

KONSTRUKCIJSKI MATERIJALI I ZAŠTITA

Prof. dr. sc. Ema Stupnišek-Lisac

SADRŽAJ

I. UVODNI DIO

II. KONSTRUKCIJSKI MATERIJALI

1. METALNI MATERIJALI
2. ANORGANSKI NEMETALNI MATERIJALI
3. ORGANSKI MATERIJALI
4. POSEBNI MATERIJALI

III. FIZIČKA I KEMIJSKA SVOJSTVA KONSTRUKCIJSKIH MATERIJALA

1. FIZIČKA SVOJSTVA MATERIJALA
2. KEMIJSKA SVOJSTVA MATERIJALA
 - 2.1. Korozija materijala
 - 2.2. Klasifikacija korozije
 - 2.3. Korozijska ispitivanja

IV. ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

1. ELEKTROKEMIJSKA ZAŠTITA
2. ZAŠTITA METALA OBRADOM KOROZIJSKE SREDINE
3. ZAŠTITA METALA PREVLAKAMA

V. KOROZIJA, ZAŠTITA I OKOLIŠ

UVOD

Povijesni razvoj poznavanja i ispitivanja materijala

Čovjek se od najstarijih vremena služio predmetima koje je izrađivao od dostupnih mu materijala, najčešće kamena, drva i gline, a na osnovi iskustva o prikladnosti, koje se prenosilo s koljena na koljeno.

Asirci- Babilonski toranj građen od opeke i gline s bitumenom kao vezivom

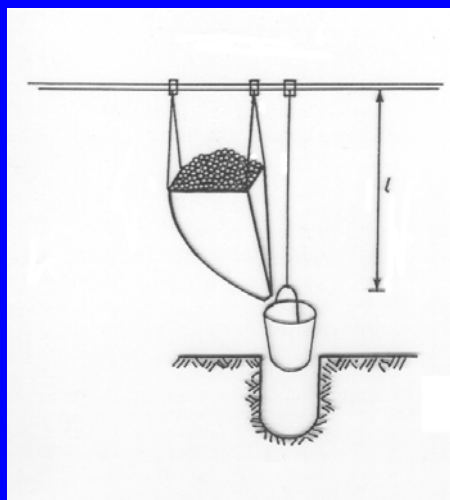
Egipćani - vapneni mort kao vezivo u gradnji (obeliska, hramova i piramida)

Grci - razjasnili mnoge fizikalne pojave pomoću kojih su objašnjavali svojstva pojedinih materijala

Arhimed (287-212.g. p.n.e.) definirao gustoću materijala i gubitak na težini tijela uronjenog u tekućinu.

Rimljani - gradili ceste, mostove, vodovode, utvrde (lučne konstrukcije)

Renesansa - Leonardo da Vinci (1452-1519) primijenio matematičke metode pri rješavanju problema u mehanici. Ispitivao je i otpornost građevnih materijala.



Galileo Galilei (1564-1642) - ispituje vlačnu otpornost materijala

Robert Hooke (1635-1703) - postavio osnove znanosti o čvrstoći materijala, otkrio linearnu ovisnost između naprezanja i deformacije opterećenog štapa (Hookeov zakon), temelj izgradnje i daljnjeg razvoja mehanike elastičnih tijela.

Leonard Euler (1707-1783) u mehaniku uveo analitičke metode i prvi definirao problem izvijanja štapova opterećenih uzdužnom tlačnom silom

Jacob Bernoulli (1654-1705) i **Isaac Newton** (1642-1727) primijenili matematičku analizu rezultata ispitivanja

Alkemičari u svom dugom djelovanju (od I.st. p.n.e. do XVIII st. n.e.) otkrili mnoge tvari i obogatili znanost i tehniku mnogim važnim otkrićima

Mihail Vasiljevič Lomonosov (1711 - 1765) prvi znanstvenim metodama proučavao procese oksidacije i otapanja metala.

Sir Humphry Davy (1778-1829) otkrio je kemijske elemente Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba i B, uveo katodnu zaštitu

Michael Faraday (1791-1867), postavio temeljne kvantitativne zakone elektrolize (Faradayevi zakoni), istraživo pojave pasivnosti metala.

Dmitrij Ivanovič Mendeljejev (1834 -1907) - opći zakon o periodičnosti kemijskih svojstava elemenata. Na osnovi tog zakona sastavio periodni sustav elemenata kojim je pretkazao svojstva mnogih, tada još nepoznatih elemenata.

18. stoljeće - prve inženjerske škole i prve knjige o građevinskom inženjerstvu (u Francuskoj) osnivaju se i prvi laboratoriji za sustavno ispitivanje, istraživanje i kontrolu materijala

Prvi manji laboratorij osnovan je pri čeličnoj industriji u Švedskoj a brojni privatni laboratoriji osnivaju se u Engleskoj.

U Njemačkoj, za potrebe industrije razvijaju i istraživački rad nastavnog osoblja, te za potrebe nastave. Prvi laboratoriji te vrste osnovani su pri Politehničkim školama u Münchenu i Berlinu a zatim i u Beču.

Laboratorij za ispitivanje materijala pri Politehničkom institutu u Zürichu.

Materijali

- metalni materijali
- anorganski nemetalni materijali
- organski materijali
- posebni materijali

Metalni materijali

- željezo
- aluminij
- bakar
- cink
- kositar
- olovo
- titan
- magnezij
- krom
- nikal

Gustoće metala

Metal	Gustoća / g cm ⁻³
Pt	21,4
Au	19,2
Pb	11,3
Ag	10,5
Ni	8,8
Cu	8,9
Sn	7,3
Fe	7,9
Ti	4,5
Al	2,7
Mg	1,7

Željezo

Nelegirani željezni metali:

- ugljični čelici <1,7 % ugljika
- lijevano (sirovo) željezo > 1,7 % ugljika

Željezo korodira u atmosferi, vodi, vodenim otopinama soli i kiselinama

Željezo je termodinamički nepostojano u kontaktu s kisikom

$$\Delta G^0 (\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3) = -742 \text{ kJ/mol Fe}_2\text{O}_3$$

Standardni elektrodni potencijali su:

$$E^0 (\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,440 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}) = -0,040 \text{ V}$$



Korozija željeza u prirodnim uvjetima je znatno brža od korozije elemenata sa sličnim ili negativnijim standardnim potencijalima od željeza (Al, Ti, Zn, Cr).

Uzroci tomu su:

- nizak prenapon izlučivanja vodika na željezu
- nizak prenapon redukcije kisika
- mala zaštita od korozije korozijskim produktima na željezu
- mala sklonost pasiviranju

Legiranje bakrom, kromom, niklom, manganom, molibdenom, silicijem, aluminijem itd. poboljšava korozijska i mehanička svojstva

niskolegirani čelici - do 5% dodataka

visokolegirani čelici - preko 5% dodataka

Nehrđajući čelici - visokolegirani čelici s $\leq 0,2\%$ C, $> 12\%$ Cr (granica pasivnosti)

- feritni čelici- $\leq 0,10\%$ C, 13-17% Cr

- austenitni čelici - $\leq 0,10\%$ C, 18% Cr, 8% Ni

- martenzitni čelici

- feritno-austenitni čelici (duplex čelici)

“Weathering steel” (WS) - posebna vrsta konstrukcijskih čelika visoke otpornosti prema atmosferskoj koroziji i dobrih mehaničkih svojstava.

- čelici koji sadrže male koncentracije legirajućih elemenata koji povećavaju otpornost čelika prema atmosferskoj koroziji. Sastav legure također značajno povećava i vlačnu čvrstoću čelika.

Cor - Ten (Corrosion resistance- Tensile strenght)

Alatni čelici - sve više proizvode metalurgijom praha

-čelici veće homogenosti sastava i strukture.

- pri jednakoj razini tvrdoće imaju veću žilavost kao i otpornost prema toplinskom zamoru.

Ultračvrsti čelici - imaju najviše vrijednosti granice razvlačenja i čvrstoće

Željezo i čelik - najčešće upotrebljavani konstrukcijski materijali (čelični lijev, konstrukcijski čelici, alatni čelici)

Aluminij

$$E^0 (\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,662 \text{ V}$$

- **pasivira** na zraku, u oksidacijskim plinovima i elektrolitima (površinski film Al_2O_3)
- **nepostojan** u lužnatim sredinama zbog amfoternog karaktera
- **otporan** prema sumpornoj, dušičnoj, kromnoj i octenoj kiselini, a korodira u klorovodičnoj i fluorovodičnoj kiselini
- legure s Cu, Mg, Si, Mn, Cr, Zn i drugim metalima radi povećanja čvrstoće i tvrdoće
- **duraluminij** (93-95% Al, 3,5-5,5% Cu, 0,5% Mg i 0,5% Mn). Na višim temperaturama (200-500°C) sklon interkristalnoj koroziji.

Bakar i bakrene legure

$$E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ V}$$

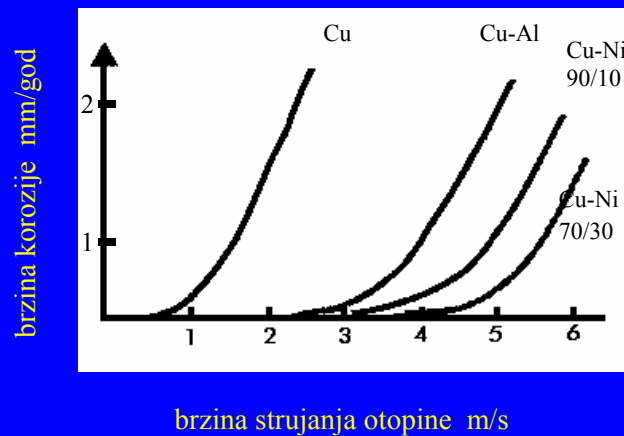
$$E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,520 \text{ V}$$

Primjena bakra u metalurgiji, dobivanje legura:

- **mjeđi** (sa cinkom) i
- **bronce** (sa kositrom uz dodatak Al, Si, Pb, P i dr.)
- u vlažnoj atmosferi, vodi i tlu prekriva se zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije-**patina**
($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ - malahit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ - atakamit, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ - brohantit i $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$ - posnjakit)
- korodira u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a naročito u koncentriranoj dušičnoj kiselini
- termičkom obradom nekih bakrenih legura može se dobiti čvrstoća slična čvrstoći alatnog čelika

Udarni napad - impingement attack

Ovisnost brzine korozije bakra i bakrenih legura o brzini strujanja otopine



Mjed

Legura bakra s cinkom (20-40% Zn)

- specijalne vrste mjedi - kao legirajuće dodatke sadrže Al, Sn, Ni, Fe, Mn, Si

Novo srebro (alpaka) - dobiva se visokim legiranjem bakra s cinkom i niklom, primjenjuje se umjesto srebra za izradu pribora za jelo i dekorativnih predmeta

- otporno na kloride i organske kiseline ne postoji opasnost od trovanja bakrom.

U vrućim oksidirajućim plinovima mjed je postojanija od bakra uslijed nastajanja površinskog zaštitnog sloja oksida u kojem se nalazi i cinkov oksid.

- **Decinkacija**

Bronce

Prava ili kositrena bronca (> 80% Cu), tvrđa od Cu i pogodnija za poliranje i lijevanje, otporna prema koroziji, zvonka i dobar vodič električne struje. S većim postotkom Sn (do 27%) povisuje se tvrdoća i čvrstoća a smanjuje žilavost.

Fosforna bronca (malo P) - veća tvrdoća i žilavost Topovska ili Uhacijeva bronca (92% Cu i 8% Sn)

Bronca za lijevanje zvona (75-80 % Cu i 25-20 % Sn), za izradu gongova (88% Cu i 12% Sn)

Bronca za umjetničke odljeve nekad (10–25% Sn) a danas se dodaje i manja količina cinka.

Bronca za novce i medalje 2-6 % Sn i 1% Zn

Crveni lijev ili strojarska bronca (85% Cu, 7% Sn, 8%Zn), upotrebljava se u razne svrhe u strojarstvu (ležaji, zupčanici i dr.)

Aluminijska bronca (88-92% Cu i 8-12% Al), dobro se obrađuje i kemijski je otporna.

Niklena bronca ima 8-16% nikla, 1-3% aluminijska. Zbog velike tvrdoće služi za otkivke pri višim temperaturama.

Silicijska bronca je legura bakra sa 0,02-0,5% silicija koja je otporna prema kiselinama.

Olovna bronca može imati manje bakra od ostalih bronca (samo 50% bakra); zbog malog trenja upotrebljava se za ležajeve u strojarstvu.

Rak bronce

Za stabilnost bronce je najopasnija prisutnost bakrenog klorida (CuCl) kao produkta korozije te četiri izomera bakrenog tri hidroksi klorida (Cu₂(OH)₃Cl):

klinoatakamit (tetragonski), botalaktit (monoklinski), atakamit (ortorompski) i paratakamit (romboedričan)

Organ (1964) :

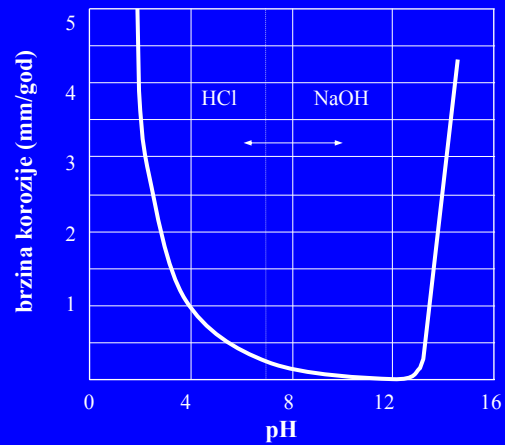


Cink

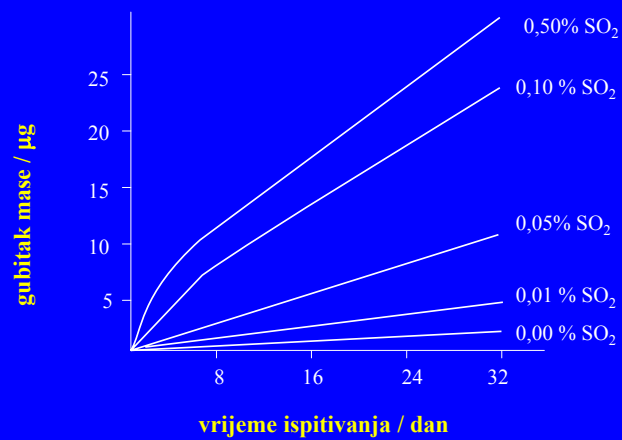
$$E^0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V}$$

- nelegirani cink ima loša mehanička svojstva pa se primjenjuje kao legura ili kao dodatak za legiranje drugih metala
- stabilan na zraku - na površini nastaje sloj oksida ili karbonata
- upotrebljava se za pocinčavanje željeza, štiti željezo od korozije - katodna zaštita

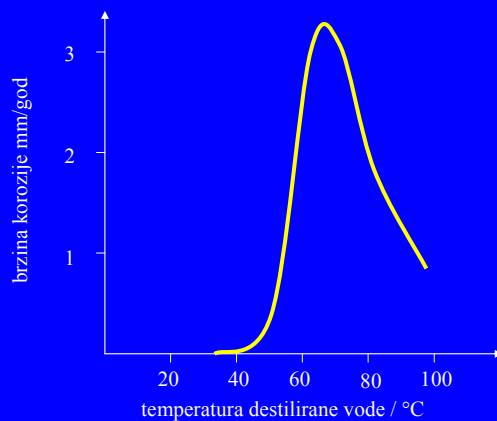
Utjecaj pH vrijednosti na brzinu korozije cinka



Utjecaj koncentracije SO_2 na gubitak mase cinka



Utjecaj temperature na brzinu korozije cinka u vodi



Kositar

$$E^0 (\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,136 \text{ V}$$

- skup metal male tvrdoće, izvanredno kovak (staniol)
- upotreba željeza s tankom prevlakom kositra (**bijeli lim**) u prehrambenoj industriji



- s dušičnom kiselinom stvara bijele netopljive okside



- u lužnatim otopinama (iznad pH=11) otapanje oksidnog filma



legure: - bronca

- bijela kovina ili legura za klizne ležajeve (kositar, antimon i bakar)
- legura sa olovom za lemljenje metalnih predmeta

Dvije alotropske modifikacije kositra:

-bijeli kositar (β – kositar) koji kristalizira u tetragonskom sustavu, gustoće $7,30 \text{ g cm}^{-3}$

- **sivi kositar** (α – kositar) koji kristalizira u kubičnom (teseralnom) sustavu, gustoće $5,75 \text{ g cm}^{-3}$

Pri temperaturama nižim od 13°C **bijeli kositar** može prijeći u **sivi kositar** pri čemu dolazi do povećanja volumena i do nastajanja tlačnih napetosti koje uzrokuju mrvljenje metala u grubi prah. (maksimalna brzina prijelaza pri -40°C)

Početak rekristalizacije bijelog kositra znatno se ubrzava “cijepljenjem” tj. dodiranjem sa sivom modifikacijom, - **kositrena kuga**

Legiranje kositra sa $0,1\%$ bizmuta ili sa $1-2\%$ antimona ili olova potpuno sprječava ovu pojavu.

Olovo

$$E^0 (\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,126 \text{ V}$$

- iza željeza i cinka najjeftiniji konstrukcijski metal
- najmekši među teškim metalima, lako se oblikuje
- u mnogim elektrolitima kemijski pasivira netopljivim produktima korozije
- otporno u tvrdoj vodi, morskoj vodi, tlu, otopinama soli i većini anorganskih kiselina
- kao amfoteran element korodira u jakim lužinama
- korodira u betonu zbog lužnatog medija
- toksičan-olovni ioni (Pb^{2+}) inhibiraju enzime koji kataliziraju reakcije biosinteze hemoglobina

Titan

$$E^0 (\text{Ti/Ti}^{2+}) = -1,750 \text{ V}$$

- lako se **elektrokemijski pasivira** - odlična korozijska otpornost u atmosferi, slatkoj i morskoj vodi, otopinama mnogih soli, razrijeđenim otopinama anorganskih kiselina, lužinama
- U koncentriranoj klorovodičnoj i sumpornoj kiselini **pitting korozija**
- postojaniji od nehrđajućih čelika
- **legure** s aluminijem (vatrostalnost), kromom i molibdenom (vatrootpornost)

Magnezij

$$E^0 (\text{Mg/Mg}^{2+}) = -2,387 \text{ V}$$

- ima najmanju gustoću ($1,74 \text{ gcm}^{-3}$) od svih konstrukcijskih metala pa je prikladan za izradu **lakih konstrukcija**
- najneplemenitiji konstrukcijski metal, korodira u neutralnim, kiselim i lužnatim otopinama
- **legure** magnezija (elektroni) imaju nešto veću otpornost na opću koroziju
- lake legure (magnezij s Al, Zn i Mn) u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji.

Gustoće metala

Metal	Gustoća / g cm ⁻³
Pt	21,4
Au	19,2
Pb	11,3
Ag	10,5
Ni	8,8
Cu	8,9
Sn	7,3
Fe	7,9
Ti	4,5
Al	2,7
Mg	1,7

Krom i nikal

$$E^0 (\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) = -0,744 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,227 \text{ V}$$

- Zbog visoke cijene ne upotrebljavaju se kao konstrukcijski materijali nego samo kao prevlake koje se nanose elektroplatingom
- dobra otpornost prema koroziji
- legure s drugim metalima, otporne prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava

Srebro

- visoka otpornosti na zraku, u vodi, otopinama, organskim spojevima, organskim kiselinama i lužinama,
- srebro i njegove legure imaju široku primjenu u kemijskoj industriji, u izradi nakita i uporabnih predmeta.
- ima izvanredno veliku električnu i toplinsku vodljivost - upotreba u elektrotehnici za izradu kontakata.
- zbog tragova sumporovodika u zraku polagano tamni prevlačeći se crnom sulfidnom patinom.
- otapa se u dušičnoj kiselini i u živi (amalgamiranje).

Legure srebra s bakrom (7-10 % Cu) su po korozijskom ponašanju slične srebru

Zlato

- plemenit metal žute boje i jaka sjaja, mekan i vrlo rastezljiv.

Čisto zlato je izvanredno otporno prema zraku, vodi, kiselinama, lužinama i većini otopina soli.

- jedan od najrjeđih elemenata u Zemljinoj kori (samo oko dvije milijuntine posto). U prirodi se pojavljuje samorodno, pa je bilo poznato već u prahistorijsko doba.
- upotrebljava za pravljenje i pozlaćivanje nakita, kovanica, za bojenje stakla, u zubarstvu i zubnoj protetici (Rimljani prije više od 2000 g.), elektronskoj industriji (tiskane ploče) i za programe istraživanja svemira

- čisto zlato je mekano pa se za praktičnu uporabu redovito legira sa srebrom ili bakrom.

Legura zlata s Pt, Pd, Ni i/ili Ag “**bijelo zlato**” primjenjuje se za izradu nakita i dentalnih legura.

Zlato se otapa u **zlatotopci** ili carskoj vodici (smjesi od jednog volumnog dijela dušične kiseline i tri dijela klorovodične kiseline) i pri tom nastaje zlatnoklorovodična kiselina $H(AuCl_4) \cdot H_2O$, koja se otapa u vodi i u alkoholu.

- **zlatnoklorovodična kiselina** se upotrebljava u medicini, fotografiji i u galvanotehnici (za pozlaćivanje).

- natrijeva sol zlatnoklorovodične kiseline upotrebljava se u medicini i komercijalno se naziva “**zlatna sol**”.

Platina

- plemenit metal dobrih mehaničkih svojstava i velike otpornosti prema koroziji, kao i srodni platinski metali (paladij, rutenij, rodij, osmij i iridij)

Platina i platinski metali su vrlo **skupi metali** pa se iz ekonomskih razloga primjenjuju najčešće u obliku tankih prevlaka, tankih limova, žica ili prevlaka u kemijskoj industriji (trajne anode, katalizatori), u laboratorijskoj tehnici, elektrotehnici, za izradu nakita i dr.

Platina korodira u prisutnosti halogenih elemenata i u smjesi klorovodične i dušične kiseline (**zlatotopka**) pri čemu se oslobađa klor koji oksidira platinu i pri tome nastaju kompleksni heksakloroplatinat (IV) ioni, $PtCl_6^{2-}$.

Prema drugim vodenim otopinama platina je otporna.

Platina se često legira s drugim platinskim metalima i to najčešće s iridijem, paladijem, rodijem i rutenijem.

Po mehaničkim i korozijskim svojstvima ove legure su slične platini ali su prikladnije u nekim vidovima primjene kao na primjer kod izrade električnih grijaćih tijela, elektroda na svjećicama motora s unutarnjim izgaranjem, vršaka pisaćih pera i dr.

Plemenite metale karakterizira **visoka postojanost** prema kiselinama, lužinama, solima i plinovima. Oni su zbog toga dragocjeni materijali za kemijsku industriju.

Njihova primjena je mnogostruka; za izradu nakita, u zubarskoj tehnici, kao kontakti u elektrotehnici i dr.

Anorganski nemetalni materijali

- kamen
- keramički materijali
- beton

Kamen

Prema kemijskoj građi: - silikatni kamen
- karbonatni kamen

Silikatni građevni kamen (granit, gnajs)

- postojan u atmosferi i u vodi
- sa sadržajem SiO_2 povećava se njegova otpornost u kiselinama
- zeleni škrljac - zagrebački ukrasni kamen

Karbonatni građevni kamen (vapnenac, dolomit, mramor)

- nestabilan u kiselim medijima i industrijskoj atmosferi (SO_2)

Litotamnijski vapnenac - šupljikav s ostacima školjki, talog Panonskog mora
- zagrebačka katedrala

Fotografije kipa snimljenog 1908. i 1968.g. sa oštećenjem uzrokovanim kiselim kišama



Staklo

amorfna, prozirna, vrlo tvrda tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije

natrij-kalcijsko staklo: Na_2O , CaO i SiO_2 u približnom molarnom omjeru 1:1:6,

kalij-kalcijsko staklo K_2O : CaO : SiO_2 = 1:1:6

olovno staklo K_2O : PbO : SiO_2 = 1:1:6

borosilikati, alumosilikati

Dobra otpornost kvalitetnog stakla prema vodi, kiselinama i lužinama, ali ovisi o sastavu stakla i opada s povišenjem temperature.

Silikatna stakla neotporna jedino prema fluorovodičnoj i koncentriranoj fosornoj kiselini.

Keramički materijali

Proizvodi od gline (grč. keramos = glina) ili sličnih tvari, koji se oblikuju u tekućem, plastičnom ili suhom stanju, te suše i peku (pale) na visokoj temperaturi da bi dobili potrebna mehanička svojstva

Prve opeke izrađene još prije 15000 godina. U dolini Nila nađeni pečeni keramički materijali stari približno 13000 godina. U Engleskoj, Belgiji i Njemačkoj iskopane su glinene posude iz ledenog doba

Sirovine: **plastične gline** i dodaci: **glinenci** (sniženje temperature taljenja) i **kvarcni pijesak** (reguliranje plastičnosti).

Grubi keramički materijali: opeka, crijep, cijevi i vatrostalni materijali.

Fini keramički materijali keramičke pločice i sanitarni keramički materijali.

Otporni na kiseline i visoke temperature

- **Tehnička keramika**

- prema sastavu tehnička se keramika dijeli na:

- 1. oksidnu keramiku: Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2TiO_5

- 2. neoksidnu keramiku: SiC , Si_3N_4 , B_4C , TiN , TiC , AlN

- **Funkcionalna keramika** se upotrebljava za izradu senzora u kemijskoj i procesnoj industriji (kisikova sonda od ZrO_2 u katalizatorima vozila i industrijskim pećima), za dijelove računala, inteligentne prozore (slojevi oksida) i za visokotemperaturne otpornike (SiC).

- istražuju se nove vrste supravodljivih keramika (Y-Ba-Cu-O ili Ta-Ba-Se-Cu-O) ili keramika s ionskom vodljivošću – za izvore električne energije (baterije) – ZrO_2 (Y_2O_3) i dr.

- **Nanostrukturirana keramika**

Beton

- **mnogokomponentni, polidisperzni, umjetni** kameni građevni materijal koji sadrži uglavnom **pijesak i krupni agregat**, međusobno vezane cementom

Cement je **hidratacijsko vezivo**, tj. vezivo koje reagira s vodom (hidratizira) i očvršćava na zraku i pod vodom. Sadrži kalcijev oksid i oksid silicija, aluminijski i željezo

Portland cement - prvi put proizveden u Engleskoj 1845. g. pečenjem vapnenca i gline i mljevenjem pečenog produkta (cementnog klinkera),

Armirani beton - prvi put upotrijebljen 1850. godine u Francuskoj.

Sirovinska smjesa portland cementa bira se tako da se postigne ravnoteža kiselih (SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3) i bazičnih (CaO , MgO) komponenata jer u klinkeru ne smije preostati slobodno kemijski nevezano vapno koje čini cement nepostojećim.

KISELOSTALNI BETON

- vezivo vodeno staklo (silikati natrija i kalija) i natrijev heksafluorosilikat umjesto cementa

SINTETIČKI BETON

- kao vezivo sintetičke smole (epoksidne, poliuretanske i poliesterske smole) umjesto cementa
- visoka otpornost na udar i na habanje
- upotreba za izradu podova otpornih na habanje i prelivnih površina hidrocentrala

Organski materijali

Drvo

U građevinarstvu i arhitekturi najčešće primjenjuju:

- drvo **četinara** (jele, smreke i bora),
- drvo **tvrdih lišćara** (hrasta, jasena, bagrema, graba, bukve i brijesta)
- drvo **mekih lišćara** (johe, lipe, topole i jasike).

Prednosti: relativno visoka čvrstoća, mala gustoća i malo opterećenje vlastitom masom, slaba vodljivost topline, lagana obrada i dobra otpornost na mnoge agresivne utjecaje.

Nedostaci : hidrofilno je i pri upijanju vlage bubri i trune, pri sušenju se deformira i puca, anizotropno je, tj. u raznim smjerovima ima različita mehanička svojstva.

Polimerni materijali

Polimeri su visokomolekulni spojevi čije se molekule sastoje iz mnogo članaka jednolike strukture, spojenih kovalentnom vezom u dugačke lance ili krute i plasične prostorne rešetke. Svaka je molekula građena od posebnih grupa atoma koje se ponavljaju kao karike u lancu

Osnovna polimerna veziva su sintetske smole koje se dobivaju preradom zemnog plina, plinova dobivenih preradom nafte, katrana dobivenog preradom kamenog ugljena, dušika, kisika, vapnenca, vode i drugih materijala koji su dobro zastupljeni u prirodi

Prema primjenskim svojstvima dijele se na:

1. **Poliplaste** (plastične mase): **plastomere** (termoplastične polimere i **duromere** (termoaktivne plastične mase)
2. **Elastomere**
3. **Vlakna**
4. **Premaze**

Termoplastični polimeri - mogu grijanjem višekratno omekšavati i hlađenjem očvršćivati

- polietilen, polivinil-klorid, polistiren, poliuretan, poliamidne i akrilne smole

Termoreaktivni polimeri - nemaju sposobnost povratnog razmekšavanja i očvršćivanja, ali imaju veću čvrstoću, tvrdoću i veću postojanost pri povišenim temperaturama

- fenol-formaldehidne smole, epoksidne i druge smole

Poliplasti su otporni na neutralne, slabo kisele i slabo lužnate vodene otopine i na vlažan zrak

Nedostaci: niska temperatura omekšavanja (60-80°C), plastično tečenje pri dugotrajnom opterećenju i relativno brzo starenje.

- oksidativne kiseline i jake lužine djeluju agresivno na poliplaste, a organska otapala izazivaju bubrenje

Ojačala - anorganski ili organski neutralni dodaci, praškasti ili vlaknasti materijali, fino dispergirani u polimernoj matrici.

- staklena vlakna, polimerna vlakna, kalcijev karbonat, silicijev dioksid, silikati, aluminijski oksid, tehnički ugljik (čaga), drveno brašno i dr.

- mogu mijenjati i poboljšavati temeljna svojstva polimernog materijala: čvrstoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost.

Ukupnu tvrdoću materijala bitno povećavaju tzv. **viskeri** (vlaknasti kristali) - jedinični monokristali kao aluminijski oksid, kalcijev karbid ili silicijev nitrid

Matrice

- najčešće polimeri (poliesteri, epoksi smole), metali, cementi, staklo i keramika
- ojačane termoplastične smole pripadaju grupi kompozita koji se najbrže razvijaju zbog dobre toplinske i kemijske otpornosti.

Metalne matrice - aluminij, nikal, bakar, srebro

- imaju još bolja termička svojstva, čvrstoću i tvrdoću od polimera ali su teže i proizvodnja im je kompliciranija.

Anorganski materijali kao staklo, gips, portland cement i keramika

- armirani beton - najrasprostranjenija upotreba kompozita s anorganskom matricom

POSEBNI MATERIJALI KOMPOZITI

- kombinacije dvaju ili više materijala sastavljenih s ciljem dobivanja novih materijala željenih svojstava i strukture
- (s prednostima pojedinačnih svojstava svakog materijala)
- sadrže stalnu osnovu (matricu) koja okružuje strukturu faze za pojačanje (ojačalo)

Uloga matrice i ojačala

- ojačalo daje čvrstoću i tvrdoću, a matrica služi za prijenos sile od jednog vlakna na drugo.
- matrica ima većinu željenih fizičkih, kemijskih ili procesnih svojstava, a ojačala poboljšava neka važnija svojstava (vlačna čvrstoća, otpornost prema puzanju ili otpor prema pucanju).
- povećanje ekonomičnosti matrice (miješanjem s materijalom koji će poboljšati izgled ili smanjiti cijenu, održavajući ostala dobra svojstva matrice)

BIOMIMETRIČKI MATERIJALI

Istraživanje sintetičkih materijala na osnovi bionike (biologija-elektronika-tehnika) spada u interdisciplinarno područje između biologije, kemije, konstrukcijskih materijala i medicine.

- Priroda nudi molekularne arhitekture za mnoge nove koncepte razvoja materijala.
- umjetne kosti i tkiva, kompoziti, membrane za dijalizu, funkcionalni materijali i dr.

“PAMETNI” MATERIJALI

- Materijali koji prepoznavajući okolne uvjete (temperaturu, mehaničko naprezanje, kemijsko djelovanje, električno ili magnetno polje, svjetlost i dr.) mijenjaju svoju mikrostrukturu i svojstva
- **prirodni materijali** – drvo je sposobno samo ojačati pod djelovanjem mehaničkog opterećenja ili ozdraviti ako dođe do oštećenja.

Prvi **umjetan pametni materijal** je tzv. **Hadfieldov čelik** s 1% ugljika i 12% mangana - poznat već oko 100 godina.

- kod ovog relativno mekog austenitnog čelika dolazi do otvrdnuća uslijed lokalne transformacije u martenzit, a zbog visokih specifičnih pritisaka pri trenju ili udaranju.
- polipropilen- na vršku mikropukotine dolazi do plastičnog preustroja vanjskih molekula i zaustavljanja rasta pukotine.

Materijali za senzore - sposobni transformirati neku veličinu u drugo lakše mjerljivo svojstvo.

- termoelementi pretvaraju temperaturu u električni napon
- mjerne trake pretvaraju deformaciju u električni otpor.

Feroelektrični i feromagnetni materijali zajedno s legurama s efektom prisjetljivosti oblika (Shape Memory Alloy – SMA) imaju fazne transformacije pri nižim temperaturama povezane s promjenom volumena i oblika kao i promjenom strukture.

Piezoelektrični materijali (materijali kod kojih dolazi do električnih pojava na kristalima kad na njih djeluje neki pritisak) prikladni su za senzore u uvjetima mehaničkog opterećenja i deformacija.

Razvoj **legura s efektom prisjetljivosti oblika** započinje s legurama tipa Ni-Ti a kasnije se otkrivaju ternarne legure na osnovi bakra: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al i Cu-Al-Be (uz dodatak Si, Cr, V, Mn ili Ti).

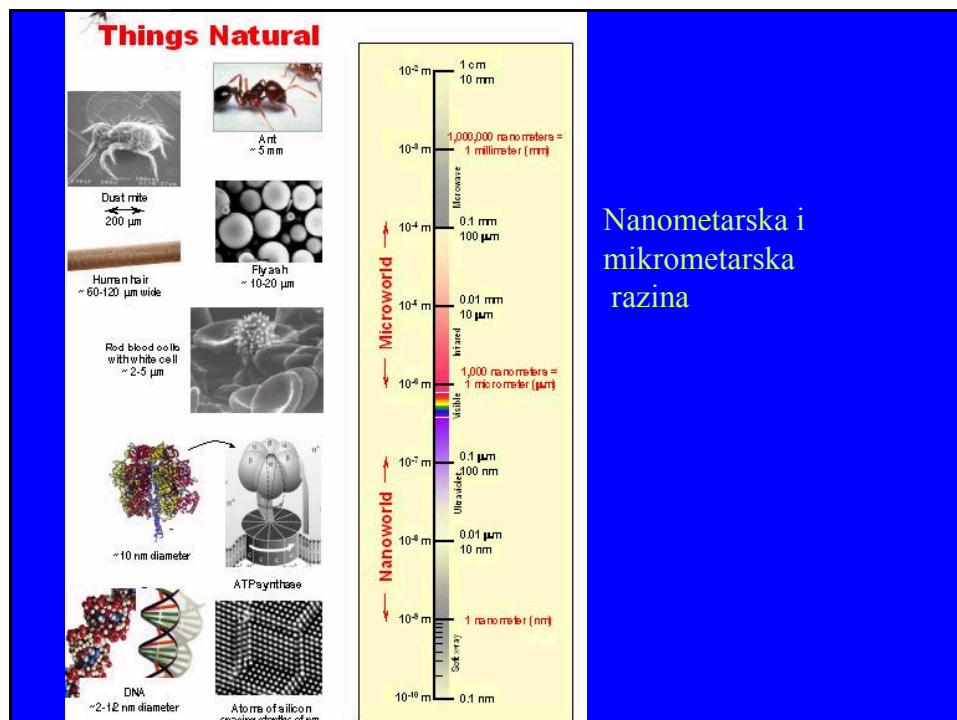
Danas se sve više istražuju i **umreženi polimeri** gdje se efekt pamćenja oblika ostvaruje preko formiranja dvostruke mreže molekularnih lanaca.

Slijedeći cilj je izvedba **inteligentnih struktura**

- konstrukcija sa zadatkom obavljanja posebnih funkcija pod utjecajem vanjskih podražaja
- npr. pametni senzori ugrađeni u mostove ili krila zrakoplova gdje mogu reagirati na prekomjerne deformacije ili pojavu pukotina.

Nanotehnologije i nanomaterijali

Nanotehnologija je novo područje istraživanja koje se bavi kreiranjem materijala, komponenti, uređaja i sistema na atomarnoj ili nanometarskoj razini (1-100 nm).



Nanometarska i mikrometarska razina

Zakoni klasične fizike ne daju objašnjenja ponašanja nanosistema - potrebno je poznavati zakone **kvantne mehanike**

Male čestice nanometarskih dimenzija ponašaju drugačije od njihovih većih analoga: smanjenje dimenzija u nano područje dovodi do novih fizikalnih, kemijskih i elektronskih svojstava pri čemu su dominantni kvantni fenomeni.

Max Planck: količina izmjenjene energije može biti samo višekratnik neke elementarne količine: **kvanta energije**

1905. Albert Einstein - svjetlost je sastavljena od elementarnih čestica zvanih **fotoni**.

Niels Bohr 1913. - primjenio ideju kvanta energije za objašnjenje strukture atoma

1923. Louis de Broglie - hipoteza da se elektroni i sve druge čestice ponašaju kao **valovi**

1926. Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger i Paul-Adrien-Maurice Dirac - postavili matematičku osnovu kvantne mehanike dajući tako objašnjenje svih njihovih pojava.

Nanotehnologija uključuje slijedeće:

- Istraživanje i razvoj tehnologije na atomarnoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini (veličina čestica od oko 1 – 100 nm).
- Kreiranje i uporaba konstrukcija, uređaja i sistema koji imaju nova svojstva i djelovanje zbog njihove male veličine.
- Sposobnost kontrole ili upravljanja na atomarnoj razini.

Današnji alati nanotehnologije su:

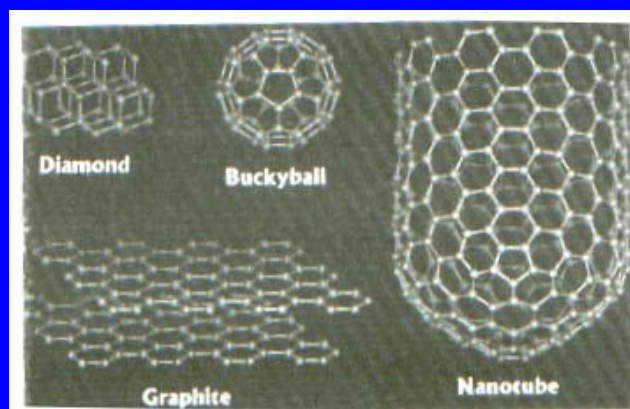
- STM (Scanning Tunneling Microscope)
- AFM (Atomic Force Microscope)
- Numeričko modeliranje i simuliranje

Fulereni

- velike molekule koje se sastoje isključivo od ugljika, a imaju prostorne, u sebi zatvorene kuglaste strukture.
- najvažniji je predstavnik molekula C_{60} (Buckminster) u obliku nogometne lopte (12 peterokuta i 20 šesterokuta, promjer molekule oko 0,7 nm a unutrašnjost joj je prazna)
- fulerenske cjevčice (tzv. “nanotubes”)
 - listić grafita složenog od atoma ugljika raspoređena u heksagonalnoj mreži kao u pčelinjem saću i omotana i oblikovana u vidu cigarete sa promjerom 1-10 nm a duljina može doseći i 1000 nm.

Na svakom kraju cjevčice se nalazi polumolekula fulerena (C_{60}).

Alotropske modifikacije ugljika i molekule fulerena



Nanocjevčice

- vrlo jednostavna i vrlo stabilna struktura
- impresivna mehanička i električna svojstva (100 puta otpornije i 6 puta lakše od čelika)
- električna vodljivost fullerena je kao u bakra, a toplinska vodljivost tako visoka kao kod dijamanta.
- formiranje kaveza u koji bi se dodavali različiti elementi i njihovi spojevi.

Molekula C_{36} se istražuje kao osnova za supravodiče.

Nanočestice od anorganskih materijala:

- kadmijev selenid (CdSe), niz metala i metalnih oksida, sulfida, fluorida, karbonata, nitrida, silikata...

Upotreba nanomaterijala

U elektronici - proizvodnja ekrana za laptope, mobitele, digitalne kamere od nanostrukturiranih filmova (jasnija slika, manja težina i potrošnja energije, širi vidni kut)

Kataliza - katalizatori od nanočestica velike površine po jedinici volumena

Petrokemijska industrija

Automobilska industrija - nanokatalizatori

Farmaceutska i kemijska industrija - uvođenje novih materijala, jeftinije čiste energije i dr.

Biomedicina

Kozmetika

Utjecaj nanotehnologija na područja

- Materijala i proizvodnje
- Nanoelektronike i računalne tehnologije
- Medicine i zdravstva
- Aeronautike i istraživanja svemira
- Okoliš i energetika
- Nacionalna sigurnost

“Silazak u nanosvijet zahtijeva redefiniciju gotovo kompletnog fundusa našeg znanja. Pred nama je golem posao, no mogućnosti koje nam se pružaju daleko prevladavaju trud koji je potrebno uložiti”.

Allen J. Bard

Fizička svojstva materijala

- struktura materijala
- mehanička svojstva
- poroznost materijala
- hidrofobnost i hidrofilnost
- vodljivost zvuka
- vodljivost topline

Struktura materijala

Osnovne strukturne forme čvrstih tijela:

- kristalna
- amorfna (čestice materijala nepravilno raspoređene)

Kristal je tijelo poliedarskog (mnogoplošnog) oblika i pravilne unutarnje građe, omeđeno ravnim, različito položenim plohama

Anizotropija (fizička svojstva u svim smjerovima različita)

Izotropija (fizička svojstva u svim smjerovima jednaka)

Kristalne osi - zamišljeni pravci koji se sijeku u središtu kristala pod određenim kutovima

Kristalni sustavi

- Kubični ili teseralni** sustav (3 jednake međusobno okomite osi i 9 ravnina simetrije)
- Tetragonski** sustav (3 međusobno okomite osi, 2 su jednake dužine, a treća - vertikalna, je duža ili kraća; 5 ravnina simetrije)
- Heksagonski** sustav (4 osi, 3 jednake dužine, horizontalne i sijeku se pod kutom od 60° , a četvrtu različitu os koja je okomita na tri jednake osi; 7 ravnina simetrije.)
- Rompski** sustav (3 međusobno okomite osi nejednake dužine i 3 ravnine simetrije)
- Monoklinski** sustav (3 osi različite dužine, 2 se sijeku pod kosim kutom, a treća, na njih okomita, je horizontalna, samo jedna ravnina simetrije)
- Triklinski** sustav (3 osi različite dužine, koje se sijeku pod različitim kutovima. Nema niti jednu ravninu simetrije)

Mehanička svojstva

- elastičnost
- tvrdoća
- čvrstoća
- žilavost
- umor materijala
- puzanje

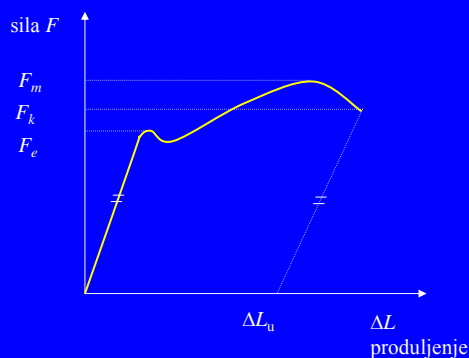
Elastičnost

Elastičnost - svojstvo tijela da se vraća svom prvobitnom obliku nakon prestanka djelovanja vanjske sile

Plastičnost - tijelo se trajno deformira pod djelovanjem vanjske sile

Statički vlačni pokus

Elastično i plastično ponašanje materijala u uvjetima jednoosnog statičkog vlačnog naprezanja opisuje se vlačnim pokusom



F_e - sila razvlačenja

F_m - maksimalna sila

F_k - konačna sila

L_0 - početna mjerna duljina

L_u - konačna mjerna duljina

Produljenje nakon kidanja, ΔL_u , iznosi:

$$\Delta L_u = L_u - L_o, \text{ mm}$$

naprezanje σ

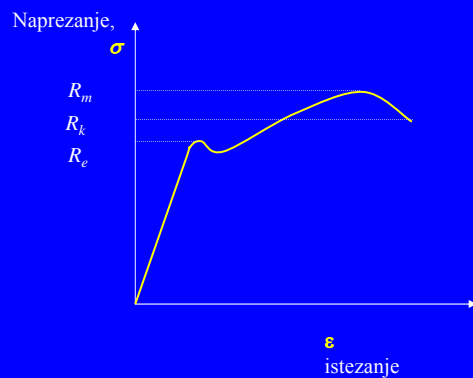
$$\sigma = F/S_o, \text{ N/mm}^2$$

F - sila u N

S_o - početna površina poprečnog presjeka epruvete u mm^2

Relativno produljenje ili **istezanje ε** :

$$\varepsilon = \Delta L/L_o \quad \text{mm/mm}$$

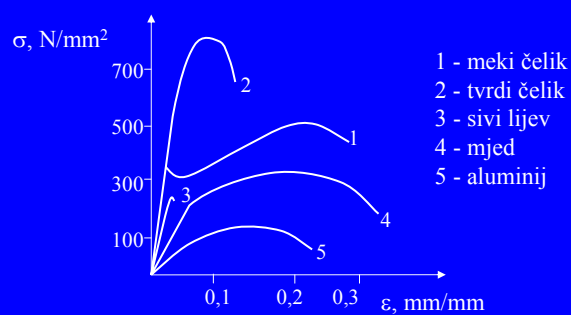


R_e – granica razvlačenja

R_m – vlačna čvrstoća (naprezanje pri maksimalnoj sili)

R_k – konačno naprezanje

Dijagrami ovisnosti istezanja i naprezanja za različite materijale



Hookeov zakon: linearna ovisnost naprezanja i izduženja

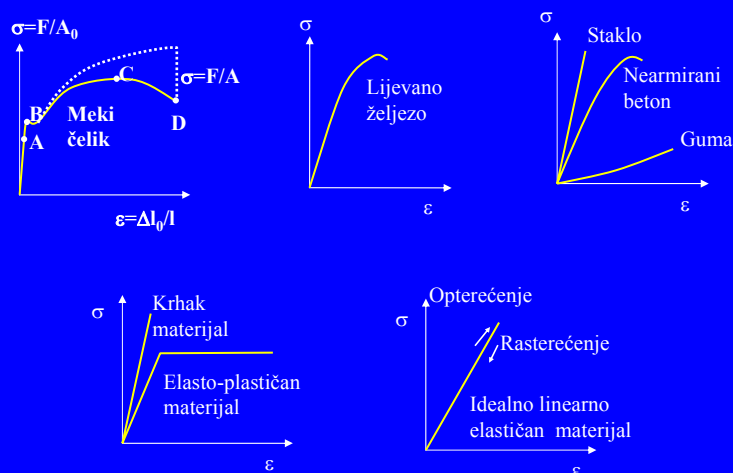
$$\epsilon = \sigma / E$$

ϵ elastična deformacija (istezanje)

σ naprezanje

E modul elastičnosti (dijamant 1200 kN/mm², za gumu 100 N/mm²)

Dijagrami ovisnosti deformacija i naprezanja različitih materijala



Karakteristične točke na dijagramu razvlačenja:

- granica proporcionalnosti, granica razvlačenja, čvrstoća

Dopušteno naprezanje prema kojem se u proračunu dimenzioniraju konstrukcije.

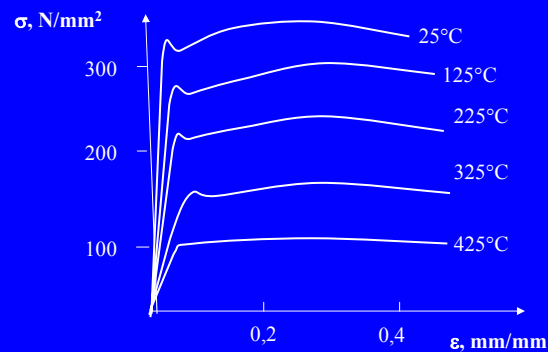
Koeficijent sigurnosti - omjer između graničnog i dopuštenog naprezanja

Uz statički vlačni pokus vezane **norme**:

HRN C.A4.001: Mehanička ispitivanja metala. Statička ispitivanja.
Nazivi i definicije

HRN C.A4.002: Mehanička ispitivanja metala. Statička ispitivanja.
Ispitivanje vučenjem

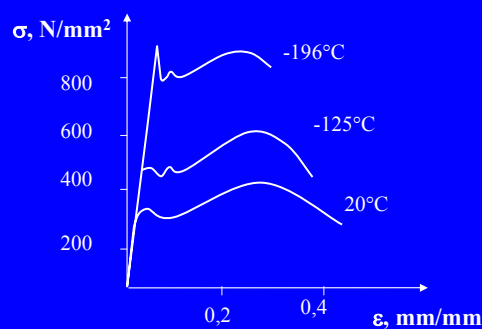
Statički vlačni pokus pri povišenim i pri sniženim temperaturama



Povišenje temperature ispitivanja smanjuje otpornost materijala, granica razvlačenja postaje slabije izražena, a istežljivost se povećava

Modul elastičnosti E se smanjuje s povišenjem temperature

Utjecaj snižene temperature na rezultate statičkog vlačnog ispitivanja konstrukcijskog čelika



Snižanjem temperature ispitivanja granica razvlačenja i vlačna čvrstoća rastu, granica razvlačenja postaje jače izražena, a istežljivost se smanjuje

Vrijednost modula elastičnosti E se ne mijenja (nepromijenjeni nagib Hookeovog pravca za sve temperature ispitivanja)

Čvrstoća

- maksimalno naprezanje pri kojem nastupa razaranje materijala
- **tlačna čvrstoća** – ispitivanje jednosmjernom centričnom silom, uzorci oblika valjka, kocke ili prizme, dimenzije 4-6 cm (lijevano željezo, kamen), 15-30 cm (beton)
- **vlačna čvrstoća** – uzorci u obliku štapa (epruvete)
- **savojna čvrstoća** – savijanje uzoraka u obliku male grede koncentriranom silom u sredini raspona

Umor materijala - postupno razaranje materijala zbog dugotrajnog djelovanja dinamičkog naprezanja. Lom kod naprezanja nižih od granice razvlačenja

Dinamička izdržljivost - mehaničko svojstvo koje karakterizira otpornost materijala prema pojavi umora materijala. Ispituje se u tzv. umaralicama ili pulzatorima – promjenjivo (titrajno) opterećivanje epruveta

Tvrdoća

- otpornost materijala prema prodiranju
- Fridrich Mohs (1773-1839) - **Mohsova skala tvrdoće**
- najmekši mineral - talk ili milovka (stupanj 1)
 - najtvrdi je dijamant (stupanj 10)

Osnovni princip mjerenja tvrdoće je mjerenje površine ili dubine otiska što ga penetrator (indenter ili utiskivač), opterećen nekom silom, načini u ispitivanom materijalu.

Penetratori ili indentori su oblika kuglice, stošca ili piramide, a izrađeni su od tvrdih materijala (kaljeni čelik, tvrdi metal ili dijamant).

Metode za statičko mjerenje tvrdoće - Brinell, Vickers, Rockwell

Dinamičko mjerenje tvrdoće - Baumann, Poldi, Shore

Brinellova metoda

- penetrator je **kuglica od kaljenog čelika**, promjera D koja se utiskuje silom F u površinu materijala. U ispitivanom materijalu nastaje otisak oblika kalote promjera baze “ d ” i dubine “ h ”.

Tvrdoća po Brinellu (**HB**) je omjer primijenjene sile i površine otiska:

$$HB = \frac{F \cdot 0,102}{S}$$

$F[N]$ sila,

$S [mm^2]$ površina kuglične kalote $S = D h \pi$

$D [mm]$ je promjer kuglice

$h [mm]$ dubina prodiranja kuglice nakon rasterećenja.

Budući da se ovom metodom ne mjeri dubina prodiranja kuglice h nego **promjer otiska $d [mm]$** , dobiva se izraz za tvrdoću po Brinellu:

$$HB = \frac{F \cdot 0,204}{\pi \cdot D \cdot \left[D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]}$$

Brinellova tvrdoća je bezdimenzijska veličina, a uz iznos tvrdoće izmjerene ovom metodom navodi se dimenzija kuglice, primijenjena sila i trajanje utiskivanja:

npr: **128 HB 5/250/15**,

pri čemu je

28 iznos tvrdoće

5 promjer kuglice D , mm

250 sila utiskivanja $F[N]$ pomnožena s 0,102

15 vrijeme utiskivanja $t [s]$

Ograničenje metode do 450 HB

Vickersova metoda

- penetrator je dijamant u obliku četverostrane piramide s kutem od 136° između stranica

Tvrdoća po Vickersu jednaka je Brinellovoj:

$$HV = \frac{F \cdot 0,102}{S}$$

F[N] sila,
S [mm²] površina otisnuća (šuplje piramide nakon rasterećenja)

Budući da se mjeri dijagonala baze otisnuća (kvadrata), površina otisnuća izražava se pomoću dijagonale d:

$$HV = \frac{F \cdot 0,188}{d^2}$$

F[N] sila,
d [mm] srednja vrijednost dviju izmjerenih dijagonala otisnuća

Vickersova tvrdoća je također bezdimenzijska veličina, a uz iznos tvrdoće navodi se i sila opterećivanja:

npr.: **430 HV10**, izmjerena tvrdoća je 430 HV dobivena utiskivanjem penetratora silom od 10 N.

Rockwellova metoda

Za razliku od Brinellove i Vickersove metode ne mjeri se veličina otisnuća nego **dubina prodirana penetratora** i vrijednost tvrdoće očitava na skali tvrdomjera

Penetratori kod Rockwellove metode su **dijamantni stožac** ili **kuglica od kaljenog čelika**

Usporedba tvrdoća izmjerenih različitim metodama

Tvrdoće izmjerene Rockwellovom metodom ne mogu se izravno preračunavati u Brinellove i Vickersove i obrnuto

Uz ispitivanje tvrdoće vezane norme:

HRN C.A4.003: Mehanička ispitivanja metala. Ispitivanje tvrdoće **Brinellovom** metodom.

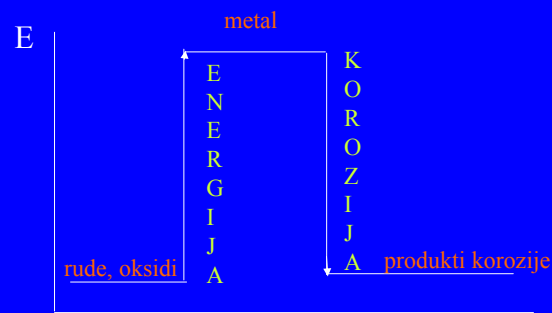
HRN C.A4.030: Mehanička ispitivanja metala. Ispitivanje tvrdoće **Vickersovom** metodom.

HRN C.A4.031: Mehanička ispitivanja metala. Ispitivanje tvrdoće **Rockwellovom** metodom.

KOROZIJA MATERIJALA

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biološkim agensima.

Zašto metal korodira ?



Energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala

Klasifikacija korozije

Prema:

- 1.) mehanizmu djelovanja
- 2.) izgledu korozijskog napada
- 3.) korozivnim sredinama

1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

- a) kemijska korozija
- b) elektrokemijska korozija

Kemijska korozija



$$\Delta G = \Sigma G_p - \Sigma G_R$$

ΔG – promjena slobodne entalpije

ΣG_p - suma slobodnih entalpija produkata

ΣG_R - suma slobodnih entalpija reaktanata

Spontane reakcije $\Delta G < 0$ U ravnoteži $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p = y/2 RT \ln p_r$$

ΔG° - promjena slobodne standardne entalpije

p_r - ravnotežni parcijalni tlak kisika

K_p - ravnotežna konstanta

Promjene slobodne standardne entalpije u reakcijama oksidacije

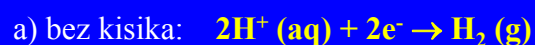
Me_xO_y	$\Delta G^\theta / \text{kJmol}^{-1}$	Me_xO_y	$\Delta G^\theta / \text{kJmol}^{-1}$
Ag/Ag ₂ O	- 11,26	Mo/MoO ₃	- 678,3
Al/Al ₂ O ₃	-1577,6	Nb/Nb ₂ O ₄	-1517,2
Al/Al ₂ O ₃ · H ₂ O	-1621,3	Nb/Nb ₂ O ₅	-1808,7
Al/Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	-2293,9	Ni/NiO ₂	- 198,9
Au/Au ₂ O ₃	+ 163,3	Ta/Ta ₂ O ₅	-1970,3
Co/CoO	- 213,5	Th/ThO ₂	-1172,7
Cr/Cr ₂ O ₃	-1047,5	Ti/TiO ₂	- 853,3
Cu/CuO	- 127,3	Ti/Ti ₂ O ₃	-1448,6
Cu/Cu ₂ O	- 146,5	V/V ₂ O ₃	-1134,6
Fe/FeO (vistit)	- 244,5	V/V ₂ O ₄	-1331,4
Fe/Fe ₂ O ₃ (hematit)	- 741,5	V/V ₂ O ₅	-1440,3
Fe/Fe ₃ O ₄ (magnetit)	-1014,9	W/WO ₃	- 764,1
Mg/MgO	- 569,8	(žuti)	- 495,3
Mn/MnO	- 363,4	W/WO ₂	- 318,6
Mn/MnO ₂	- 466,4	Zn/ZnO	-1023,3
Mn/Mn ₃ O ₄	-1281,2	Zr/ZrO ₂	

Elektrokemijska korozija

Otapanje metala u kiselinu:



katodni proces:



u neutralnom mediju

katodna reakcija: $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Reducens $\xrightarrow{\text{oksidacija}}$ **Oksidans + 2e⁻**
 $\xleftarrow{\text{redukcija}}$

Ravnotežni elektrodni potencijal:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}$$

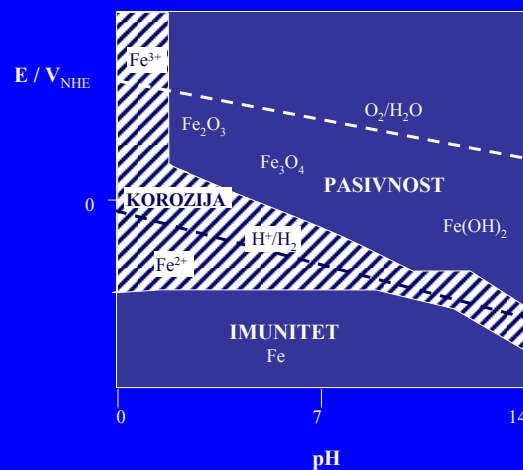
E° - standardni elektrodni potencijal

Razlika elektrodnih potencijala može se termodinamički prikazati:

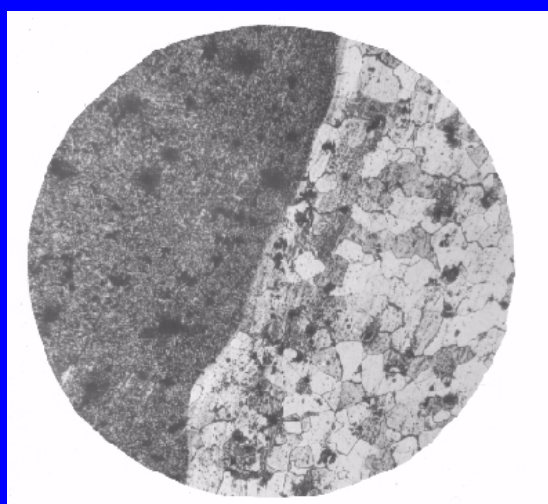
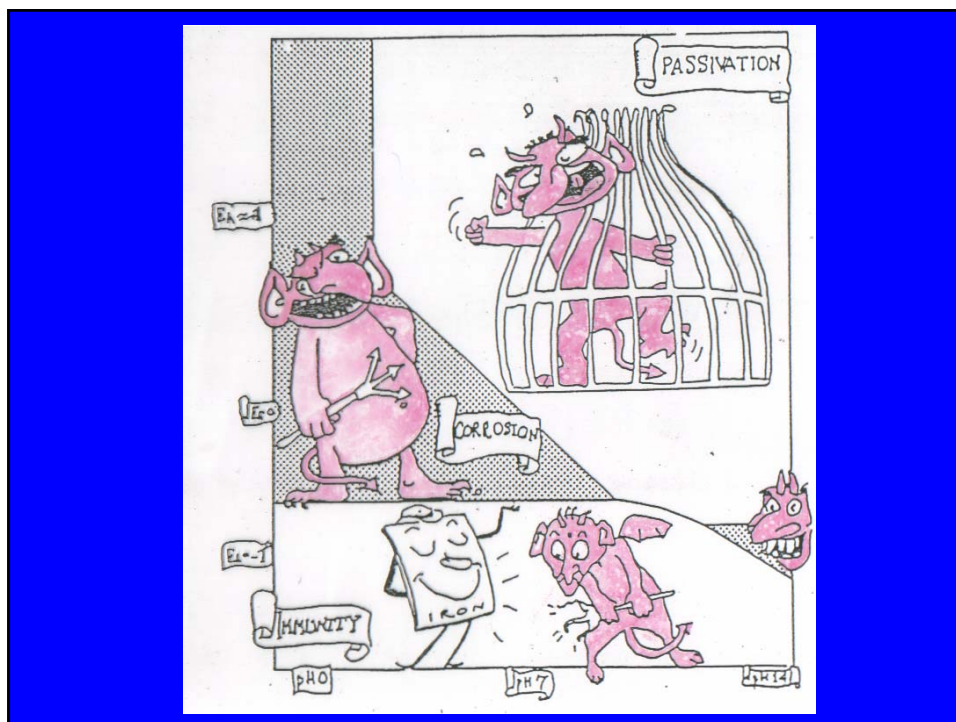
$$\Delta E = -\Delta G / zF$$

Uvjet za odvijanje korozijskog procesa je:

$$\Delta G < 0$$



Pourbaixov dijagram za željezo



Nehomogenost površine metala

Tablica standardnih elektrodnih potencijala

Metal	E° / V
Au	+ 1,4
Pt	+ 1,2
Ag	+ 0,79
Cu	+ 0,34
H ₂	0
Fe	- 0,44
Zn	- 0,76
Al	- 1,66
Mg	- 2,38

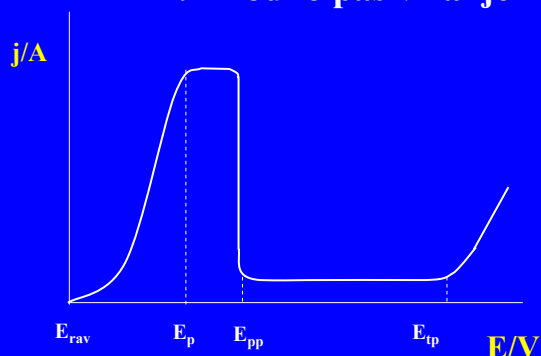
PASIVNOST METALA

Pasivnost metala je stanje u koje neki neplemeniti metali (npr. krom, nikal, željezo, aluminij) mogu prijeći privremeno, pri čemu postaju kemijski otporni poput plemenitih metala.

Suvremeno shvaćanje mehanizma elektrokemijske korozije dozvoljava precizniju definiciju pasivnosti metala koja se osniva na karakteristici korozijske kontrole. Prema toj definiciji pasivnost je stanje visoke korozijske otpornosti metala pod uvjetima pod kojim su njihove reakcije termodinamički moguće, a usporene su povišenom anodnom kontrolom.

1. Anodno pasiviranje

1. Anodno pasiviranje



2. Kemijsko pasiviranje

Mnogi metali (Fe, Cr, Ni, Co, Mo, Al, Ti idr.) mogu se pasivirati i kemijskim putem tj. uranjanjem u oksidacijska sredstva (HNO_3 , HClO_3 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4). Kemijski pasiviran metal ima ista svojstva kao i anodno pasiviran.

2. 1. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada

a) jednolika korozija



b) pjegasta korozije



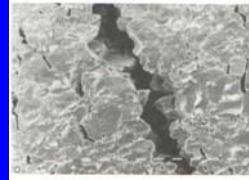
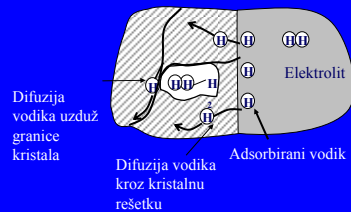
c) jamasta korozija



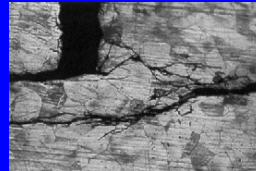
d) igličasta korozija



e) interkristalna korozija



f) transkristalna korozija



3. Podjela korozije prema korozivnim sredinama

Atmosferska korozija

Korozija u tlu

Korozija u suhim plinovima

Korozija u neelektrolitima

Korozija u elektrolitima

Kontaktna korozija

Korozija zbog lutajućih struja

Naponska korozija

Biokorozija i dr.

Atmosferska korozija

- najrašireniji oblik korozije

Rezultat djelovanja:

- kisika
- vlage

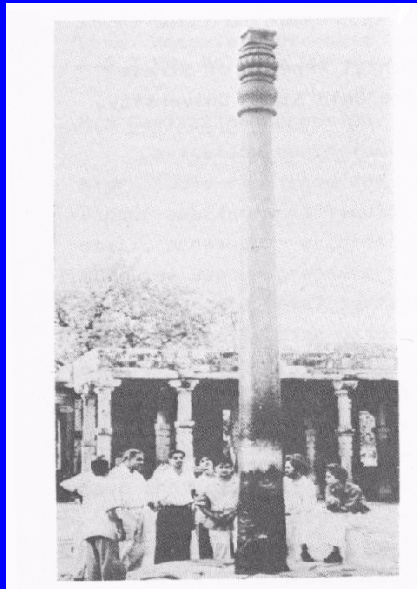
Različit intenzitet u :

- industrijskoj sredini
- gradskoj sredini
- morskoj sredini
- ruralnoj sredini

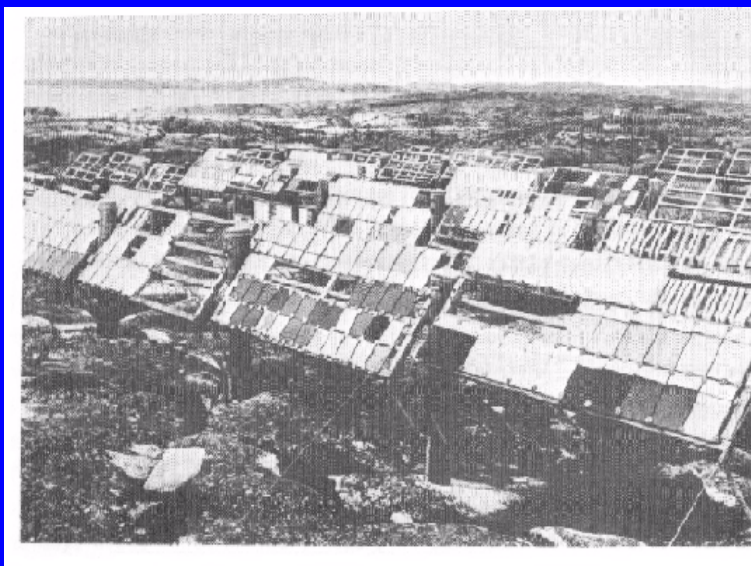
Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije



Atmosferska korozija



Željezni Kutub-stup
koji ne hrđa

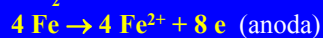


Stanica za ispitivanje atmosferske korozije u Švedskoj

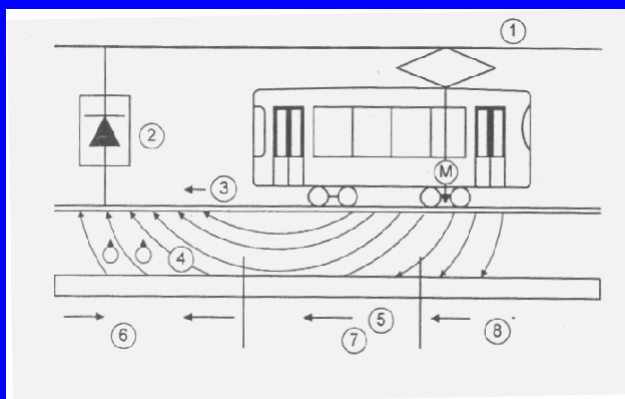
Korozija u tlu

Korozija metala u tlu obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potpomognute djelovanjem vodene faze na površini metala. Na te procese utječu: vrsta tla, sadržaj vlage u tlu, pristup kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološki i kemijski sastav tla, sadržaj topljivih iona, pH vrijednost tla i dr.

Anaerobna sulfatna korozija kao rezultat redukcijskog djelovanja sulfatnih anaerobnih bakterija (*Desulfovibrio desulfuricans*) koje reduciraju sulfate u sulfide (Wolzogen Kühr i Van Der Vlugt).



Korozija uslijed lutajućih struja



- 1. El. kabel
- 2. Usmjerivač
- 3. Struja u tračnicama
- 4. Korozija
- 5. Korozijska struja
- 6. Anodno područje
- 7. Prelazno područje
- 8. Katodno područje
- M Elektromotor

Korozijska ispitivanja

- laboratorijska
- terenska
- eksploatacijska (pogonska)

Svrha ispitivanja korozije

- izbor optimalnih konstrukcijskih materijala
- razvoj novih konstrukcijskih materijala
- utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala tj. područje njegove upotrebljivosti
- kontrola kvalitete konstrukcijskog materijala ili provođenja zaštite
- izbor zaštitnih postupaka ili sustava zaštite
- određivanje djelotvornosti novih zaštitnih postupaka
- određivanje agresivnosti nekog medija
- dijagnostika oštećenja
- istraživanje mehanizma korozije i zaštite

Metode ispitivanja korozije

- kontrola površine metala
- gravimetrijske metode
- volumetrijske metode
- analitičke metode
- konduktometrijska metoda
- mjerenje dubine pitinga
- ubrzane metode
- elektrokemijske metode

Metode ispitivanja korozije

Kontrola površine metala:

- vizualni pregled promjena na metalu
- optičke metode
- indikatori anodnih i katodnih mjesta na željezu

Feroksilna proba: kalijevheksacijanoferat / $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ / daje sa Fe^{2+} - ionima plavo obojenje tzv. **Berlinsko modrilo** $\text{KFe/Fe}(\text{CN})_6$ / koje je indikator za anodna mjesta. **Fenoftalein** je u lužnatom crven pa su katodna mjesta obojena crveno

Anodna reakcija: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katodna reakcija: $\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

- defektoskopske metode

RTG, UV, magnetske i elektromagnetske zrake,
fluorescentni i radioaktivni indikatori za pukotine

- identifikacija korozijskih produkata

Kemijske analize, Röntgenska difrakcija,
infracrvena difrakcija, elektronski mikroanalizator
(mikrosonda), Auger-ova spektroskopija, NMR
(nuklearna magnetska rezonancija)

Gravimetrijske metode

- metoda mjerenja gubitka mase

Brzina korozije: $v = \Delta m / S \Delta t$, [kg m⁻²d⁻¹]

Δm - razlika u masi prije i nakon pokusa,

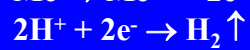
S - površina uzorka

Δt - vrijeme trajanja pokusa

- metoda mjerenja prirasta mase

Volumetrijske metode

- mjerenje volumena razvijenog vodika



masa korodiranog metala iz:

$$pV=nRT$$

- mjerenje volumena potrošenog kisika



Volumetrijsko mjerenje količine razvijenog vodika

Analitičke metode

Određivanje koncentracije korozivskih produkata u otopini, volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim metodama

Konduktometrijska metoda

Mjerenje povećanja električnog otpora metalnih predmeta uslijed nastajanja korozivskih produkata na metalu.

Mjerenje dubine pittinga

Mikrometarski komparator s kazaljkom i šiljastim pipalom koji se nekom silom (oprugom) utiskuje u žarište korozije

Mjerenje promjene dimenzija (mikrometarskim vijkom)

Ubrzane metode

Komore za simuliranje i ubrzavanje atmosferske korozije:

1. Klima komora je termostatsko-higrostatski uređaj koji omogućuje programiranje promjene vlage i temperature u ciklusima. Široki raspon temperatura (od -50°C do $+80^{\circ}\text{C}$) i relativne vlažnosti (od 10 do 100%).
2. Industrijska (Kesternichova) komora je uređaj s industrijskom atmosferom (H_2S , SO_2 , CO_2 itd.).
3. Slana komora simulira morsku atmosferu pomoću raspršenih kapljica otopine NaCl.

ELEKTOKEMIJSKE METODE

Mjerenje potencijala

Mjerenje EMS između radne elektrode i neke referentne elektrode koja ima poznat i konstantan potencijal: standardna vodikova elektroda, zasićena kalomel elektroda ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 i dr.

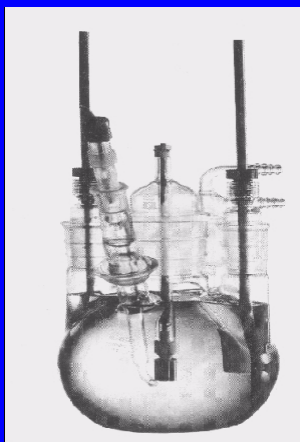
Određivanje brzine elektrokemijske korozije

Tehnike sa

- a) istosmjernom strujom (DC-tehnike, direct current technics)
- b) izmjeničnom strujom (AC-tehnike, alternating current technics)

DC-tehnike

- polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija)
- cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon



Elektrokemijska
ćelija

Metode određivanja brzine korozije

- a) Tafelova ekstrapolacija
- b) Određivanje polarizacijskog otpora

Tafelova ekstrapolacija

Butler-Volmerova jednačba:

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

j - gustoća struje

j_0 - gustoća struje izmjene

η - prenapon $\eta = E - E^0$

z - broj elektrona

F - Faradayeva konstanta $F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R - plinska konstanta $R = 8.314 \text{ J K mol}^{-1}$

T - apsolutna temperatura (K)

α - koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1)

Logaritmirani oblik Butler Volmerove jednadžbe

$$\eta = \left[\frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F(1-\alpha)} \right] \log j_0 + \left[\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F(1-\alpha)} \right] \log j$$

$$\eta = a + b \cdot \log j$$

Tafelova jednadžba

$$a_a = \left[\frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F(1-\alpha)} \right] \log j_0$$

Odsječak anodnog Tafelovog pravca

$$a_k = \left[\frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right] \log j_0$$

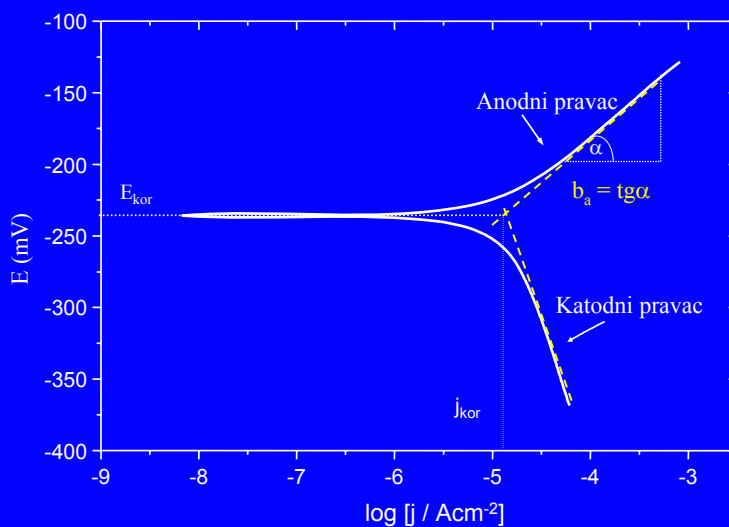
Odsječak katodnog Tafelovog pravca

$$b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF}$$

nagib anodnog Tafelovog pravca

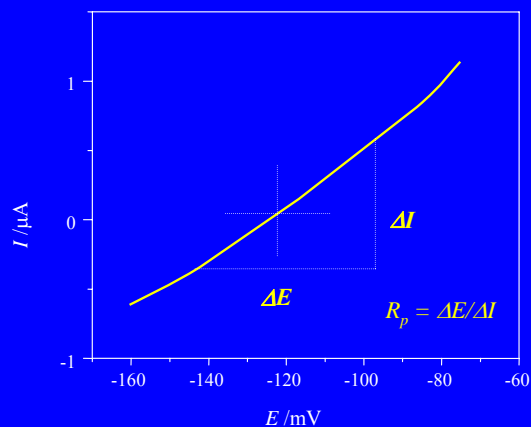
$$b_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF}$$

nagib katodnog Tafelovog pravca



Određivanje polarizacijskog otpora (metoda “linearne polarizacije”)

$$R_p = S \Delta E / \Delta I \quad S - \text{površina elektrode}$$



Na osnovi **Wagner-Traudove** jednadžbe elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\}$$

I – jakost struje

I_{kor} – jakost korozijske struje

E - potencijal

E_{kor} - korozijski potencijal

b_a i b_k - nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

M. Stern i A. L. Geary

$$I_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)}$$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

- opisuje odzive strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

istosmjerna struja

$$E = I \times R$$

izmjenična struja

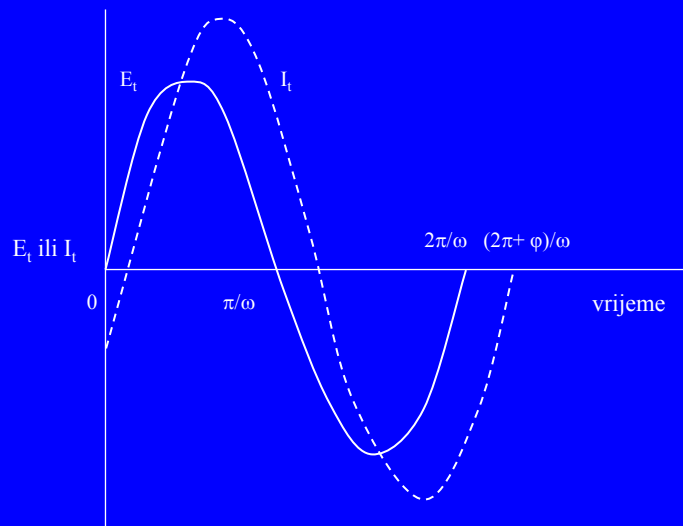
$$E = I \times Z$$

Z = Faradayska impedancija, ekvivalent otporu kod izmjeničnih struja.

- složeni otpor, sastoji se od serijskog spoja induktivnog otpora R_s i pseudokapaciteta C_s koji ovise o frekvenciji

$$Z_f \equiv \underbrace{\text{---}\text{---}\text{---}}_{R_s} \text{---}\text{---}\text{---} \underbrace{\text{---}\text{---}\text{---}}_{C_s}$$

svrha ispitivanja: - pronaći ovisnost R_s i C_s o frekvenciji



Izmjenični val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I)

Strujni sinusoidalni val se može opisati jednačbom:

$$I(t) = A \sin (\omega t + \varphi)$$

$I(t)$ - trenutna struja,
 A - maksimalna amplituda
 ω - frekvencija u rad s⁻¹ ($\omega = 2\pi f$)
 f - frekvencija u Hz
 t - vrijeme,
 φ - fazni kut

AC strujni vektor se može definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad \text{gdje je } j = \sqrt{-1}$$

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j}$$

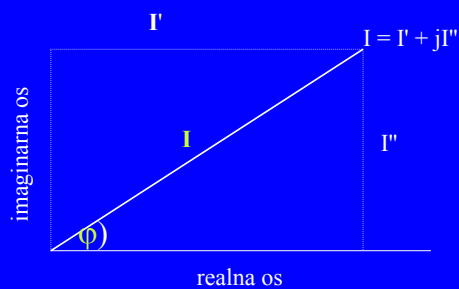
$$Z_{uk} = Z' + Z''j$$

Apsolutna vrijednost impedancije

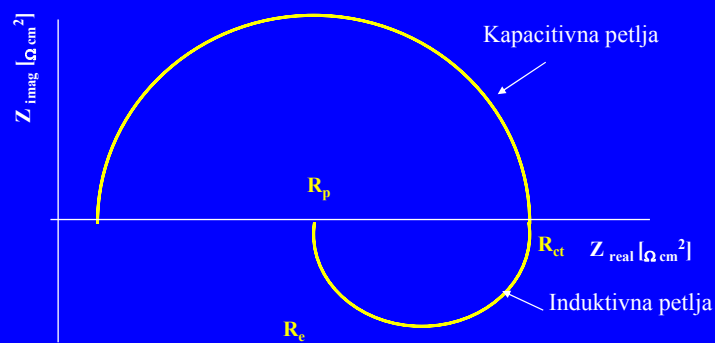
tj. dužina vektora je :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\text{fazni kut je: } \operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'}$$



Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju.



Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sistem

Polarizacijski otpor R_p u slučaju izmjenične struje definiran je jednačbom:

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} R_e \{Z_f\}_{E_{kor}}$$

$R_e \{Z_f\}_{E_{kor}}$ - realni dio kompleksne Faradayske impedancije kod korozijskog potencijala kad frekvencija signala teži prema nuli.

Gustoća korozijske struje

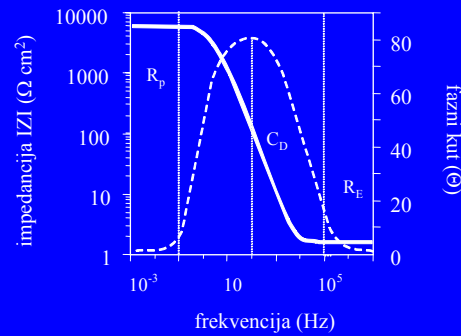
$$j_{kor} = B / R_p$$

Epelboin i suradnici:

$$j_{kor} = B / R_{ct}$$

R_{ct} - otpor prijenosa naboja

Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ , o logaritmu frekvencije f .



$$|Z| = 1/C_{dl}$$

ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

- elektrokemijska zaštita
- zaštita obradom korozivne sredine
- zaštita prevlakama
- zaštita oplemenjivanjem

Elektrokemijska zaštita

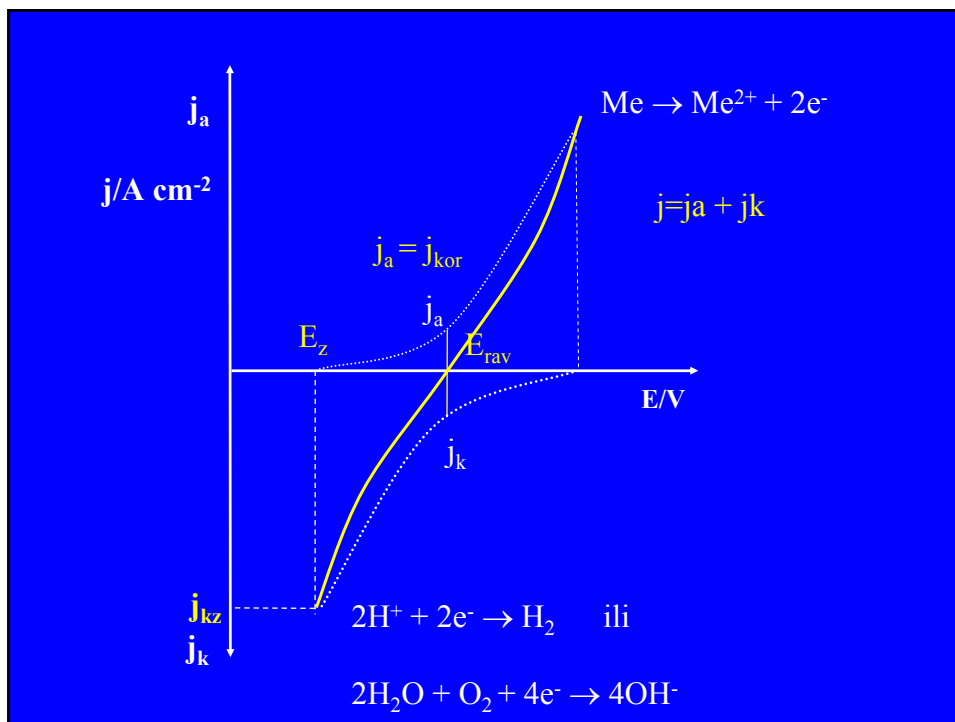
Davy 1824. god.

a) Katodna zaštita

b) Anodna zaštita

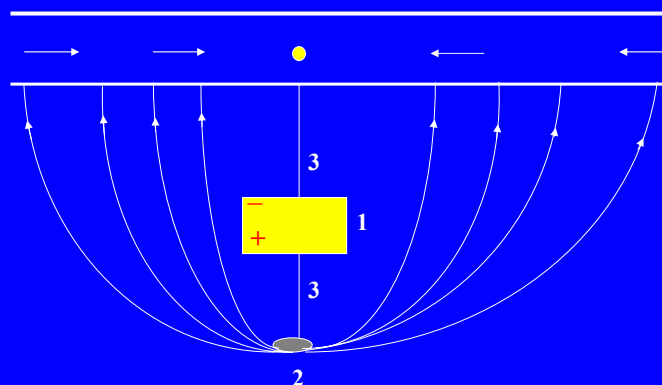
Katodna zaštita

- Sustav u kojem je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem **vanjskog izvora istosmjerne struje**
- Sustav u kojem do katodne polarizacije dolazi uslijed kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – **žrtvovanom anodom (protektorom)**.

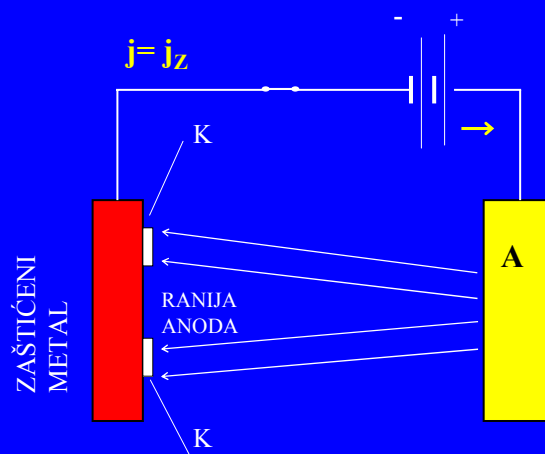
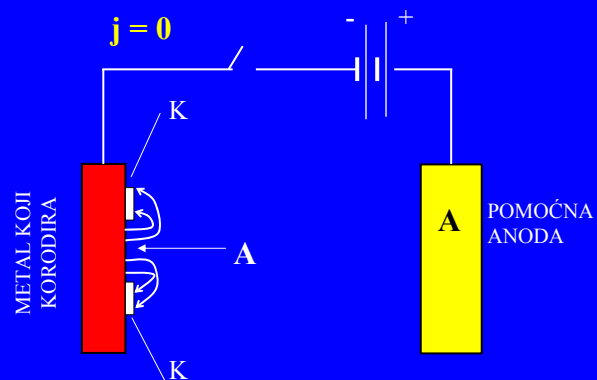


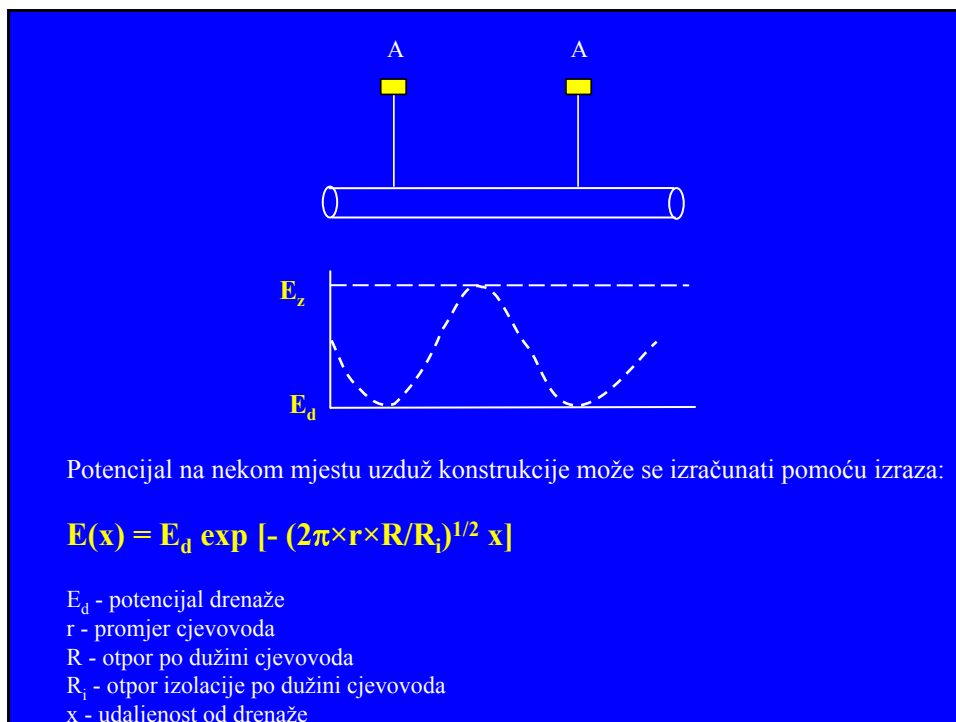
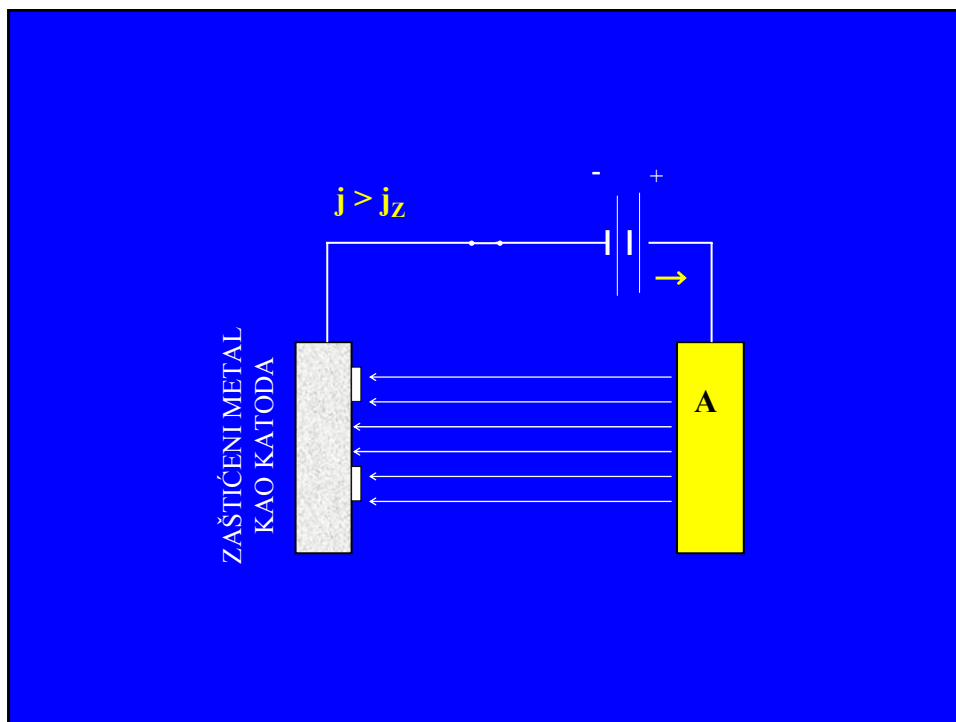
Stanica katodne zaštite je skup uređaja pomoću kojih se štiti metalna konstrukcija, a sastoji se od:

- 1.) izvora istosmjerne struje, 2.) anodnog uzemljenja i
- 3.) kablova.

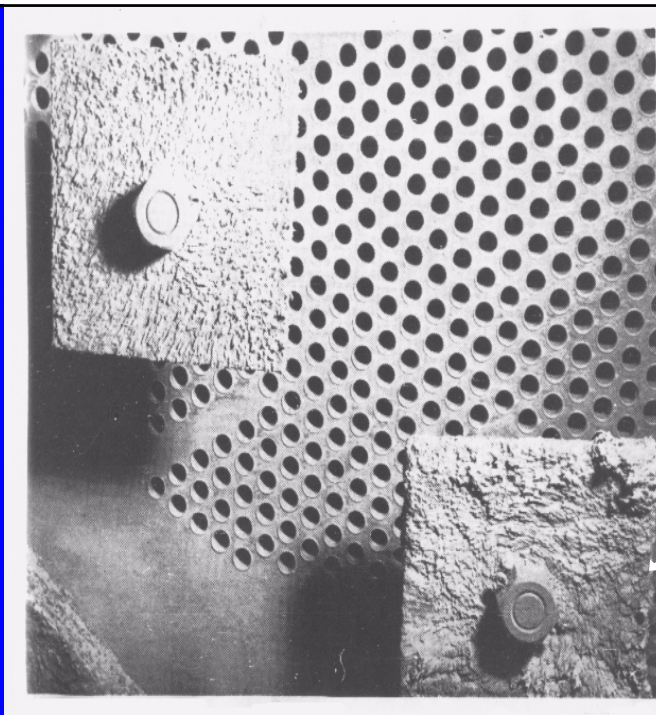
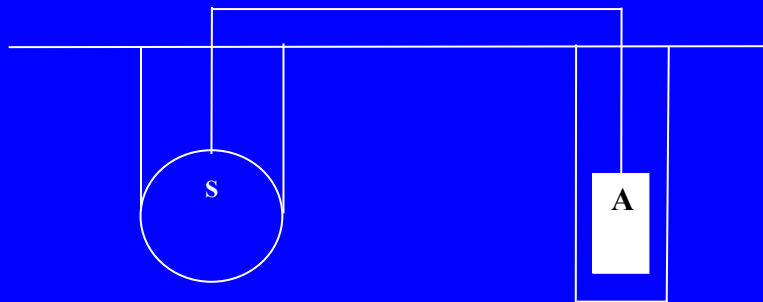


KATODNA ZAŠTITA VANJSKIM IZVOROM STRUJE





Katodna zaštita protektorom



Zaštitna anoda

Izbor protektora

Standardni elektrodni potencijali nekih metala

Au +1,4 V

Pt +1,2 V

Ag +0,79 V

Cu +0,34 V

H₂ 0 V

Fe - 0,44 V

Zn - 0,76 V

Al - 1,66 V

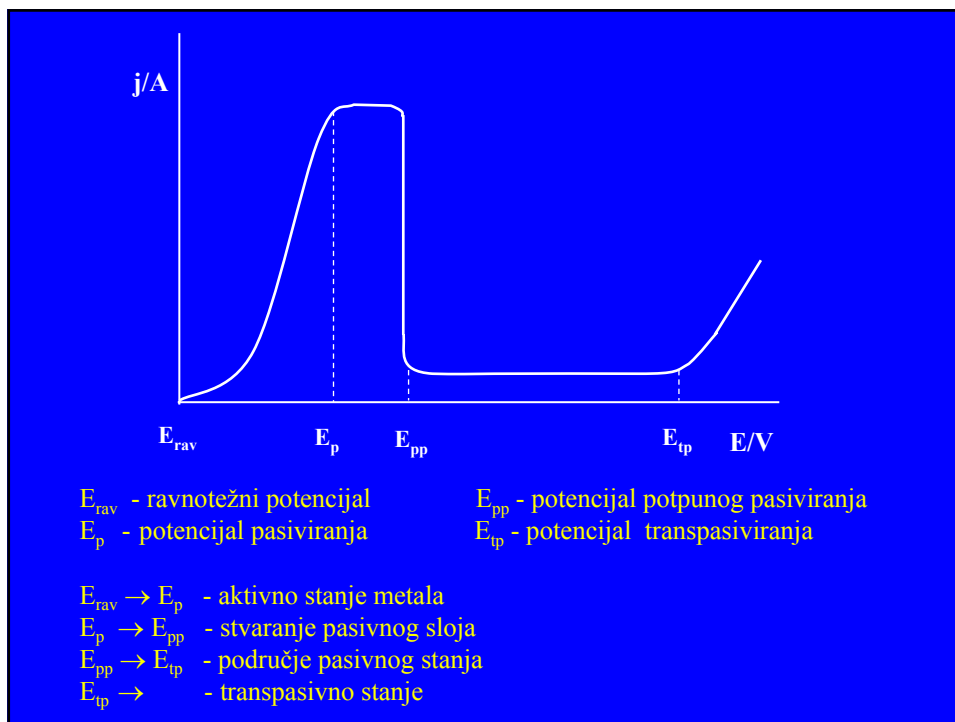
Mg - 2,38 V

Za zaštitu željeza i čelika: Mg, Al, Zn

Za zaštitu bakra: željezo (razni čelici)

Anodna zaštita

- spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje
- spajanje s elektropozitivnijim metalom



Zaštita metala doradom korozijske sredine

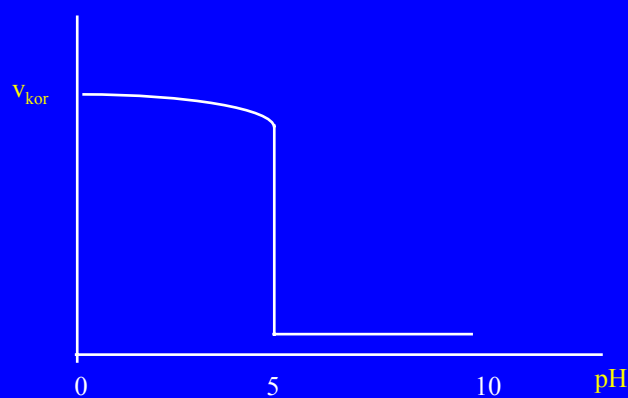
A. Uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine

B. Uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu

A. Uklanjanje aktivatora korozije

1. Neutralizacijom kiselina u vodenim otopinama
2. Uklanjanjem kisika iz vode
3. Uklanjanje soli iz vode ionskim izmjenjivačima
4. Uklanjanjem vlage iz zraka
5. Snižanjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature
6. Uklanjanjem čvrstih čestica

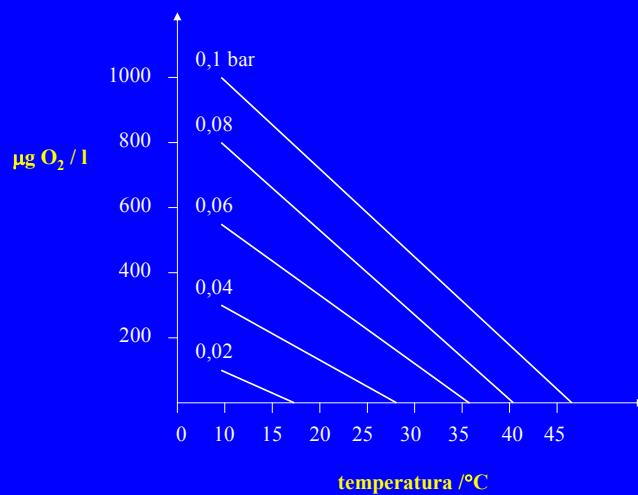
1. Neutralizacija



Ovisnost brzine korozije željeza o pH vrijednosti otopine

2. Uklanjanje kisika

a) termički postupak



b) desorpcijski postupak

c) kemijski postupak

redukcija kisika:

hidrazinom (N_2H_4)



natrijev sulfit (Na_2SO_3)



3. Uklanjanje soli iz vode ionskim izmjenjivačima
4. Uklanjanjem vlage iz zraka
5. Snižanjem relativne vlažnosti zraka povišenjem temperature
6. Uklanjanjem čvrstih čestica

B) Inhibitori korozije metala

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Primjena inhibitora

1. atmosferska korozija
2. vodeni sistemi:
 - a) prirodne vode, vodovodi, industrijske rashladne vode (pH = 5-9)
 - b) vodene otopine kiselina u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
3. primarna i sekundarna proizvodnja nafte, procesi rafiniranja

Klasifikacija inhibitora

1.) Prema sastavu i svojstvima

anorganski	topljivi	alkalni	hlapivi
organski	netopljivi	neutralni	nehlapivi

2.) “Sigurni” i “opasni” inhibitori

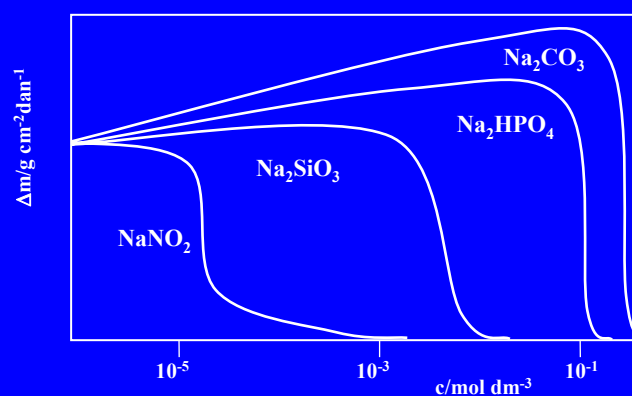
3.) Prema mehanizmu djelovanja

- anodni inhibitori
- katodni inhibitori
- mješoviti inhibitori

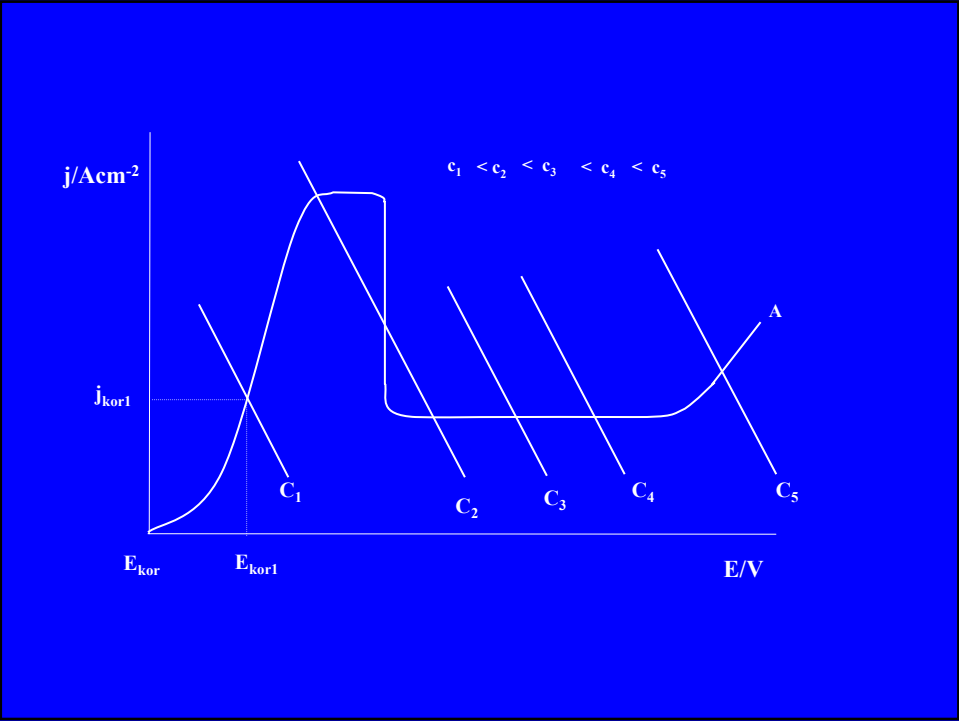
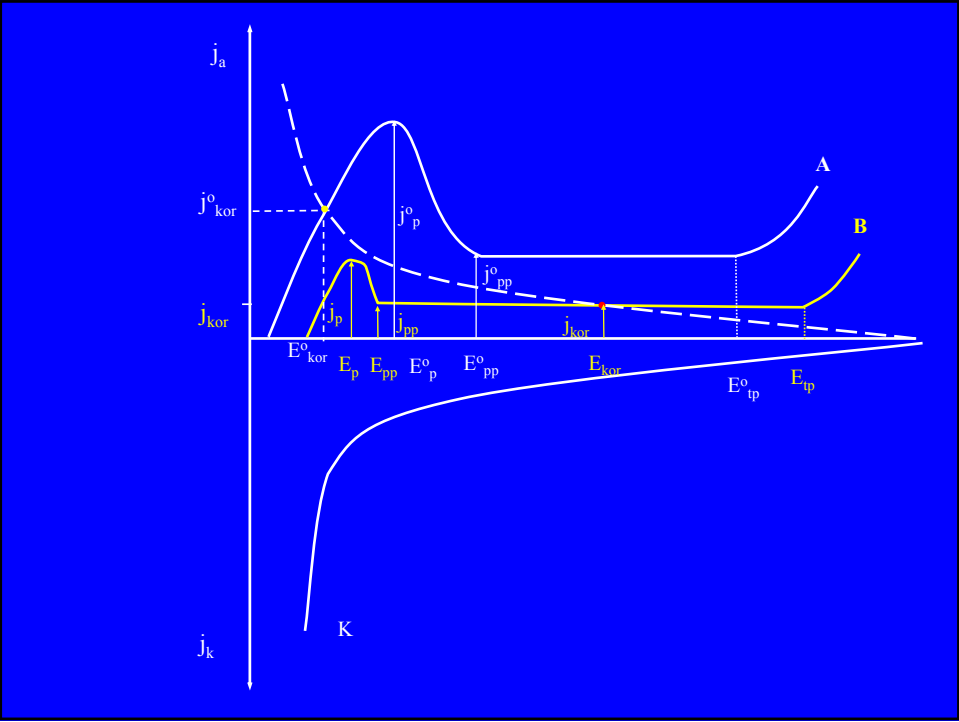
Anodni inhibitori

Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog:

- 1.) smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu
- 2.) smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova

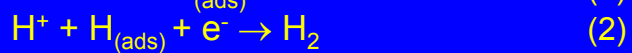


Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora o koncentraciji

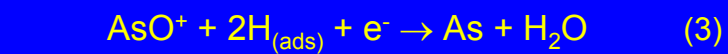


Katodni inhibitori

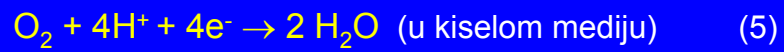
- 1.) usporenje katodne reakcije korozijskog procesa
- 2.) smanjenje površine katodnih dijelova metala



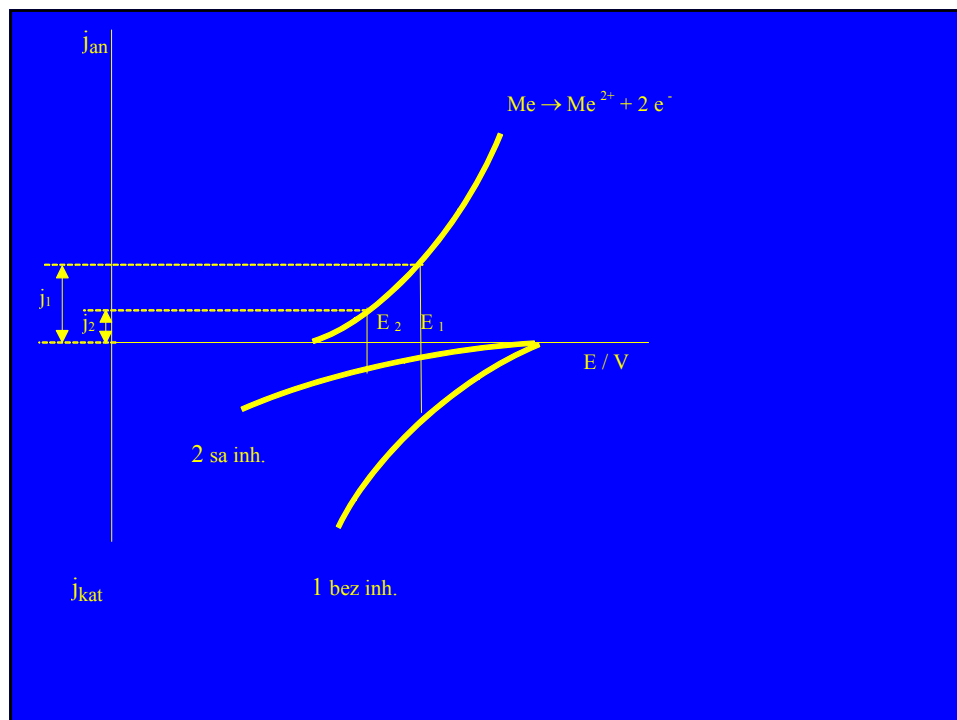
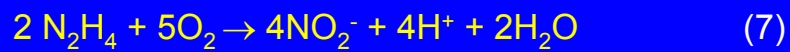
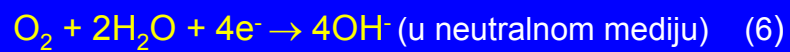
prisustvo elemenata V grupe (P, As, Sb, Bi)



redukcija kisika



ili



Mješoviti inhibitori

Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani
- sastavu i strukturi organskog spoja
- gustoći elektronskog naboja molekule
- prirodi njegovih funkcionalnih grupa
- veličini adsorbirane molekule

Prekrivenost metalne površine Θ adsorbiranim inhibitorom:

$$\Theta = 1 - \frac{k_i}{k_0} \quad \text{ili kao} \quad \Theta = \frac{k_0 - k_i}{k_0}$$

Θ - pokrivenost površine metala inhibitorom

k_0 - brzina korozije u sistemu bez inhibitora

k_i - brzina korozije u sistemu sa inhibitorom

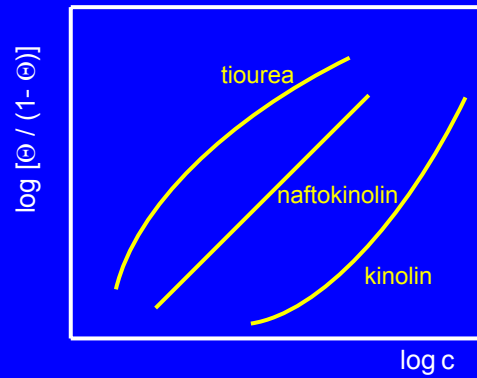
Frumkinova izoterma

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(f\Theta) = K \cdot c$$

c - koncentracija inhibitora

K - ravnotežna konstanta reakcije adsorpcije

f - parametar koji se odnosi na promjenu ads. izoterme



Ovisnost prekrivenosti površine o logaritmu koncentracije inhibitora

Sinergistički efekt

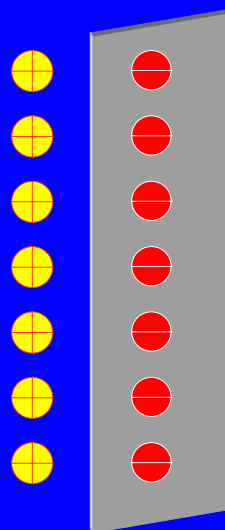
Upotreba dva ili više inhibitora zajedno zbog:

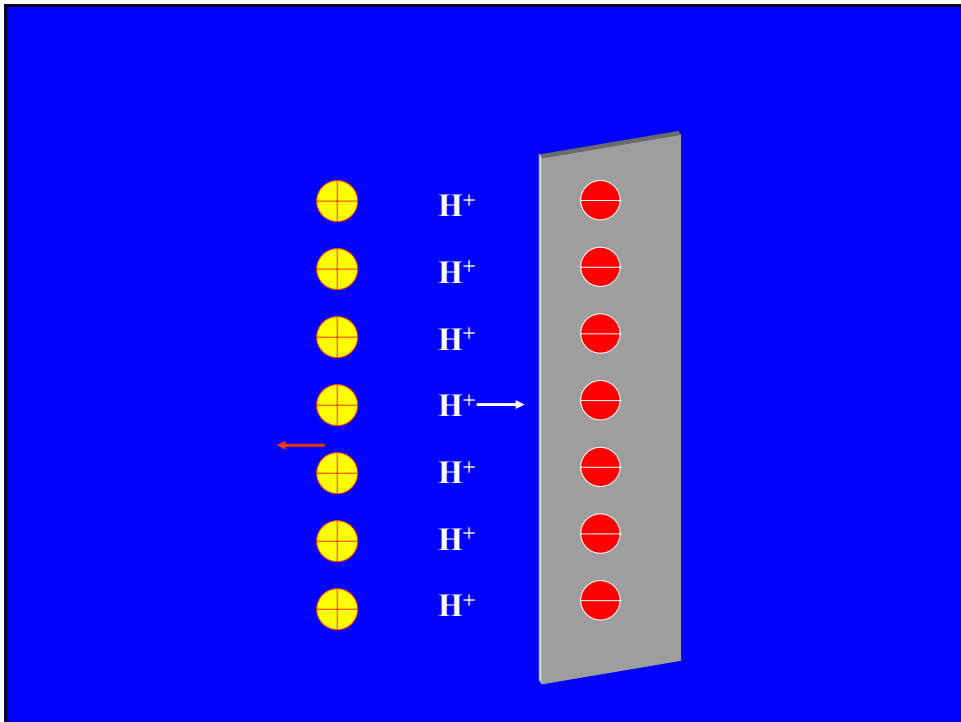
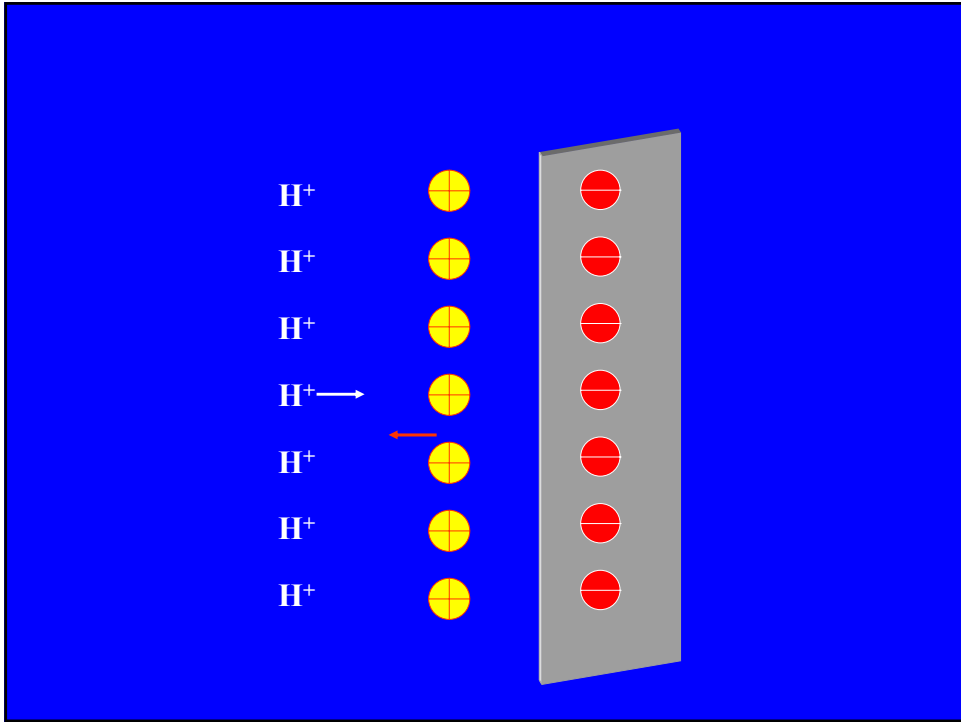
- 1.) zaštite višemetallnih sistema
- 2.) kombinacije anodnih i katodnih inhibitora
- 3.) dodatak halidnih iona za poboljšanje adsorpcije organskih inhibitora

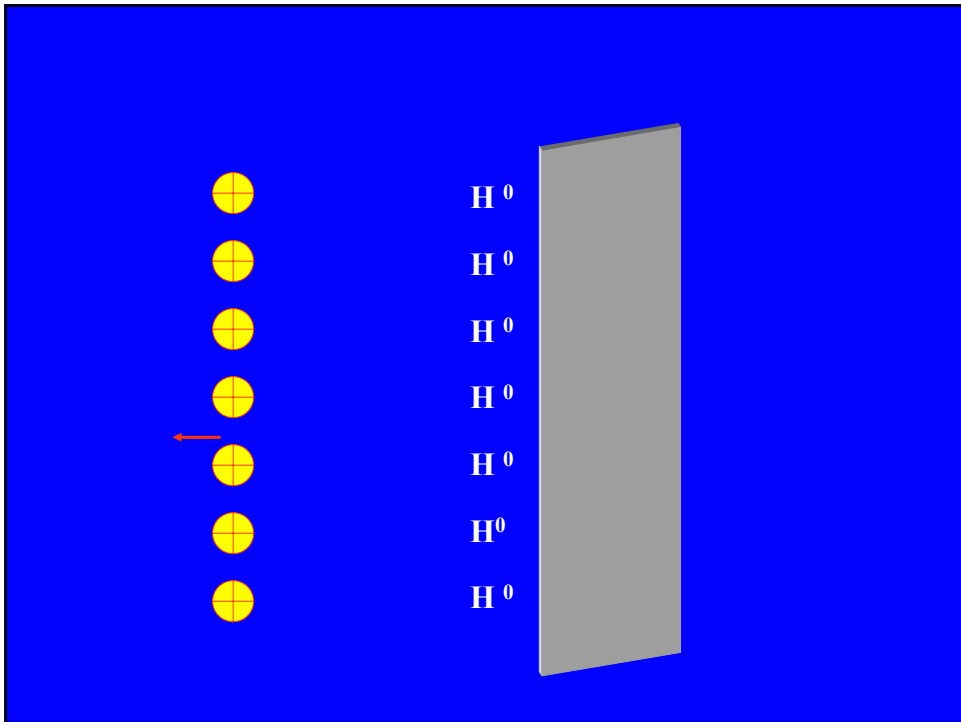
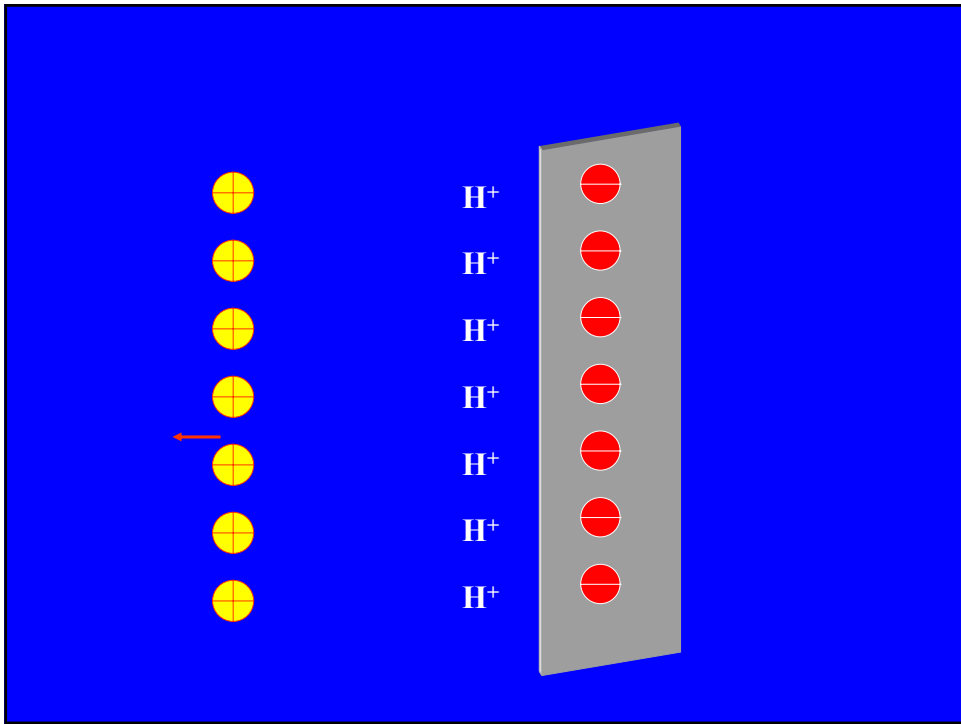
Mehanizam inhibiranja korozije

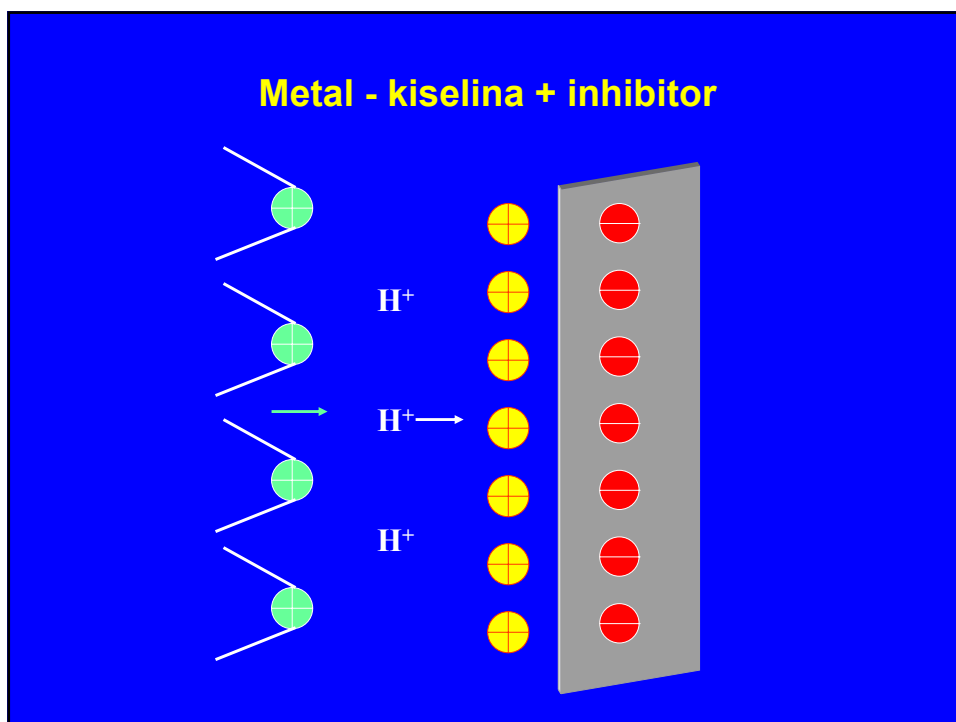
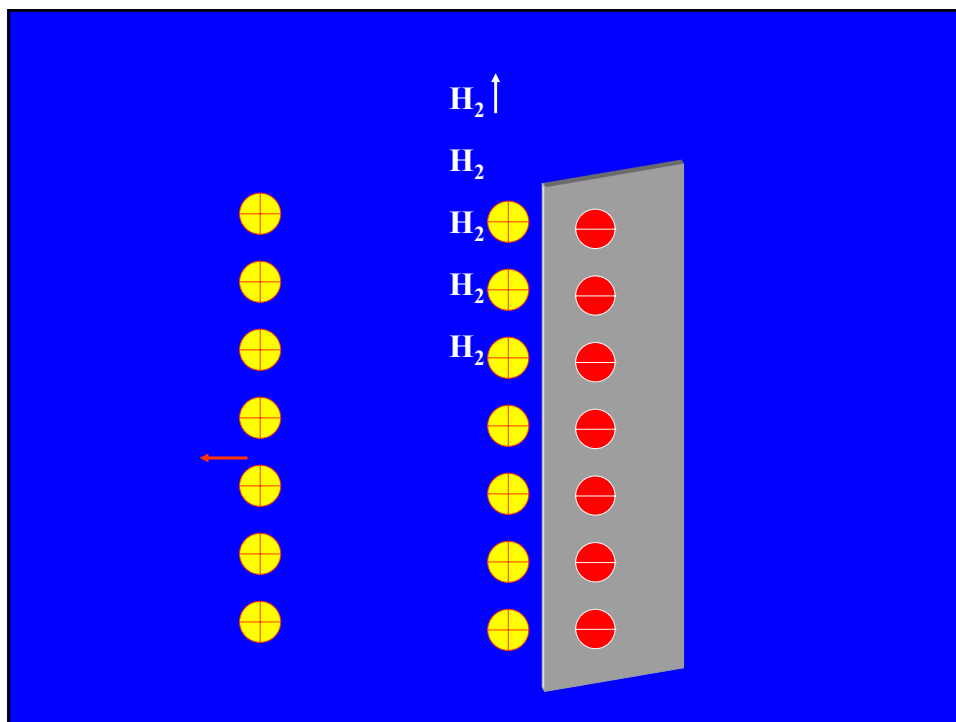
- 1.) metalna površina bez oksida
(kiseli medij)
- 2.) metalna površina prekrivena
oksidima
(neutralni medij)

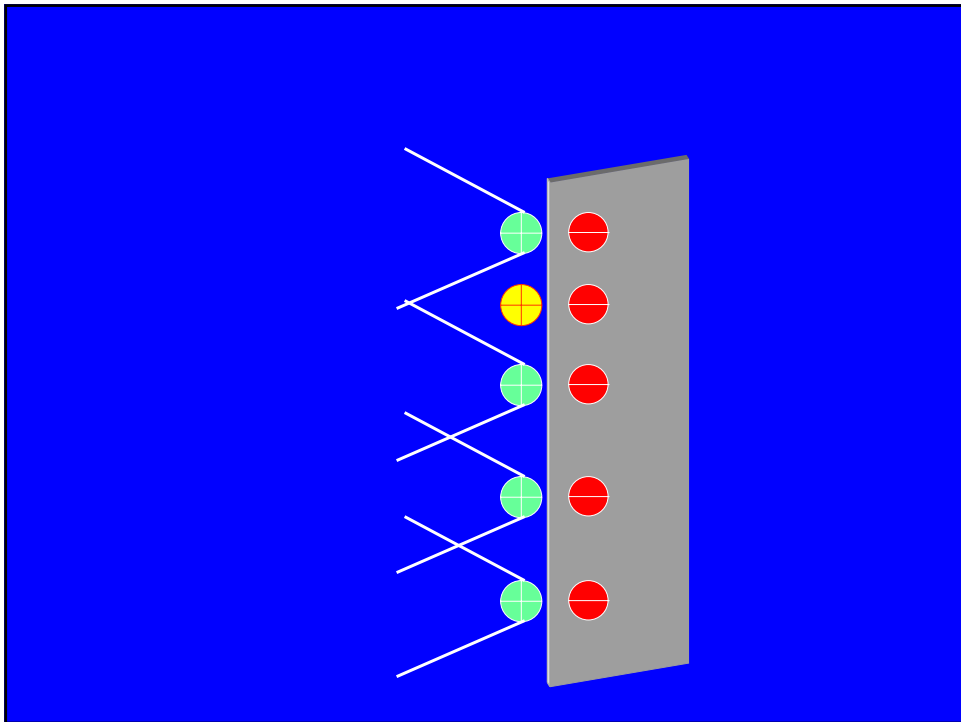
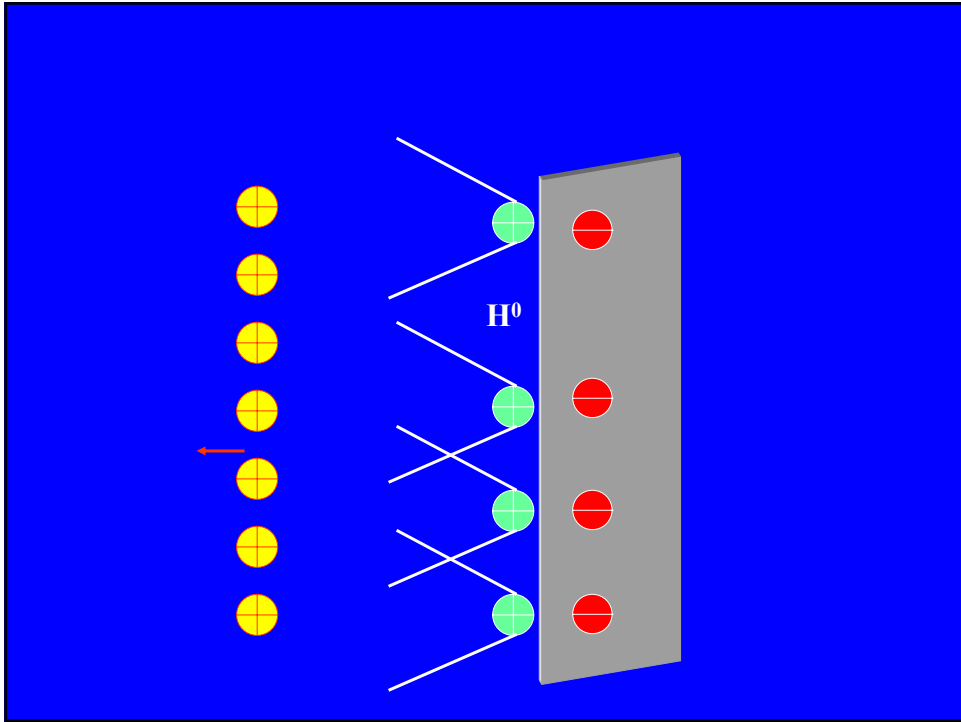
Metal - kiselina

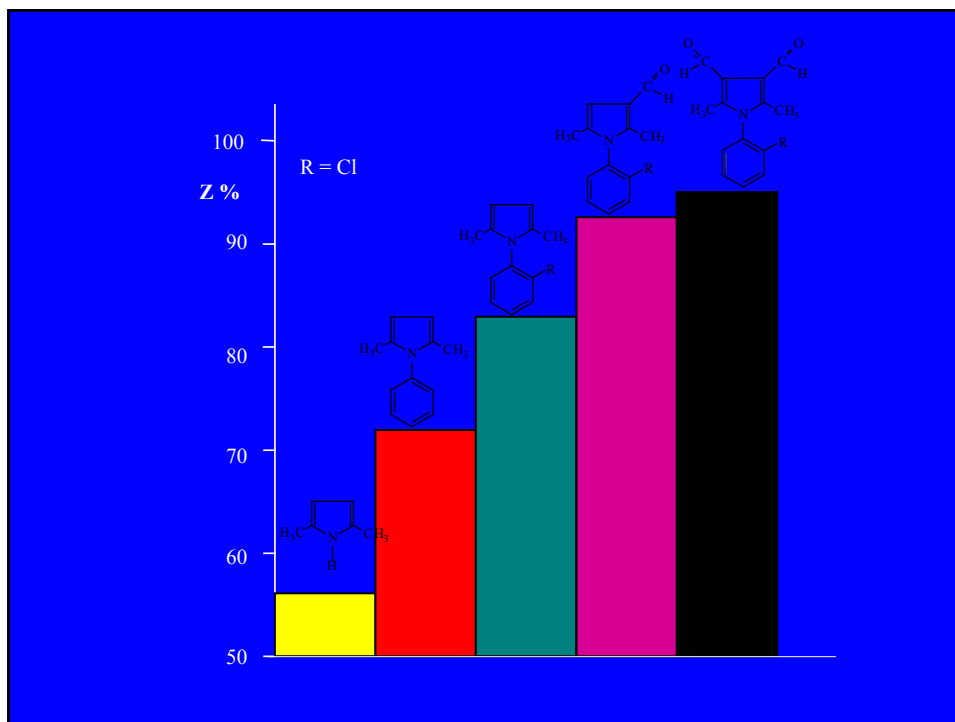












Inhibitori lokalne korozije

- Stress corrosion cracking (korozijsko raspucavanje uz naprezanje)
 - - inhibitor: NaH_2PO_4
- Korozijski zamor
 - - inhibitor: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Pitting (točkasta korozija)
 - - inhibitor: nitrit

Parnofazni inhibitori VPI (Vapour Phase Inhibitors)

Inhibitori za željezo: alifatski i ciklički amini

Inhibitor za bakar: benzotriazol

Inhibitori topljivi u ulju

(motorna maziva, hidraulična ulja, cirkulirajuća maziva ulja, ulja za podmazivanje)

oksidirajući inhibitori (Na ili Li - nitriti, kromati)

adsorpcijski inhibitori (mono- i tri- etilamin)

ODREĐIVANJE DJELOTVORNOSTI INHIBITORA

1. Gravimetrijsko određivanje

Brzina korozije:

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad / \text{gm}^{-2} \text{d}^{-1} /$$

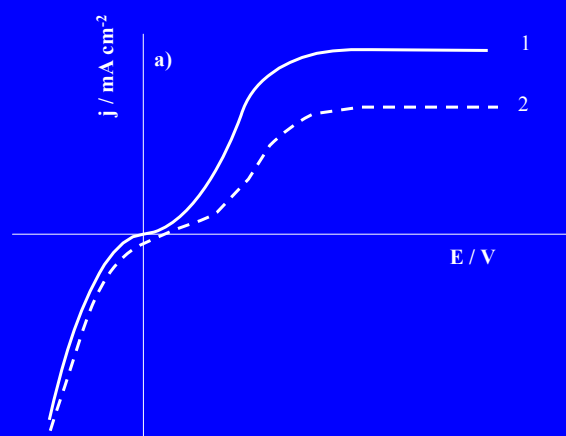
Stupanj zaštite:

$$Z = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100\% \quad / \text{‰} /$$

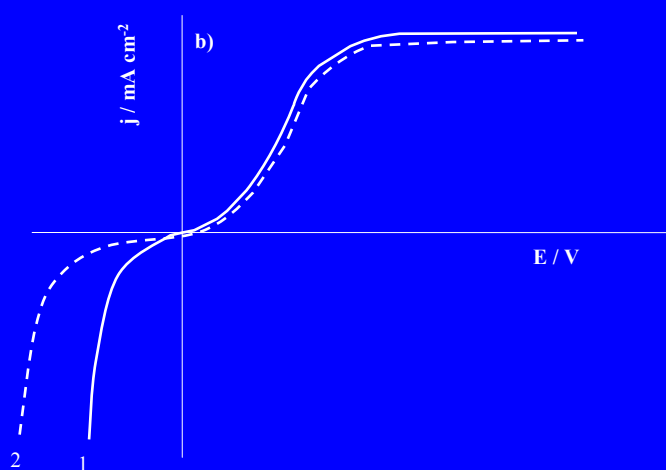
v_0 - brzina korozije bez dodatka inhibitora

v_i - brzina korozije uz dodatak inhibitora

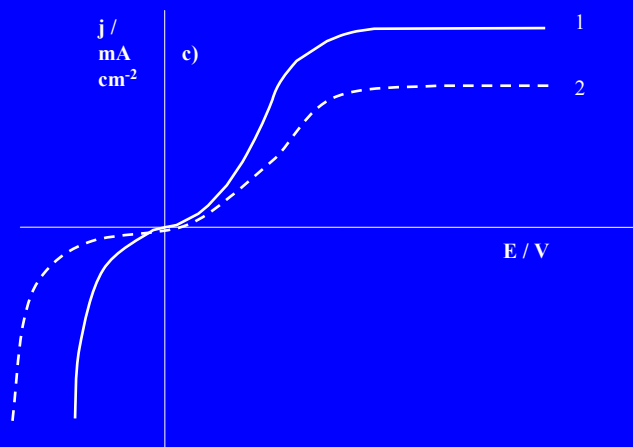
2. Elektrokemijske metode



Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak anodnog inhibitora (2)

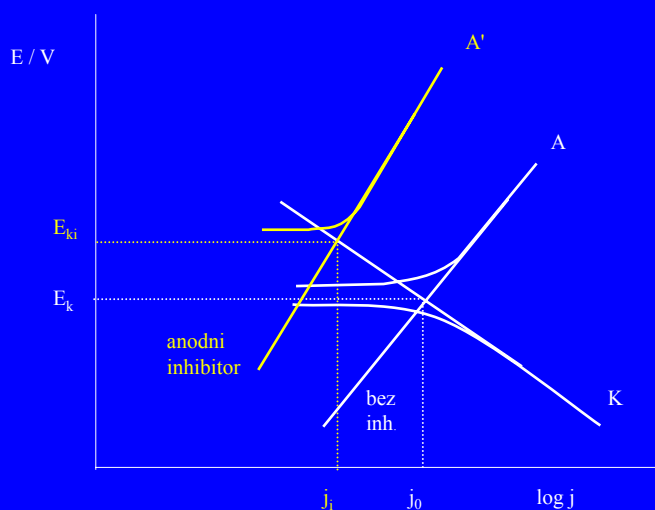


Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak katodnog inhibitora (2).

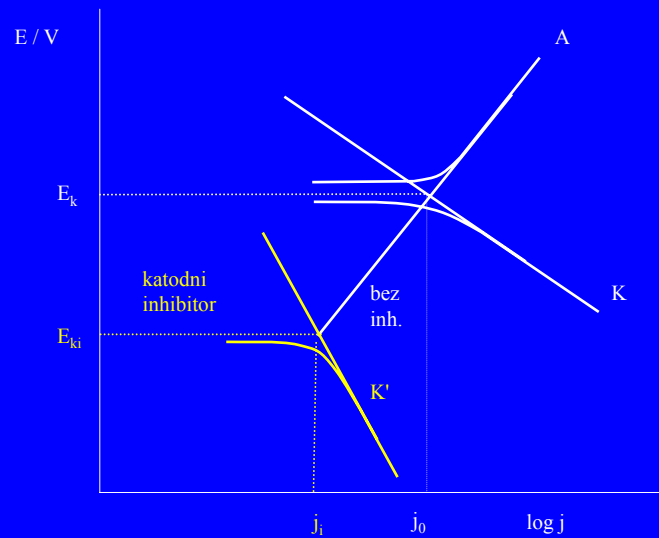


Polarizacijske krivulje metala u otopini bez inhibitora (1) i uz dodatak mješovitog inhibitora (2).

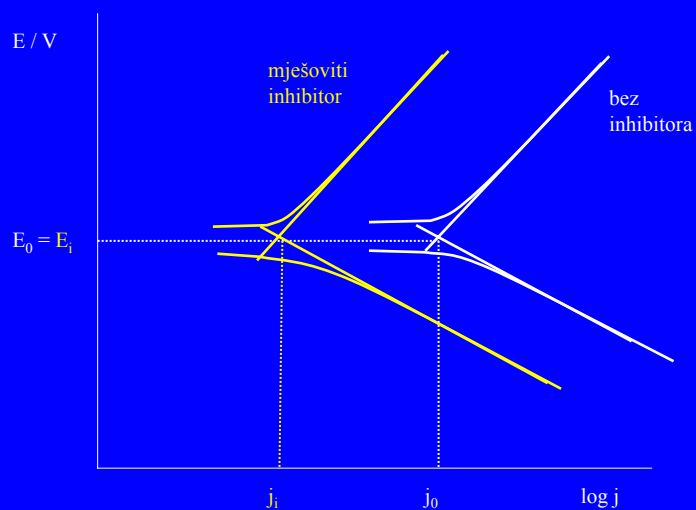
Tafelova ekstrapolacija



Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak anodnog inhibitora (A')



Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak katodnog inhibitora (K')

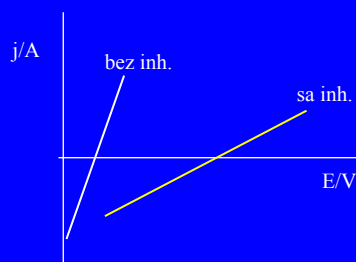


Anodni i katodni Tafelovi pravci za metal u otopini bez inhibitora (A i K) i uz dodatak mješovitog inhibitora (A' i K')

Polarizacijski otpor

definiran nagibom krivulje potencijal - gustoća struje u neposrednoj blizini korozijskog potencijala:

$$R_p = dE / dj \quad [\Omega\text{cm}^2]$$



Brzina korozije tj. gustoća korozijske struje određuje se iz odnosa:

$$I_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p}$$
$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)}$$

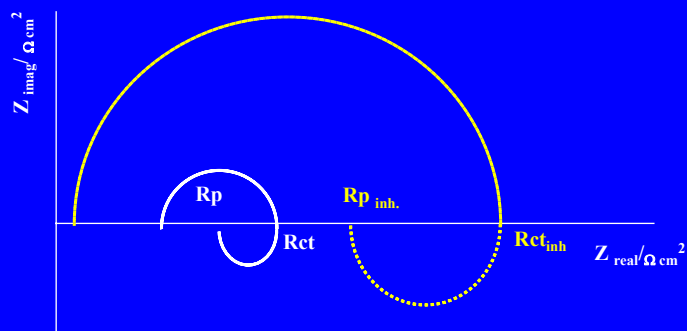
Koeficijent inhibiranja:

$$\nu = j_o / j_i$$

Stupanj djelotvornosti inhibitora:

$$z = (j_o - j_i) / j_o \cdot 100$$

Određivanje polarizacijskog otpora metodom elektrokemijske impedancije



Zaštita metala prevlakama

Priprema površine za zaštitu

- mehanička obrada
- kemijska obrada
- elektrokemijska obrada
- odmašćivanje

Mehanička obrada

- brušenje (grubo i fino) - čvrsti ili elastični koluti s abrazivom ili neprekidna traka
- poliranje - uklanjanje neravnina nakon brušenja (paste i prah za poliranje)
- obrada u bubnjevima - za sitne predmete koji nisu osjetljivi na udar, rotiranje uz abraziv (kvarcni pijesak)
- četkanje - četke od metalne žice (čelik, mjed) ili perlona, strojna obrada, četke u obliku koluta
- pjeskarenje - u struji kvarcnog pijeska sa komprimiranim zrakom, uklanjaju se korozijski produkti, stare metalne ili nemetalne prevlake; površina nakon pjeskarenja ravnomjerno hrapava

Mehanička obrada

- nedostaci: prašina - silikoze (vlažni postupak je bolji)
 - zamjena kvarcnog pijeska korundom
- Sačmarenje (mlaz čelične sačme - specijalni pištolji)
- “Tekući laser” mlaz vode uz visoki tlak
- “Sponge-Jet System” - abraziv obložen vodotopljivom poliuretanskom spužvom (94% smanjenje prašine, recikliranje 5-15 puta),
- “Ledeni projektili” (zaleđena voda i natrijev hidrogenkarbonat (100% biorazgradive tvari)

Kemijska obrada

- nagrivanje ili dekapiranje u otopinama kiselina, soli i lužina
- kiselinsko dekapiranje (H_2SO_4 i HCl za Fe i čelik; HNO_3 za Cu)
- lužnato dekapiranje (NaOH)

Elektrokemijska obrada

1.) Elektrokemijsko nagrivanje - anodno ili katodno

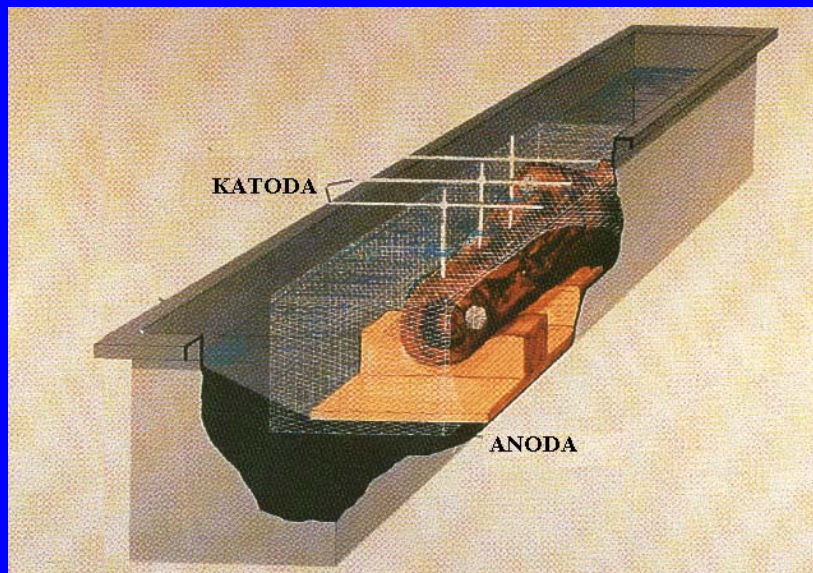
- anodno nagrivanje (metal kao anoda)
 $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$
- katodno nagrivanje (metal kao katoda, u otopinama kiselina)
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

Kombiniranje anodnog i katodnog nagrivanja (spriječava vodikovu krtost)

Anodno nagrizanje



Katodno nagrizanje



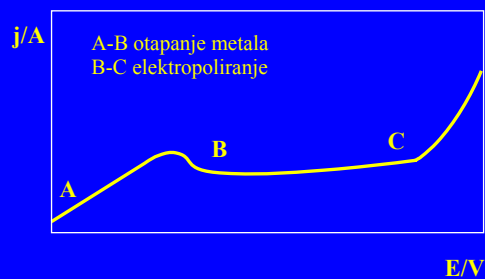
Uređaj za elektrokemijsko nagrizanje

Izgled topa potonulog s
Napoloeonovog broda
nakon skidanja sloja
korozijskih produkata
elektrokemijskim
nagrizanjem



2.) Elektrokemijsko poliranje

- anoda: metal
- katoda: grafit ili olovo
- elektrolit: H_3PO_4 i HClO_4 uz dodatak H_2SO_4 ili H_2CrO_4



Odmašćivanje

- a) Odmašćivanje pomoću lužnatih otopina (NaOH, KOH, Na_2O_3) 5-10%.
(ne Al i Zn legure, organske boje i lakove)
- b) Odmašćivanje pomoću organskih otapala (derivati nafte, benzin, petrolej - zapaljivi), (trikloretilen i tetraklorugljik - nezapaljivi).

c) Elektrokemijsko odmašćivanje: anodno, katodno ili kombinirano

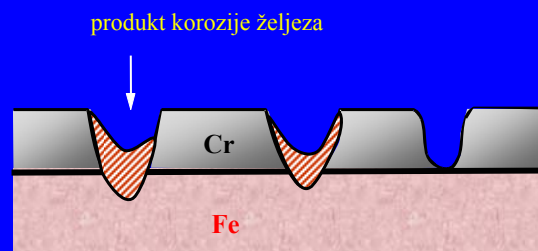
- katodno odmašćivanje
 - katode - predmeti koje treba odmastiti (vodik se izdvaja i mehanički odvaja masnoću s površine metala)
 - anode su od čelika ili nikla
- anodno odmašćivanje
 - anode - predmeti koje treba odmastiti (kisik se izdvaja i odvaja masnoću s površine metala, ali sporije nego vodik)
 - katode - čelična posuda

d) Odmašćivanje ultrazvukom

- Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon titrajućeg tijela. Ultrazvuk se širi kroz otopinu i na uronjenom predmetu izaziva velike tlačne i vlačne sile koje odvajaju masnoće od predmeta.

Metalne prevlake

Katodne prevlake - elektrodni potencijal prevlake je pozitivniji od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuju (prevlake Au, Ag, Ni, Cr, Pb, Sn na ugljičnom i niskolegiranom čeliku)



Anodne prevlake

- Elektroadni potencijal prevlake negativniji je od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje (prevlake Zn i Cd na ugljičnom čeliku)
- ne samo mehanička već i elektrokemijska zaštita (anodni protektor) osnovnog metala



Postupci dobivanja metalnih prevlaka

- 1.) Elektroplatiranje (galvanizacija)
- 2.) Metalizacija vrućim postupcima
- 3.) Oblaganje
- 4.) Ionska izmjena

Elektroplatiranje

- obrada metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje

Katoda - predmet na koji se želi nanijeti prevlaka

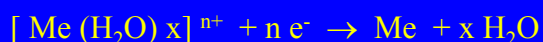
Anoda - topljiva ili netopljiva (najčešće metal koji stvara metalnu prevlaku)

Elektrolit - spoj metala koji daje prevlaku (najčešće u obliku kompleksne metalne soli)

Stvaranje metalne prevlake - rezultat elektrokemijske reakcije redukcije hidratiziranih iona metala na katodi i njihovog uklapanja u kristalnu rešetku metala

Prikaz procesa

KATODA:



Istovremeno s redukcijom metalnih iona, na katodi se može odvijati i vodikova depolarizacija:

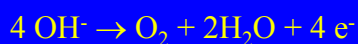


ANODA:

Elektrokemijsko otapanje metala:



i proces stvaranja kisika:



Primjer: NIKLANJE

Otopina za niklanje sadrži $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ koji disocira:



Kationi nikla putuju prema katodi gdje se spajaju s elektronima

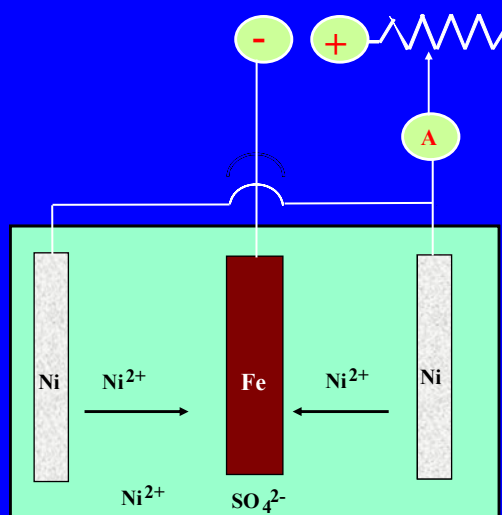
KATODA:



Na taj način nastaje metalna prevlaka nikla.

Na anodi atomi nikla gube dva elektrona i kao dvovalentni ioni odlaze u otopinu:

ANODA:



Gubitak mase anode i prirast mase katode:

$$\pm \Delta m = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n}$$

Debljina prevlake na katodi:

$$d = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot 100 \cdot \eta}{96500 \cdot n \cdot P \cdot \rho}$$

Δm - masa prevlake, odnosno gubitak mase anode [g]

I - jakost struje [A]

t - vrijeme trajanja procesa [s]

n - broj elektrona

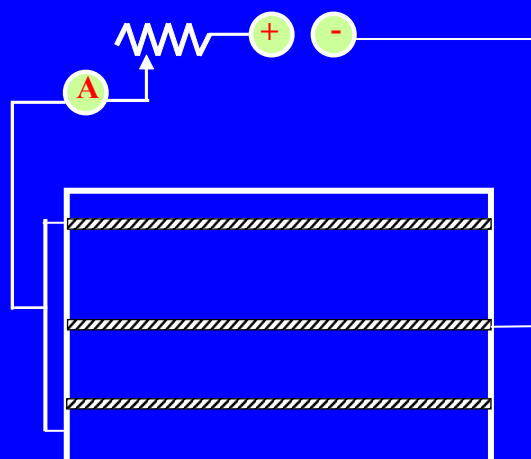
d - debljina prevlake [mm]

P - površina katode [dm²]

ρ - gustoća prevlake [g / cm³]

η - koeficijent iskorištenja struje

Oprema za izvođenje elektropliranja



Shematski prikaz spajanja armature za dovod struje

Za proces elektroplatiranja potrebna je istosmjerna struja malog napona od 1 do 12 V i gustoće struje 100-500 A/dm².

Na kvalitetu i izgled prevlake utječu:

1.) Sastav elektrolita

2.) Gustoća struje

3.) Temperatura

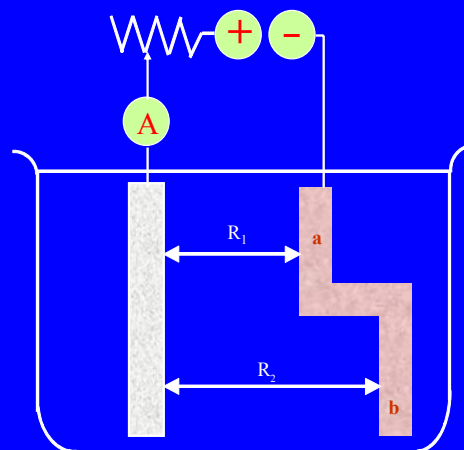
4.) pH elektrolita :

-kiseli elektroliti: H₂SO₄, HCl

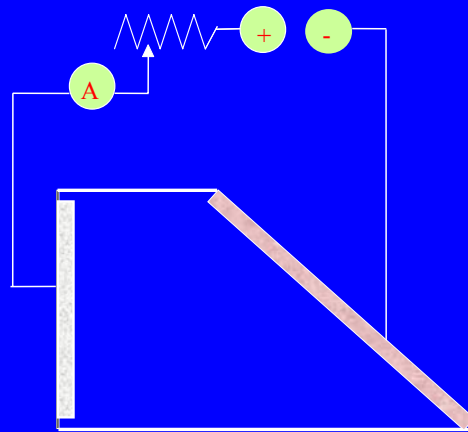
-neutralni (pH=2-8): sulfati i kloridi te puferi

-alkalni: cijanidne otopine

Sposobnost jednolikog pokrivanja



Za određivanje radnih uvjeta u procesu elektroplatiranja koristi se Hullova ćelija (ćelija specifičnog oblika i standardnih dimenzija)

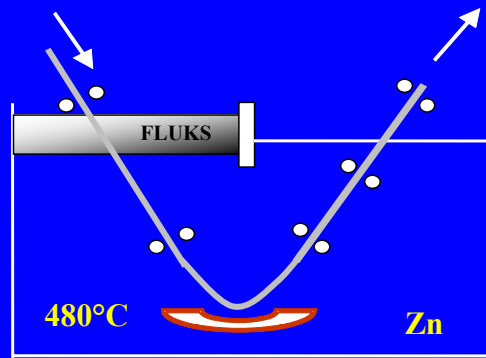


Metalizacija vrućim postupcima

- 1.) uranjanje u rastaljeni metal (vruće uranjanje)
cink (365°C), kositar (232°C) i olovo (327°C)
- 2.) prskanje predmeta rastaljenim metalom (štrcanje)
- 3.) difuzija

Vruće pocinčavanje

- cink djeluje zaštitno (cinkov hidroksikarbonat)
- prevlaka cinka djeluje kao zaštitna anoda (protektor)



Provlačenje predmeta kroz talinu brzinom od 2 m/min

Debljina prevlake: 50 µm

NORME: Vruće pocinčavanje ISO 1461:1998

Metalizacija prskanjem

Prednosti:

- mogućnost zaštite velikih konstrukcija i predmeta u sklopljenom, završnom stanju;
- mogućnost prevlačenja bilo kojeg materijala (drvo, beton, staklo, karton, plastika, keramika); (metaliziranje)
- relativno jednostavan način rada;
- mogućnost zaštite na terenu;
- mogućnost reguliranja debljine prevlake.

Nedostaci:

- velika poroznost prevlake kod tanjih slojeva;
- veliki gubitak materijala pri prskanju;
- nedovoljna čvrstoća spajanja prevlake za površinu predmeta.

Predobrada: pjeskarenje

Upotreba:

Prevlake od cinka - za zaštitu željeza i čelika od atmosferske korozije.

Aluminij - u naftnoj i ljevačkoj industriji radi zaštite dijelova od čelika na visokim temperaturama

Kositar - u prehrambenoj i vinarskoj industriji

Bakar - u elektroindustriji za pokrivanje bakelitnih dijelova i grafitnih četkica

Krom - popravak istrošenih površina

Metodne prevlake dobivene difuzijom

- 1.) šeradiziranje
- 2.) alitiranje
- 3.) toplinsko kromiranje
- 4.) toplinsko siliciranje

Šerardiziranje

Postupak stvaranja površinskog sloja intermetalnog spoja željezo-cink na čeličnim predmetima u bubnjevima sa smjesom praha (90% cinka i 10 % cinkovog oksida) pri temperaturi od 300-400 °C u trajanju 3-4 sata.

Alitiranje

- Slojevi intermedijarnog spoja željezo-aluminij na površini predmeta od čelika i lijevanog željeza u smjesi praha aluminija i aluminijevog oksida u omjeru 1:1 uz dodatak 20% amonijevog klorida pri temperaturi 900°C

Toplinsko kromiranje (termokromiranje):

- svojstva termokromiranog materijala su analogna svojstvima kromnog čelika s istim sadržajem kroma

Toplinsko siliciranje (termosiliciranje)

- u smjesi 60-90% silicija uz dodatak šamota i amonijevog klorida pri temperaturi od 1100 do 1200°C u trajanju 2-24 sata

Toplinsko prevlačenje iz parne faze (Chemical Vapour Phase Deposition)

- slojevi titanovog karbida i titanovog nitrida

Prevlake dobivene oblaganjem - platiranje

Ugljični čelik se oblaže niklom, nehrđajućim čelikom, aluminijem, bakrom i mjedi

- eksplozijsko platiranje

Ionska izmjena

Elektronegativniji metal reducira
elektropozitivniji iz vodene otopine njegovog
spoja



Zaštitna moć dobivenih prevlaka slaba, za
dekorativne svrhe

ANORGANSKE NEMETALNE PREVLAKE

Dobivanje anorganskih prevlaka:

Mehaničkim putem:

emajliranje - prevlačenje metala specijalnim
vrstama stakla (emajla)

Kemijskim putem

termički, kemijski, elektrokemijski

Oksidne prevlake na čeliku

Termički postupci

Kemijski postupci u alkalnim i kiselim otopinama, kao i u otopinama soli

Bruniranje - sloj FeO, međusloj Fe_3O_4 i vanjski sloj Fe_2O_3 (crne, plave, zelene i smeđe prevlake)

- u kiselim (HCl), lužnatim otopinama (NaOH) ili u otopinama soli (nitrita i nitrata)

Elektrokemijski postupci - daju porozne prevlake

Oksidne prevlake na bakru

Kemijski postupci (crvenkasto-smeđi Cu_2O i crni CuO)

a) u talinama (KNO_2 i NaNO_2)

- crvenkasta prevlaka (Cu_2O)

b) u kalijevom persulfatu (uz dodatak NaOH)

- crna prevlaka (CuO)

Oksidne prevlake na aluminiju

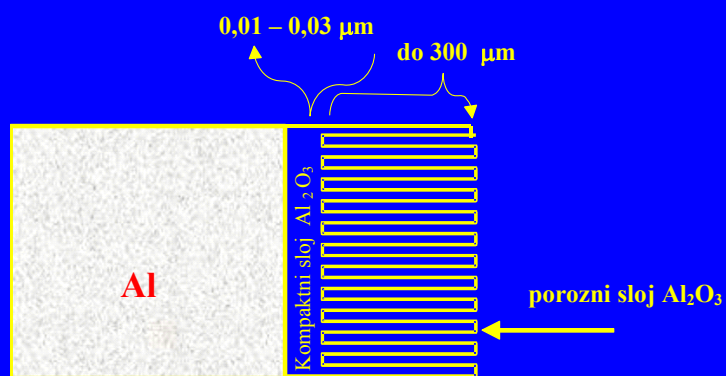
Kemijski postupci za složene konstrukcije

Elektrokemijski postupak - **anodizacija**

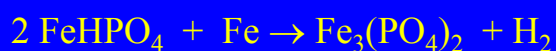
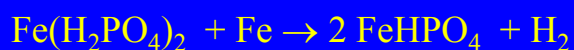
anodna gustoća struje: $0.5-3 \text{ A/dm}^2$, 20-60 min u
15-25% H_2SO_4

Zatvaranje pora - **siliranje** “bubrenje” oksidnog
sloja, bemitna struktura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Struktura anodizirane prevlake na aluminiju



FOSFATIRANJE



Kemijski postupci

Vruće fosfatiranje (na 100°C, 30-60 minuta)

Hladno fosfatiranje (pri sobnoj temperaturi,
prskanje pomoću mlaznice)

Organske prevlake

Organski premazi (boje i lakovi)

Osnovni sastojci: veziva, pigmenti i otapala

Veziva - organske tvari (sušivih ulja, prirodne i umjetne smole) koje povezuju sve komponente premaznog sredstva

Pigmenti - prirodne ili umjetne praškaste tvari anorganskog porijekla

Otapala (razrjeđivači) –organski spojevi u kojima se vezivo otapa ali pri tom ne dolazi do kemijskih promjena.

Otapala isparavaju a nanesen se sloj boje skrućuje i stvara čvrstu podlogu

Zaštitno djelovanje pigmenata

Pasivirajuće djelovanje na željezo: olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat (PbCrO_4)

Inhibitorsko djelovanje: reakcija između pigmenta i veziva ili između pigmenta i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije

Neutralizirajuće djelovanje: lužnata svojstva pigmenta neutraliziraju kiselinu iz okoline

Katodna zaštita: metalni pigmenti negativnijeg elektrodnog potencijala od potencijala metala koji se štiti

Najvažniji pigmenti

- a) **olovni minij** (crveni minij, Pb_3O_4) za zaštitu željeza
- b) **olovni sulfat** (PbSO_4) inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje
- c) bazični **olovni karbonat** (olovno bjelilo, PbCO_3 Pb(OH)_2) osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS
- d) **olovni kromat** (PbCrO_4) djeluje pasivirajuće na željezo
- e) **olovna gleđ** (PbO) dekorativni pokrivni pigment,
- f) **olovni suboksid** (PbO_2) osnovni i pokrivni premaz,
- g) **cinkovi kromati** djeluju pasivirajuće na željezo, aluminij i magnezij,

- h) **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje
- i) **cink** u prahu katodno zaštita
- j) **željezni oksid** (Fe_2O_3) zaštitu u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji
- k) **titanov dioksid** (TiO_2) inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima
- l) **silicijev karbid** (SiC) zaštita kiselinama i dimnim plinovima
- m) **crni pigmenti** (ugljen, grafit i čađa) pigmenti za toplostalne boje.
- n) **punila** smanjuju poroznost ali i cijenu finalnom proizvodu **barit, kreda i silikati**.

Otapala (razrjeđivači)

- Najvažnija otapala: aromatski i alifatski ugljikovodici (toluen, ksilen, benzini) i jeftini alkoholi.

Pravilo: “SLIČNO SE OTAPA SLIČNIM”

Boje i lakovi - tekuća zaštitna sredstva koja na površini predmeta nakon sušenja stvaraju čvrsti sloj

Boje se sastoje od veziva i pigmenta

Lakovi su pigmentirane (lak boje) ili nepigmentirane otopine veziva u organskim otapalima.

Prema redoslijedu nanošenja: osnovne i pokrivne boje

Osnovni premazi - direktno na površini metala, aktivna zaštita od korozije (cink u prahu i olovni minij)

Pokrovni premaz - preko osnovnog premaza, štiti osnovni premaz od agresivnog djelovanja okoline

Osnovni i pokrivni premaz - jedinstveni zaštitni sistem

Nanošenje boja i lakova

- premazivanje
- uranjane
- prskanje - pomoću mlaznice na komprimirani zrak
- elektrostatsko prskanje
 - pomoću visokog napona od oko 100 kV
 - smanjuje se utrošak premaza za 30-70%

Organske prevlake za privremenu zaštitu

Zaštitna ulja - visokomolekulska ulja uz određene aditive poboljšavaju zaštitna svojstva

- trajanje zaštite nekoliko mjeseci

Zaštitne masti - vazelini, voskovi, bitumeni i konzistentne masti za podmazivanje, sadrže antikorozivne aditive

Zaštitni voskovi – esteri visokomolekulskih organskih kiselina
-sadrže u malim količinama organske kiseline, alkohole i zasićene ugljikovodike (parafin)

Zaštitni fluidi - otopine ili suspenzije ulja, masnoća ili voska u alifatskim ili kloriranim ugljikovodicima uz dodatak inhibitora korozije

- trajanje zaštite 2-3 godine

Termoplastične mase

- eteri i esteri celuloze uz dodatak voskova, omekšivača i inhibiranih ulja dugoročnija zaštita rezervnih dijelova i alata
Kratkotrajno uranjanje (3-15 sek.) u masu zagrijanu na 160°C, debljina sloja 1-2 mm

Izbor zaštite materijala ovisi o : vrsti objekta, materijalu, namjeni, uvjetima u kojima se nalazi i o ekološkoj podobnosti zaštite

O pravilnom izboru zaštite ovisi trajnost, ekonomičnost i izgled konstrukcije