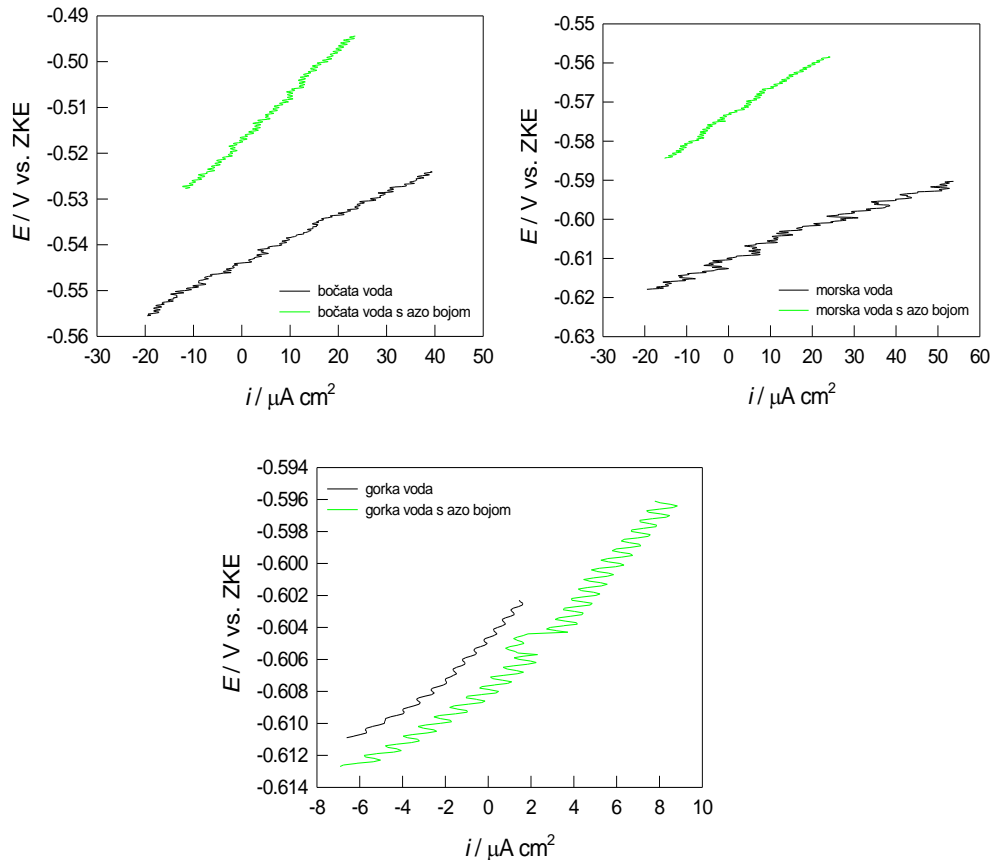
Na slikama 28 - 30 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za uzorke čelika S275 u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi pri različitim temperaturama elektrolita. Najprije su izvršena mjerenja bez prisustva inhibitora, a potom uz inhibitor.



**Sika 28.** Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjem metodom linearne polarizacije za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri T = 15 °C



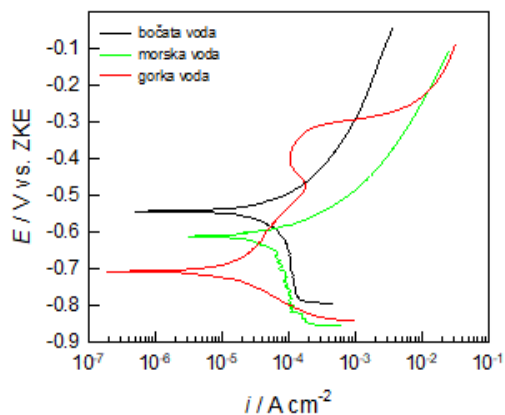
**Slika 29.** Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjem metodom linearne polarizacije za S275 čelik u a) bočatoj, b) morskoj i c) gorkoj morskoj vodi pri T = 15 °C i 35 °C.



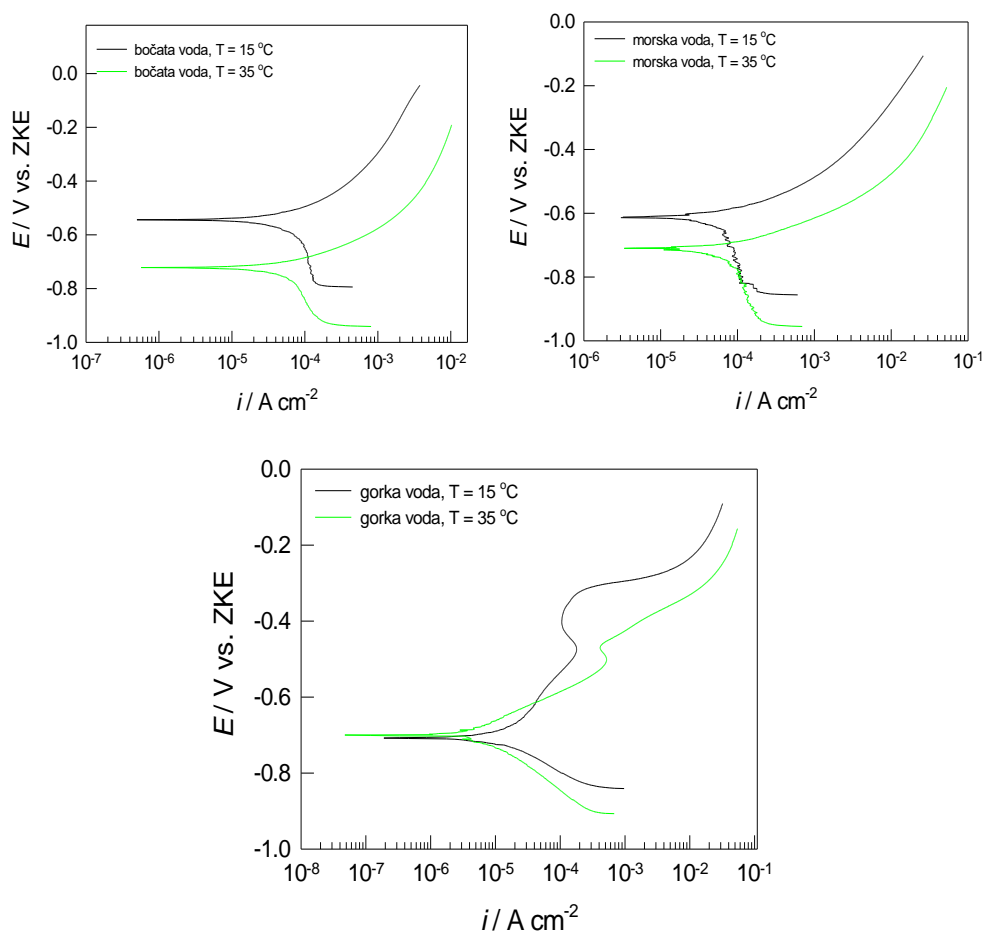
**Slika 30.** Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjem metodom linearne polarizacije za S275 čelik u a) bočatoj, b) morskoj vodi i c) gorkoj morskoj vodi bez i uz prisustvu azo boje Crystal Violet pri  $T = 15\text{ }^{\circ}C$

### 3.3 Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom

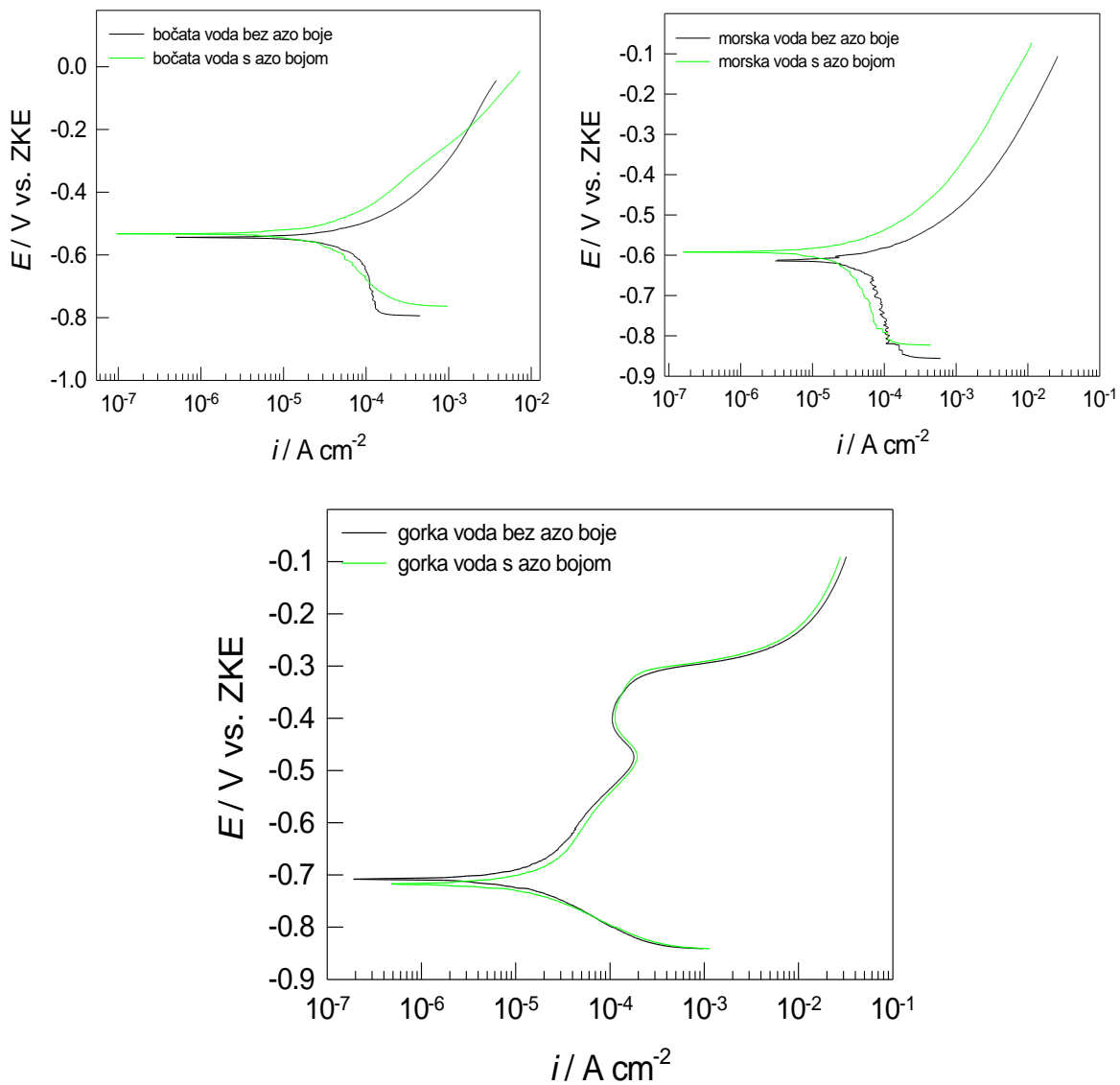
Rezultati mjerenja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom za čelik S275 uronjen u morsku, gorku morsku i bočatu vodu pri različitim temperaturama elektrolita prikazani su na slikama 31-34.



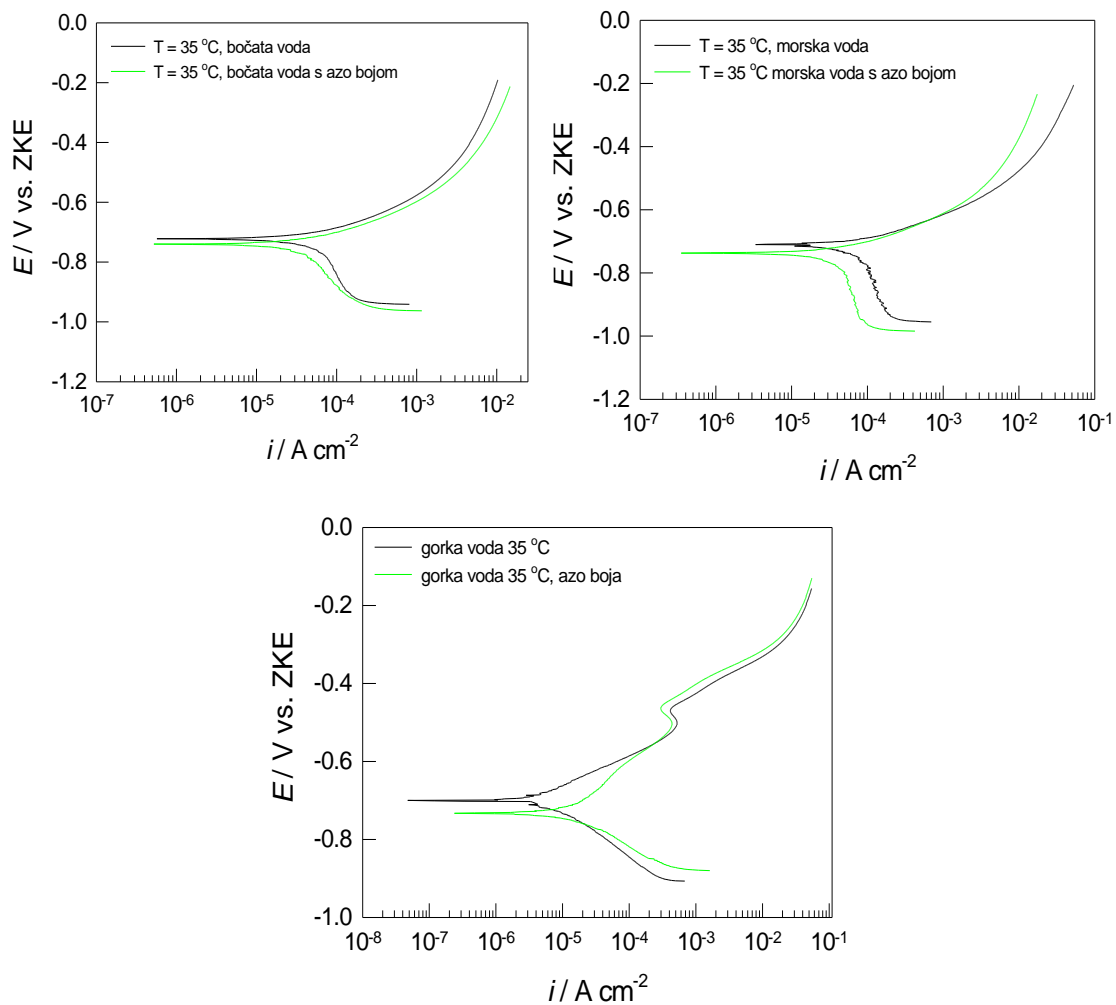
**Slika 31.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za S275 čelik u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 32.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za S275 čelik u a) bočatoj, b) morskoj vodi i c) gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



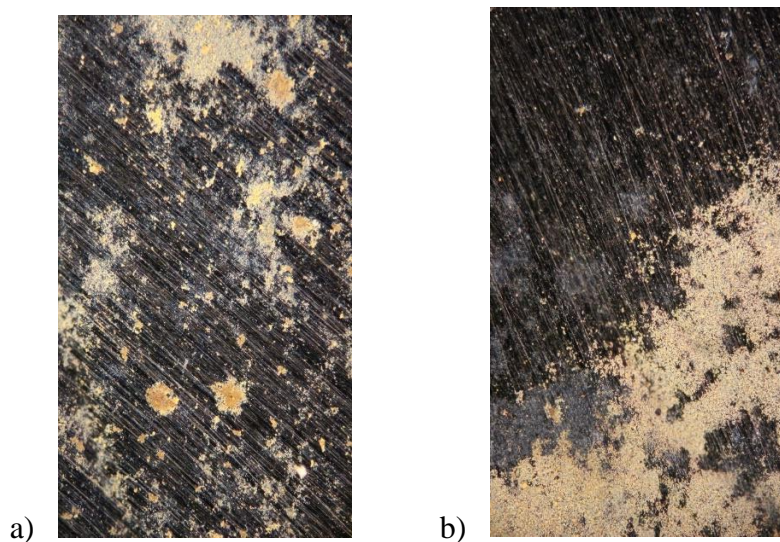
**Slika 33.** Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za čelik pri 15 °C bez i u prisustvu azo boje za a) bočatu vodu, b) morsku vodu i c) gorku morsku vodu.



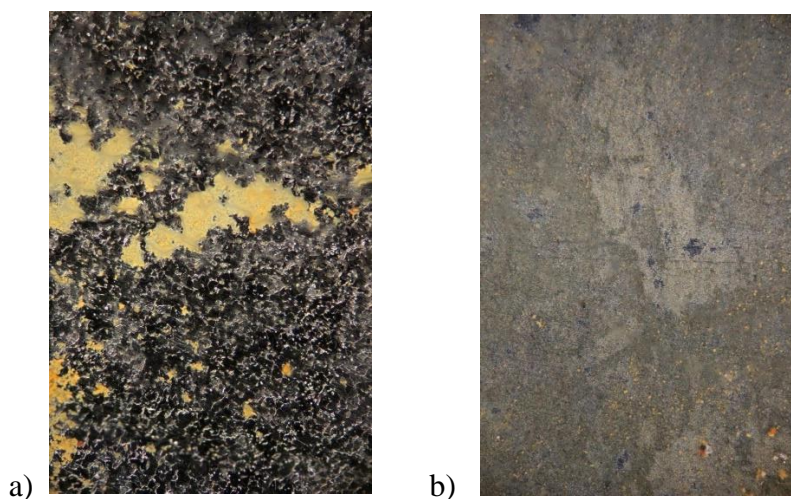
**Slika 34.** Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za čelik pri 35 °C bez i u prisustvu azo boje za a) bočatu vodu, b) morsku vodu i c) gorku vodu

### 3.4 Analiza površine uzorka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja

Nakon izvršenih potenciodinamičkih (PD) polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su u deioniziranoj vodi, osušene u eksikatoru, a zatim im je površina ispitana pomoću optičkog mikroskopa prikazanog na slikama 35- 40 kako bi se utvrdilo stanje površine.

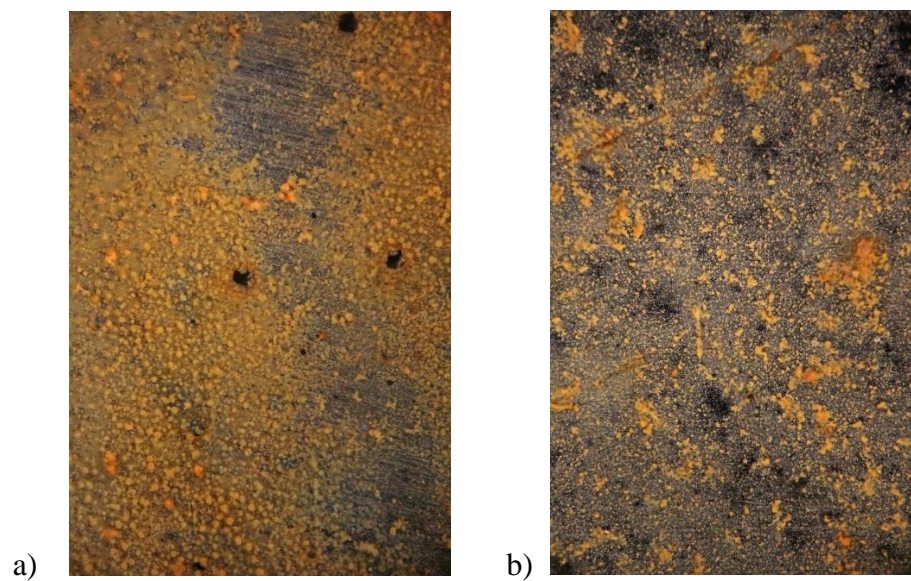


**Slika 35.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u bočatoj vodi pri  $T = 15^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).

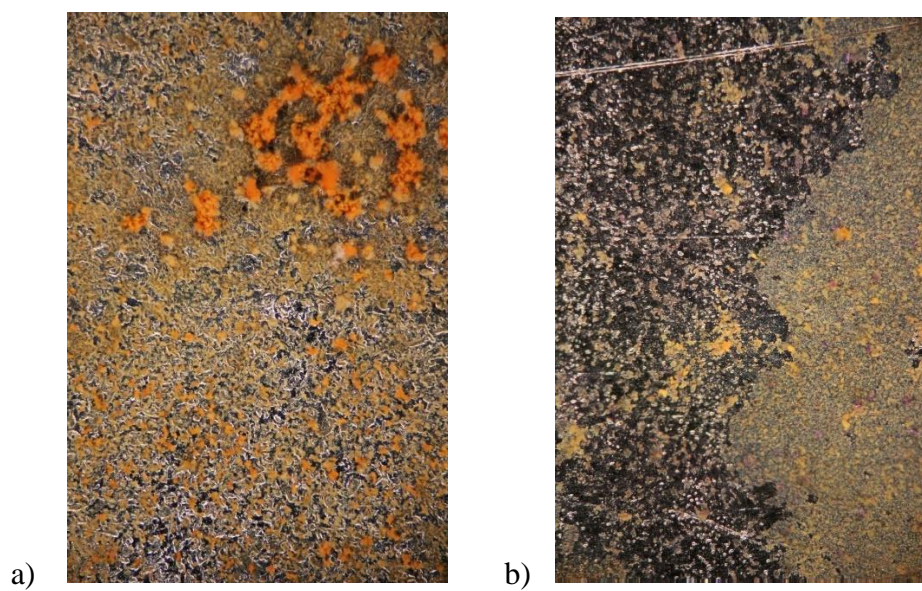


**Slika 36.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u bočatoj vodi pri  $T = 35^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).





**Slika 37.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri  $T = 15^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).



**Slika 38.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri  $T = 35^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).



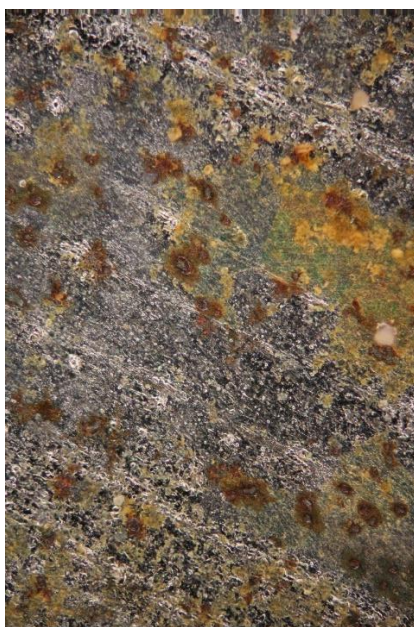


a)



b)

**Slika 39.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).



a)



b)

**Slika 40.** Površina S275 uzorka nakon PD mjerenja u gorkoj morskoj vodi pri  $T = 35^{\circ}\text{C}$  bez inhibitora (a) i uz inhibitor (b).



Čelik je jedan od najvažnijih materijala u industrijskom svijetu, čija primjena obuhvaća širok spektar sektora, od građevinarstva, automobilske industrije, brodogradnje i mnogih drugih. Korozija čelika predstavlja ozbiljan izazov u industriji, jer dovodi do smanjenja životnog vijeka materijala, povećanja troškova održavanja i u mnogim slučajevima do strukturnih oštećenja. U cilju zaštite čelika od korozije, razvijene su brojne metode koje uključuju uporabu premaza, katodne zaštite kao i primjenu inhibitora korozije. U ovom radu korištena je azo boja Crystal Violet (CV) kao inhibitor u svrhu usporavanja korozije čelika S275. Mjerenja su provedena u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi pri temperaturama 15 °C i 35 °C uz istovremeno miješanje elektrolita što je simuliralo prirodno kretanje vode.

Rezultati mjerenja elektroda otvorenog kruga za uzorke čelika S275 pri različitim temperaturama prikazani su na slikama 24 - 27. Iz slike 24 vidljiv je utjecaj koncentracije iona na vrijednost  $E_{OC}$ . Uočava se da se najpozitivniji potencijal uspostavlja u bočatoj vodi, dok je za morsku i gorku morsku vodu konačna vrijednost  $E_{OC}$  gotovo 100 mV negativnija u odnosu na bočatu vodu. Potencijali za različite vrste vode pokazuju različita ponašanja kroz vrijeme. Bočata voda pokazuje relativno stabilan potencijal kroz vrijeme. Morska voda ima konstantan potencijal blizu -0,60 V, bez značajnih promjena tijekom vremena dok gorka morska voda ima početni potencijal pri -0,50 V koji brzo opada i stabilizira se pri -0,59 V. Slika 25 prikazuje mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za čelik S275 u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15\text{ °C}$  i  $35\text{ °C}$ . Bočata voda pri  $15\text{ °C}$  ima stabilan potencijal, s malim padom tijekom vremena dok pri  $35\text{ °C}$  pokazuje znatno veći pad potencijala. Morska voda pri obe temperature pokazuje relativno stabilan potencijal oko -0,60 V. Gorka morska voda pri  $15\text{ °C}$  ima značajan pad potencijala koji se stabilizira oko -0,60 V, a pri  $35\text{ °C}$  pokazuje brži pad, stabilizirajući se ispod -0,65 V. S povećanjem temperature dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za sve medije. Na višoj temperaturi ( $35\text{ °C}$ ) bočata i gorka morska voda pokazuju mnogo veći pad potencijala u odnosu na  $15\text{ °C}$ , što sugerira veću reaktivnost pri višim temperaturama. Morska voda pokazuje manju osjetljivost na promjenu potencijala s temperaturom jer ostaje relativno stabilan. Bočata voda pokazuje najveće promjene potencijala pri višim temperaturama.

Na slici 26 prikazani su rezultati mjerenja otvorenog strujnog kruga za čelik S275 u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi bez i uz prisustvu inhibitora pri  $T = 15\text{ °C}$  te se primjećuje da

prisustvo inhibitora dovodi do pozitivnijeg potencijala otvorenog strujnog kruga. To je izraženo kod bočate i morske vode dok kod gorke morske vode gotovo nema nikakvog utjecaja. Dodatak inhibitora uzrokuje viši početni potencijal i ubrzani pad potencijala kroz vrijeme zbog interakcije inhibitora s ionima prisutnim u vodi. Pri mjerenju potencijala otvorenog strujnog kruga za čelik S275 u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi bez i u prisustvu inhibitora pri  $T = 35^{\circ}\text{C}$  (slika 27) dobivene su bliske vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za ispitivanja u morskoj i gorkoj morskoj vodi bez i u prisustvu inhibitora, dok je najveća razlika potencijala primijećena kod ispitivanja u bočatoj vodi, kod koje je konačna vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga u prisustvu inhibitora 50 mV negativnija u odnosu na bočatu vodu bez dodatka inhibitora.

Nakon provođenja  $E_{OC}$  mjerenja, primjenjuje se metoda linearne polarizacije kako bi se odredio polarizacijski otpor. Iz nagiba linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora  $R_p$ . Nagib linearnih dijelova krivulja na slici 28 ovisan je o koncentraciji kloridnih iona. Naime, najveći je za goroku morsku vodu, kod koje je izvršeno izdvajanje kloridnih iona pa je tu ujedno i najniža koncentracija kloridnih iona, zatim za bočatu vodu, a najmanji za morsku vodu u kojoj je i najveća koncentracija kloridnih iona. Slike 29 i 30 prikazuju linearne dijelove polarizacijskih krivulja dobivene mjerenjem metodom linearne polarizacije za čelik S275 u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri  $T = 15^{\circ}\text{C}$  i  $35^{\circ}\text{C}$  bez i s inhibitorom.

Povećanjem temperature s  $15^{\circ}\text{C}$  na  $35^{\circ}\text{C}$ , uočava se promjena potencijala prema negativnijim vrijednostima pri višoj temperaturi za sve tri vode. Krivulje postaju ravnije i manjeg nagiba pri višim temperaturama što sugerira manji otpor. Dodatak inhibitora uzrokuje pomicanje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima za čelik S275 u bočatoj i morskoj vodi dok u gorkoj morskoj vodi promjena potencijala je neznatna. Više vrijednosti temperature olakšavaju protok naboja, dok inhibitor stvara dodatne prijelaze i promjene u elektrodnim reakcijama.

Kao završna elektrokemijska metoda, koristila se potenciodinamička polarizacijska metoda. Pomoću navedene metode odredili su se podatci o korozijskom potencijalu i gustoći korozijske struje, što predstavlja mjeru intenziteta korozijskog procesa. Veća gustoća korozijske struje ukazuje na manju vrijednost polarizacijskog otpora i povećani korozijski

napad na metal. Rezultati su prikazani na slikama 31-34. S povećanjem koncentracije otopljenih soli, smanjuje se katodna gustoća struje zbog smanjenja topljivosti kisika što rezultira manjom koncentraciji otopljenog kisika u mediju. S druge strane, porast koncentracije kloridnih iona dovodi do porasta anodne gustoće struje, koje su najveće u morskoj vodi. Anodno ponašanje čelika u gorkoj morskoj vodi je drugačije od ponašanja u bočatoj i morskoj vodi, što je najvjerojatnije posljedica taloženja teže topljivih soli na površini što dovodi do smanjenja anodne gustoće struje kao i specifičnog oblika anodnog dijela krivulje. Usporedbom krivulja na slici 32 vidljivo je da s povećanjem temperature elektrolita dolazi do značajnijeg povećanja anodne gustoće struje kao i negativiranja korozijskog potencijala, što je vidljivo za bočatu i morsku vodu dok kod gorke morske vode se to ne primijećuje. S druge strane, povišenje temperature dovodi do određenog smanjenja katodne gustoće struje što je najvjerojatnije posljedica smanjenja intenziteta katodne reakcije redukcije kisika uslijed nešto manje topljivosti kisika pri višim temperaturama. Međutim, povećanje anodne gustoće struje je dominantno. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za čelik pri 15 °C i 35 °C bez i u prisustvu inhibitora za bočatu vodu, morsku vodu i gorku morsku vodu prikazan je na slikama 33 i 34. CV djeluje kao efikasan inhibitor korozije u bočatoj i morskoj vodi, dok je njegov efekt u gorkoj morskoj vodi manji. Povećanje temperature općenito pojačava elektrokemijske reakcije, ali dodatak inhibitora izraženiji je pri višim temperaturama u morskoj vodi. Primjena azo boje CV kao inhibitora korozije najučinkovitija je u morskoj vodi, dok je u gorkoj morskoj vodi taj utjecaj ograničen. Rezultati elektrokemijskih parametara dobiveni polarizacijskim mjerenjima prikazani su u tablici 6.

**Tablica 6.** Prikaz elektrokemijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja

| Medij                         | $R_p$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) | $\eta$<br>(%) | $E_{kor}$<br>(V) | $i_{kor}$<br>( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) | $\eta$<br>(%) |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------|--|---------------|
| <b>T = 15 °C</b>              |                                    |               |                  |  |               |
| <b>bočata</b>                 | 518                                | -             | -0,559           | 47,75                                  | -             |
| <b>morska</b>                 | 383                                | -             | -0,613           | 52,12                                  | -             |
| <b>gorka</b>                  | 1113                               | -             | -0,708           | 9,42                                   | -             |
| <b>bočata s azo<br/>bojom</b> | 992                                | 47,78         | -0,525           | 22,00                                  | 53,92         |
| <b>morska s azo<br/>bojom</b> | 691                                | 44,57         | -0,590           | 29,24                                  | 43,90         |
| <b>gorka s azo<br/>bojom</b>  | 1140                               | 0,02          | -0,720           | 11,60                                  | -             |
| <b>T = 35 °C</b>              |                                    |               |                  |  |               |
| <b>bočata</b>                 | 377                                | -             | -0,714           | 52,36                                  | -             |
| <b>morska</b>                 | 332                                | -             | -0,709           | 62,07                                  | -             |
| <b>gorka</b>                  | 1167                               | -             | -0,700           | 9,46                                   | -             |
| <b>bočata s azo<br/>bojom</b> | 629                                | 40,06         | -0,737           | 31,50                                  | 39,84         |
| <b>morska s azo<br/>bojom</b> | 531                                | 37,47         | -0,728           | 40,27                                  | 35,12         |
| <b>gorka s azo<br/>bojom</b>  | 1082                               | -             | -0,732           | 12,30                                  | -             |

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja stanje korodiranih površina elektroda čelika S275 koje su bile izložene morskoj vodi, bočatoj vodi i gorkoj morskoj vodi određeno je pomoću optičkog mikroskopa uz povećanje 100 i 200 puta (slike 35 - 40). Na prikazanim slikama korozija se manifestira u obliku nepravilnih, žutih i smeđih mrlja koje su razbacane po tamnoj pozadini metalne površine. Izgled ovakvih mrlja sugerira da se radi o produktima korozije kao što su oksidi ili hidroksidi željeza. Na površini elektroda prisutne su linije koje potječu od prethodne mehaničke obrade metala.

U bočatoj vodi pri 15 °C bez prisustva inhibitora (slika 35 a)) uočljivi su produkti korozije. Sol i drugi produkti korozije iz bočate vode degradirali su površinu metala. Djelovanjem azo boje Crystal Violet korozija se značajno smanjila kao što se može vidjeti slikom 35 b). Naslage korozije i dalje su prisutne, ali u manjem postotku i gustoći nego na slici bez dodatka inhibitora što ukazuje da je dodatak azo boje usporio oksidacijske procese. Na slici 36 a) prikazana je površina čelika S275 izložena bočatoj vodi pri 35 °C bez dodatka inhibitora. U usporedbi sa slikom 35 a) primjećuje se znatno izraženija korozija. Vidljive su velike naslage oksida željeza što ukazuje na povećanje oksidacije metala. Pri povišenoj temperaturi reakcije koje dovode do korozije se ubrzavaju, brzina kemijskih procesa direktno je povezana s temperaturom. Viša temperatura ubrzala je rast korozivnih produkata i širenje korozivnih naslaga po površini. Na slici 36 b) prikazana je površina čelika S275 nakon PD mjerenja u bočatoj vodi pri 35 °C uz prisustvo inhibitora te se može primijetiti relativno glatka i manje korodirana površina. Površina sadrži manje tragove hrapavosti i sitne mrlje te nema značajnih oštećenja.

Slike 37 i 38 prikazuju površinu čelika S275 nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri 15 °C i 35 °C bez i uz dodatak inhibitora. Na slici 37 a) vide se neravnomjerne zone oštećenja površine što ukazuje da morska voda, bogata solima, ubrzava proces korozije dok su na slici 37 b) vidljivi manje izraženi produkti korozije. Korozija u bočatoj vodi je manje izražena nego u morskoj zbog niže koncentracije soli. Inhibitori su u oba elektrolita smanjili brzinu korozije, ali u morskoj vodi, zbog veće koncentracije soli, oštećenja su izraženija. Pri višoj temperaturi (slika 38 a)) površina čelika S275 je izraženije prekrivena slojem korozivnih produkata nego pri nižoj temperaturi. Zapažena intenzivna korozija rezultat je kombinacije visoke temperature i prisustva soli, koje ubrzavaju elektrokemijske procese, dovodeći do bržeg stvaranja hrđe i oštećenja metalne površine. Dodatkom inhibitora smanjuje se intenzitet korozije, što je vizualno popraćeno manjom količinom žutih i crnih mrlja na površini uzorka.

U odnosu na bočatu i morsku vodu, u gorkoj morskoj vodi agresivnost korozije je značajno povećana, što je očekivano zbog veće koncentracije soli. Veća koncentracija klorida kao i ostatka soli dodatno pospješuje elektrolitičku aktivnost, što vodi do ubrzanog nastanka oksida i drugih produkata korozije na površini čelika. Slike 39 a) i 40 a) prikazuju veće nagomilavanje produkata korozije i veća oštećenja površine nego u prethodna dva elektrolita.



Porast temperature do 35 °C dodatno ubrzava korozijski proces i oštećenje površine. Na slikama 39 b) i 40 b) prikazan je izgled površine čelika S275 uz korištenje inhibitora gdje se može primijetiti da inhibitor djelomično usporava proces nastanka produkata korozije ali ne u potpunosti.



Temeljem pregleda dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Izlaganjem čelika S275 korozivnom mediju dolazi do sve negativnijih vrijednosti u potencijalu otvorenog strujnog kruga, koji se potom stabilizira. Najnegativniju pripadajuću vrijednost pokazao je uzorak uronjen u morsku vodu.
- Povećanjem temperature dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za sve medije što povećava reaktivnost. Dodatak inhibitora uzrokuje viši početni potencijal i ubrzani pad potencijala tijekom vremena zbog interakcije inhibitora s ionima prisutnima u vodi.
- Porast temperature i gibanje elektrolita uvjetuje smanjenje nagiba krivulja, a time i iznos polarizacijskog otpora. Najmanju vrijednost polarizacijskog otpora pokazao je čelik S275 uronjen u morsku vodu pri 35 °C.
- Rezultati svih provedenih ispitivanja su pokazali da je morska voda najagresivniji medij za čelik S275 koji može uzrokovati značajna korozijska oštećenja na materijalu.
- Primjena azo boje CV kao inhibitora korozije učinkovita je u morskoj vodi i bočatoj vodi, dok je u gorkoj morskoj vodi taj utjecaj neznatan.

## Popis kratica i simbola

| <b>Fizikalna veličina</b>                  | <b>Znak</b> | <b>Jedinica</b>                  |
|--|-------------|----------------------------------|
| Potencijal otvorenog strujnog kruga        | $E_{OC}$    | V                                |
| Korozijski potencijal                      | $E_{kor}$   | V                                |
| Gustoća korozijske struje                  | $i_{kor}$   | $\mu\text{A cm}^{-2}$            |
| Polarizacijski otpor                       | $R_p$       | $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ |
| Potenciodinamička polarizacijska mjerjenja | $PD$        |                                  |
| Linearna polarizacijaska mjerjenja         | $LP$        |                                  |



1. *I. Bačić*, Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel  $ZrO_2$  filmovima, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016
2. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
3. *V. Alar*, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
4. *V. Alar*, Tehnologije II i proizvodne tehnologije, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
5. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
6. *P. R. Roberge*, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999.
7. *T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indolf*, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2002
8. *P. Pavlović*, Materijal čelik, SKTH, Kemija u industriji, Zagreb, 1990.
9. URL: <https://proinstal.hr/kako-se-proizvodi-celik/> (21.08.2024.)
10. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15176> (21.8.2024.)
11. *A. Abdelfatah, A. M. Raslan, L. Z. Mohamed*, Corrosion Characteristics of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride and Sulfuric Acid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17(2022) 220417.
12. *I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović*, Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, 4. seminar DTZI, Pula, (2007)1-11.
13. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
14. *B. Haryono*. Corrosion, MI and QA Team, Unocal Indonesia Company, Santan Terminal, 1998.
15. *V. S. Liduino, M. T. S. Lutterbach, E. F. C. Sérvulo*, Corrosion behavior of carbon steel API 5L X65 exposed to seawater, *Int. J. Eng. Techn. Res.*, 7(2017)2454-4698.
16. *P. Refait, A. M. Grolleau, M. Jeannin, C. Remazeilles, R. Sabot*, Corrosion of Carbon Steel in Marine Environments: Role of the Corrosion Product Layer, *Corros. Mater. Degrad.*, 1(2020)198-218.

17. W. Lee, Z. Lewandowski, P. H. Nielsen, W. A. Hamilton, Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review, *Biofouling*, **8**(1995)165–194.
18. P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, E. François, R. Sabot, Localized corrosion of carbon steel in marine media: Galvanic coupling and heterogeneity of the corrosion product layer, *Corros. Sci.*, **111**(2016)583–595.
19. C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, P. Refait, P. Dillmann, Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, *Corros. Sci.*, **51**(2009)2932–2941.
20. Y. M. Pusparizkita, V. A. Fardilah, C. Aslan, J. Jamari, A. P. Bayuseno, Understanding of low-carbon steel marine corrosion through simulation in artificial seawater, *Mat. Sci.*, **10**(2023) 499-516.
21. A. Shokri, M. Sanavi Fard, Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies, *Chemosphere*, **307**(2022)135640.
22. Y. Zhang, T. Yan, L. Fan, Z. Liu, L. Song, X. Li, Effect of pH on the corrosion and repassivation behavior of TA2 in simulated seawater, *Materials*, **14**(2021)6764.
23. H. Y. Siang, N. M. Tahir, A. Malek, M. A. M. Isa, Breakdown of hydrogen sulfide in seawater under different ratios of dissolved oxygen/hydrogen sulfide. *Malaysian J. Anal. Sci.*, **21**(2017)1016–1027.
24. S. Gudic L. Vrsalovic, A. Matošin, J. Krolo, E. E. Oguzie, A. Nagode, Corrosion Behavior of Stainless Steel in Seawater in the Presence of Sulfide, *Appl. Sci.*, **13**(2023)4366.
25. R. H. Dave, P. K. Ghosh, Enrichment of bromine in sea-bittern with recovery of other marine chemicals, *Ind Eng Chem Res.* **44**(2005) 2903–2907.
26. J. Jakić, M. Jakić, S. Yousefi, M. Labor, PVA-assisted preparation of Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO nanostructures from seawater bittern through precipitation method, *Sadhana*, **49**(2024)1-9.
27. A. A. Hussein, K. Zohdy, M. Abdelkreem, Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies, *Int J Waste Resour.*, **7**(2017) 267.
28. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Brackish\\_water&variant=zh-tw#/media/File:Water\\_salinity\\_diagram.png](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Brackish_water&variant=zh-tw#/media/File:Water_salinity_diagram.png) (7.9.2024.)

29. N. Larché, D. Thierry, C. Labelleur, S. L. Wijesingue, T. Zixi, Evaluation of Corrosion Risks with the Use of High Alloy Stainless Steels in Seawater Applications – Effect of Service Conditions on Corrosion potential and Cathodic Efficiency, Maastricht, 2013.
30. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall, 1996.
31. H. Möller, E. T. Boshoff, H. Froneman, The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters, *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, **106**(2006)585-592.
32. G. Palanisamy, Corrosion Inhibitors, Intech Open, 2019.
33. V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
34. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Double\\_layer\\_\(surface\\_science\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science)) (17.9.2024.)
35. H. Wei, B. Heidarshenas, L. Zhou, G. Hussain, Q. Li, K. Ostrikov, Green Inhibitors for Steel Corrosion in Acidic Environment: State-of-art, *Mater. Today Sustain.*, **10**(2020)100044.
36. R. S. Oguike, A. M. Kolo, A. M. Shibdawa, H. A. Gyenna, Density Functional Theory of Mild Steel Corrosion in Acidic Media Using Dyes as Inhibitor: Adsorption onto Fe(110) from Gas Phase, *ISRN Phys Chem.*, (2013)1-9.
37. E. E. Oguzie, V. O. Njoku, C. K. Enenebeaku, C. O. Akalezi, C. Obi, Effect of hexamethylpararosaniline chloride (crystal violet) on mild steel corrosion in acidic media, *Corr. Sci.*, **50**(2008)3480–3486.
38. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2161846\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2161846_EN.htm)  
(17.9.2024.)
39. W. S. Tai, Handbook of Environmental Degradation of Materials, Electrochemical Corrosion Basics, Chapter 5, 2018.