

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Doroteja Novosel

**KOROZIJSKA ZAŠTITA UGLJIČNOG ČELIKA
FOSFONSKIM KISELINAMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite ugljičnog čelika C45E od korozije u umjetnoj morskoj vodi primjenom zaštitnog filma oktadecilfosfonske kiseline (ODPA). On je formiran postupkom uranjanja čelika u alkoholne otopine fosfonske kiseline različitih koncentracija: 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M te u otopini $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ koncentracije 2mM, a potom u otopini ODPA koncentracije 10^{-2} M.

Rezultati su pokazali da je čelik uranjan u otopinu oktadecilfosfonske kiseline najmanje koncentracije 10^{-3} M pokazao najveću otpornost prema koroziji tj. 1,5 puta veći otpor te djelotvornost inhibitora od 45% u odnosu na netretirani uzorak.

U drugom ispitivanju, provedenom na uzorcima koji su tretirani sa $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i ODPA, izmjeren je 9 puta veći otpor čelika prema koroziji te djelotvornost inhibitora od 92% u odnosu na nezaštićeni čelik.

Ključne riječi: korozija, korozijska zaštita, samoorganizirajući monosloj, ugljični čelik C45E

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the possibility of corrosion protection carbon steel C45E in artificial sea water by applying protective film of octadecylphosphonic acid. The film was formed by dip coating of steel in ethanol solutions of different concentration of phosphonic acid: 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M; also other samples in solution of $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ concentration 2mM, and after in solution ODPA concentration: 10^{-2} M.

Results have shown that steel dip coated in solution with the lowest concentration of ODPA (10^{-3}) has the biggest resistance to corrosion, the 1,5 higher polarization resistance and inhibitor efficiency of 45% regarding to untreated steel.

In second research, on samples which are treated with $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i ODPA it has been measured 9 times bigger polarization resistance and inhibitor efficiency of 92% regarding to untreated steel.

Keywords: corrosion, corrosion protection, self-assembled monolayer, carbon steel C45E

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Korozija	2
2.1.1. Osnovna klasifikacija korozije:.....	2
2.1.2. Zaštite materijala od korozije:.....	3
2.1.2.1. Elektrokemijska zaštita	3
2.1.2.2. Zaštita metala obradom korozijske sredine.....	4
2.1.2.3. Zaštita metala prevlakama	5
2.2. Korozijska zaštita primjenom samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina.....	6
2.3. Čelik.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Tehnike određivanja intenziteta korozije s istosmjernom strujom	10
3.1.1. Metoda linearne polarizacije (LP).....	10
3.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije	11
3.2. Tehnike određivanja intenziteta korozije s izmjeničnom strujom.....	13
3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	13
3.3. Eksperimentalni uvjeti	14
4. REZULTATI.....	18
4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za uzorke: A, B i C.	18
4.1.1. Linearna polarizacija	18
4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	19
4.1.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije	19
4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za uzorke tretirane $CeCl_3$	21
4.2.1. Linearna polarizacija	21
4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	22
4.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije	22
5. RASPRAVA	24
6. ZAKLJUČAK	25
7. POPIS SIMBOLA.....	26
8. LITERATURA	28
9. ŽIVOTOPIS	29

1. UVOD

Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena kojim tvari prelaze u stanja niže energije čime se stabiliziraju. Ona je spontani proces koji se ne može zaustaviti, ali se može usporiti. Uvelike utječe na: čovjeka, okoliš i ekonomiju zbog čega se sve više ulaže u istraživanja o zaštiti materijala od korozije. ^[1]

Ispitivanja u ovom radu provedena su na nelegiranom čeliku za poboljšavanje, C45E koji spada u čelike za velike otkove. Ima vrlo niske udjele nemetalnih tvari i homogenu mikrostrukturu što ga čini kvalitetnim čelikom. Korozijska otpornost ugljičnog čelika u morskoj vodi je relativno slaba pa je prilikom njegove primjene nužno primijeniti neku od tehnika zaštite od korozije. ^[2]

Jedno od rješenja je zaštita metala dugolančastim organskim kiselinama koje stvaraju zaštitni samoorganizirajući sloj u vremenu od nekoliko minuta do nekoliko dana. Kao rezultat, inhibitorskim djelovanjem, omogućuju usporavanje korozije metala tj. čelika odnosno njegovu veću otpornost prema korozijskom djelovanju. ^[3]

U ovom radu istraživano je vezanje i potencijalno zaštitno djelovanje spoja - oktadecilfosfonske kiseline (ODPA) na čelik C45E. Metodom uranjanja nastojalo se formirati tanki film oktadecilfosfonske kiseline na površini čelika. Njegova zaštitna svojstva ispitana su u umjetnoj morskoj vodi primjenom elektrokemijskih metoda: metoda linearne polarizacije, Tafelova ekstrapolacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozijska

Prema općoj definiciji, korozijska je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovana: fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. U takve materijale ubrajaju se ponajviše metali, zatim: keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Korozijska je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti, čine ju skup kemijskih i elektrokemijskih promjena kojim tvari (najviše metali) prelaze u stanja niže energije. Smanjuju ukupni dio energije, što je pokretačka sila procesa korozijske. ^[1]

2.1.1. Osnovna klasifikacija korozijske:

- mehanizam djelovanja
- oblik korozijskog oštećenja
- korozijske sredine

2.1.1.1. Vrste korozijske prema mehanizmu djelovanja:

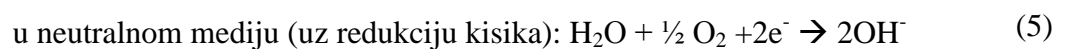
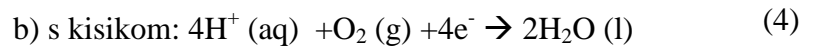
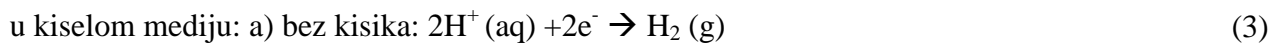
a) Kemijska korozijska: posljedica je kemijskih reakcija između metala i okoline u neelektrolitima i suhim plinovima. npr. oksidacija metala pri čemu se uspostavlja ravnoteža:



b) Elektrokemijska korozijska: javlja se kod 95% korozijske metala. To je najrašireniji oblik korozijske kod kojeg sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane.



- katodni proces:



Tablica 1. Vrste korozija ^[1]

vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja:	vrste korozije prema korozivnim sredinama:	posebne vrste korozije:
jednolika	atmosferska korozija	kontaktna (bimetalna)
pjegasta	korozija u tlu	korozija uslijed lutajućih struja
jamasta	u suhim plinovima	korozija uz naprezanje
interkristalna	neelektrolitičkim tekućinama	biološka
transkristalna	korozija u elektrolitima	
točkasta / igličasta		

2.1.2. Zaštite materijala od korozije:

Zaštita materijala od korozije bitna je iz razloga što korozija: skraćuje vijek trajanja konstrukcija, uzrokuje havarije, nesreće i ugroženost zdravlja ljudi, ekološke katastrofe, propadanje kulturne baštine itd.

U praksi se koriste različite metode zaštite od korozije koje se mogu podijeliti u tri velike skupine:

- elektrokemijska zaštita (prema načinu polarizacije: katodna i anodna)
- zaštita obradom korozivne sredine (uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivni medij)
- zaštita prevlakama (metalne, anorganske nemetalne i organske prevlake)

2.1.2.1. Elektrokemijska zaštita s obzirom na način polarizacije može biti: katodna i anodna. Koristi se za održavanje metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne, npr. cjevovodi (vodovodi i naftovodi), lučka postrojenja, brodovi, izmjenjivači topline i različiti uređaji u kemijskoj industriji. Katodna zaštita jedna je od najvažnijih metoda

zaštite od korozije u elektrolitima, a bazira se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala odnosno pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. U praksi nailazimo na dva slučaja: katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – žrtvovanom anodom (protektorom). Katodna zaštita temelji se na anodnom otapanju žrtvovanog metala i katodnim reakcijama redukcije (H^+ ili O_2).

Anodna zaštita postiže se anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati. Provodi se na dva načina: uz vanjski izvor struje i protektorom. Kod anodne zaštite uz vanjski izvor struje najvažnije je odrediti područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju (obično vrlo niske struje) jer anodna zaštita djeluje upravo u tom ograničenom području tj. korozija metala se smanjuje održavanjem u području pasivnosti. Za anodnu zaštitu protektorom, metal koji se želi zaštititi mora imati elektrodni potencijal negativniji od protektora (metala s kojim se spaja) i obavezno se mora pomaknuti korozijski potencijal u područje pasivnog stanja. Za čelik se kao katodni protektori mogu koristiti plemeniti metali (platina, paladij, srebro, nikal) ili grafit. Općenito, elektrokemijska zaštita ima izvanredne tehničke mogućnosti, veliku sigurnost, a troškovi su u usporedbi s uštedama najčešće neusporedivo mali.^[1]

2.1.2.2. Zaštita metala obradom korozivne sredine primjenjuje se, kod metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, smanjenjem brzine korozije, npr. za zaštitu: parnih kotlova, kondenzatora, cisterni za držanje ili transport kiselina i drugih agresivnih otopina. Djeluje na metale i legure, a provodi se: uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Inhibitori su tvari koje uvelike smanjuju brzinu korozije metala kada se u malim količinama dodaju u agresivni medij. Prema mehanizmu djelovanja djeluju kao: anodni (usporavaju anodnu reakciju), katodni (usporavaju katodnu reakciju) i mješoviti (usporavaju i katodnu i anodnu reakciju). Primjenom inhibitora smanjuje se korozivno djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu.^[1]

U novije vrijeme se sve više istražuje inhibitorsko djelovanje spojeva koji nisu štetni po okoliš. Među takve spojeve spadaju soli cerija i lantana. Tako je primjerice u radu „Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate“ uspješna inhibicija korozije ugljičnog čelika postignuta u morskoj vodi koja je sadržavala različite koncentracije cerijeva klorida. Još veća korozijska zaštita postignuta je korištenjem cerijeva klorida i natrijeva glukonata kao korozijskog inhibitora. Rezultati su pokazali da je u tome slučaju moguće postići izvrsno inhibitorsko djelovanje od čak 94.98% .^[4]

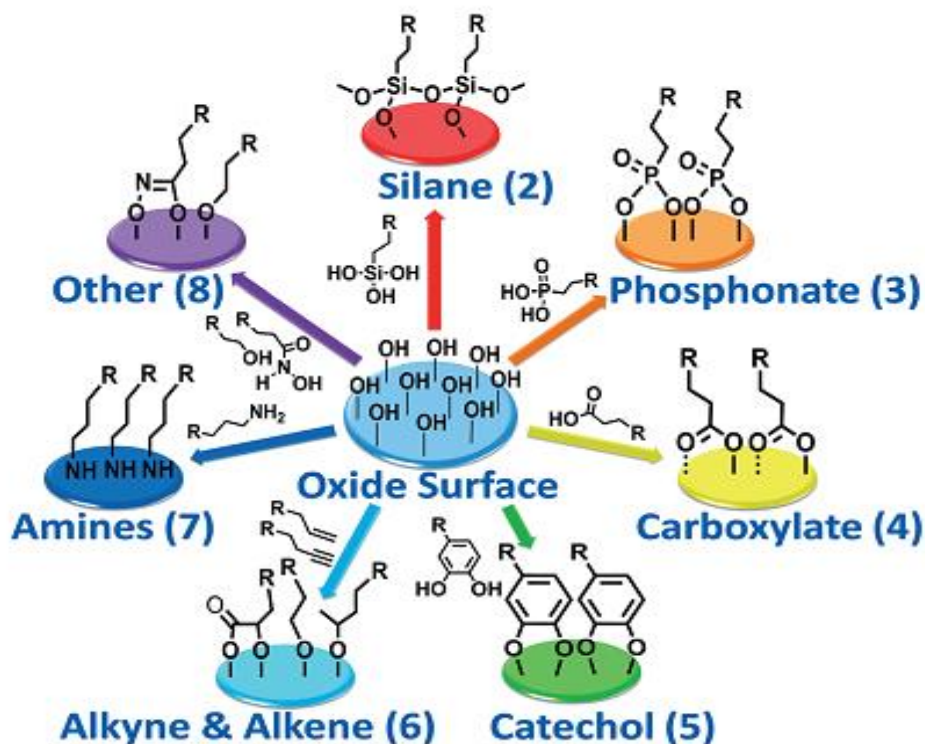
2.1.2.3. Zaštita metala prevlakama

Površina konstrukcijskih materijala određuje trajnost u eksploataciji, utječe na ekonomičnost i o njoj ovisi kvaliteta proizvoda. Stoga se sve veća pažnja posvećuje inženjerstvu površina i tehnologijama modifikacije površina. Zaštita metala prevlakama podijeljena je na postupke presvlačenja i postupke modificiranja. Za postupke presvlačenja karakteristično je da se na polaznoj površini stvara površinski sloj dok kod modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine i širi se prema unutrašnjosti metala. Prva mogućnost obrade metala je priprema površine metala, zatim: metalne prevlake, anorganske nemetalne i organske prevlake. Priprema površine metala sastoji se od 4 postupka uklanjanja nečistoća kao produkta korozije, masnoće i dr. To su: mehanički, kemijski, elektrokemijski postupci i odmašćivanje. Metalne prevlake na metal se nanose zbog zaštite od korozije, ali i u svrhu promjene (poboljšanja) nekih fizikalno-kemijskih svojstava npr. tvrdoće, električne vodljivosti, dekorativnosti i dr. Prednosti su što omogućuje visoke električne i toplinske vodljivosti, spajanje metala lemljenjem, ali nedostatak je teško nadomještanje u slučaju oštećenja. Metalne prevlake mogu biti: anodne i katodne. Ako se radi o katodnim prevlakama, njihov je elektrodni potencijal elektropozitivniji od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje, npr. katodne prevlake od: nikla, kroma, zlata, srebra i olova. Katodne prevlake mogu štiti metal samo u određenim uvjetima, tako da ga prevedu iz aktivnog u pasivno stanje. Dok katodne prevlake djeluju samo mehanički, anodne djeluju mehanički i elektrokemijski, one imaju elektrodni potencijal negativniji od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje, npr. anodne prevlake od: cinka i kadmija na ugljičnom čeliku. Anorganske nemetalne prevlake su nastali filmovi ili slojevi, određenog spoja na površini metala, mehaničkim ili kemijskim putem. Mehanički put uključuje prevlake od emajla i betonske prevlake, a

kemijskim putem nastaje umjetno izazvana korozija čiji produkti stvaraju prevlaku i štite metal. Zaštita metala organskim prevlakama je najraširenija, čak $\frac{3}{4}$ površina metala. ^[1]

2.2. Korozijska zaštita primjenom samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina

Samoorganizirajući monoslojevi nastaju adsorpcijom organskih molekula iz homogene otopine gdje se kovalentim vezama stabilno vežu na površinu supstrata (anorganskog ili organskog). Najpoznatiji i najstariji način njihovog nastajanja je uranjanje očišćene zlatne elektrode u jako razrijeđenu otopinu: tiola, disulfida ili sulfida na nekoliko sati pri sobnoj temperaturi. Tiolske skupine su se pri tome pokazale kao najbolji inhibitori, ali jako nestabilni zbog lakoće oksidacije koja smanjuje njihove inhibitorske sposobnosti, a time i stabilnost monosloja. Također, tiolske skupine su ograničene samo na adsorpciju plemenitih metala (srebra i zlata) pa su se kao dobar alternativni pristup pokazale fosfonske kiseline ($R-PO_3H_2$). U radu „Samoorganizirajući vodljivi polimerni monoslojevi kao mogućnost zaštite čelika od korozije“ pokazano je da se dugi lanci fosfonskih kiselina mogu se čvrsto vezati na veliki broj metala te omogućuju stabilnu vezu sa supstratima kao što su željezo/željezni oksid, titan/titanov oksid, cink/cinkov oksid ili aluminijski/aluminijski oksid. Ispitivanja su provedena na željeznim elektrodama u vodenim otopinama dodecylfosfonske kiseline i bitiofenilheksanfosfonske kiseline. Na taj način dolazi do stvaranja antikorozijskih zaštitnih slojeva (inhibitorsko djelovanje) na nelegiranom i niskolegiranom čeliku uz stvaranje jake kemijske veze (kemisorpcija) između fosfonske kiseline i metala. ^[5]



Slika 1. Primjeri organskih spojeva koji mogu formirati samoorganizirajuće monoslojeve na površini metala ili metalnih oksida. ^[3]

2.3. Čelik

Čelik je metastabilna kristalizirana legura željeza i ugljika uz druge prisutne elemente poput: Si, Mn, P, S i dr. Uz pomoć kalupa oblikuju se postupcima deformiranja (prešanjem, kovanjem, valjanjem i sl.) u željeni oblik (limova, cijevi, šipki i sl.). ^[2]

Glavna obilježja čelika su: ^[2]

- kemijski sastav
- mikrostruktura
- način proizvodnje
- oblik i stanje
- područje primjene
- svojstva

Osnovna svojstva čelika određena su: ^[2]

- kemijskim sastavom, a na svojstva utječu:

a) maseni udio ugljika (ugljik – osnovni i najutjecajni element, o njemu ovise svojstva i mikrostruktura čelika, porastom njegovog udjela smanjuje se sposobnost čelika za plastičnu deformaciju)

b) maseni udio pratilaca i nečistoća (npr. Mn, Si, P, Al, N, O, H itd)

c) maseni udio i vrsta legiranih elemenata

- mikrostrukturu i stanjem (određeni sastavom i prethodnim postupcima oblikovanja i toplinske obrade)

- oblikom i dimenzijama poluproizvoda

Vrsta čelika prema njihovoj namjeni, mehaničkim i fizikalnim svojstvima (propisano europskim normama EN 10027): ^[2]

- konstrukcijski (opći) čelici

- čelici za tlačne namjene (posude)

- čelici za cjevovode

- čelici za strojogradnju

- čelici za armiranje betona

- čelici za prednapinjanje betona

- čelici za tračnice ili u obliku tračnica

- hladno valjani plosnati proizvodi od čelika visoke čvrstoće za hladno oblikovanje

- plosnati proizvodi za hladno oblikovanje (osim prethodnih)

- pokositreni valjani proizvodi (čelični proizvodi za pakiranje)

- elektrolim i elektrotraka

Čelik C45 prema kemijskom sastavu pripada kvalitetnim čelicima, mikrostruktura je homogena i sadrži vrlo niske udjele nemetalnih elemenata. Spada u nelegirane čelike za poboljšanje koji se podvrgavaju postupcima poboljšavanja – kaljenju i visokotemperaturnom popuštanju u svrhu dobivanja čelika visoke granice razvlačenja, vlačne čvrstoće, žilavosti i dinamičke izdržljivosti. Primjenjuje se do promjera 40 mm (zbog niske prokaljavosti – omjer tvrdoće kaljenja i maksimalno moguće tvrdoće za dotični čelik), a za iznimno slabije opterećene dijelove do 100 mm. ^[2]

Podijeljen je u dvije skupine:

- Čelici za površinsko kaljenje: C45G (G – druge značajke, po potrebi slijedi jedna ili dvije brojke)
- Čelici za velike otkove: C45E (E - propisani najveći maseni udio sumpora)

Tablica 2. Kemijski sastav čelika C45E ^[6]

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ostalo
Č.1531/ C45E	0.42- 0.50	≤0.40	0.50- 0.80	≤0.035	≤0.035	≤0.40	≤0.10	≤0.40	Cr+Mo+Ni≤0.63

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za određene elektrokemijske reakcije karakteristična je veza: struje, potencijala i brzine reakcije koja predstavlja vrlo važan podatak pri analizi procesa na elektrodama. Za određivanje intenziteta elektrokemijskog procesa korozije razvijene su različite tehnike: s istosmjernom strujom (DC – tehnike, *direct current technics*) i s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, *alternating current technics*). Mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži 3 elektrode: radnu (ispitivani metal), referentnu (zasićena kalomel elektroda) i pomoćnu elektrodu (Pt, grafit i dr.).

3.1. Tehnike određivanja intenziteta korozije s istosmjernom strujom

U korozijskim ispitivanjima najčešće se koriste metoda linearne polarizacije i Tafelova ekstrapolacija koje se baziraju na potenciostatskoj ili galvanostatskoj polarizaciji.

3.1.1. *Metoda linearne polarizacije (LP)* je metoda određivanja polarizacijskog otpora R_p

$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I} \quad (6)$$

S - površina radne elektrode

kao mjere otpora metala prema koroziji. Odnos struje i potencijala u području korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15$ mV) u tom je području linearan. Temelji se na Wagner – Traudovoj jednadžbi elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp\left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k}\right] \right\} \quad (7)$$

I – jakost struje, A/m²

I_{kor} – jakost korozijske struje, A/m²

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

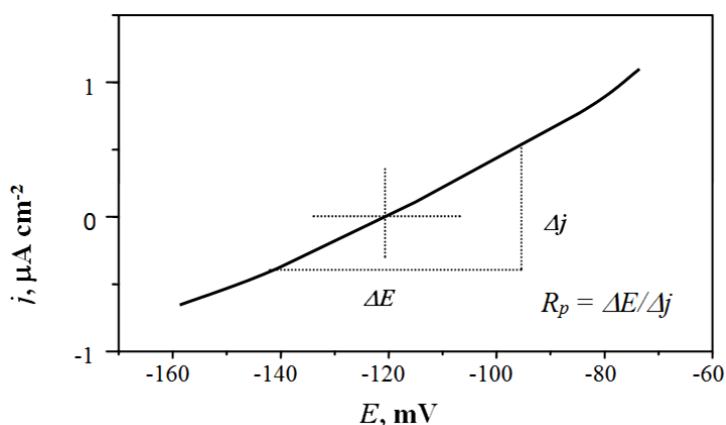
b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

Jednadžba kojom se računa korozijska struja koristeći ekperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (9)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F.Mansfeldu



Slika 2. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.

3.1.2. *Metoda Tafelove ekstrapolacije* temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi elektrokemijske kinetike.

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (10)$$

j – gustoća struje, A/m²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/m²

α – koeficijent prijenosa (poprima vrijednost od 0 do 1)

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol

η – prenapon, $\eta = E - E^\circ$, V

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/K*^omol

T – termodinamička temperatura, K

Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, jednadžba poprima oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (11)$$

odnosno:
$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (12)$$

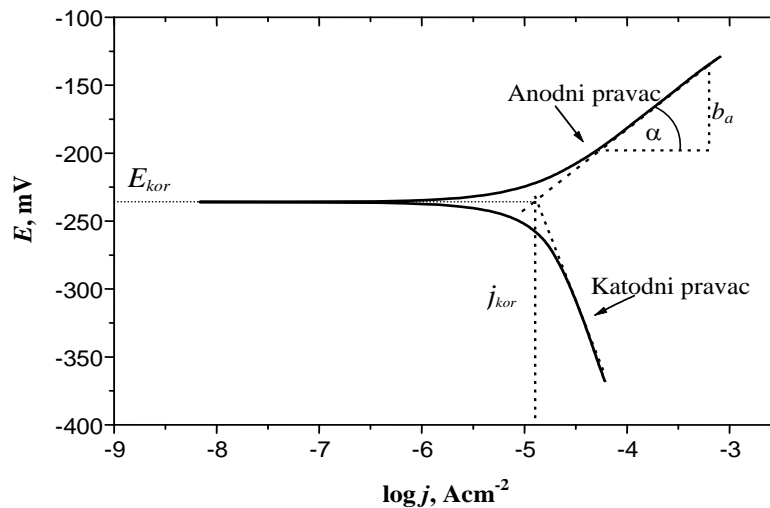
koji se može pisati u obliku: $\eta = a + b \log j$ – **Tafelova jednadžba**

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 ; b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (13)$$

$$a_k = \frac{2,303RT}{zF \alpha} \log j_0 ; b_k = \frac{-2,303RT}{zF \alpha} \quad (14)$$

gdje parametri b_a i b_k predstavljaju nagib anodnog odnosno katodnog Tafelovog pravca, a a_a i a_k odsječak anodnog odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Dobiveni rezultati u širokom području potencijala ($E - E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} .



Slika 3. Princip određivanja korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije

3.2. Tehnike određivanja intenziteta korozije s izmjeničnom strujom

3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava tj. promjene površine elektroda pa je EIS ključna metoda u proučavanju korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza. Zasniva se na odzivu strujnog kruga na: izmjenični napon ili struju (kao funkciji frekvencije). U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I * R \tag{15}$$

E – potencijal

I – struja

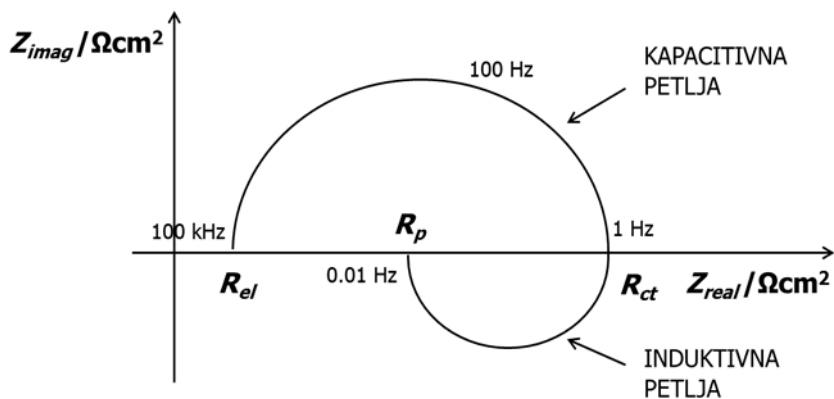
R – otpor

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

$$E = I * Z \tag{16}$$

gdje je Z Faradska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Na slici 3. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 4. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Iz dobivenog otpora prijenosu naboja (R_{ct}) može se odrediti korozivna struja, j_{kor} .

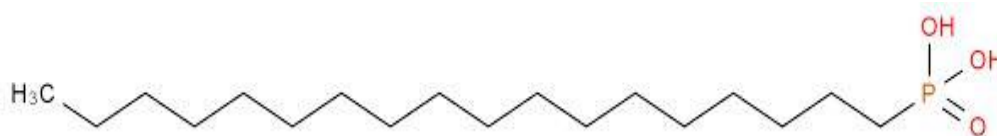
$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (17)$$

R_{ct} – otpor prijenosa naboja

B – konstanta određena jednačinom 9.

3.3. Eksperimentalni uvjeti

U ovom radu ispitivano je vezanje i potencijalno zaštitno djelovanje spoja oktadecilfosfonska kiselina (ODPA), kemijske formule $C_{18}H_{39}O_3P$, odnosno $C_{18}H_{39}-PO(OH)_2$, molekulske mase $M_r=334,47$ g/mol, čistoće 97%, proizvođača SIGMA-ALDRICH.



Slika 5. Oktadecilfosfonska kiselina (ODPA), $C_{18}H_{39}O_3P$ ^[7]

Ispitivanja korozijske zaštite fosfonskim kiselinama provedena su na uzorcima čelika C45E, u 3 etanolne otopine različitih koncentracija oktadecilfosfonska kiselina, : 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M.

Priprema uzoraka A, B i C:

- 1) Napravljene su 3 otopine oktadecilfosfonske kiseline (ODPA $C_{19}H_{30}O_3P$) u etanolu, različitih koncentracija : $c(A) = 10^{-3}$ M, $c(B) = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $c(C) = 10^{-2}$ M.
- 2) Prije svakog nanošenja inhibitora 12 uzoraka elektroda čelika C45E, površine $1,13 \text{ cm}^2$, strojno su polirana uređajem MetaServ 250, Grinder-Polisher, Buehler, brusnim papirom granulacije: 80, 240, 400, 800, 1200 i 2500.
- 3) Nakon poliranja, tretirani su etanolom (tvrtnice Kefo) u ultrazvučnoj kupelji 10 minuta kako bi se uklonili eventualni zaostaci metalne prašine i nečistoća od poliranja te kako bi se uzorci odmastili.
- 4) Svih 12 uzoraka završno su isprana redestiliranom vodom i ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi cca $25 \text{ }^\circ\text{C}$ da oksidiraju.
- 5) Od tih 12 uzoraka 3 su stavljena samo na oksidaciju i predstavljaju netretirane uzorke čiji podaci analize služe kao referentni. Ostalih 9 postavljeno je okomito u 3 čaše (kako bi došlo do adsorpcije, a ne taloženja) s različitim koncentracijama ODPA: $c(A) = 10^{-3}$ M, $c(B) = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $c(C) = 10^{-2}$ M, po 3 elektrode na adsorpciju 20 h na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ u peći, a zatim na sušenje od 5 h, $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elektrode su prvo stavljene na oksidaciju kako bi se monoslojevi bolje vezali na oksidni film metala te sušene pri povišenoj temperaturi kako bi se uspostavile čvrste kovalentne veze između oktadecilfosfonske kiseline i površine nelegiranog čelika C45E. ^[3]

- 6) Tako pripremljene elektrode stavljene su u korozivni elektrolit. Kao elektrolit upotrebljena je simulirana morska voda - 3% NaCl, pripremljena iz redestilirane vode NaCl p.a. (TTT d.o.o.).

Sva ispitivanja rađena su na po tri uzorka u svrhu provjere ponovljivosti rezultata. Svakom elektrokemijskom mjerenju prethodio je period stabilizacije potencijala otvorenog kruga od 1 h u otopini elektrolita.

Priprema uzoraka K i L:

- 1) Napravljene su otopine: $c(\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mM}$ i $c(\text{ODPA}) = 10^{-2} \text{ M}$
- 2) Elektrode su strojno polirane uređajem MetaServ 250, Grinder-Polisher, Buehler, brusnim papirom granulacije: 80, 240, 400, 800, 1200 i 2500.
- 3) Nakon poliranja, elektrode su tretirane etanolom (tvrtnice Kefo) u ultrazvučnoj kupelji 10 minuta te završno isprane redestiliranom vodom i obrisane papirnatim ručnikom.
- 4) L uzorak uronjen je 5 h u otopinu $2 \text{ mM CeCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, zatim 20 h u $0,01 \text{ M ODPA}$ na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i sušen 3 h na $80 \text{ }^\circ\text{C}$
- 5) K uzorak koji predstavlja kontrolni uzorak uronjen je 5 h u $2 \text{ mM CeCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.
Elektrode su prije elektrokemijskog mjerenja stavljene u elektrolit na 1 h da se stabilizira potencijal otvorenog kruga. Kao elektrolit upotrebljena je simulirana morska voda, pripremljena iz redestilirane vode i 3% otopine NaCl (TTT d.o.o.).

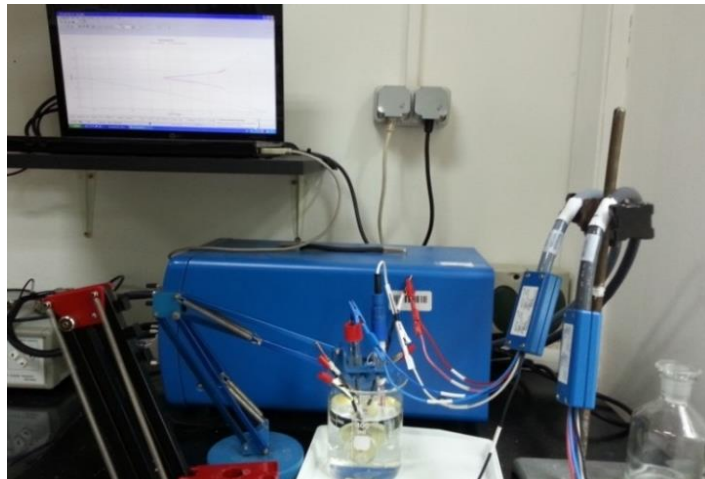
Korozivna ispitivanja provedena su sljedećim elektrokemijskim metodama: linearna polarizacija (LP), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i Tafelova ekstrapolacija.

Potrebna aparatura za elektrokemijska ispitivanja:

1. Računalo sa software-om za ispitivanja (EC-Lab V10.32)
2. Potenciostat Bio Logic SP-300
3. Elektrokemijska ćelija
4. Protuelektroda – Pt elektroda
5. Referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda
6. Radna elektroda – nelegirani čelik C45E



Slika 6. Uređaj za poliranje MetaServ 250, Grinder-Polisher, Buehler

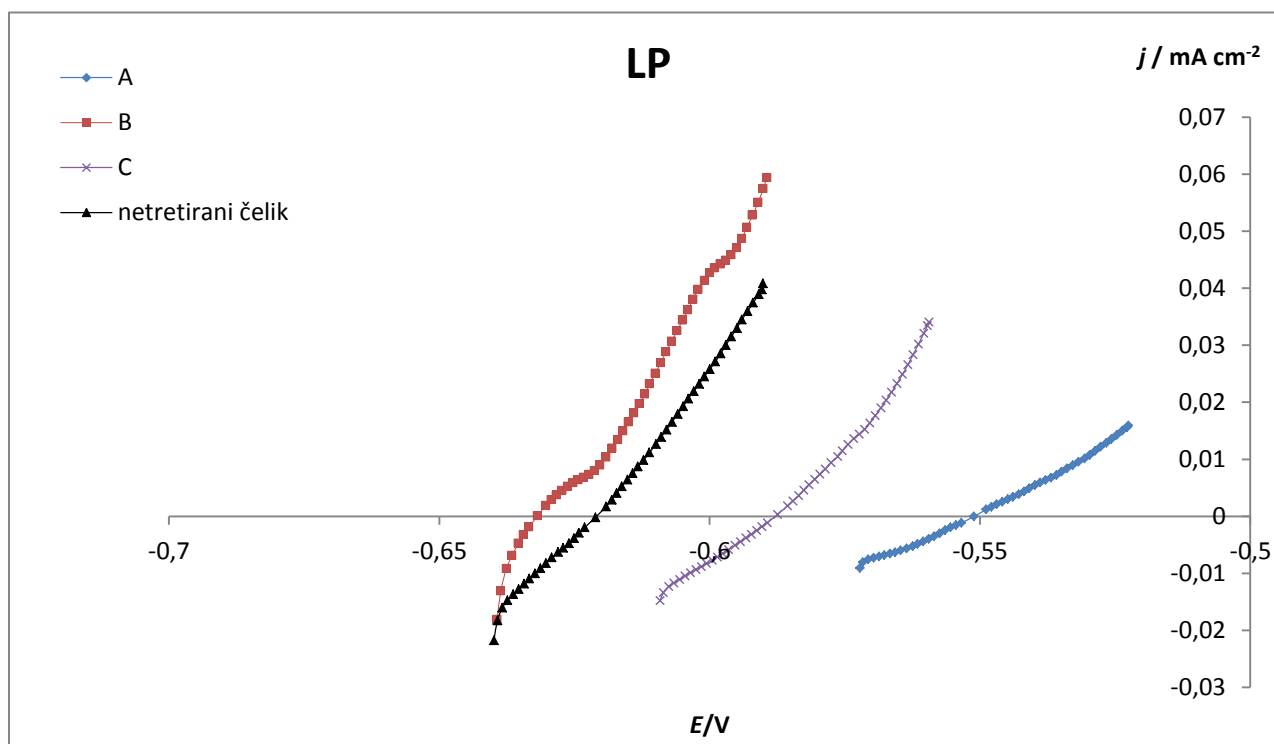


Slika 7. Aparatura korištena pri mjerenju potencijala otvorenog kruga te brzine korozivskih procesa

4. REZULTATI

4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za uzorke: A, B i C.

4.1.1. Linearna polarizacija

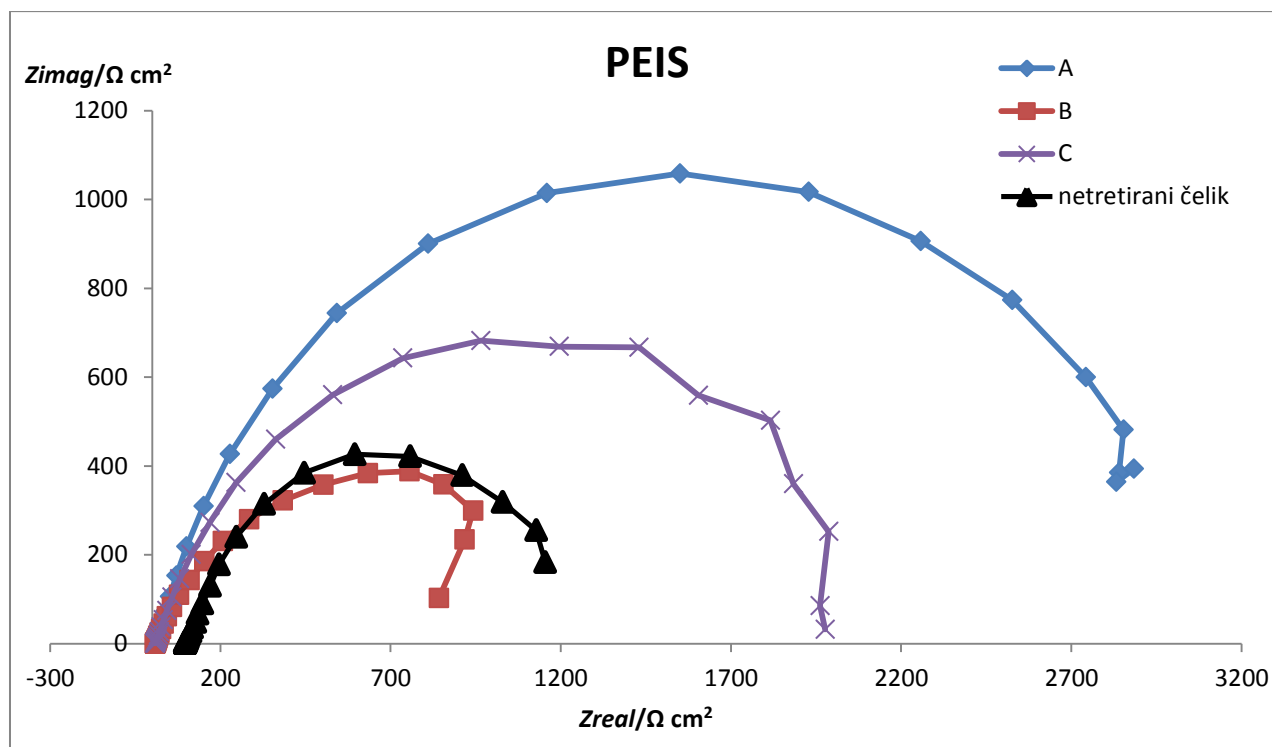


Slika 8. Polarizacijske krivulje za uzorke (A, B i C) tretirane različitim koncentracijama ODPa i netretiranog čelika u uskom rasponu potencijala

Tablica 3. Elektrokemijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja: potencijal otvorenog kruga (E_{ok}) i polarizacijski otpor, R_p za uzorke: A, B, C i netretirani uzorak

	E_{ok} / V	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
Netretirani uzorak	$-0,609 \pm 0,008$	$1,190 \pm 0,122$
$c(A) = 10^{-3} \text{ M}$	$-0,577 \pm 0,032$	$1,743 \pm 0,930$
$c(B) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$-0,606 \pm 0,027$	$0,823 \pm 0,329$
$c(C) = 10^{-2} \text{ M}$	$-0,592 \pm 0,015$	$1,463 \pm 0,338$

4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



Slika 9. Prikaz dobivenih rezultata metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije uzoraka (A, B i C) tretiranih različitim koncentracijama ODPA i netretiranog uzorka

4.1.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke A, B, C i netretirani uzorak

	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dek)	$-b_k$ (mV/dek)	CR (mm/god)	η (%)
netretirani uzorak	-502,0	21,47	24,3	1210,8	0,2506	-
$c(A) = 10^{-3}$ M	-462,3	11,84	21,9	665,2	0,1382	44,85
$c(B) = 5 \cdot 10^{-3}$ M	-466,6	15,73	19,1	662,5	0,1835	26,75
$c(C) = 10^{-2}$ M	-469,5	17,25	23,2	619,8	0,2014	19,64

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (μAcm^{-2}) te poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ (gcm^{-3}) prema normi ASTM G 102 – 89 ^[8] izračunava se brzina korozije (CR) prema izrazu (18):

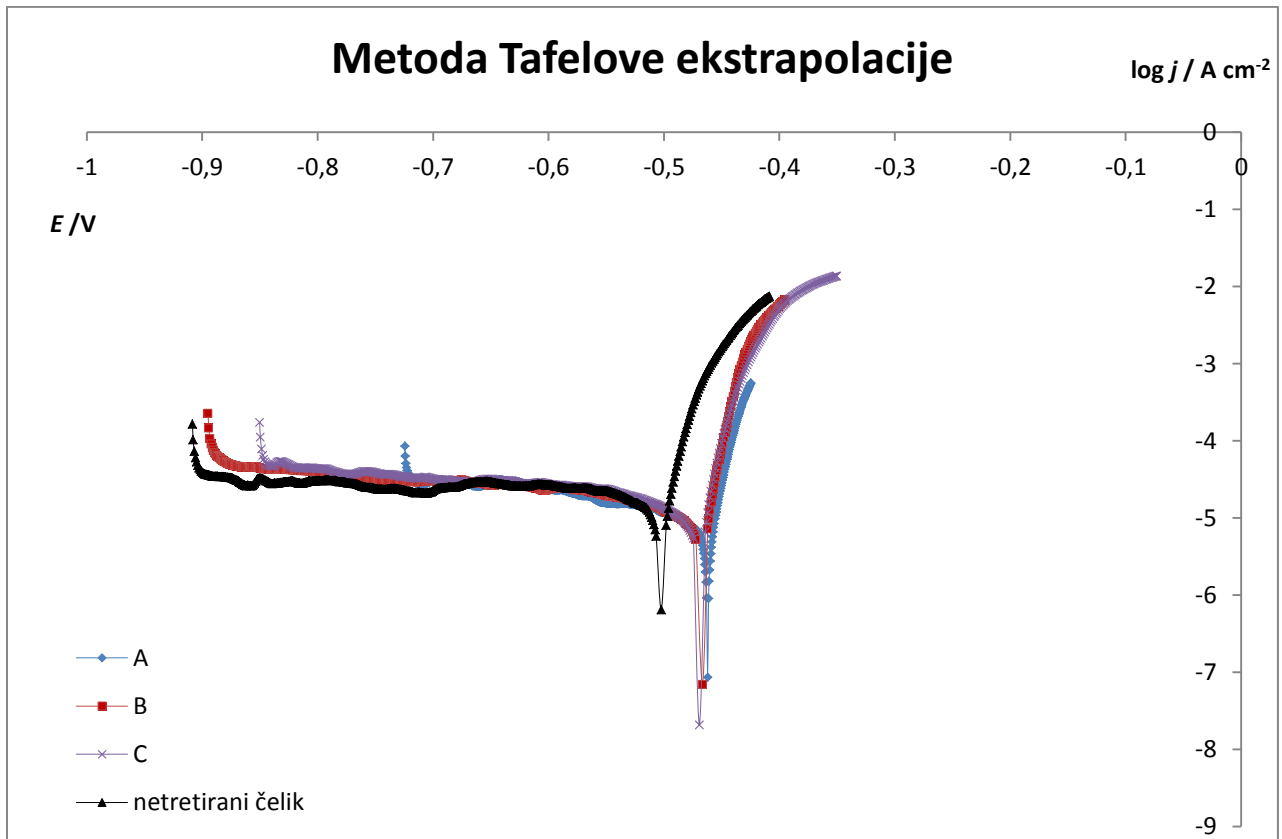
$$\text{Brzina korozije: } CR = K_1 * \frac{j_{kor}}{\rho} * EW \text{ [mm/god]} \quad (18)$$

$$CR = \frac{0,00327 * 29,93 * j_{kor}}{7,826} = 0,01167 * j_{kor} = 0,01167 * 21,472 = 0,2506 \text{ mm/god} \quad (19)$$

$$\text{Djelotvornost inhibitora: } \eta = \frac{CR^\circ - CR^{(i)}}{CR^\circ} = \frac{0,250578 - 0,138196}{0,250578} * 100 = 44,85\% \quad (20)$$

CR° - brzina korozije netretiranog uzorka, mm/god

$CR^{(i)}$ - brzina korozije tretiranog uzorka, mm/god

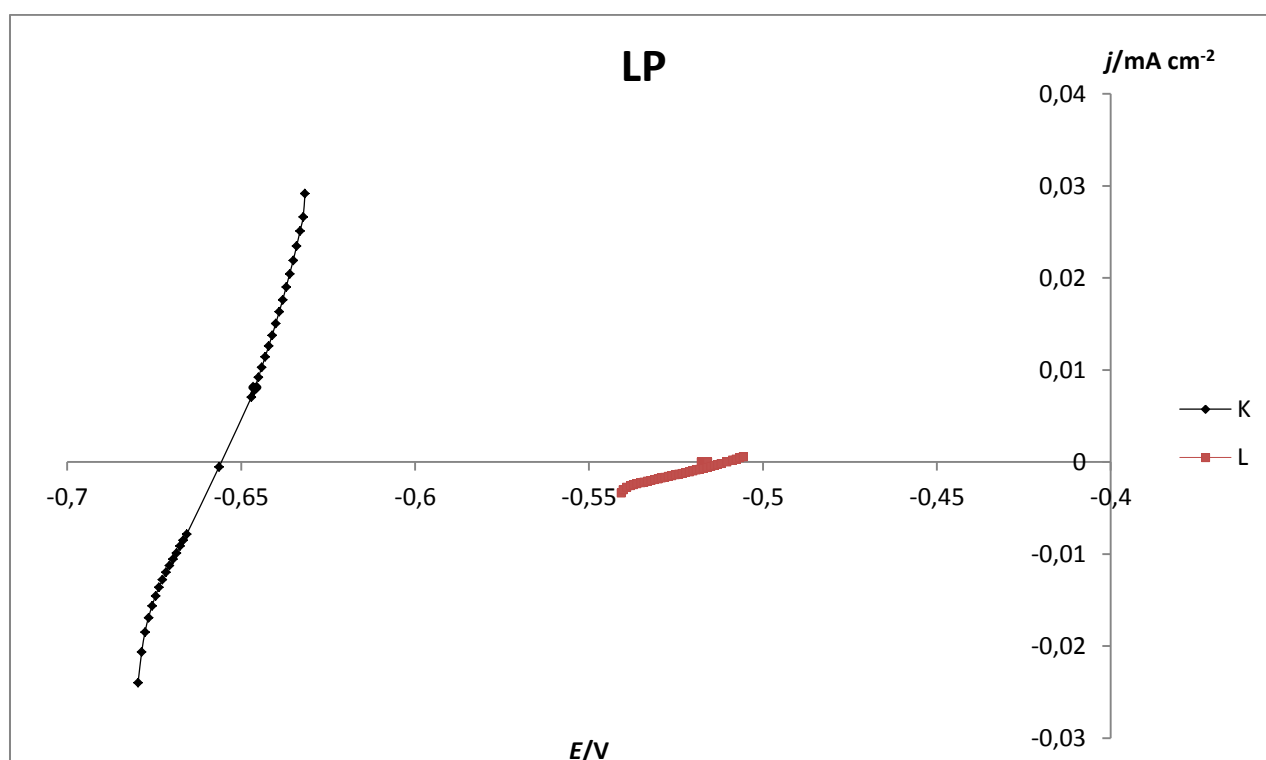


Slika 10. Polarizacijske krivulje u širokom rasponu potencijala dobivene za uzorke (A, B i C) tretirane različitim koncentracijama ODPA i netretiranog uzorka.

4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za uzorke tretirane CeCl_3

Rezultati prikazani u poglavlju 4.1. pokazuju da je primjenom oktadecilfosfonske kiseline moguće postići zaštitne djelotvornosti do 50% što je premalo za praktičnu primjenu. Iz tog razloga ispitan je pristup s kombinacijom zaštitnih slojeva – najprije je na površini formiran sloj cerijeva oksida, a potom sloj fosfonske kiseline.

4.2.1. Linearna polarizacija

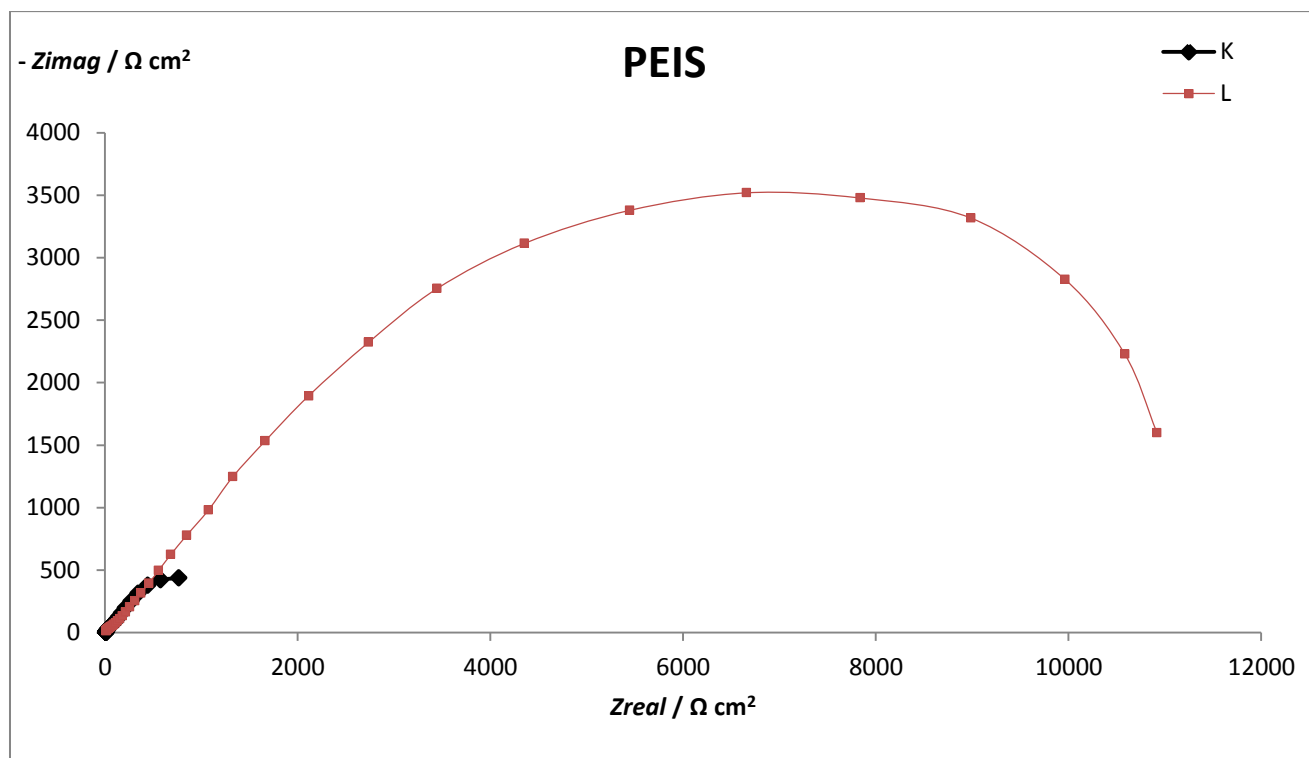


Slika 11. Prikaz krivulja linearnih polarizacija uzoraka K (kontrolni uzorak) i L u uskom rasponu potencijala.

Tablica 5. Elektrokemijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja potencijal otvorenog kruga (E_{ok}) i polarizacijski otpor, R_p za uzorke K i L

	E_{ok} / V	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
K(kontrolni uzorak)	$-0,634 \pm 0,014$	$1,497 \pm 0,075$
L	$-0,519 \pm 0,007$	$9,657 \pm 1,695$

4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

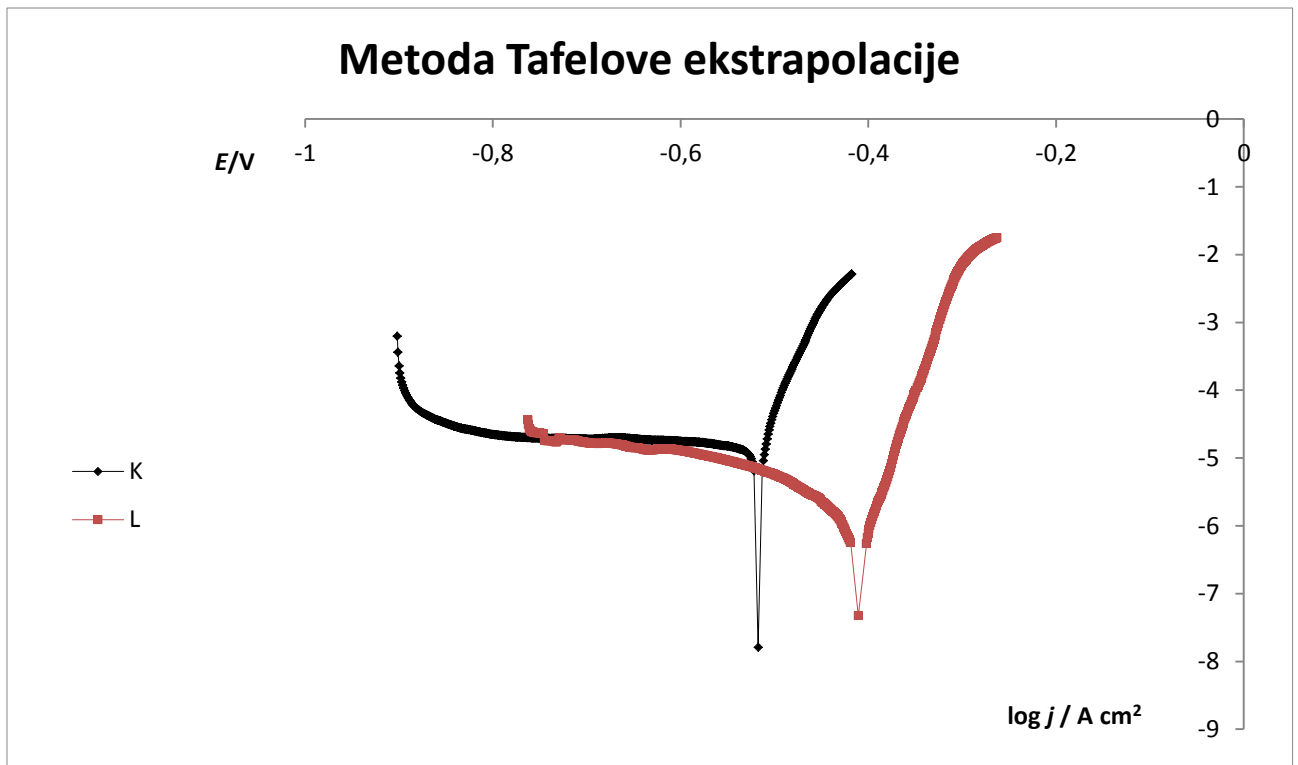


Slika 12. Prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorke K (kontrolni uzorak) i L.

4.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Tablica 6. Prikaz rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke K i L

	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dek)	$-b_k$ (mV/dek)	CR(mm/god)	η (%)
K (netretirani uzorak)	-517,7	17,74	32,7	1422,0	0,2070	17,40
L	-410,2	1,64	30,0	167,7	0,0192	92,33



Slika 13. Polarizacijske krivulje dobivene za uzorke L i K (kontrolni uzorak) u širokom rasponu potencijala.

5. RASPRAVA

Ispitivanje korozijske otpornosti čelika C45E zaštićenog tankim filmom fosfonske kiseline provedeno je trima elektrokemijskim metodama. Iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije (slika 8 i tablica 3) vidljivo je kod uzoraka tretiranih s 10^{-3} M ili 10^{-2} M ODPA dolazi do promjene nagiba polarizacijske krivulje u odnosu na netretirani čelik tj. do povećanja polarizacijskog otpora što je najizraženije kod uzorka A tretiranog najnižom ispitivanom koncentracijom. Jedino za uzorak B tretiran s $5 \cdot 10^{-3}$ M ODPA nije uočeno poboljšanje korozijske otpornosti čelika. Sličan trend uočava se i kod rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te metodom Tafelove ekstrapolacije. Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 10 može se uočiti da film ODPA u manjoj mjeri utječe na katodni korozijski proces dok nešto efikasnije usporava anodni proces. Ta činjenica, da transport kisika do površine metala nije značajnije usporen, ukazuje da u filmu postoje defekti.

Najveća inhibitorska djelotvornost ostvarena ovim postupkom iznosi 45 % što je relativno malo za komercijalnu primjenu te se iz tog razloga pripremio složeniji zaštitni sustav. Najprije su čelični uzorci izloženi otopini cerijeva klorida što prema literaturi^[4] treba rezultirati nastajanjem zaštitnog sloja Ce_2O_3 na površini čelika. Potom je čelik tretiran s ODPA. Dobiveni rezultati (slike 11-13 i tablice 5 i 6) pokazuju da tretman s $CeCl_3$ u manjoj mjeri poboljšava korozijska svojstva čelika (nešto veći R_p i manja j_{kor} u odnosu na netretirani čelik), ali da u kombinaciji s ODPA dolazi do značajnog poboljšanja korozijskih svojstava čelika. Dobiveni polarizacijski otpor je devet puta veći nego kod netretiranog uzorka, a inhibitorska djelotvornost iznosi 92%. U ovom slučaju dolazi do usporavanja i anodnog i katodnog korozijskog procesa kao što se može vidjeti na slici 13.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je mogućnost zaštite ugljičnog čelika C45E u umjetnoj morskoj vodi primjenom zaštitnog filma oktadecilfosfonske kiseline. Dobiveni rezultati ukazuju da je ovom metodom moguće smanjiti brzinu korozije čelika, ali je maksimalna inhibitorska djelotvornost iznosila 44%. Značajno poboljšanje inhibitorske djelotvornosti postignuto je primjenom kombiniranog postupka, tretiranja najprije sa CeCl_3 , a potom s oktadecilfosfonskom kiselinom. U ovom slučaju dobivena je izvrsna korozijska zaštita s inhibitorskom djelotvornošću od 92%.

7. POPIS SIMBOLA

a_a	odsječak na anodnom Tafelovom pravcu
a_k	odsječak na katodnom Tafelovom pravcu
b_a	nagib anodnog Tafelovog pravca, V dek ⁻¹
b_k	nagib katodnog Tafelovog pravca, V dek ⁻¹
B	konstanta
c	koncentracija, mol dm ⁻¹
CR	brzina korozije, mm god ⁻¹
E	potencijal, V
E_{kor}	korozijski potencijal, V
F	Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C mol ⁻¹
I	jakost struje, A
I_{kor}	jakost korozijske struje, A
j	gustoća struje, A m ⁻²
j_0	gustoća struje izmjene, A m ⁻²
j_{kor}	gustoća korozijske struje, A m ⁻²
R_{ct}	otpor prijenosa naboja
R	opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_p	polarizacijski otpor, Ω cm ²
S	površina radne elektrode, m ²

T	termodinamička temperatura, K
Z	Faradayska impedancija, $\Omega \text{ cm}^2$
Z_{imag}	imaginarna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
Z_{real}	realna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
ρ	gustoća, g cm^{-3}
η	djelotvornost, %

8. LITERATURA

1. Stupnišek – Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. Filetin T., Kovačiček F., Indof J., Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2002., str 23, 33, 34, 39, 58-62
3. Sidharam P. Pujari, Luc Scheres, Antonius T. M. Marcelis and Han Zuilhof, Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, 53, 2014., pg. 6323, 6324, 6328, 6329.
4. Franjo Ivušić, Olga Lahodny-Šarc, Helena Otmačić Ćurković, Vesna Alar, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, Corrosion Science 98 (2015) 88–97
5. Bürgler R., Španiček Đ., Juraga I. Samoorganizirajući vodljivi polimerni moslojevi kao mogućnost zaštite čelika od korozije, Strojarsstvo/Časopis za teoriju i praksu u strojarstvu, volume 48, broj 3-4, str.143,144,148.
6. <http://www.strojopromet.com/crna-metalurgija/> (datum pristupa stranici: 24.7.2015.)
7. <http://en.chembase.cn/molecule-128696.html> (datum pristupa stranici: 24.8.2015.)
8. ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Annual Book of ASTM Standards, pdf. 3 str.

9. ŽIVOTOPIS

Doroteja Novosel rođena je 16. 1. 1994. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završila je u Markuševcu, a 2008. godine upisala Žensku opću gimnaziju Družbe sestara milosrdnicu u Zagrebu. Maturirala 2012. godine te iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo.