

Ladislav Vrsalović*, Senka Gudić,
Luka Ugrin

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Hrvatska

Stručni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 669.14:665.7.038.5: 620.193.4

doi: 10.5937/zasmat1903277V



Zastita Materijala 60 (3)
277 - 286 (2019)

Ispitivanje korozije ugljičnog čelika P235 u deioniziranoj vodi

IZVOD

U radu je ispitano korozijsko ponašanje čelika P235 koji se koristi za izradu cijevi u pogonu za mekšanje vode ionskim izmjenjivačima. Ispitivanja su provedena u deioniziranoj vodi bez i uz dodatak komercijalnog biocida i inhibitora korozije, metodom mjerenja gubitka mase te elektrokemijskim metodama (metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije). Nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja površina čelika ispitana je optičkim mikroskopom.

Ustanovljeno je da u deioniziranoj vodi dolazi do opće korozije čelika. Dodatak komercijalnog biocida (Chemtec BI01) ne mijenja korozijsko ponašanje čelika, dok primijenjeni komercijalni inhibitor (Chemtec FI30) smanjuje brzinu korozije čelika u deioniziranoj vodi na prihvatljivu vrijednost djelujući kao anodni tip inhibitora.

Međutim, anodna polarizacija na uzorku čelika u deioniziranoj vodi izazva pojavu jamičaste korozije, a oštećenja površine su znatno manja u inhibiranim otopinama.

Cljučne reči: ugljični čelik, korozija, polarizacija, optička mikroskopija.

1. UVOD

Ugljični čelik je metalna legura željeza (Fe) i ugljika (C), gdje su ostali elementi prisutni u tolikim omjerima da ne utječu na osobine legure. Prema sadržaju ugljika dijele se na niskougljične (do 0.20% C), srednjeugljične (0.20 do 0.50% C) i visokougljične (više od 0.50% C) [1]. Ugljični čelik je značajan konstrukcijski materijal, koji predstavlja oko 85% ukupne proizvodnje čelika. Unatoč relativno ograničenoj otpornosti prema koroziji, u velikoj mjeri se upotrebljava za izradu različitih konstrukcija u pomorstvu, nuklearnim elektranama, petrokemijskoj industriji i rafinaciji, zatim za izradu cjevovoda i spremnika u kemijskoj industriji i rudarstvu te za izradu opreme u građevinarstvu i obradi metala. Iako je u posljednjih par desetljeća došlo do značajnog razvoja korozijski otpornijih legura željeza, ugljični čelik je još uvijek najisplativiji konstrukcijski materijal jer je čak 3 do 5 puta jeftiniji od nehrđajućeg čelika [2-5].

U pravilu, niskougljični čelici su otporniji na koroziju u odnosu na ugljične čelike s većim sadržajem ugljika. Za početak korozije niskougljičnog čelika u prirodnim sredinama neophodna su dva čimbenika: voda i kisik.

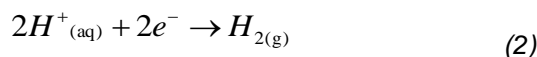
Uz navedeno, i brojne druge varijable mogu utjecati na proces korozije ugljičnih čelika. Na primjer, uzorci ugljičnog čelika koje su u potpunosti uronjeni korodiraju brže ako kapljevina struji oko njih u odnosu na mirujuću otopinu. Također, korozija ugljičnog čelika je sporija ukoliko su čelični dijelovi potpuno uronjeni u kapljevinu u odnosu na nepotpuno uronjene čelične dijelove ili dijelove koji su periodično izloženi ciklusima sušenja i vlaženja [6].

Do korozije čelika dolazi uslijed odvijanja anodne oksidacije željeza prema reakciji:

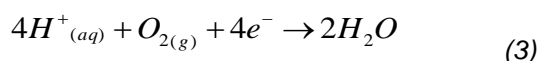


Anodna reakcija popraćena je katodnom reakcijom izlučivanja vodika ili redukcijom kisika:

a) bez kisika:



b) s kisikom:



Pri koroziji čelika u prisutnosti kisika pri $2 < \text{pH} < 5.5$ talože se oksid-hidroksidi, hidratizirani oksidi i hidroksidi dvovalentnog i trovalentnog željeza različitim procesima od kojih jedan odgovara jednadžbi:

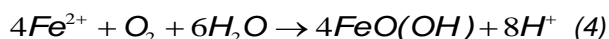
*Autor za korespondenciju: Ladislav Vrsalović

E-mail: ladislav@ktf-split.hr

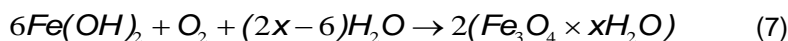
Rad primljen: 28. 04. 2019.

Rad prihvaćen: 28. 05. 2019.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis



Ako je pH > 5.5 najprije se taloži željezov(II) hidroksid:



Smjesa oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida željeza nastala ovim i srodnim reakcijama naziva se hrđom, čiji se sastav može iskazati formulom $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{FeO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [2,7].

Deionizirana voda dobiva se uklanjanjem otopljenih soli u ionskim izmjenjivačima. Primjenjuje se u termoenergetici i procesnoj industriji, a često se koristi i u sustavima grijanja i hlađenja [8]. Deionizirana voda ima iznimno nisku koncentraciju iona što joj daje dvije važne prednosti za upotrebu u rashladnim sustavima: ne dolazi do nastajanja mineralnih naslaga koje blokiraju protok rashladnog sredstva, a zbog nedostatka iona u vodi je uklonjen i rizik od djelovanja statičkog naboja koji se može nakupljati u cirkulirajućoj rashladnoj tekućini u kojoj su prisutne različite ionske vrste [8].

Zbog uklonjenih iona u deioniziranoj vodi se intenzivno otapaju plinovi kao što su O_2 i CO_2 , pri čemu se povećava mogućnost nastajanja ugljične kiseline koja snižava pH vrijednost vode i čini je korozivnom. U takvim okolnostima na površini čelika nastaju naslage FeCO_3 [9]. Pod utjecajem protoka tekućine i povišene temperature slojevi FeCO_3 se otapaju uz pojavu intenzivne korozije [10-12].

U sustavima grijanja i hlađenja često dolazi i do razvoja mikroorganizama koji također mogu izazvati brže korozijsko trošenje cijevi [13]. Različite vrste mikroba stvaraju biofilmove, pri čemu nastaju uvjeti za razvoj mikrobiološki poticane korozije (engl. *microbiologically influenced corrosion* - MIC) [14-16]. Naime, formirani biofilm značajno mijenja granicu faza između metala i okolne sredine koja

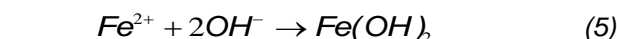
Tablica 1. Kemijski sastav čelika P235

Table 1. Chemical composition of P235 steel

mas. %										
C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Al	Cr	Ni	Sn
0.056	0.45	0.015	0.010	0.21	0.171	0.019	0.027	0.037	0.062	0.012

Kao radni elektrolit, u kojem su provedena korozijska ispitivanja, korišten je uzorak deionizirane vode iz cjevovoda pogona za mekšanje vode. Ispitivanja su provedena u deioniziranoj vodi, zatim u deioniziranoj vodi uz dodatak komercijalnog biocida (Chemtec BI01) u koncentraciji od 15 ppm te u deioniziranoj vodi uz dodatak komercijalnog biocida i komercijalnog inhibitora korozije (Chemtec FI30) u koncentracijama od 0.7 i 1.5 vol. %.

Korozijska svojstva ugljičnog čelika P235 određena su mjerenjem gubitka mase te primjenom elektrokemijskih metoda. Za ispitivanje brzine koro-



koji u prisustvu kisika oksidira prema jednadžbama:



ga okružuje. Biološkom aktivnošću mogu nastati elektrokemijski članci (tzv. članci diferencijalne aercije ispod tvorbi bakterijskih zajednica – biofilma u kojima je smanjen udio i dostupnost kisika), ili članci nastaju zbog lokalne promjene u sastava ili pH vrijednosti elektrolita. Osim toga, metaboličkim procesima stvara se jako korozivni medij (poput npr. sulfatne kiseline, dušične kiseline ili različitih organskih kiselina) u kojima pojedini metali nisu otporni. Za sprječavanje razvoja mikroorganizama u vodnim sustavima dodaju se biocidi [17-19].

Ugljični čelik može se zaštititi od korozije na različite načine a najčešći postupci zaštite su organskim ili metalnim prevlakama te primjenom inhibitora korozije [20-24].

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja ugljičnog čelika P235 od kojeg su izrađene cijevi u pogonu za mekšanje vode ionskim izmjenjivačima. Ispitivanja su provedena u deioniziranoj vodi bez i uz dodatak komercijalnog biocida (Chemtec BI01) i inhibitora korozije (Chemtec FI30) mjerenjem gubitka mase kroz vremenski period od 480 sati te klasičnim elektrokemijskim metodama mjerenja (metode linearne i potenciodinamičke polarizacije).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja su provedena na uzorcima ugljičnog čelika oznake P235 koji se koristio za izradu cijevi u pogonu za mekšanje vode ionskim izmjenjivačima. Kemijski sastav čelika naveden je u tablici 1.

zije metodom mjerenja gubitka mase pripremljeni su uzorci čelika dimenzija 20×40×4 mm. Uzorci su mehanički obrađeni brušenjem brusnim papirima različite finoće, odmašćeni ultrazvučno u etanolu, osušeni u struji toplog zraka, izvagani na analitičkoj vagi te uronjeni u posudice s 100 mL deionizirane vode određenog sastava (voda, bez i uz dodatak biocida i inhibitora). Posudice su zatim zatvorene poklopcem, a uzorci ostavljeni djelovanju elektrolita kroz vremenski period od 480 h. Korozijske promjene praćene su povremenim fotografiranjem površine uzoraka. Nakon 480 h uzorci su izvađeni,

obrađeni ultrazvučno u čistoj deioniziranoj vodi kako bi se uklonile površinske naslage te osušeni u struji toplog zraka i izvagani na analitičkoj vagi. Nakon vaganja površina uzoraka pregledana je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 40 puta.

Za elektrokemijska mjerenja čelični uzorci izrađeni su u obliku kvadrata, a električni kontakt ostvaren je lemljenjem izolirane bakrene žice na čelični uzorak. Uzorak je sa svih strana, osim jedne, zaštićen akrilatnom smjesom Polirepar S, tako da je samo nezaštićena strana uzorka, površine 1.8 cm^2 (radna površina elektrode), bila u kontaktu s elektrolitom. Prije svakog mjerenja, radna površina elektrode je mehanički obrađena brusnim papirima različite finoće (od 180 do 1500), polirana pastom za poliranje Buehler Micropolish II (veličine čestica $0.05 \text{ }\mu\text{m}$), odmašćena ultrazvučno u etanolu te isprana deioniziranom vodom.

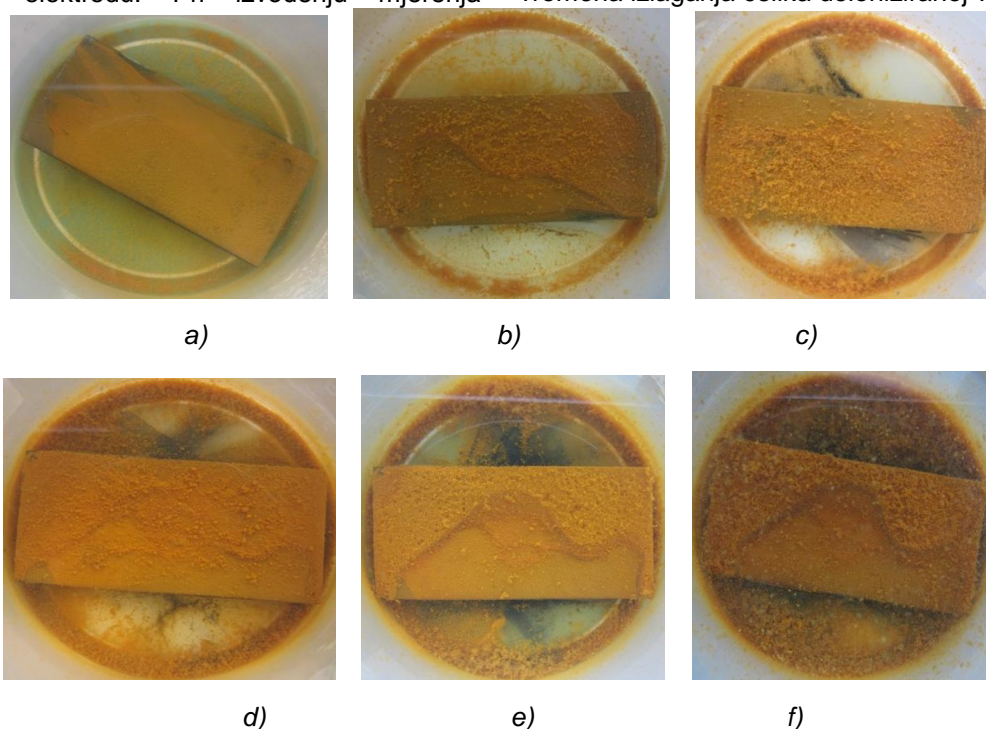
Elektrokemijska ispitivanja provedena su u staklenom elektrokemijskom reaktoru dvostrukih stijenki čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na vrijednosti od $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode (ugljični čelik), bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima i referentnom elektrodom – zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) koja je preko Lugginove kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu odnose se na ovu referentnu elektrodu. Pri izvođenju mjerenja

korišten je potenciostat-galvanostat Princeton Applied Research PAR M273A.

Odmah po uranjanju elektrode u određenu otopinu elektrolita, pratila se promjena njenog potencijala (potencijal otvorenog strujnog kruga, E_{OC}) kroz vremenski period od 60 minuta, nakon čega su provedena mjerenja metodom linearne polarizacije, a potom i potenciodinamička polarizacijska mjerenja. Metoda linearne polarizacije provedena je u području potencijala od $\pm 20 \text{ mV}$ prema E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.1 mV/s . Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od -250 mV prema E_{OC} do 600 mV prema E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV/s . Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina elektrode ispitana je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanja u ovom radu započela su mjerenjem gubitka mase čelika P235 izloženog djelovanju deionizirane vode određenog sastava (deionizirane vode, zatim deionizirane vode u koju je dodan biocid ili smjesa biocida i inhibitora) kroz vremenski period od 480 h. Korozijske promjene praćene su povremenim fotografiranjem površine metalnog uzoraka i okolnog elektrolita. Na slici 1 prikazane su promjene do kojih je došlo nakon različitih vremena izlaganja čelika deioniziranoj vodi.

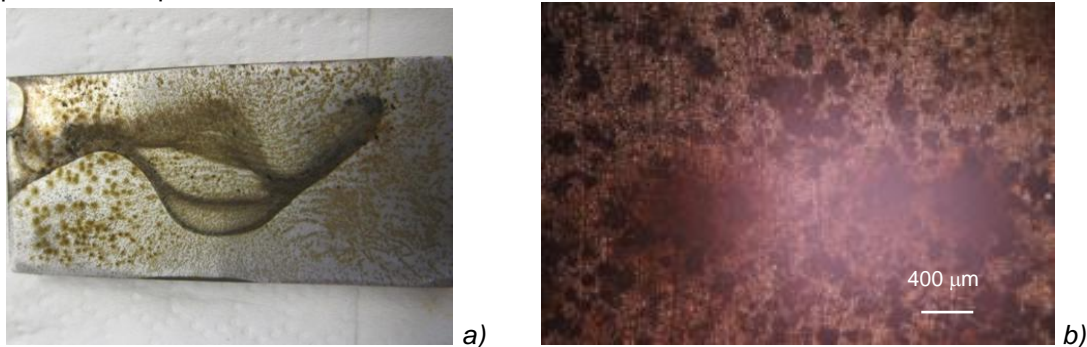


Slika 1. Čelični uzorak uronjen u deioniziranu vodu nakon a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h

Figure 1. Steel sample immersed in deionized water after a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h

Može se vidjeti da je već nakon 48 sati površina čelika u potpunosti prekrivena žućkasto-narandžastim slojem korozijskih produkata. Kako je određena količina korozijskih produkata vidljiva i oko uzorka te na dnu posudice očit je da su nastali produkti slabo vezani za površinu čelika. Kod dužeg vremena izlaganja povećava se količina korozijskih produkata na površini uzorka, kao i oko sa-

mog uzorka te na dnu posudice (u obliku taloga). Uočene promjene posljedica su odvijanja opće korozije čelika. Nakon 480 h uzorak je izvađen iz otopine elektrolita, s površine su uklonjeni slojevi korozijskih produkata, uzorak je izvagan te mu je površina fotografirana u makro načinu rada s digitalnim fotoaparatom (Sl. 2a) i pregledana s optičkim mikroskopom uz uvećanje od 40 puta (Sl. 2b).

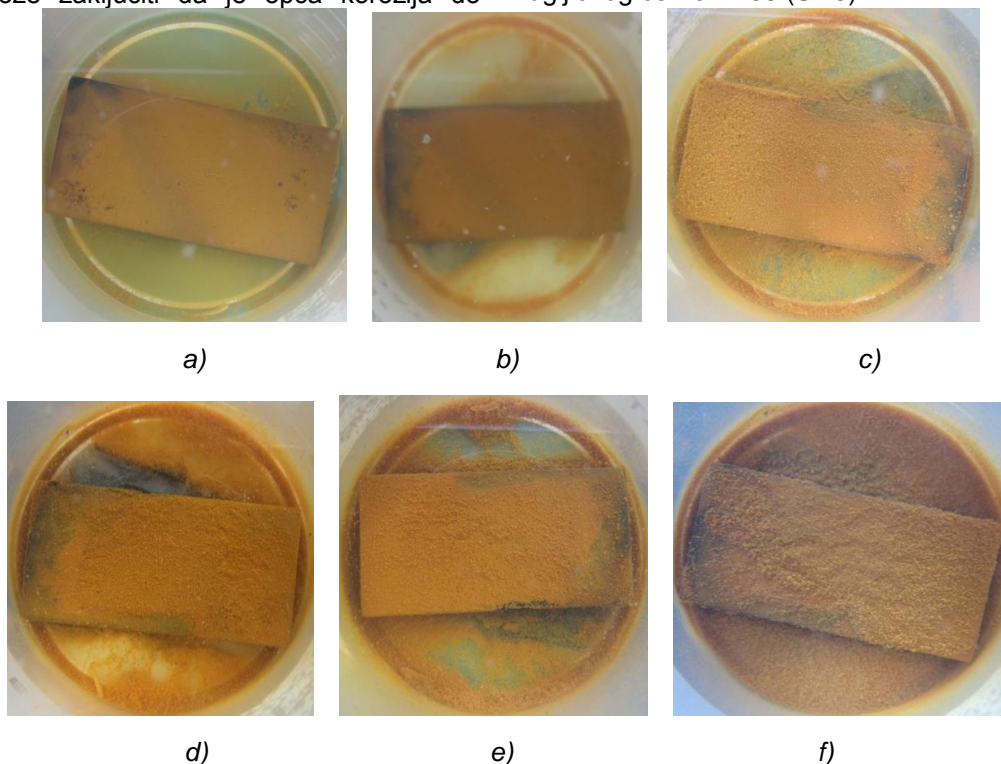


Slika 2. a) Površina čelika P235 nakon ultrazvučnog čišćenja i sušenja i b) površina uzorka uz uvećanje 40 puta

Figure 2. a) P235 steel surface after ultrasonic cleaning and drying and b) sample surface with magnification of 40 times

Na površini su vidljiva plitka oštećenja (Sl. 2a), međutim nakon ispitivanja uz uvećanje na površini uzorka nisu pronađene dublje jamice (Sl. 2b), iz čega se može zaključiti da je opća korozija do-

minantni oblik korozijskog napada na ugljičnom čeliku u deioniziranoj vodi. Dodatak komercijalnog biocida u deioniziranu vodu ne utječe na koroziju ugljičnog čelika P235 (Sl. 3).

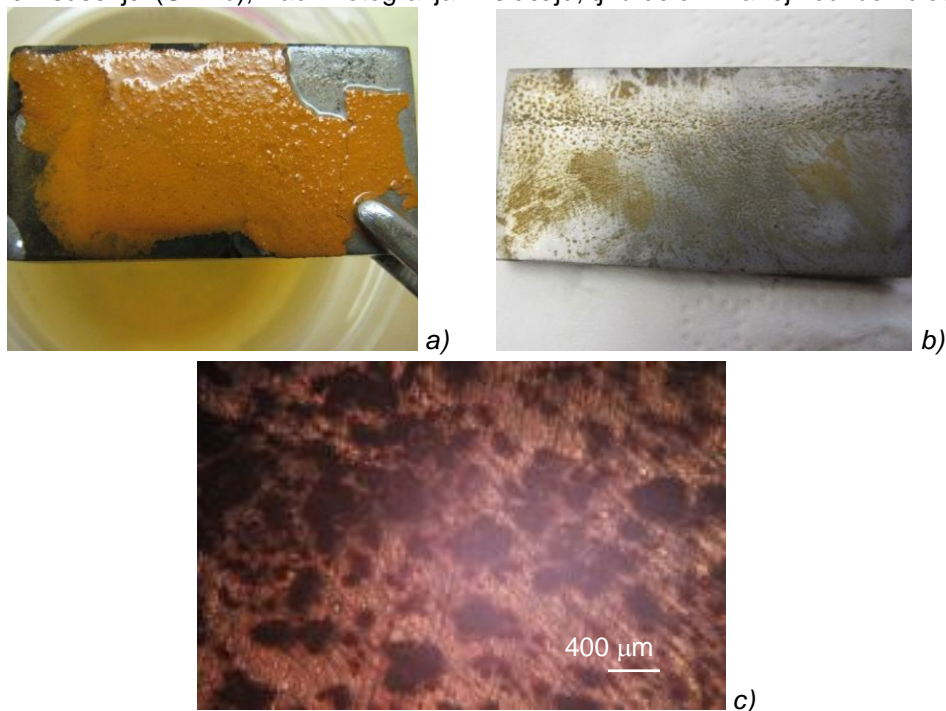


Slika 3. Čelični uzorak uronjen u deioniziranu vodu uz dodatak biocida nakon a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h

Figure 3. Steel sample immersed in deionized water with biocide after a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h

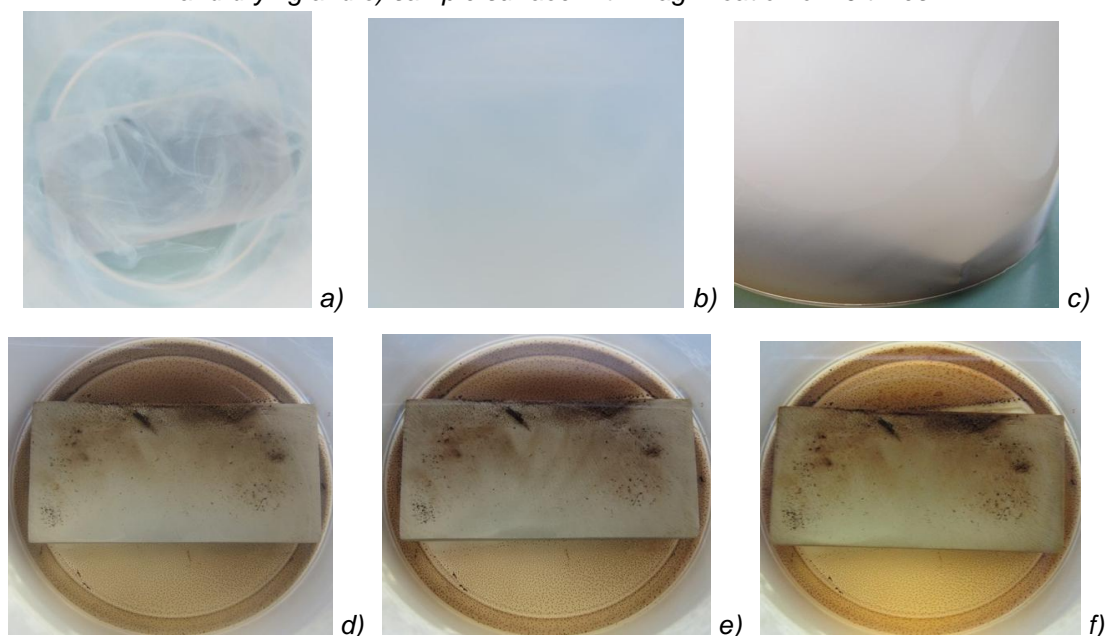
Također, fotografije čeličnog uzorka snimljene s digitalnim fotoaparatom nakon vađenja iz otopine (Sl. 4a) i nakon sušenja (Sl. 4b), kao i fotografija

površine uzorka uz uvećanje (Sl. 4c), ukazuju na identično ponašanje čelika kao i u prethodnom slučaju, tj. u deioniziranoj vodi bez biocida.



Slika 4. Fotografije čeličnog uzorka a) nakon vađenja iz otopine, b) nakon ultrazvučnog čišćenja i sušenja i c) slika površine uzorka uz uvećanje 40 puta

Figure 4. Photographs of steel sample a) after take out from deionized water, b) after ultrasonic cleaning and drying and c) sample surface with magnification of 40 times



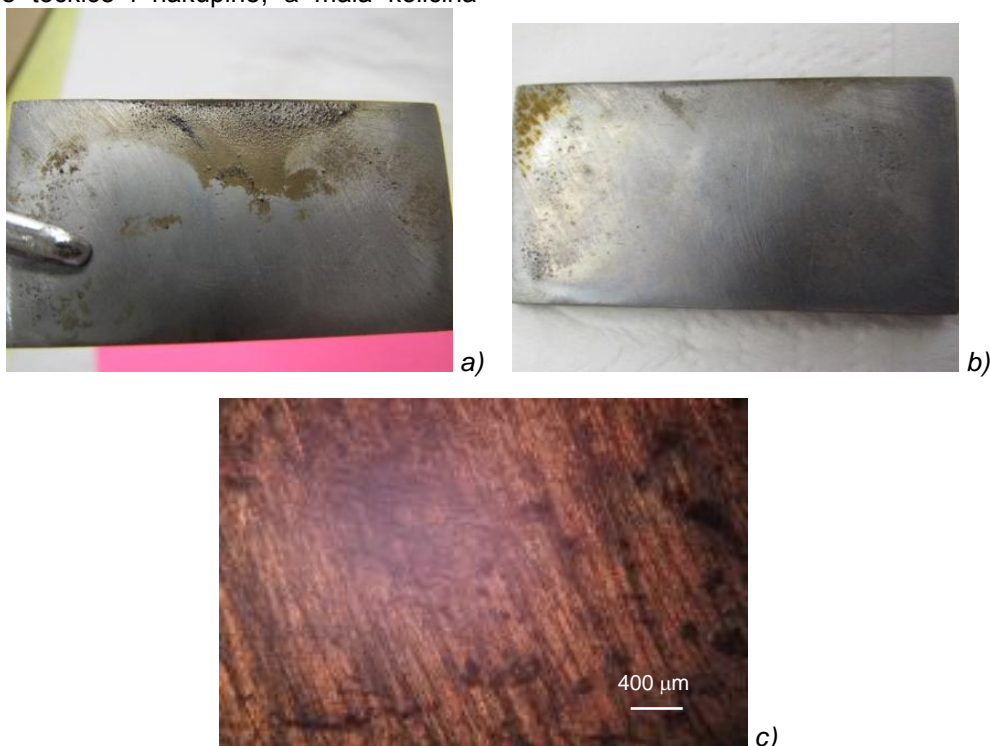
Slika 5. Čelični uzorak uronjen u dejoniziranu vodu uz dodatak biocida i 0.7 vol % inhibitora nakon a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480

Figure 5. Steel sample immersed in deionized water with biocide and 0.7 % v/v of corrosion inhibitor after a) 48 h, b) 72 h, c) 144 h, d) 216 h, e) 312 h i f) 480 h

Kao što se može vidjeti sa slike 5 dodatak komercijalnog inhibitora korozije u koncentraciji od 0.7 vol. % u deioniziranu vodu s biocidom dovodi do značajnih promjena u ispitivanom sustavu.

Dodani inhibitor izaziva zamućenje deionizirane vode, zbog čega je u prvih 144 sati nemoguće pratiti stanje površina čelika. Fotografije snimljene kod dužih vremena izlaganja (nakon 216, 312 i 480 h) pokazuju da su na nekim mjestima površine vidljive crne točkice i nakupine, a mala količina

crnog taloga uočena je i na dnu posudice oko uzorka. Veći dio površine čelika ostao je sjajan do kraja ispitivanja, što je vidljivo i sa slike 6 koja prikazuje stanje površine uzorka uz uvećanje od 40 puta. Očito je da dodatak inhibitora sprječava opću koroziju čelika P235 u deioniziranoj vodi kroz vremenski period od 480 sati. Slično ponašanje zabilježeno je i uz dodatak veće koncentracije inhibitora tj. 1.5 vol. %.



Slika 6. Fotografije čeličnog uzorka a) nakon vađenja iz otopine, b) nakon ultrazvučnog čišćenja i sušenja i c) slika površine uzorka uz uvećanje 40 puta.

Figure 6. Photographs of steel sample a) after take out from solution, b) after ultrasonic cleaning and drying and c) sample surface with magnification of 40 times

U tablici 2 dani su podaci o gubitku mase čelika u svakoj pojedinoj otopini elektrolita.

Tablica 2. Gubitak mase uzoraka čelika, brzina korozije i djelotvornost inhibicije korozije

Table 2. Mass loss of steel samples, corrosion rate and efficiency of corrosion inhibition

Elektrolit	Δm [g]	v_{kor} [g/god]	η [%]	v_{kor} [mm/god]
deionizirana voda	0.0311	0.568	-	0.035
deionizirana voda +15 ppm biocida	0.0321	0.586	-	0.036
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 0.7 % inhibitora	0.007	0.128	77.49	0.008
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 1.5 % inhibitora	0.0057	0.104	82.24	0.006

Najveći gubici mase ostvareni su u otopinama deionizirane vode, bez i prisustvu biocida. Dodatak inhibitora značajno smanjuje gubitak mase čelika, odnosno brzinu korozije čelika. Podaci o djelotvornosti inhibicije (η) navedeni u tablici 2, izračunati su korištenjem izraza:

$$\eta = \frac{\Delta m - \Delta m_i}{\Delta m} \times 100 \quad (8)$$

gdje Δm i Δm_i predstavljaju vrijednosti gubitaka mase bez i u prisustvu inhibitora. Najveća djelotvornost inhibicije korozije postignuta je kombini-

ranim djelovanjem biocida i inhibitora u koncentraciji 1.5 vol. %.

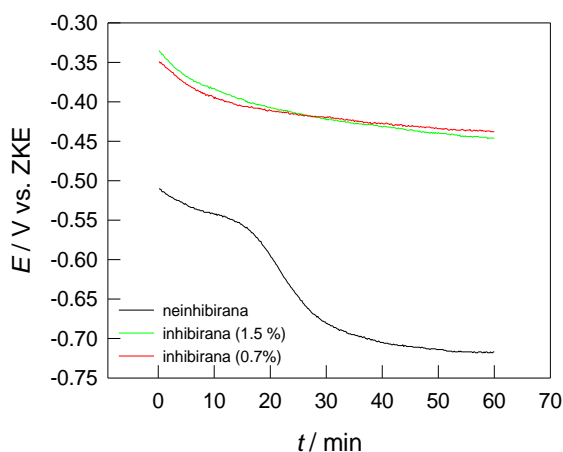
Iz podataka o gubitku mase moguće je izračunati i brzinu korozije čelika, v_{kor} , na način da se ostvareni gubitak mase (u 480 h), preračuna na vrijeme od godine dana (8760 h):

$$v_{kor} \text{ (g/god)} = \frac{\Delta m \times 8760}{480} \quad (9)$$

U praksi je značajno ustanoviti vremensku trajnost konstrukcijskog materijala izloženog korozivnom mediju (tj. odrediti brzinu prodiranja korozije u materijal) koja se izražava u mm/god. Nadalje, u praksi se smatra da vrijednosti manje od 0.1 mm/god ukazuju na malu brzinu korozije konstrukcijskog materijala. Brzina korozije izražena u mm/god određena je korištenjem izraza [25]:

$$v_{kor} \text{ (mm/god)} = \frac{\Delta m \times K}{A \times t \times \rho} \quad (10)$$

gdje je Δm gubitak mase u g, K je konstanta koja za mm/god iznosi 8.76×10^4 , A je površina uzorka u cm^2 , t je vrijeme izlaganja uzorka elektrolitu u satima, a ρ je gustoća uzorka u g/cm^3 . Podaci o brzini korozije (u g/god i mm/god) također su navedeni u tablici 2. Vidljivo je da su sve vrijednosti prihvatljive, manje od 0.1 mm/god te da se značajno smanjuju dodatkom inhibitora. Rezultati pokazuju da se već u slučaju kombiniranog djelovanja biocida i inhibitora u manjoj koncentraciji (tj. 0.7 vol. %) brzina korozije ugljičnog čelika može smatrati zanemarivo malom.



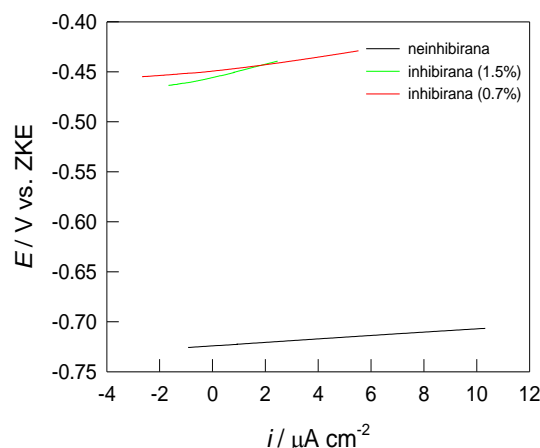
Slika 7. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga čelika P235 u deioniziranoj vodi s biocidom bez i u prisustvu inhibitora korozije

Figure 7. Open circuit potential measurement for steel P235 in deionized water with biocide in the absence and presence of corrosion inhibitor

Korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u deioniziranoj vodi ispitano je i elektrokemijskim metodama. Kod ovih mjerenja deionizirana voda sadržavala je uvijek istu količinu biocida (15 ppm) te različitu koncentraciju inhibitora. Odmah po uranjanju elektrode u određenu otopinu elektrolit, pratila se promjena njenog potencijala kroz vremenski period od 60 minuta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 7.

U svim promatranim sustavima potencijal čelika vremenom poprima negativnije vrijednosti, pri čemu je ta promjena jače izražena u neinhibiranoj otopini. Dodatak inhibitora pomiče potencijal ugljičnog čelika prema pozitivnijim vrijednostima.

Nakon stabilizacije čelika u određenoj otopini elektrolita kroz vremenski period od 60 minuta provedena su mjerenja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 8.



Slika 8. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za čelik P235 u deioniziranoj vodi s biocidom bez i u prisustvu inhibitora korozije

Figure 8. Results of linear polarization measurements investigations for steel P235 in deionized water with biocide in the absence and presence of corrosion inhibitor

Vidljivo je da su nagibi linearnih dijelova polarizacijskih krivulja veći za ispitivanja u inhibiranim otopinama. Kako se polarizacijski otpor, R_p , određuje iz nagiba linearnih dijelova krivulja to veći nagib znači i veću vrijednost polarizacijskog otpora, a dobivene vrijednosti za sve ispitivane otopine prikazane u tablici 3. U tablici su navedene i vrijednosti djelotvornosti inhibicije korozije izračunate korištenjem izraza:

$$\eta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}} \right) \times 100 \quad (11)$$

gdje R_p i R_{pi} predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora.

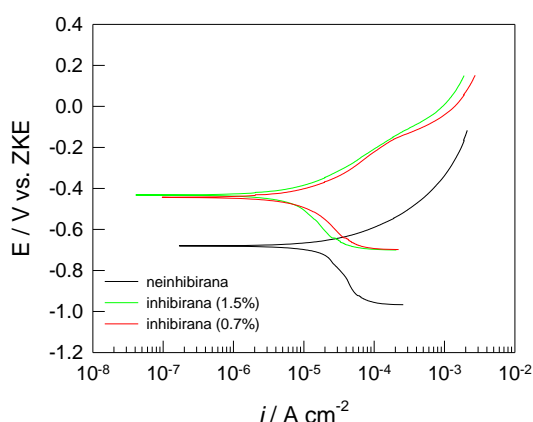
Najveća djelotvornost inhibicije korozije postignuta je u prisustvu 1.5 vol. % inhibitora korozije.

Tablica 3. Vrijednosti polarizacijskog otpora i djelotvornosti inhibicije korozije za čelik u deioniziranoj vodi s biocidom bez i u prisustvu inhibitora korozije

Table 3. Values of polarization resistance and efficiency of corrosion inhibition for steel in deionized water in the presence of biocide without and with corrosion inhibitor

Elektrolit	E_{kor} [V]	R_p [k Ω cm ²]	η / [%]
deionizirana voda +15 ppm biocida	-0.724	1.6784	-
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 0.7 % inhibitora	-0.449	3.307	49.37
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 1.5 % inhibitora	-0.456	5.836	71.31

Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u širem području potencijala prikazani su na slici 9.



Slika 9. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik P235 u deioniziranoj vodi s biocidom bez i u prisustvu inhibitora korozije

Figure 9. Potentiodynamic polarization curves for steel P235 in deionized water with biocide in the absence and presence of corrosion inhibitor

Dodani inhibitor izaziva značajne promjene u korozijskom ponašanju ugljičnog čelika. Promjene se očituju u pomicanju polarizacijskih krivulja prema pozitivnim vrijednostima potencijala i uočljivom smanjenju anodne gustoće struje, što ukazuje na činjenicu da primijenjen komercijalni inhibitor (Chemtec FI30) pripada anodnom tipu inhibitora korozije.

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri kao što su: korozijski potencijal, E_{kor} , korozijska struja, i_{kor} , Tafelov katodni i anodni nagib, b_k i b_a , a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4. U tablici su navedene vrijednosti djelotvornosti inhibicije korozije izračunate korištenjem jednadžbe:

$$\eta = \frac{(i_{kor}) - (i_{kor})_i}{(i_{kor})} \quad (12)$$

gdje su (i_{kor}) i $(i_{kor})_i$ gustoće korozijskih struja dobivene ispitivanjem u neinhibiranoj i inhibiranoj deioniziranoj vodi.

Tablica 4. Vrijednosti elektrokemijskih parametara za čelik u deioniziranoj vodi s biocidom bez i u prisustvu inhibitora korozije

Table 4. Values of electrochemical parameters for steel in deionized water in the presence of biocide without and with corrosion inhibitor

Elektrolit	E_{kor} [V]	i_{kor} [μ A/cm ²]	η [%]	v_{kor} [mm/god]
deionizirana voda +15 ppm biocida	-0.680	8.57	-	0.099
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 0.7 % inhibitora	-0.443	4.32	49.59	0.050
deionizirana voda + 15 ppm biocida + 1.5 % inhibitora	-0.435	3.33	61.44	0.039

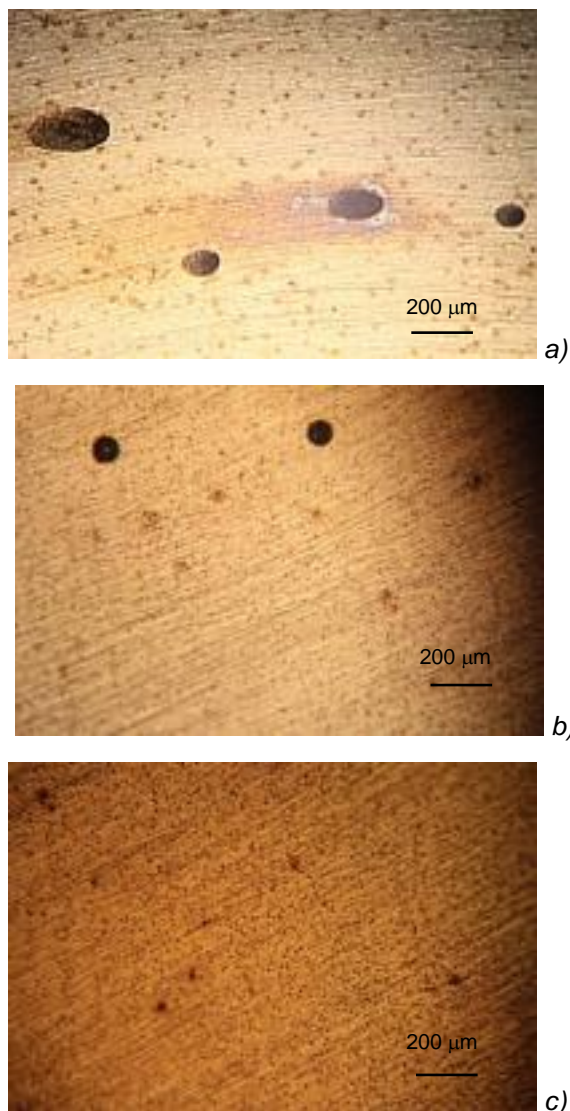
Vidljivo je da dodatak inhibitora u deioniziranu vodu smanjuje korozijsku struju te povećava djelotvornost inhibicije. Vrijednosti djelotvornosti inhibicije nešto su niže u odnosu na one dobivene mjerenjima gubitka mase. Razlog tome je najvjerojatnije vremensko trajanje samog ispitivanja. Naime ispitivanje mjerenjem gubitka mase odvijalo se u vremenskom periodu od 480 h, dok su elektro-

kemijska mjerenja provedena nakon 60-minutnog izlaganja elektrode otopini elektrolita.

U tablici su također dani i podaci za brzinu korozije određene korištenjem izraza (13), [26].

$$v_{kor} \text{ (mm/god)} = \frac{i_{kor} \times M}{\rho \times F \times z} \quad (13)$$

gdje je M molarna masa korodiranog metala u g/mol, F je Faradayeva konstanta 96487 C/mol, a z je broj elektrona. Izračunate vrijednosti nešto su veće u odnosu na vrijednosti dobivene mjerenjem gubitka mase, ali su još uvijek manje od 0.1 mm/god što predstavlja prihvatljivu vrijednost brzine korozije.



Slika 10. Površina uzoraka čelika P235 nakon potenciodinamičkih ispitivanja u deioniziranoj vodi s biocidom a) bez inhibitora, b) uz inhibitor koncentracije 0.7 %, c) uz inhibitor koncentracije 1.5 %.

Figure 10. P235 steel surface potentiodynamic polarization investigations in deionized water with biocide a) without inhibitor, b) in the presence of inhibitor in concentration of 0.7 %, c) in the presence of inhibitor in concentration of 1.5 %.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, površine čeličnih elektroda ispitane su pomo-

ću optičkog mikroskopa uz uvećanje od 100 puta, a rezultati ispitivanja su prikazani na slici 10. Vidljivo je da je anodna polarizacija na uzorcima čelika izazvala pojavu jamičaste korozije. Jasno da su oštećenja površine čelika znatno manja u inhibiranim otopinama.

4. ZAKLJUČCI

- Ispitivanjem korozijskog ponašanja ugljičnog čelika P235 u deioniziranoj vodi mjerenjem gubitka mase, u vremenskom periodu od 480 h utvrđeno je da dolazi do opće korozije čelika. Već nakon 48 sati po uranjanju, površina čelika u potpunosti je prekrivena žućkasto-narandžastim slojem korozijskih produkata koji su slabo vezani uz površinu. Dodatak komercijalnog biocida (Chemtec BI01) ne dovodi do promjena u korozijskom ponašanju čelika, dok dodatak komercijalnog inhibitora (Chemtec FI30) sprječava pojavu opće korozije čelika P235.
- U slučaju kombiniranog djelovanja biocida i inhibitora u manjoj koncentraciji (tj. 0.7 vol. %) brzina korozije ugljičnog čelika može smatrati zanemarivo malom.
- Elektrokemijska mjerenja pokazala su da primijenjeni komercijalni inhibitor Chemtec FI30 pripada anodnom tipu inhibitora.
- Anodna polarizacija na uzorku čelika u deioniziranoj vodi izazva pojavu jamičaste korozije, a oštećenja površine su znatno manja u inhibiranim otopinama.

5. REFERENCE

- [1] I.Vitez, D.Krumes (2009) 6. Naučno-stručni skup s međunarodnim učešćem Kvalitet 2009, Neum, Bosna i Hercegovina, proceedings, p.935-940.
- [2] I.Esih, Z.Dugi (1990) Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, Hrvatska.
- [3] A.S.H.Makhlouf (2014) Handbook of smart coatings for materials protection, Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
- [4] J.R.Davis (2001) Alloying understanding the basic, ASM International, Materials Park, Ohio, USA
- [5] S.Necib, Y.Linard, D.Crusset, M.Schlegel, S. Daumas, N.Michau (2017) Corrosion processes of C-steel in long-term repository conditions, Corrosion Engineering, Science and Technology, 52, 127-130.
- [6] W.Deberry, J.R.Kidwell, D.A.Malish (1982) Corrosion in potable water systems, final report, Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA.
- [7] P.R.Roberge (2000) Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, New York, USA.
- [8] <https://www.lytron.com/Tools-and-Technical-Reference/Application-Notes/Deionized-Water> (14. 4. 2019.)
- [9] N.Fredj, T.D.Burleigh, K.L.Heidersbach, B.R. Crowder (2012) Corrosion of carbon steel in waters of varying purity and velocity, Corrosion 2012

- Conference and Expo, Salt Lake City, Utah, USA, C2012-0001461.
- [10] A.Dugstad, L.Lunde, K.Videm (1994) Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel, in Corrosion/94, Paper No. 99014.
- [11] S.Nesic, G.T.Solvi, J.Enerhaug (1995) Comparison of the rotating cylinder and pipe flow tests for flow sensitive CO₂ corrosion, Corrosion, 51(10), 773-787.
- [12] Z.F.Yin, Y.R.Feng, W.Z.Zhao, Z.Q.Bai, G.F.Lin (2009) Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel, *Surface and Interface Analysis*, 41(6), 517-523.
- [13] D.Daniels, Monitoring and Treatment of Closed-Loop Cooling Water Systems (2016) (<https://www.powermag.com/monitoring-treatment-closed-loop-cooling-water-systems/?pagenum=2> (03/01/2016))
- [14] R.Jia, Y.Li, H.H.Al-Mahamedh, T.Gu (2017) Enhanced biocide treatments with d-aminoacid mixtures against a biofilm consortium from a water cooling tower, *Frontiers in Microbiology*, 8, 1538-1545.
- [15] V.Alar (2015) *Kemijska postojanost metala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [16] D.Christophersen (2010) Microbiological control strategy in cooling tower systems, *Crown solution customer newsletter*, 19, 1-4.
- [17] M.Nunez (2007) *Prevention of metal corrosion*, Nova Science Publishers Inc., New York, USA.
- [18] G.Joka (2018) Biocidi jučer, danas, sutra, *Kemija u industriji* 67(9-10), 470-472.
- [19] S.Bas, M.Kramer, D.Stopar (2017) Biofilm Surface Density Determines Biocide Effectiveness, *Frontiers in Microbiology*, 8: 2443, doi: 10.3389/fmicb. 2017. 02443
- [20] I.Esih (2003) *Osnove površinske zaštite*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [21] I.Esih, I.Stojanović, V.Šimunović, V.Alar (2018) Korozija pocinčanih cijevi izloženih vodi, *Zavarivanje*, 61(1/2), 15-19.
- [22] A.El-Aziz S.Fouda, S.A. Abd El-Maksoud, S.A. Abd El-Salam (2017) Mitigation of corrosion of carbon steel in acid medium using some antipyrine derivatives, *Zaštita Materijala*, 58(1), 5-15.
- [23] A.El-Aziz S.Fouda, A.Y.El-Khateeb, N.M.Elbahrawi (2017) Cupressus sempervirens extract as green inhibitor for corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solutions, *Zaštita Materijala*, 58(2), 131-143.
- [24] F.Ivušić, O.Lahodny-Šarc, I.Stojanović (2014) Corrosion inhibition of carbon steel in saline solutions by gluconate, zinc sulphate and clay eluate, *Tehnički vjesnik* 21(1), 107-114.
- [25] R.Babolan (2005) *Corrosion tests and standards: applications and interpretations - second edition*, ASTM International, Balitmore, USA.
- [26] S.Kožuh, L.Vrsalović, M.Gojić, S.Gudić, B.Kosec (2016) Comparison of the corrosion behavior and surface morphology of NiTi alloy and stainless steels in sodium chloride solution, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 52(1), 53-61.

ABSTRACT

CORROSION INVESTIGATIONS OF P235 CARBON STEEL IN DEIONIZED WATER

In this paper results of the corrosion behavior of steel P235 used for pipes in the water softening plant with ion exchangers were reported. Investigations were carried out in deionized water without and with the addition of commercial biocides and corrosion inhibitors, using mass loss measurement method and electrochemical methods (linear and potentiodynamic polarization method). After potentiodynamic polarization investigations, the surface of the steel was examined by optical microscopy. It has been found that general corrosion of steel occurs in deionized water. The addition of the commercial biocide (Chemtec BI01) does not alter the corrosion behavior of the steel while application of commercial inhibitor (Chemtec FI30) reduces the corrosion rate of the steel in deionized water to an acceptable value acting as an anodic type of corrosion inhibitor. However, anodic polarization on steel sample in deionized water causes the appearance of pitting corrosion, and surface damage is considerably lower in inhibited solutions.

Keywords: carbon steel, corrosion, polarization, optical microscopy.

Professional paper

Paper received: 28.04.2019.

Paper accepted: 28.05.2019.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal