

# Istraživanje korozije u procesima grafičke reprodukcije

---

**Dragčević, Krešimir**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

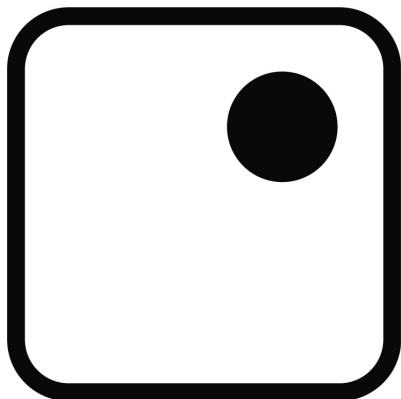
**2010**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:067291>

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

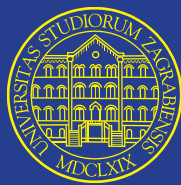
*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-09**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET

Krešimir Dragčević

**ISTRAŽIVANJE KOROZIJE U PROCESIMA  
GRAFIČKE REPRODUKCIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2010



UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF GRAPHIC ARTS

Krešimir Dragčević

**INVESTIGATION OF CORROSION IN THE  
PROCESSES OF GRAPHIC REPRODUCTION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2010



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET

KREŠIMIR DRAGČEVIĆ

**ISTRAŽIVANJE KOROZIJE U PROCESIMA  
GRAFIČKE REPRODUKCIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Dr. sc. Mladen Lovreček, izv. prof.

Zagreb, 2010

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Mladenu Lovrečeku, izv. prof. na znanstvenom i stručnom vodstvu kroz izradu doktorskog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Svetozaru Musiću, znanstvenom savjetniku što mi je omogućio izradu dijela mjerenja u Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković.

Zahvaljujem članovima povjerenstva na korisnim savjetima i razumijevanju.

Hvala Anti Poljičku i Ivani Pavlović na tehničkoj pomoći u finalnom oblikovanju ovog rada.

Hvala mojim roditeljima Đurđici i Zvonku što su u mene usadili kulturološke, moralne, ljudske vrijednosti i što su mi svojim primjerom pokazali kakav čovjek treba biti.

Najveća hvala mojoj supruzi Ani na svojoj ljubavi i podršci u dobrim i zlim vremenima. Ovaj rad posvećujem njoj i njenoj beskrajnoj ljubavi kojom me hrani.

Krešimir Dragčević

## SAŽETAK

Korozija u realnim tiskarskim sustavima dobro je poznata pojava, premda istraživanjima njenih uzoraka i posljedica do sada nije posvećena dovoljna pozornost.

U ovom radu je kroz tri faze istraživanja ispitan utjecaj pojedinih kemijskih i fizikalnih parametara otopina za vlaženje na koroziju laboratorijskog čelika DIN Ust 12 ( $C_{\max}$  0,12%,  $Mn_{\max}$  0,50%,  $P_{\max}$  0,04%,  $S_{\max}$  0,04%). U prvoj fazi istraživanja pratio se utjecaj različitih pH vrijednosti te sastava elektrolita na koroziju čeličnih uzoraka u otvorenom sustavu, u kojem je omogućena apsorpcija kisika u elektrolit tijekom 126 dana. U primjeni ekoloških koncentrata otopina za vlaženje u suvremene sustave ofsetnog tiska dolazi do izražene pojave korozije. Stoga se u drugoj fazi istraživanja pratio utjecaj konvencionalnih i ekoloških otopina za vlaženje te utjecaj otopljenih površinskih spojeva papira na koroziju čeličnih uzoraka u zatvorenim sustavima kroz približno 31 mjesec. U prve dvije faze istraživanja kvantitativno se korozija pratila gravimetrijski, sa površina čelika snimana je spektrofotometrijska reemisija elektromagnetskog zračenja u vidljivom dijelu spektra, a FT-IR spektrometrijom analizirani su korozijski produkti iz taloga elektrolita. U trećoj fazi provedena su elektrokemijska potenciodinamička ispitivanja tehnikama s istosmjernom strujom, metodama linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije kojima su određeni korozijski parametri: korozijski potencijal ( $E_{kor}/mV$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{kor}/\mu A\ cm^{-2}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p/\Omega\ cm^2$ ) katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib Tafelovih pravaca te brzina korozije ( $BK /mm\ god^{-1}$ ). U trećoj fazi istraživanja mjerenjima je ispitan utjecaj različitih industrijskih otopina i otopljenih površinskih spojeva na koroziju čelika. Dobiveni rezultati svim primijenjenim mjernim metodama ukazuju da je korozija u početnim konvencionalnim i ekološkim otopinama za vlaženje pri sobnoj temperaturi gotovo potpuno inhibirana, dok bitno veći utjecaj na tijek i dinamiku korozije imaju površinski spojevi papira otopljeni u otopini za vlaženje tijekom procesa tiska.

Ključne riječi:

korozija, čelik, otopina za vlaženje, FT-IR, linearna polarizacija, Tafelova ekstrapolacija

## ABSTRACT

Corrosion in real printing systems is well known phenomenon, although ample attention has not been given by now to the investigations of its origins and consequences.

In this thesis, the influence of certain chemical and physical parameters of fountain solutions on the corrosion of laboratory steel DIN Ust 12 ( $C_{\max}$  0,12%,  $Mn_{\max}$  0,50%,  $P_{\max}$  0,04%,  $S_{\max}$  0,04%) has been investigated in three phases. In the first phase, the influence of different pH values, as well as the compositions of electrolytes on the corrosion of steel specimens in the open system - with enabled absorption of oxygen in the electrolyte - was followed during 126 days. With the application of ecological concentrates of fountain solutions, the phenomenon of corrosion becomes more significant. In the second phase, therefore, the impact of conventional and ecological fountain solutions, as well as the impact of dissolved surface compounds from the paper on the corrosion of the steel was followed in the closed systems during approximately 31 months. The corrosion was in the first two phases quantitatively determined by gravimetric method, the spectrophotometer reemission of the electromagnetic radiation was registered from the surface of the steel in the visible part of the spectrum, while the corrosion products were analyzed from the electrolyte residues by the FT-IR spectrometry. In the third phase the electrochemical potentiodynamic measurements were carried out with the direct current and the method of linear polarization and Tafel's extrapolation, by which the corrosion parameters were determined: corrosion potential ( $E_{kor}/mV$ ), corrosion current density ( $j_{kor}/\mu A\ cm^{-2}$ ), polarization resistance ( $R_p/\Omega\ cm^2$ ) cathodic ( $-\beta_k$ ) and anodic ( $\beta_a$ ) inclination of Tafel's lines, as well as the corrosion rate ( $BK /mm\ yr^{-1}$ ). In the third phase, the impact of different industrial fountain solutions and dissolved paper surface compounds on the corrosion was measured. Results obtained by the applied measuring methods are showing that the corrosion in the starting conventional and ecological fountain solutions is almost totally inhibited at the room temperature, while compounds from the surface of the paper, dissolved in the fountain solution, have significantly higher impact on the course and the dynamics of the corrosion during the printing process.

Key words: corrosion, steel, fountain solution, FT-IR, linear polarization, Tafel's extrapolation

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORETSKI DIO .....	2
2.1 Princip ofsetnog tiska .....	2
2.2. Otopina za vlaženje u ofsetnom tisku .....	6
2.3. Osnove elektrokemijske korozije .....	9
2.3.1. Elektrokemijski prenapon .....	9
2.3.2. Brzina reakcije izmjene naboja .....	12
2.3.3. Kinetika ravnomjerne korozije .....	14
2.3.4. Osnovne jednadžbe elektrokemijske korozije .....	18
2.3.5. Gubitak mase – Faradayev zakon .....	24
2.4. Kemijska i strukturna svojstva željezovih oksida i oksihidroksida .....	26
2.5. Spektrofotometrijska analiza .....	30
2.5.1. Spektrofotometrijska analiza u vidljivom dijelu spektra .....	31
2.5.2. FT - IR spektroskopija .....	31
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	34
3.1. Mjerne metode .....	34
3.2. Priprema uzoraka .....	38
3.2.1. Obrada elektroda .....	38
3.2.2. Priprema elektrolita .....	39
3.2.3. Priprema uzoraka pastila za FT-IR spektrometriju.....	45



4. REZULTATI.....	46
4.1. Rezultati gravimetrijskih mjerenja .....	46
4.2. Rezultati mjerenja pH vrijednosti i električne provodnosti elektrolita .....	48
4.3. Rezultati spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra.....	51
4.4. Rezultati FT-IR spektrometrijske analize .....	58
4.5. Rezultati elektrokemijskih mjerenja potenciodinamičkom polarizacijom .....	67
5. RASPRAVA REZULTATA.....	91
5.1. Rasprava rezultata gravimetrijskih mjerenja .....	95
5.2. Rasprava rezultata pH vrijednosti i električne provodnosti .....	97
5.3. Rasprava rezultata spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra .....	100
5.4. Rasprava rezultata FT-IR spektroskopije .....	106
5.5. Rasprava rezultata elektrokemijskih mjerenja potenciodinamičkom polarizacijom .....	114
6. ZAKLJUČCI .....	123
7. LITERATURA.....	125

## 1. UVOD

Osnovna zadaća otopine za vlaženje u procesu ofsetnog tiska je oleofobizacija slobodnih površina na tiskovnoj formi. Bojilo koje se potom nanosi veže se samo za tiskovne površine na tiskovnoj formi i zajedno s otopinom za vlaženje, pod utjecajem pritiska, preko ofsetnog gumenog platna prenosi se na tiskovnu podlogu.

Uz svoju osnovnu ulogu, otopina za vlaženje svojim prolaskom kroz stroj također održava pH vrijednost stroja i omogućava definiranu oksipolimerizaciju bojila, miješajući se s bojom određuje mu viskoznost, hlapljenjem održava temperaturu, a inhibitori korozije iz otopine sprječavaju koroziju dijelova ofsetnog stroja. Prolaskom araka ili trake kroz stroj, površinski premazi papira zbog trenja između ofsetnog i tiskovnog cilindra te kemijskog otapanja ulaze u otopinu za vlaženje na ofsetnom cilindru, potom rotacijom strojnih dijelova i do ostalih cilindara, uređaja za vlaženje i ležajeva te naposljetku i u spremnik otopine za vlaženje.

Otopini za vlaženje onečišćenoj otopljenim papirnim premazima, česticama punila i vlakancima iz papira, tragovima pigmenta... mijenjaju se svojstva potrebna za tisak, a time postaje i bitno korozivno agresivniji medij. Svi dijelovi ofsetnih strojeva visokog su stupnja kvalitete izrade uz vrlo mala dozvoljena odstupanja, stoga će i mikrometarske promjene dimenzija znatno utjecati na kvalitetu otiska. Najmanji tragovi korozivnih produkata u ležajevima valjaka izazvat će vibracije strojnih dijelova, a tragovi korozivnih produkata na površinama cilindara (temeljni, ofsetni i tiskovni) izazvat će proklizavanje veće od predviđenog.

Uvođenjem ekoloških koncentrata otopina za vlaženje u suvremene sustave ofsetnog tiska, otopina postaje korozivno još agresivniji medij. Stoga je u daljnjem razvoju ofsetnog tiska postalo nužno istražiti utjecaj parametara otopina za vlaženje (kemijskih, elektrokemijskih, fizikalno kemijskih, mehaničkih...) na koroziju strojnih dijelova.

## 2. TEORETSKI DIO

### 2.1 Princip ofsetnog tiska

Češki je tiskar i izumitelj Alois Senefelder gledajući kamenje u potoku primijetio da je kamenje vapnenačkog porijekla, iako većim dijelom izvan vode, uvijek vlažno i obraslo mahovinom. Počeo je proučavati hidrofilna svojstva brušenih vapnenačkih kamenih ploča i tragao za sredstvom koje će dovoljno kvalitetno hidrofobizirati buduće tiskovne površine. Njegov trud urodio je plodom 1796. godine kada je nakon dugotrajnih i sistematičnih ispitivanja pronašao da se tiskovni elementi na hidrofilnom vapnenačkom kamenu najbolje stvaraju masnom voštanom kredom. Ta godina smatra se godinom izuma plošnog tiska, iako je prvi tiskarski stroj te tehnike tiska Senefelder konstruirao i predstavio tek godinu dana kasnije (1797.). Kroz narednih dvjesto godina plošni se tisak bitno izmijenio, ali osnovni princip tiska ostao je isti. Tiskovne površine na nekom hidrofilnom materijalu (kamena, cinkova, aluminijska... ploča) prekrivene su tankim slojem (0,25-10  $\mu\text{m}$ ) tvari jakih hidrofobnih svojstava (voštana kreda, prirodna smola, asfalt, nepolarni koloid, diazo kopirna smola, fotopolimerni ili termalni polimerni materijal...). Na pripremljenu tiskovnu formu nanosi se voda (tj. otopina za vlaženje) koja se zbog svog jakog polariteta odbija s hidrofobnih tiskovnih površina, a adsorbira se na hidrofilne slobodne površine koje potom zbog prisustva vode poprimaju oleofobna svojstva. Nepolarno bojilo koje se potom nanosi biva odbijeno s slobodnih površina jakim polaritetom vode i prihvaća se na tiskovne površine. Bojilo i voda (otopina za vlaženje) neposredno se ili posredno, pod pritiskom, prenose na tiskovnu podlogu. Najveća prednost ove tehnike tiska proizlazi iz činjenice da su tiskovne i slobodne površine na tiskovnoj formi praktički u istoj ravnini pa je svaki tiskovni element bez obzira na svoju površinu tijekom tiska opterećen istim pritiskom. Isti pritisak na tiskovne elemente prilikom tiska osigurava jednolik nanos bojila na svim tiskovnim elementima. Daljnjim razvitkom brzotisnih

i rotacijskih strojeva u grafičkoj tehnologiji, smanjili su se ukupni pritisci potrebni za prijenos bojila pa je ova konstrukcijska prednost plošnog tiska došla do punog izražaja i omogućila je u prošlom stoljeću razvitak cijelih sustava mjernih stripova za kontrolu reprodukcije.

Početak prošlog stoljeća u Rutherfordu, država New Jersey SAD, američki litograf i tiskar Ira William Rubel u svojoj tiskari bavio se tiskom na vrlo tvrde i neravne (banknote) papire. Zbog boljeg otiskivanja i prijenosa bojila tiskovni cilindar obložio je gumenom prevlakom što je u Americi kod tiska na tvrde papire već neko vrijeme bio uobičajen postupak. Početkom 1904. godine na kraju vrlo napornog dana Rubelu je popustila koncentracija i tijekom otiskivanja zaboravio je uložiti papir u stroj, pa se bojilo s tiskovne forme prenijelo na gumenu površinu tiskovnog cilindra. Sljedeći papir koji je ušao u stroj otisnuo se obostrano. Promatrajući sporni arak Rubel je primijetio da je otisak na poleđini, otisnut s gumene navlake, znatno bolji i "puniji" nego na licu otisnutom direktno s tiskovne forme. U to vrijeme tiskovne forme izrađivale su se isključivo od tvrdih materijala (olovne legure, cink, bakar, aluminij, kamen) koji su vrlo loše prianjali uz neravne tiskovne podloge i loše na njih prenosili bojilo, dok gumena navlaka bolje prianja uz neravne površine pa uz manji pritisak prenosi na podlogu veći postotak bojila. Za pronalazak se brzo pročulo pa su konstruktori ubrzo počeli konstruirati strojeve s indirektnim otiskivanjem.

Nijemac Caspar Hermann je 1891. godine kao dvadesetogodišnjak otišao u Ameriku i narednih se petnaest godina usavršavao te prikupljao stručna znanja radeći u litografskim i cinkografskim tiskarama. Mnogobrojne ideje i konstrukcijske inovacije pokušao je provesti u djelo, tražio investitore, a neke patente i sam financirao, no bez većeg financijskog uspjeha. Nepunih godinu dana nakon Rubelovog otkrića u Hermann-ovoj se glavi stvorila vizija o konstrukciji rotacionog indirektnog stroja s plošnom cinkovom tiskovnom formom pa je svoju zamisao ponudio tvornici grafičkih strojeva Harris-Automatic-Press u Nilesu, SAD. Razočaran nerazumijevanjem za

njegove ideje, ali s vizijom novog konstrukcijskog rješenja, Hermann se vratio 1906. u Njemačku. Zamisao je ponudio tvornici grafičkih strojeva «Dingler», u kojoj su pokazali veliki interes za konstrukcijske inovacije iz Amerike. Nedugo nakon toga, 26. studenog 1907. tvornica strojeva «Dingler» predstavila je prvi ofsetni tiskarski stroj "TRIUMPF" [1]. Osnovna shema tiskovnog agregata sastavljenog od tri cilindra (temeljni ili pločni na kome se nalazi tiskovna forma, ofsetni s gumenom navlakom i tvrdi tiskovni) do današnjih dana je mnogo usavršavana, ali u osnovi je, konstrukcijski, ostala ista. Caspar Herman, u povijesti zapamćen kao izumitelj ofsetnog tiska, konstrukcijski je povezao u cjelinu dva velika otkrića koja su prethodila njegovu [2].

Od izuma je moralo proći pola stoljeća kako bi osnovne konstrukcijske prednosti ofsetnog tiska došle u potpunosti do izražaja i kako bi ta tehnika postala najzastupljenija tehnika otiskivanja. Do 60-ih godina prošlog stoljeća sva značajnija unaprjeđenja u ofsetnom tisku bila su vezana uz usavršavanje pojedinih uređaja u ofsetnim strojevima (uređaj za ulaganje, hvataljke araka, prijenos zupčanicima s manjim vibracijama, uređaj za izlaganje...), ali sva spomenuta unaprjeđenja nisu bila specifična samo ofsetnom tisku nego su primijenjena i u ostalim tiskarskim tehnikama. S tehnološkog aspekta, dvije su značajne prepreke onemogućavale standardizaciju tiskarskog procesa tehnikom ofsetnog tiska. Prva prepreka odnosila se na tribomehaničku nepostojanost tiskovnih formi koje su se primjenjivale u ofsetnom tisku. Slobodne površine građene najčešće od samo mehanički zrnčanog cinka ili aluminijske i tiskovne površine građene od mekih koloida nisu bile otporne na habanje i trenje kojem su bile izložene tijekom procesa tiska, tako da su im se površinska svojstva mijenjala tijekom odvijanja naklade. Druga prepreka odnosila se na nedefiniranu i promjenjivu emulgaciju vode i tiskarskog bojila. Zbog uvjeta selektivnog močenja na tiskovnoj formi i pod utjecajem pritisaka između cilindara neizbježan je upliv otopine za vlaženje u bojilo čime se bojilo razrjeđuje i gubi zasićenje. Obje spomenute prepreke uzrokovale su praktički konstantnu promjenu svih vizualnih i mjernih parametara kvalitete otiska tijekom tiska naklade, što je onemogućilo bilo kakvu standard-

izaciju tiskarskog procesa. Tijekom 60-ih godina za izgradnju tiskovnih elemenata na tiskovnoj formi počinju se primjenjivati kopirni slojevi na bazi negativskih diazo smola, a nešto kasnije razvijaju se i pozitivski slojevi na bazi orto-kinon diazida koji su značajno otporniji na habanje u tribološko-mehaničkom sustavu s bojiлом i cilindrima s kojima dolaze u kontakt.

Krajem 60-ih i početkom 70-ih godina prošlog stoljeća definitivno se napušta cink kao materijal za izradu tiskovnih formi u ofsetnom tisku, a temeljitim i sustavnim ispitivanjima usavršavaju se postupci anodne oksidacije u obradi aluminijskih folija od kojih se izrađuju tiskovne forme. Veliki obol usavršavanju i razumijevanju procesa anodne oksidacije aluminijskih folija dali su i znanstvenici s Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (Barišić, Golubović, Korelić...). Anodnom oksidacijom u površini inače mekanog aluminijskog stvara se deblji (10-100 $\mu$ m) sloj vrlo tvrdog  $Al_2O_3 \cdot x H_2O$  najčešće kristaliziranog u bemitnoj strukturi. Slobodne površine na tiskovnoj formi zbog anodno oksidiranog aluminijskog imaju mnogostruko veću površinsku energiju, pa će stoga poprimiti znatno izraženija hidrofilna svojstva. To svojstvo će polučiti bržom adsorpcijom otopine za vlaženje što će u daljnjem razvoju ofsetnog tiska omogućiti razvoj tiskarskih strojeva veće brzine tiska. Druga značajna posljedica uvođenja postupka anodne oksidacije je da tako obrađena površina postaje bitno otpornija na habanje tijekom tiska zbog prisustva debljeg sloja vrlo tvrdog  $Al_2O_3 \cdot x H_2O$  na površini koja sudjeluje u tisku. Trošenje površina tijekom tiska je neizbježna pojava, ali zbog bemitne strukture površinska energija slobodnih površina neće se značajno mijenjati tijekom tiska naklade. Uvođenjem diazo kopirnih slojeva od kojih se izrađuju tiskovne površine i postupka anodne oksidacije površina tiskovne forme za ofsetni tisak postala je tribo-mehanički, ali i fizikalno-kemijski znatno otpornija na uvjete kojima je izložena tijekom tiska.

Problem promjenjive emulgacije vode (otopine za vlaženje) s tiskarskim bojiлом kemijski i fizikalno izuzetno je složen proces na čijem se rješavanju radi i danas

u suvremenim sustavima ofsetnog tiska. Do sredine 60-ih godina prošlog stoljeća u većini slučajeva za vlaženje slobodnih površina u ofsetnom tisku koristi se tehnička ili vodovodna voda. Kemijski parametri vodovodne vode ponajviše ovise o vodocrpilištu, ali i dobu godine ili čak i dobu dana. Tiskarska bojila u ofsetnom tisku koja se pojavljuju na tržištu većim djelom suše hlapljenjem ili penetracijom u papir. Daljnjim razvojem ofsetnog tiska iz godine u godinu mijenjaju se bojila, a samim tim radi definiranja emulgacije mijenjaju se i dodaci otopinama za vlaženje. Dodatno na emulgiranje otopine za vlaženje i bojila utječu i otopljeni spojevi s površina papira čija se proizvodnja, naročito u rotacijskom tisku, znatno promijenila. Početkom 80-ih godina razvojem bojila koja suše i oksipolimerizacijom, uvođenjem zajedničkog valjka između uređaja za nanošenje bojila i uređaja za vlaženje te ponajprije razvojem raznorodnih dodataka otopini za vlaženje problem emulgiranja je sveden na tehnološki prihvatljivu razinu i ofsetni tisak je izrastao u najzastupljeniju tehniku otiskivanja visoke i ujednačene kvalitete otisaka u tisku na arke, revijalnom i novinskom rotacijskom tisku.

## 2.2. Otopina za vlaženje u ofsetnom tisku

U tehnici plošnog tiska tiskovne (one koje na sebe preuzimaju tiskarsko bojilo) i slobodne površine praktički su na istoj geometrijskoj razini ( $\Delta h$  0,5 - 5 $\mu$ m), no bitno se razlikuju prema svojim fizikalno-kemijskim svojstvima. Tiskovne površine građene su od nekog nepolarnog materijala male površinske energije (smole ili polimeri) dok su slobodne površine građene od polarnog materijala u pravilu velike površinske energije (mehanički zrnčani i anodno oksidirani aluminij). Materijali koji grade slobodne površine pokazuju dobra hidrofilna svojstva, no ne odlikuju se dovoljno izraženim oleofobnim svojstvima, da bi se stvorila potrebna oleofobnost slobodnih površina, prije nanošenja bojila na njih se nanese otopina za vlaženje. Stoga je osnovna zadaća otopine za vlaženje u procesu ofsetnog tiska oleofobizacija slobodnih

površina na tiskovnoj formi. Bojilo koje se potom nanosi veže se samo za tiskovne površine na tiskovnoj formi i zajedno s otopinom za vlaženje, pod utjecajem pritiska, preko ofsetnog gumenog platna prenosi se na tiskovnu podlogu [3].

Razvojem ofsetnog tiska mijenjala se i uloga otopine za vlaženje u samom sustavu otiskivanja. Do 60-ih godina prošlog stoljeća kao otopina za vlaženje koristila se tehnička ili vodovodna voda. U tadašnjim sustavima, nakon što je ispunila svoju osnovnu funkciju (sprječavanje vezanja bojila na tiskovne površine), voda u nastavku tiskarskog procesa, na ofsetnom gumenom platnu, a naročito na tiskovnoj podlozi, ima negativan utjecaj na kvalitetu otiska i cijelog tiskarskog procesa [4].

U suvremenim sustavima ofsetnog tiska otopina za vlaženje ima višeznačnu ulogu.

1. Prvenstveno sprječava nanošenje tiskarskog bojila na slobodne površine.
2. Slobodne površine na tiskovnoj formi izuzetno su hidrofilne no tijekom tiskarskog procesa trenjem s cilindrima s kojima dolazi u kontakt i taloženjem soli iz otopine za vlaženje ta svojstva se mijenjaju. Stoga se u otopinu za vlaženje dodaju soli za hidrofilizaciju koje regeneriraju hidrofilnost slobodnih površina tijekom tiskarskog procesa.
3. Soli za hidrofilizaciju i površinski aktivne tvari u otopini za vlaženje omogućiti će brzo uklanjanje tiskarskog bojila sa slobodnih površina pri samom pokretanju tiskarskog stroja ili ako je do toniranja došlo u samom procesu tiska. Kolokvijalno to svojstvo nazivaju "čišćenje tiskovne forme".
4. U otopinu za vlaženje dodaju se površinski aktivne tvari čija je primarna uloga smanjenje površinske napetosti otopine za vlaženje. Smanjenjem površinske napetosti otopini za vlaženje omogućena je brza i jednolika adsorpcija na slobodne površine. Na slobodnim površinama u procesu tiska stoga će biti manji nanos



otopine za vlaženje što će smanjiti ili potpuno ukloniti većinu za kvalitetu tiska negativnih posljedica koje uzrokuje otopina za vlaženje (razrjeđivanje tiskarskog bojila, močenje papira.....)

5. Regeneracija najčešće monomolekularnog sloja soli za hidrofilizaciju na slobodnim površinama tijekom procesa tiska dovodi do obnavljanja čvrsto vezanog sloja molekula vode koji će u tribosustavu s ostalim cilindrima s kojima tiskovna forma dolazi u kontakt djelovati kao vodeni klin tj. znatno će smanjiti trenje, a samim time i produžiti vijek tiskovne forme.
6. U otopinu za vlaženje dodaje se pufer koji otopini za vlaženje održava pH vrijednost ovisno o sustavu između pH 5 do pH 6. Primarno se pufer dodaje kako bi se pojačalo močenje slobodnih površina otopinom za vlaženje, jer je izoelektrična točka anodno oksidiranog aluminijskog pri pH vrijednosti oko 5,5.
7. Svojim hlapljenjem, ponajprije lakohlapljivih organskih spojeva, otopina za vlaženje hladi dijelove stroja koji se trenjem u tisku zagrijavaju. U ispravno podešenim sustavima temperatura strojnih dijelova kreće se između vrijednosti 30°C - 35°C.
8. Otopina za vlaženje tijekom tiska miješa se s bojilom. Većina dodataka koji se dodaju u otopinu za vlaženje primarno se dodaju radi bolje interakcije s tiskovnom formom. Nakon miješanja ti dodaci neumitno utječu na samo tiskarsko bojilo. U suvremenim sustavima ofsetnog tiska najznačajniji utjecaj na mjerne i vizualne parametre kvalitete otiska otopina za vlaženje ima upravo u interakciji s tiskarskim bojilom. Površinski aktivne tvari iz otopine za vlaženje djeluju kao emulgator pa će ujednačiti i definirati miješanje otopine za vlaženje i tiskarskog bojila. Puferi iz otopine za vlaženje također će utjecati i na pH vrijednost bojila te će omogućiti oksipolimerizaciju (kod hladnog sušenja), UV-polimerizaciju (kod UV sušenja) ili će pri sušenju s povišenom temperaturom ubrzati proces

sušenja. Nakon miješanja s otopinom za vlaženje bojilo poprima reološka svojstva potrebna za kvalitetan tisak [5].

Prolaskom araka ili papirne trake kroz stroj površinski premazi papira zbog trenja između ofsetnog i tiskovnog cilindra te kemijskog otapanja ulaze u otopinu za vlaženje na ofsetnom cilindru, potom rotacijom strojnih dijelova i do ostalih cilindara, uređaja za vlaženje i ležajeva, te naposljetku i u spremnik otopine za vlaženje. Otopini za vlaženje onečišćenoj otopljenim papirnim premazima, česticama punila i vlakancima iz papira, tragovima pigmenta... mijenjaju se svojstva potrebna za tisak, a time postaje i bitno korozivno agresivniji medij. Svi dijelovi ofsetnih strojeva visokog su stupnja kvalitete izrade uz vrlo mala dozvoljena odstupanja, stoga će i mikrometarske promjene dimenzija znatno utjecati na kvalitetu otiska. Najmanji tragovi korozivnih produkata u ležajevima valjaka pojačat će vibracije cilindara, a tragovi korozivnih produkata na površinama cilindara (temeljni, ofsetni i tiskovni), zbog promjene obodnih brzina izazvat će proklizavanje veće od predviđenih. Obje pojave u sustavu ofsetnog tiska izuzetno loše utječu na razribavanje bojila prilikom prijenosa, neujednačenost pritiska na površinama cilindara te općenito na sve vizualne i mjerne parametre kvalitete gotovog otiska.

## 2.3. Osnove elektrokemijske korozije

### 2.3.1. Elektrokemijski prenapon

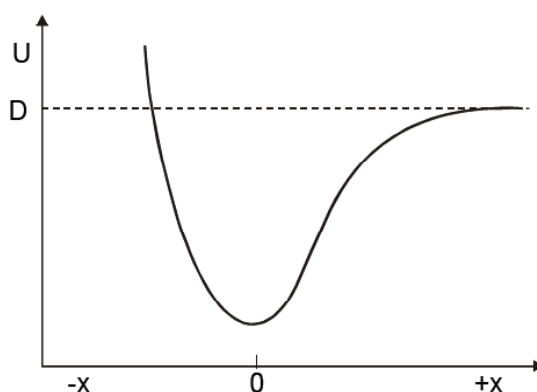
Osnovne postavke teorije elektrokemijskog prenapona dali su Butler [6], Erdey-Gruz [7] i Volmer, a pretpostavljajući da je najsporiji stupanj pri katodnom razvijanju vodika reakcija prijelaza naboja:



U elektrokemijskoj redoks reakciji:

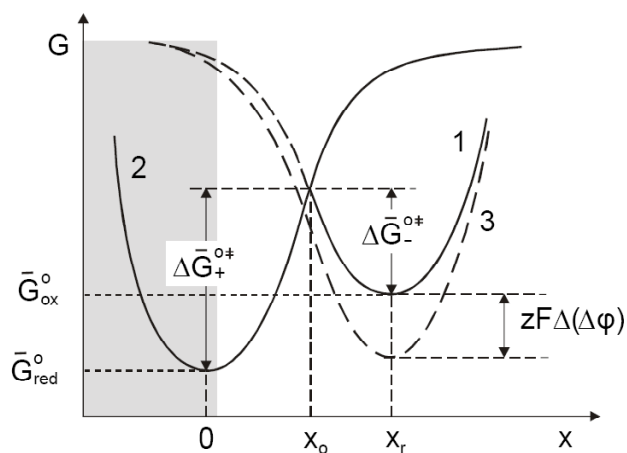


Ioni metala nalaze se u otopini u obliku kompleksa okruženi molekulama otapala (na primjer hidratizirani ion  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ ). Ion oscilira unutar svoje hidratacijske sfere zbog termičke energije. Njegova potencijalna energija promatrana u funkciji udaljenosti od ravnotežnog položaja, može se prikazati Morseovom krivuljom.



Slika 1. Morseova krivulja ovisnosti potencijalne energije sustava o udaljenosti od ravnotežnog položaja  
D - energija razlaganja (disocijacije) molekule

Potencijalna energija (U) je oblik energije potpuno pretvoriv u druge oblike. Može se smatrati da je U ekvivalentno standardnoj elektrokemijskoj Gibbsovoj energiji iona  $\bar{G}^\circ$  [8].



Slika 2. Energijska barijera koja se suprotstavlja procesu izmjene naboja između elektrode i iona u otopini

Na slici 2. krivuljom 1 prikazana je Morseova krivulja za ion u vanjskoj ravnini Helmholtzovog dijela dvosloja ( $x_1 = x_2$ ), dok krivulja 2 predstavlja odgovarajuću Morseovu krivulju za osciliranje iona metala oko svog ravnotežnog položaja u kristalnoj rešetki. Minimumi krivulja označavaju standardnu elektrokemijsku Gibbsovu energiju iona u otopini  $\bar{G}_{\text{ox}}^0$  ili metalu  $\bar{G}_{\text{red}}^0$  u odnosu na vakuum. Najmanji iznos energije, iznad prosječne energije početnog stanja, nužan da bi se dogodio prijelaz elektrona u smjeru otopina-elektroda,  $\Delta \bar{G}_-^{0\neq}$ , ili u smjeru elektroda-otopina,  $\Delta \bar{G}_+^{0\neq}$ , naziva se katodnom, odnosno anodnom energijom aktivacije, ili standardnom Gibbsovom energijom aktivacije. Energije aktivacije anodnog i katodnog procesa, koji određuju elektrodni potencijal, a nalaze se u odnosu:

$$\Delta \bar{G}_+^{0\neq} = \Delta \bar{G}_-^{0\neq} + \Delta \bar{G}^0 = \Delta \bar{G}_-^{0\neq} - RT \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3)$$

U slučaju polarizacije elektrode na neku vrijednost potencijala  $\Delta(\Delta\varphi)$  je ravnotežni potencijal, a prema definiciji prenapona:  $\Delta(\Delta\varphi) = \eta$ , međusobni položaj minimuma krivulja 1 i 2 će se promijeniti za iznos električne energije  $zF\Delta(\Delta\varphi)$  krivulja 3.

Elektrokemijska standardna Gibbsova energija aktivacije (Gibbsova energija aktiviranog kompleksa) može se rastaviti na kemijsku i električnu komponentu:

$$\Delta \bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + zF(\varphi_{x_0} - \varphi_2) \quad (4)$$

Razlika  $\Delta\varphi = \varphi_{x_0} - \varphi_2$  koja utječe na energiju aktivacije, predstavlja jedan dio od ukupnog pada potencijala u Helmholtzovom dvosloju.

$$\varphi_{x_0} - \varphi_2 = \alpha(\varphi_M - \varphi_2) = \alpha\Delta\varphi \quad (5)$$

Iz toga slijedi:

$$\Delta \bar{G}_-^{0\neq} = \Delta G_-^{0\neq} + \alpha zF\Delta\varphi \quad (6)$$

Može se zaključiti da na energijsko stanje aktiviranog kompleksa, a preko njega na brzinu elektrokemijske reakcije neposredno utječe samo pad potencijala u Helmholtzovom dijelu dvosloja. Budući da je  $zF\Delta\phi$  električna energija unesena u sustav stvaranjem razlike potencijala  $\Delta\phi$  u dvosloju, a  $\alpha zF\Delta\phi$  dio te energije utrošen za smanjenje energijske barijere, koeficijent  $\alpha$  može se iskazati kao koeficijent iskorištenja energije. Uobičajen je i naziv koeficijent ili faktor simetrije. Na prijelaz naboja u jednom smjeru djeluje samo dio pada potencijala u Helmholtzovom dijelu dvosloja. Suma oba dijela iznosi 1:

$$\alpha zF\Delta\phi + (1 - \alpha)zF\Delta\phi = zF\Delta\phi \quad (7)$$

pri čemu je  $(1-\alpha)$  anodni, a  $\alpha$  katodni koeficijent prijelaza; njih su u elektrokemijsku kinetiku uveli Volmer i Erday-Gruz. Ako se pri anodnoj reakciji prijelaza naboja  $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$  smanji za udio  $(1-\alpha)zF\Delta\phi$ , tada će se pri istom potencijalu  $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$  povećati za iznos  $\alpha zF\Delta\phi$ .

### 2.3.2. Brzina reakcije izmjene naboja



pri čemu je  $(j_+)$  parcijalna anodna, a  $(j_-)$  je parcijalna katodna struja. Ravnotežno stanje pri  $E_{\text{kor}}$  definirano je uvjetom jednakosti parcijalnih struja:

$$j_+ = |j_-| = j_0 \quad (9)$$

Brzina elektrokemijske reakcije izražava se kao gustoća struje:

$$j = z F v \quad (10)$$

gdje je  $v$  brzina kemijske reakcije.

$$v = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = k'_- a_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_-^{0\neq}}{RT}\right) \quad (11)$$

$$v = -\frac{dn_{\text{red}}}{dt} = k'_+ a_{\text{red}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_+^{0\neq}}{RT}\right) \quad (12)$$

gdje su  $a_{\text{ox}}$  i  $a_{\text{red}}$  aktiviteti oksidirane i reducirane komponente, a  $\Delta\bar{G}_-^{0\neq}$  i  $\Delta\bar{G}_+^{0\neq}$  odgovarajuće Gibbsove energije aktivacije za izravnu i povratnu reakciju kada je pad potencijala u krutom dijelu dvosloja nula. Parcijalne gustoće anodne ( $j_+$ ) i katodne ( $j_-$ ) struje u ovisnosti o potencijalu mogu se iskazati sljedećim relacijama:

$$j_+ = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}_+^{0\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}\right] \quad (13)$$

$$j_- = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}_-^{0\neq} + \alpha zF\Delta\phi}{RT}\right] \quad (14)$$

Anodna parcijalna gustoća struje ( $j_+$ ) proporcionalna je aktivitetu reducirane komponente  $a_{\text{red}}$ , a katodna parcijalna gustoća struje ( $j_-$ ) aktivitetu oksidirane komponente  $a_{\text{ox}}$ . Na ravnotežnom potencijalu ( $E_r$ ) parcijalne gustoće struje se mogu iskazati kao gustoće struje izmjene  $j_0$ :

$$j_0 = zFk'_+ a_{\text{red}} \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}_+^{0\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\phi_r}{RT}\right] \quad (15)$$

$$j_0 = zFk'_- a_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}_-^{0\neq} - (1-\alpha)zF\Delta\phi_r}{RT}\right] \quad (16)$$

Slijedi:

$$j_+ = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF(\Delta\phi - \Delta\phi_r)}{RT}\right] \quad (17)$$

$$|j_-| = j_0 \exp\left[\frac{\alpha zF(\Delta\phi - \Delta\phi_r)}{RT}\right] \quad (18)$$

Razlike Galvanijevih potencijala  $\Delta\phi$  i  $\Delta\phi_r$  sadržane u gornjim jednadžbama prelaze u mjerljivu veličinu elektrokemijskog prenapona:

$$\Delta\phi - \Delta\phi_r = E_j - E_r = \eta_e \quad (19)$$

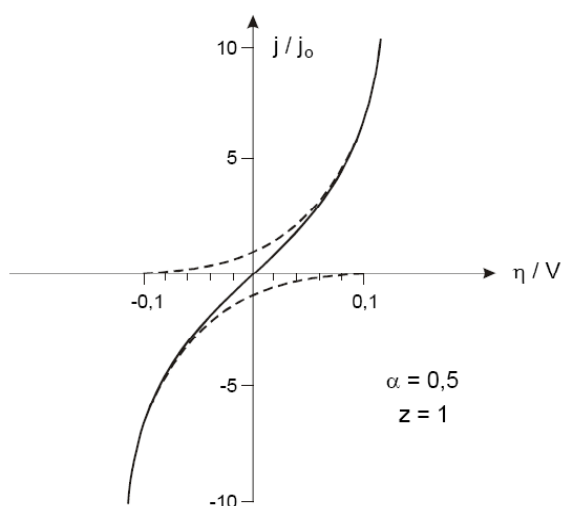
Budući da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje:

$$j = j_+ - |j_-| \quad (20)$$

dobiva se relacija koja daje vezu između ukupne struje koja teče kroz vanjski električni krug i elektrokemijskog (aktivacijskog) prenapona:

$$j = j_+ - |j_-| = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta_e}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha zF\eta_e}{RT} \right] \right\} \quad (21)$$

To je osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike poznata kao **Butler - Volmerova** jednadžba.



Slika 3. Reducirana gustoća struje,  $j/j_0$  kao funkcija prenapona za reakciju u kojoj je spori stupanj izmjena naboja.

-Isprekidane linije - parcijalna anodna i katodna reducirana gustoća struje.

-Puna linija - rezultirajuća struja-potencijal (prenapon) karakteristika koju opisuje Butler-Volmerova jednadžba.

### 2.3.3. Kinetika ravnomjerne korozije

Vrste korozije su najčešće grupirane u dvije skupine:

a) ravnomjerna korozija

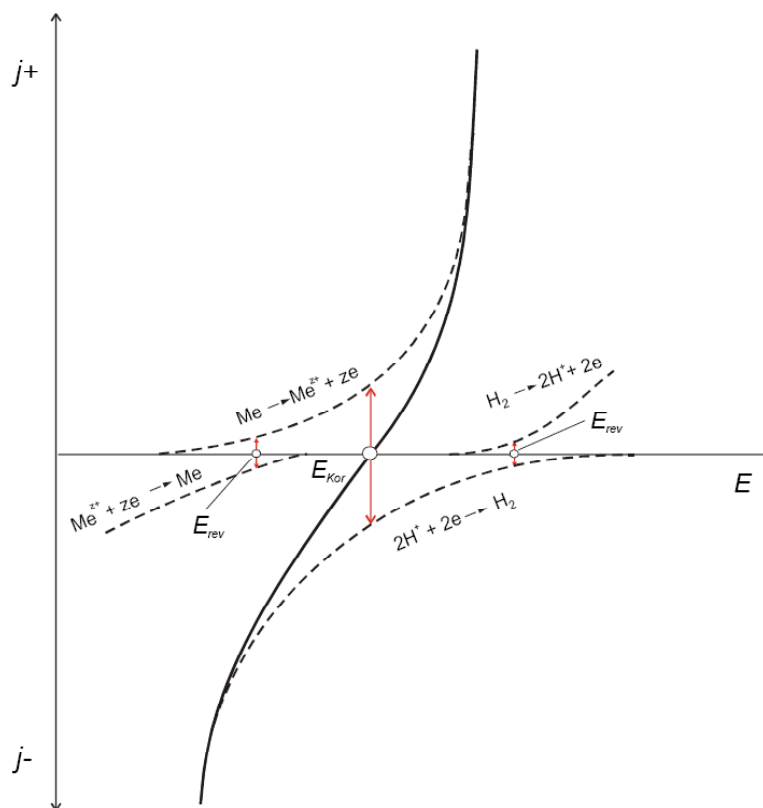
b) lokalizirana korozija

U analizi kinetike korozijskih reakcija, ograničit ćemo se na diskusiju ravnomjerne korozije, kada se korozijski napad odvija homogeno na cijeloj površini metala.

U već razmatranim redoks-sustavima, npr.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , ravnotežni potencijal koji se uspostavlja na otvorenom strujnom krugu određen je jednakošću parcijalne anodne i parcijalne katodne struje. Ova ravnoteža iskazuje se kao:

$$j_+ = |j_-| = j_0 \text{ kod } E_{\text{kor}} \quad (22)$$

Međutim, brojne elektrokemijske reakcije bitno su složenije budući da se na elektrodama istovremeno odvija više elektrokemijskih reakcija. Najjednostavniji primjer takvih reakcija je elektrokemijska korozija metala. Na potencijalu otvorenog kruga uspostavlja se stacionarno stanje između dva redoks-sustava definirana dvjema ravnotežama s četiri parcijalne reakcije, dvije anodne i dvije katodne. Za slučaj korozije nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju tu su reakcije otapanja metala, ionizacije vodika, reakcije taloženja metala i izlučivanja vodika (slika 4).



Slika 4. Odnos gustoća struje-potencijal karakteristike procesa korozije nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju.  
pune linije – krivulja za površinsku struju koja teče kroz vanjski krug,  
crtkane linije – parcijalne krivulje za pojedinačne procese.



Wagner i Traud razradili su ovaj problem s kinetičkog stajališta i postavili princip aditivnosti parcijalnih procesa [9]. Prema njima, zbroj brzina (odnosno gustoća struja) svih parcijalnih (pojedinačnih) katodnih i anodnih reakcija mora biti jednak nuli:

$$\sum j_a = \sum j_k = 0 \quad (23)$$

Potencijal koji se uspostavlja na svakoj elektrodi, kada nije polarizirana strujom iz vanjskog izvora, uvjetovan je ovom pravilnošću i naziva se mješoviti potencijal. Primjena ovog principa može se pokazati na primjeru korozije nekog elektronegativnog metala uz razvijanje vodika. Stacionarne polarizacijske krivulje za taj slučaj prikazane su na slici. Pune linije odgovaraju krivulji dobivenoj eksperimentalnim mjerenjem (ovisnost potencijala o struji koja teče kroz vanjski krug), crtkane linije odgovaraju parcijalnim krivuljama za pojedinačne procese. Bitan uvjet pri tome je termodinamički uvjet korozije, tj. ravnotežni potencijal katodnog procesa mora biti pozitivniji od ravnotežnog potencijala metala u razmatranoj elektrolitnoj otopini, određenog sastava i pH vrijednosti [10].

Budući da je u slučaju reakcije razvijanja vodika kao i u slučaju anodnog otapanja metala spori stupanj prijelaz naboja (elektrokemijski prenapon), u prikazanom koordinatnom sustavu ( $\log j$  vs.  $E$ ) nalaze se odgovarajući Tafelovi pravci za svaki pojedinačni proces (slika 5).

Na slici 5., u  $\log j$  prema  $E$  koordinatama, pogodnim za analizu tzv. Tafelovom metodom, prikazan je proces otapanja i taloženja nekog elektronegativnog metala (krivulje 1 i 2) s odgovarajućom gustoćom struje izmjene,  $j_{oM}$ , i proces razvijanja i ionizacije vodika na istom metalu (krivulje 4 i 3), s svojom strujom izmjene,  $j_{oH}$ . Iz dijagrama se jasno vidi da se katodna krivulja razvijanja vodika (3) i anodna krivulja otapanja metala (1) na jednom mjestu međusobno sijeku.

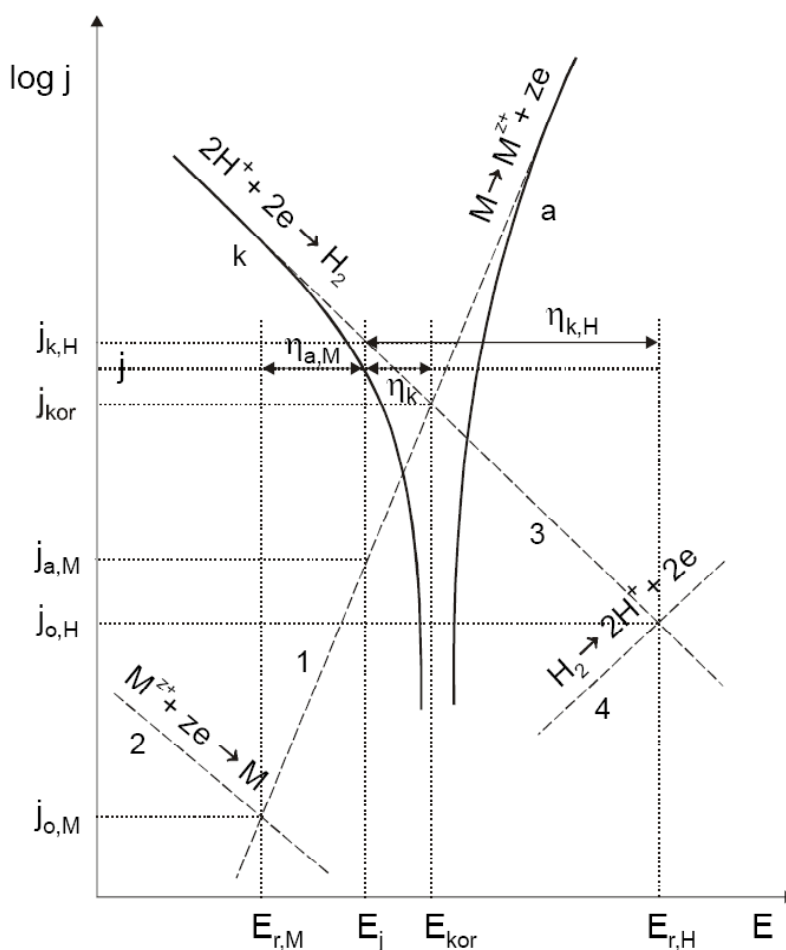
Upravo na potencijalu koji odgovara ovom presjeku ispunjen je uvjet jednakosti katodne i anodne struje pa se ovaj miješani potencijal, koji se na elektrodi uspostavlja

spontano na otvorenom strujnom krugu, naziva češće korozijski ili mirujući potencijal, a označava se s  $E_{kor}$ ,  $E_o$  ili  $E_{ok}$ .

U korozijskoj kinetici elektrodnih reakcija stacionarno stanje sustava definirano je sljedećim uvjetom:

$$\sum j_a = \sum j_k = j_{kor} \text{ kod } E_{kor} \quad (24)$$

Wagner-Traudova teorija mješanog potencijala zapravo je samo dosljedna primjena istih principa, primijenjenih pri definiranju ravnotežnog potencijala za jednostavan elektrodni sustav, kada je ovaj potencijal bio određen jednakošću parcijalne katodne i anodne struje za promatranu reakciju.



Slika 5. Stvaranje mješovitog potencijala na elektrodi pri istovremenom odvijanju dva suprotna elektrokemijska procesa.

Isprekidane linije - parcijalne krivulje za pojedinačne procese.

Pune linije - krivulje za ukupnu struju.

Pri katodnoj polarizaciji:

$$\eta_k = (E_j - E_{kor}) \quad (25)$$

razlikuju se posebne vrijednosti prenapona, anodni prenapon metala,

$$\eta_{a,M} = (E_j - E_{rM}) \quad (26)$$

i katodni prenapon razvijanja vodika:

$$\eta_{k,H} = (E_j - E_{rH}) \quad (27)$$

Pri ovoj vrijednosti katodne polarizacije vanjska struja je:

$$j = j_{aM} - j_{kH} \quad (28)$$

Neposredno slijedi da će brzina razvijanja vodika biti veća nego pri korozijskom potencijalu, a brzina otapanja metala manja nego pri korozijskom potencijalu.

### 2.3.4. Osnovne jednadžbe elektrokemijske korozije

#### Metoda Tafelove ekstrapolacije

Sve eksperimentalno mjerljive veličine koje mogu poslužiti u analizi mogućeg mehanizma reakcije nazivamo dijagnostičkim kriterijima.

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial \log j_k} \right) = b_k = -\frac{2,303RT}{\alpha_k F} \quad (29)$$

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial \log j_a} \right) = b_a = -\frac{2,303RT}{\alpha_a zF} \quad (30)$$

$$\alpha_k = \alpha_z \quad \text{i} \quad \alpha_a = (1 - \alpha)z \quad (31)$$

gdje su  $\alpha_k$  i  $\alpha_a$  koeficijenti prijenosa.

Pretpostavljajući da faktor simetrije ( $\alpha$ ) ima vrijednost 0,5 moguće je odrediti  $z$ , broj elektrona koji sudjeluju u elementarnoj reakciji izmjene naboja. Na 25°C:  $2,3RT/F = 59,2\text{mV}$ ; kada u reakciji sudjeluje samo jedan elektron,  $z = 1$  nagib je  $\approx 120\text{ mV}$ . Za  $z = 2$  nagib bi bio  $\approx 60\text{ mV}$ .

Stehiometrijski broj,  $\nu$



tj. ako se za stvaranje jedne molekule  $\text{H}_2$  moraju stvoriti dva aktivirana kompleksa,

zasebnim reakcijama između iona  $\text{H}^+$  i elektrona:



Spori stupanj koji određuje brzinu ukupne reakcije mora se ponoviti  $\nu$  puta, tada je za stvaranje jednog aktiviranog kompleksa potrebno provesti samo  $\nu$ -ti dio ukupne reakcije [11]

Tafelovi koeficijenti sada glase:

$$b_k = -\frac{2,303\nu RT}{\alpha z F} \quad \text{i} \quad b_a = \frac{2,303\nu RT}{(1-\alpha)z F} \quad (36)$$

odnosno koeficijenti prijelaza su:

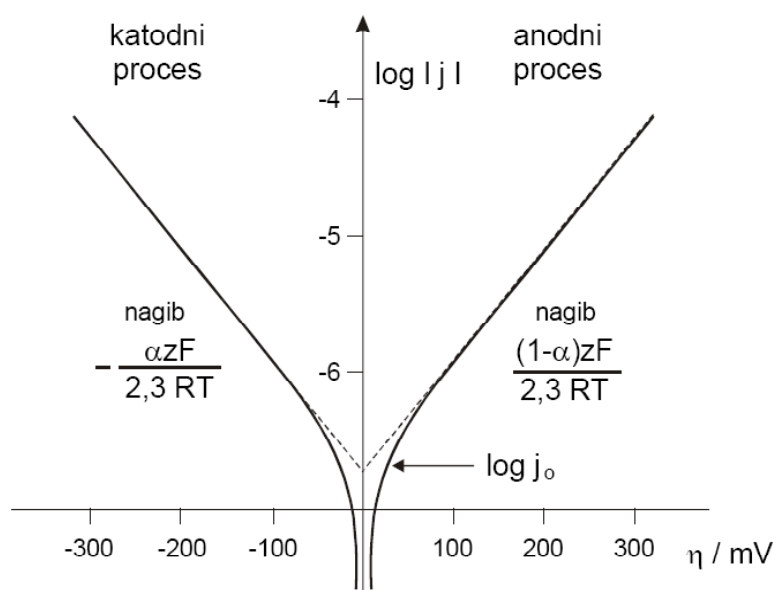
$$\alpha_k = \frac{\alpha z}{\nu} \quad \text{i} \quad \alpha_a = \frac{(1-\alpha)z}{\nu} \quad (37)$$

Veličina  $\nu$ , koja pokazuje koliko puta se odvija spori stupanj da bi se ukupna reakcija dogodila jedanput, naziva se stehiometrijski broj:

$$v = j_0 \frac{zF}{RT} \left( \frac{d\eta}{dj} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (38)$$

Parsons [12] je pokazao da se stehiometrijski broj može određivati i na osnovu relacije:

$$\frac{z}{v} = \frac{2,303RT}{F} \left( \frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_k} \right) \quad (39)$$



Slika 6. Struja-potencijal karakteristike za elektrokemijsku reakciju pod aktivacijskom kontrolom

Wagner i Traud, kao i Oldham i Mansfeld [13], a kasnije i mnogi drugi, pokazali su da se i za korozijski proces ako su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja (aktivacijska polarizacija) - može primijeniti jednađba:

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ - \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (40)$$

koja je po svojoj suštini *Butler-Volmerova jednađba*, gdje je  $j$  ( $j = j_a - j_k$ ), ukupna gustoća struje  $j$  ( $j = j_a - j_k$ ) koju možemo registrirati u vanjskom krugu, a  $b_a$  i  $b_k$  su Tafelovi nagibi za anodni i katodni proces. Prema Vetterovoj [14] definiciji razlika po-

tencijala u eksponencijalnim članovima ( $E = E_{kor}$ ) predstavlja polarizaciju elektrode:

$$\eta = E - E_{kor} \quad (41)$$

Eksponencijalna ovisnost između struje polarizacije i prenapona pri

$$\eta = E - E_{kor} \gg RT / F \quad (42)$$

dovodi do toga da jedan član u Butler-Volmerovoj jednadžbi postaje zanemariv u odnosu na drugi, pa jednadžba prelazi u Tafelovu jednadžbu:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (43)$$

Može se zaključiti da se Tafelova ovisnost eksperimentalno može naći samo u području većih polarizacija. Ovo je vidljivo i na slici 6. gdje se krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu asimptotski približavaju pravim linearnim ovisnostima. Ekstrapolacija anodne ili katodne polarizacijske krivulje do korozijskog potencijala  $E = E_{kor}$ , daje izravno gustoću korozijske struje:

$$j_{kor} = \sum_j (j_+, j)_{E=E_{kor}} = \sum_j (j_-, j)_{E=E_{kor}} \quad (44)$$

### Metoda linearne polarizacije

Tafelova metoda analize korozijskih kinetičkih parametara zahtijeva snimanje struja – potencijal karakteristika u širokom području potencijala:

$$|\eta| = |E - E_{kor}| \gg RT/F \quad (45)$$

Velike polarizacije mogu biti uzrokom ireverzibilnih promjena u korozijskom sustavu i iskrivljavanja rezultata zbog absorpcije vodika (pojava vodikove krtosti metala) i nekontroliranog povećanja hrapavosti elektrodne površine kao posljedice intenzivnog otapanja metala ili razvijanja kisika.

Ove promjene moguće je izbjeći analizom korozijskih kinetičkih parametara u blizini korozijskog potencijala, pri čemu se koristi, tzv. metoda linearne polarizacije ( $|\eta| = \pm 5 - 10 \text{ mV vs. } E_{kor}$ ) ili mjerenje polarizacijskog otpora,  $R_p$ .

Polarizacijski otpor,  $R_p$ , definiran je kao tangenta polarizacijske krivulje na korozijskom potencijalu, tj. kada  $\eta \rightarrow 0$  i može se mjeriti pod stacionarnim i nestacionarnim uvjetima polarizacije, koristeći niske amplitude naponskog signala,  $t(|\eta| = \pm 5-10 \text{ mV vs. } E_{\text{kor}})$ :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dj} \right)_{E=E_{\text{kor}}} \quad (46)$$

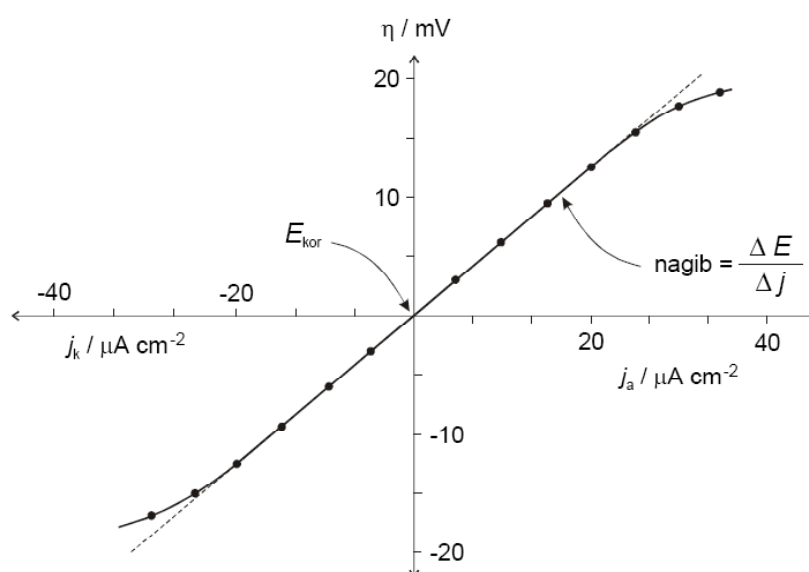
U području niskih vrijednosti prenapona eksperimentalni rezultati mogu se opisati samo primjenom Butler-Volmerove jednadžbe. Za prenapone od 5-10 mV može se s dovoljnom točnošću izvesti, tzv. linearna aproksimacija, ako se eksponencijalni članovi razviju u niz ( $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$ ). Nakon uvrštavanja dobiva se jednadžba poznata kao Stern-Gearyeva [15]:

$$j_{\text{kor}} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (47)$$

Ako je katodni proces pod difuzijskom kontrolom jednadžba se reducira na oblik:

$$j_{\text{kor}} = \frac{b_a}{2,303 R_p} \quad (48)$$

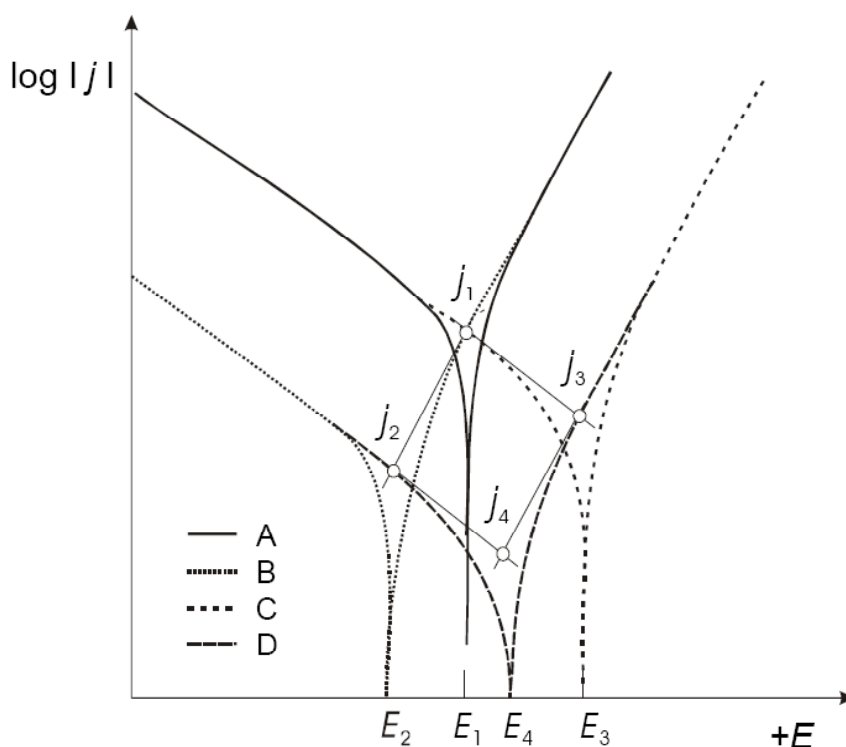
Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba linearnog dijela struja – potencijal krivulje



Slika 7. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba linearnog dijela struja – potencijal krivulje

Na brzinu korozije može se utjecati i izmjenom sastava elektrolitne otopine. Sve one promjene sastava otopine koje dovode do toga da struje izmjene anodnog i katodnog procesa budu što manje, a nagibi polarizacijskih krivulja za ove pojedinačne procese što veći, imat će za rezultat presjek ovih krivulja (Tafelovih pravaca) kod manjih vrijednosti gustoća struje, a time će i brzina korozije biti manja.

Ovo se može postići dodatkom inhibitora korozije (slika 8) ili smanjenjem koncentracije elektroaktivne vrste koja sudjeluje u katodnoj reakciji (u ovom primjeru iona  $H^+$ ). Primjerice, s povećanjem pH vrijednosti otopine kao rezultat adsorpcije  $OH^-$  iona, ili direktne reakcije s metalnim ionima, na površini metala stvara se film odgovarajućeg metalnog oksihidroksida, koji sprječava daljnje otapanje metala i uzrokuje prijelaz metala iz aktivnog stanja korozije u pasivno stanje [16].



Slika 8 Odnos struja-potencijal dijagrama koja prikazuje utjecaj inhibitora na gustoću korozijske struje i korozijski potencijal nekog elektronegativnog metala u kiselom mediju.

A – bez inhibitora i u prisutnosti tri različita aditiva koji inhibiraju,  
 B – katodni proces, C – anodni proces dok aditiv  
 D – inhibira oba procesa



Sve elektrokemijske tehnike za određivanje brzine korozije temelje se na Faradayevim zakonima, koji dovode u vezu gubitak mase po jedinici površine i vrijeme s protokom struje.

Najveća prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost i mogućnost kontinuiranog praćenja brzine korozije. Većina komercijalnih instrumenata kao i praćenje korozijskih procesa, npr. u protočnim reaktorima temelje se na određivanju (mjeranju) polarizacijskog otpora  $R_p$ .

### 2.3.5. Gubitak mase – Faradayev zakon

Neka kemijska reakcija koja je posljedica prolaza električne struje kroz međupovršinu metal-elektrolit u općenitom slučaju može se prikazati jednadžbom:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (49)$$

gdje je  $\nu_B$  stehiometrijski koeficijent tvari B. Ako je e (elektron) jedna od tvari označenih s B, a A druga od tvari označenih s B, prirast količine tvari A ( $\Delta n_A$ ) povezan je s prirastom količine tvari e ( $\Delta n_e$ ) jednadžbom:

$$\Delta n_A / \nu_A = \Delta n_e / \nu_e \quad (50)$$

Prirast  $\Delta n_e$  povezan je s nabojem koji prođe kroz međupovršinu ( $Q = I t$ ) jednadžbom:

$$\Delta N_e = -N_A \Delta n_e = (\nu_e / |\nu_e|) Q / e \quad (51)$$

gdje je  $\Delta N_e$  prirast broja elektrona,  $N_A$  Avogadrova konstanta, a e elementarni naboj. Slijedi:

$$\Delta n_e = (\nu_e / |\nu_e|) Q / F \quad (52)$$

gdje je Q količina naboja, a F Faradayeva konstanta. Iz jednadžbi se dobije izraz za

prirast množine tvari A ( $\Delta n_A$ ):

$$\Delta n_A = (v_A/|v_e|)Q/F \quad (53)$$

Ta se jednadžba naziva Faradayevim zakonom elektrolize. Može se pisati i u drugačijem obliku:

$$\Delta m_A = M_A(v_A/|v_e|)Q/F \quad (54)$$

Za anodnu oksidaciju Fe u Fe<sup>2+</sup> vrijedi:



$$v_{\text{Fe}} = -1, v_{\text{Fe}^{2+}} = +1, v_{\text{e}^-} = +2 \quad (56)$$

pa slijedi:

$$\Delta m_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}}(-1/2)Q/F \quad (57)$$

Faradayev zakon elektrolize temeljni je zakon elektroanalitičkih metoda kulometrije i elektrogravimetrije. Elektroodna reakcija na kojoj se temelji kulometrijsko mjerenje mora teći uz stopostotno iskorištenje struje. Struja elektrolize ne smije se trošiti na sporedne elektrokemijske reakcije u kojima mogu sudjelovati različite molekulske vrste prisutne u otopini kulometrijske ćelije [17].

Količina naboja, Q, koja protječe kroz radnu elektrodu integral je trenutne jakosti struje I po vremenu t, od početka elektrolize t<sub>0</sub>, do njezina završetka t<sub>1</sub> i dana je izrazom:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt \quad (58)$$

Faradayev zakon elektrolize možemo, dakle, iskazati:

$$m = \frac{M}{zF} \int_{t_0}^{t_1} I dt \quad (59)$$

Primjenom Faradayeva zakona možemo izračunati masu, odnosno količinu određivane tvari izravnim mjerenjem količine naboja.

Masa izlučene tvari je  $m$  (g), količina naboja  $Q$  (A s),  $z$  broj izmijenjenih elektrona po čestici, Faradayeva konstanta  $F$  ( $N_A e = 96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $M$  molarna masa izlučene tvari ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $N_A$  Avogadrova konstanta ( $6,024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) i  $e$  naboj elektrona ( $1,601 \times 10^{-19} \text{ A s}$ ).

## 2.4. Kemijska i strukturna svojstva željezovih oksida i oksihidroksida

Pojam željezovi oksidi označava skupni naziv za grupu spojeva hidroksidne, oksihidroksidne i oksidne strukture. U prirodi se pojavljuju bilo kao prirodni sastojci tla, stijena i sedimenata ili kao posljedica različitih ljudskih djelatnosti. Najubičajniji Fe(III)-hidroksidi i oksidi su ferihidrit ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) koji transformira u hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i/ili getit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ovisno o fizikalno-kemijskim uvjetima tijekom fazne transformacije.

Kemijske formule i mineraloški nazivi najvažnijih željezovih oksihidroksida i oksida prikazane su u tablici 1 [18].

Tablica 1: Kemijske formule i mineraloški nazivi najvažnijih željezovih oksida

Oksihidroksidi		Oksidi	
Kemijska formula	Mineraloški naziv	Kemijska formula	Mineraloški naziv
$\alpha\text{-FeOOH}$	getit	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ferihidrit
$\beta\text{-FeOOH}$	akagenit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematit
$\gamma\text{-FeOOH}$	lepidokrokit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemit
$\delta\text{-FeOOH}$	ferokshit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	magnetit

Getit je željezov oksihidroksidni mineral, vrlo rasprostranjen u prirodi zbog izuzetne kemijske stabilnosti. Ovisno o veličini kristalnih zrna getit je u praškastom obliku žute do svijetlo smeđe boje.

Hematit je najstabilniji željezov oksid crvene, sive ili crne boje ovisno o veličini kristalnih zrna.

Magnetit je željezov oksid specifičnih magnetskih svojstava (prirodni magnet) i crne boje. Željezovi oksidi imaju općenito veliku primjenu, u različitim tehnologijama, a koriste se kao katalizatori, punila, za proizvodnju magnetskih medija i kao pigmenti. Kao pigmenti bili su poznati i ranim ljudima u prapovjesnom razdoblju o čemu nam govore brojni crteži nađeni na zidovima špilja u Europi, SAD-u, Australiji i Africi. Najpoznatiji crteži koji datiraju iz prapovjesnog doba su crteži nađeni u špiljama Lascaux (Južna Francuska) i Altamira (Sjeverna Španjolska). Karakteristične boje getita, hematita i magnetita, žutog, crvenog i crnog pigmenta prikazani su na slici 9 [19].

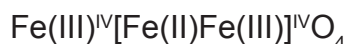


Slika 9. Željezovi oksidi kao žuti, crveni i crni pigmenti

Svi navedeni željezovi oksihidroksidi i oksidi tipični su produkti korozije metalnog željeza i/ili čelika u kontaktu s vodom. Korozija željeza/čelika kontrolirana je elektrokemijskim i kemijskim reakcijama ovisno o vrsti korozijskog medija (elektrolitima ili neelektrolitima). Korozijom čelika u vodenim otopinama dolazi do otapanja Fe na površini čelika i stvaranja iona  $Fe^{2+}$  koji daljnjom oksidacijom prelaze u ione  $Fe^{3+}$ . Fazni sastav korozijskih produkata čelika u vodenim otopinama ovisit će o vrsti čelika, pH, vrst elektrolita i temperaturi.

Kristalna struktura većine željezovih oksida može se opisati kao gusta slagalina kisikovih aniona unutar koje ioni Fe zauzimaju oktaedarske položaje, a u nekim slučajevima i tetraedarske položaje. Prema načinu slaganja kisikovih aniona razlikuju se guste heksagonske slagaline, ABAB ( $\alpha$ -forma) i guste kubične slagaline, ABCABC ( $\gamma$ -forma).

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pripada grupi spinela koji se pojavljuju u prirodi. Magnetit ima strukturu inverznog spinela u kojoj je u teraedarskim šupljinama smještena polovina iona  $\text{Fe}^{3+}$ , a druga polovina iona  $\text{Fe}^{3+}$  smještena je u oktaedarskim šupljinama kubične guste slagaline kisikovih aniona. Svi ioni  $\text{Fe}^{2+}$  smješteni su u oktaedarskim šupljinama. Strukturna formula magnetita može se pisati kao:



Magnetit pokazuje interesantna magnetska svojstva. Ispod Curieve temperature (850 K) elektronski spinovi Fe u oktaedarskim i tetraedarskim položajima unutar strukture magnetita su antiparalelni,  $\text{Fe}^{3+}\downarrow[\text{Fe}^{2+}\uparrow\text{Fe}^{3+}\uparrow]\text{O}_4$ , zbog čega se magnetit ubraja u ferimagnetske materijale. Iznad temperature Verweyevog prijelaza pri 119 K odvija se brza izmjena elektrona između iona  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  u oktaedarskim položajima. Budući da su te izmjene dovoljno brze i pri sobnoj temperaturi ioni Fe u magnetitu imaju srednju vrijednost oksidacijskog stanja od +2.5.

Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, prostorna grupa  $R3c$ , i ima romboedrijsku simetriju. Dvije trećine svih oktaedarskih položaja popunjene su s ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , a preostala jedna trećina ( $1/3$ ) oktaedarskih položaja su šupljine. Svaki oktaedar  $\text{FeO}_6$  dijeli tri zajednička brida s tri susjedna oktaedra u istom sloju i jednu plohu s oktaedrom iz susjednog sloja. Atomi željeza povezani preko zajedničkih ploha oktaedra okomiti su na smjer osi [001] te su na taj način smješteni bliže nepovezanim ploham oktaedra. U odnosu na druge okside željeza, hematit posjeduje znatno složenija magnetska svojstva. Prijelaz iz paramagnetskog (skr. PM) u magnetski uređeno stanje odvija se pri Curievoj temperaturi,  $T_c = 955$  K. Između Curieve temperature i Morinovog prijelaza hematit ima slabo feromagnetsko uređenje. Morinov prijelaz naziva se prijelaz iz feromagnetskog u antiferomagnetsko stanje, a ti prijelazi kod hematita su pri 260 K. Ispod temperature Morinovog prijelaza hematit ima antiferomagnetsko uređenje.

Getit ( $\alpha$ -FeOOH) je izostrukturnan s diasporom,  $\alpha$ -AlOOH. Strukturno getit sadrži dvostruki lanac  $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$  oktaedara koji su međusobno povezani tako da dijele suprotne bridove. Dvostruki lanci oktaedra, koji su paralelni s osi [001] povezani su sa susjednim dvostrukim lancima tako da dijele na vrhu oktaedra smješten kisikov atom, dok su susjedni dvostruki lanci unutar sloja odvojeni s dvostrukim redom oktaedarskih šupljina. Čestice getita su igličastog oblika, a struktura se može promatrati i kao gusta heksagonska slagalina u kojoj kisikovi i hidroksilni ioni čine ravnine ABABAB . . . u smjeru ravnine [001]. Ioni željeza(III) smješteni su u oktaedarskim šupljinama. U strukturi getita razlikuju se dvije vrste kisikovih atoma O1 koji povezuje oktaedre susjednih lanaca i O2 koje povezuje oktaedre unutar istog lanca.

Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH) je izostrukturnan s getitom, oktaedar  $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ . Dvostruki lanci su povezani tako da čine tunele (eng. tunnels) paralelne s osi [001]. U tim tunelima mogu se smjestiti ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Néelova temperatura akaganeita je oko 295 K. Ispod točke,  $T_N$ , akaganeit je antiferomagnetski uređen sa spinovima paralelno orijentiranim s osi [001].

Lepidokrokit, ( $\gamma$ -FeOOH) se sastoji od dvostrukih lanaca oktaedra  $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ , a takvi lanci su orijentirani paralelno s osi [001] i povezani su sa susjednim lancima preko zajedničkih bridova, a ne preko vrhova kao kod getita. Takvo slaganje dovodi do slojevite strukture lepidokrokita. Vodikovi atomi smješteni su između slojeva, koji su međusobno povezani vodikovim vezama. Struktura lepidokrokita može se smatrati i kao gusta kubična slagalina unutar koje ioni  $\text{Fe}^{3+}$  zauzimaju oktaedarske položaje. Posljedica slabe magnetske interakcije između dvostrukih slojeva oktaedra je niska Néelova temperatura,  $T=77\text{K}$ , pri sobnoj temperaturi lepidokrokit ima paramagnetsko uređenje.

Ferihidrit je željezov oksid slabo uređene kristalne strukture s velikim sadržajem vode i kemijskim sastavom između  $\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{OH})_2$  i  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ . Njegova struktura može se opisati kao heksagonska slagalina gusto pakiranih slojeva  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$  gdje  $\text{Fe}^{3+}$  zauzimaju oktaedarske položaje [20].

## 2.5. Spektrofotometrijska analiza

Spektralna analiza bazirana je na mjerenju energije zračenja koja je apsorbirana ili emitirana s atoma, molekula ili iona ispitivane tvari. Neki atom, molekula ili ion može se pobuditi dovođenjem dovoljne količine energije čime s dovodi u više energetske stanje. Ako je ovo stanje nestabilno, višak energije se oslobađa emisijom zračenja. Različite frekvencije ovakvog zračenja daju emisijski spektar date tvari. Ako je više energetske stanje stabilno, frekvencije kojima je pobuđeno to stanje bit će apsorbirane. Te frekvencije čine apsorpcijski spektar date tvari. U molekulama postoje tri tipa energetskih nivoa: elektronski, vibracijski i rotacijski. Promjene u energetskim nivoima izazvane su različitim uzrocima i imaju različite energetske vrijednosti i samim time se javljaju u različitim spektralnim područjima elektromagnetskog zračenja. Promjene energetskog nivoa vanjskih elektrona u ljusci atoma izazivaju elektromagnetska zračenja u bliskom ultra ljubičastom i vidljivom dijelu spektra, vibracijske promjene izazivaju bliska infra crvena, a rotacijske promjene u molekulama izaziva daleka infra crvena elektromagnetska zračenja [21].

Atomi u molekulama nisu statični nego su u stanju neprekidnog vibriranja. U ovisnosti od njezine složenosti i geometrije, svaku molekulu karakterizira određeni broj i način vibracija koje ovise o masi atoma u molekuli i jačini veze između njih. Valne duljine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja ( $2,5\text{-}45\mu\text{m}$  ili  $4000\text{-}220\text{ cm}^{-1}$ ) [22]. Molekule mogu apsorbirati zračenja iz ovog dijela spektra i apsorbiranu energiju pretvoriti u energiju vibriranja. Molekula može apsorbirati samo one frekvencije upadnog elektromagnetskog zračenja koje se poklapaju s frekvencijama vibriranja unutar molekule. Usporedbom intenziteta ulaznog i izlaznog elektromagnetskog zračenja kroz IR spektar dobiva se apsorpcijski spektar uzorka korozivnog produkta. Usporedbom dobivenih apsorpcijskih spektara sa spektrima poznatih standarda može se definirati prisutnost pojedinih molekula u korozivnom produktu, te objasniti mehanizme njihovih nastajanja [23].

### 2.5.1. Spektrofotometrijska analiza u vidljivom dijelu spektra

Zbog građe kristalne rešetke glatka površina čelika ima visok stupanj refleksije u vidljivom dijelu spektra (380-700nm) podjednako svih valnih duljina. Nastajanjem korozivnih produkata, koji su u pravilu praškaste grubo-zrnate strukture, na površini čelika upadno svjetlo se raspršuje i refleksija se postepeno smanjuje [24]. U spojevima koji nastaju kao korozivni produkti, željezo je s drugim elementima ili ionima (kisik, vodik, hidroksilna skupina...) vezano kemijskim vezama različitog energetskeg nivoa pa će im i spektralne emisije vidljivog dijela spektra (obojenje) biti različite.

### 2.5.2. FT - IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija prati promjene energije vibracije i rotacije izazvanih elektromagnetskim zračenjem valnih duljina 0,78 - 1000  $\mu\text{m}$ . Cijelo je područje infracrvenog zračenja dogovorno podijeljeno na blisko, srednje i daleko područje, kako je to prikazano u tablici 2.

U infracrvenoj spektroskopiji uobičajeno je umjesto valnih duljina koristiti valni broj, recipročnu vrijednost valne duljine. Odnos između frekvencije ( $\nu$ ) i valne duljine ( $\lambda$ ) dan je izrazom:

$$h \cdot \nu = c \quad (60)$$

gdje je:  $c$  - brzina svjetlosti

$h$  - Planckova konstanta

$\nu$  - frekvencija

Iz praktičnih razloga valni broj ima jedinicu recipročnog centimetra pa je:

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm}) = 10^4/\lambda(\mu\text{m}) \quad (61)$$



Budući da su energija i frekvencija proporcionalne veličine, proizlazi da je :

$$E=h\cdot\nu=h\cdot c/\lambda=h\cdot c\cdot \tilde{\nu} \quad (62)$$

pa je  $E (1\text{eV}) \rightarrow 80868 \text{ cm}^{-1}$

Tablica 2. Područja infracrvenog zračenja i odgovarajući energijski prijelazi

područje	$\lambda(\mu\text{m})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	energijski prijelazi
blisko	0,78 - 2,5	12800 - 4000	elektronski+ osnovni vibracijski i njihovi višekratnici
srednje	2,5 - 50	4000 - 200	vibracijsko - rotacijski
daleko	50 - 1000	200 - 10	rotacijski
najčešća uporaba	2,5 - 15	4000 - 670	

Princip IR spektroskopije zasniva se na apsorpciji energije u molekulama (u uzorku) kod kojih je moguća promjena dipolnog momenta pri određenoj vibraciji. Pri tome rotacijski energijski prijelazi, karakteristični za daleko infracrveno područje pridonose apsorpciji u osnovnom dijelu spektra pridružujući se vibracijskim prijelazima i stvarajući time finu strukturu spektra. Uvjet za apsorpciju infracrvenog zračenja jest promjena dipolnog momenta. Potpuno simetrične molekule ne pokazuju promjenu dipolnog momenta, odnosno ne pokazuju apsorpciju u infracrvenom području spektra elektromagnetskog zračenja. Tako na primjer, od sastojaka u zraku detektiraju se samo voda i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ). Infracrveno zračenje bit će apsorbirano ukoliko molekule vibriraju u frekvencijskom području infracrvenog zračenja. Pri apsorpciji apsorbirana energija utroši se na povećanje amplitude vibracije, a to rezultira apsorpcijskim maksimumom ili transmisijskim minimumom u infracrvenom spektru [25].

FT-IR spektrometri nazivaju se još i interferometrijski spektrometri, budući da je najvažniji dio spektrometra Michelsonov interferometar. Sve valne duljine zračenja mjere se istodobno. Michelsonov interferometar radi na principu razdvajanja IR -zrake na dva dijela, jedan dio (~ 50% intenziteta) reflektira se od učvršćenog

zrcala, a drugi dio (~ 50%) reflektira se od pokretnog zrcala. Pomicanje pokretnog zrcala uzrokuje razliku optičkog puta između ove dvije zrake koje interferiraju te se ponovno spajaju u jednu IR zraku. Ovako rekombinirana IR zraka prolazi kroz ispitivani uzorak (ili referentni medij) i konačno dolazi u detektor. Položaj i pomicanje pokretnog ogledala kontrolira se He-Ne laserom ( $\lambda_{\text{HeNe}} = 632,8\text{nm}$ ) čime se postiže velika točnost frekvencija. Dobiveni interferogrami referentne zrake i zrake koja je prošla kroz uzorak se neovisno prevode Furierovom transformacijom u apsorpcijske spektre. FT-IR spektrometri imaju veliku prednost u odnosu na klasične infracrvene spektrometre. Te prednosti su veća propusnost energije u dalekom infracrvenom području, velika brzinu snimanja, znatno poboljšan odnos signal/šum, visoka rezolucija i velika osjetljivost detekcije.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu praćena je korozija čelika u različitim vodenim otopinama i uz prisutnost različitih aditiva kojima su simulirani realni korozijski uvjeti kojima su izloženi strojni dijelovi. Istraživanje u ovom radu provedeno je kroz tri faze od kojih je svaka dala uvid u neke segmente korozijskih mehanizama. Kroz sve tri faze pratio se utjecaj različitih elektrolita na koroziju laboratorijskog čelika DIN Ust 12 ( $C_{\max}$  0,12%,  $Mn_{\max}$  0,50%,  $P_{\max}$  0,04%,  $S_{\max}$  0,04%). U prvoj fazi istraživanja pratio se utjecaj različitih pH vrijednosti te sastava elektrolita na koroziju čeličnih uzoraka u otvorenom sustavu u kojem je omogućena apsorpcija kisika u elektrolit. Otvoreni sustav primijenio se u prvoj fazi jer u otopinu za vlaženje koja dolazi u kontakt sa strojnim dijelovima omogućena je apsorpcija kisika, a elektroliti koji su se koristili u prvoj fazi istraživanja ne sadrže hlapive komponente. U prvoj fazi istraživanja praćen je utjecaj korozije na čelične uzorke kroz 126 dana. U drugoj fazi istraživanja pratio se utjecaj realnih industrijskih otopina na koroziju čeličnih uzoraka kroz 31 mjesec. Realne industrijske otopine sadrže lako hlapive komponente pa se istraživanje provelo u zatvorenim sustavima u kojima je onemogućena apsorpcija kisika u elektrolit, ali i hlapljenje hlapivih komponenti iz elektrolita. U trećoj fazi provedena su elektrokemijska mjerenja u zatvorenoj elektrokemijskoj ćeliji. Mjerenja provedena u trećoj fazi relativno su kratka pa se može zanemariti apsorpcija kisika iz okoline u elektrolit, a kisik koji je sudjelovao u reakcijama bio je otopljen u početnom elektrolitu.

#### 3.1. Mjerne metode

Promjena mase uzoraka čelika mjerena je analitičkom vagom tvrtke Mettler (točnost mjerenja  $10^{-5}$  g). Tom se metodom jednostavno može kvantificirati dinamika korozije i pratiti gubitak materijala u praćenom vremenu.

Električna provodnost elektrolita mjerena je konduktometrom LF 330/SET tvrtke WTW GmbH sa standardnom konduktometrijskom ćelijom. Mijenjanjem vrijednosti električne provodnosti otopine u funkciji vremena, indirektno se pratila dinamika promjene koncentracije disociranih iona u otopini.

Elektrolitima je pH vrijednost mjerena pH-metrom 330/SET tvrtke WTW GmbH sa standardnom elektrodom. Mjerenjem pH vrijednosti otopine pratio se utjecaj koncentracije H<sup>+</sup> iona na koroziju čelika te djelovanje pufera u puferiranim sustavima.

Dobivene spektrofotometrijske vrijednosti u vidljivom djelu elektromagnetskog zračenja izmjerene su spektrofotometrom Swatch Book tvrtke X-rite te obrađene u programskom jeziku Colour shop 2.6. Prije početka svakog mjerenja spektrofotometar je baždaren prema bijelom standardu.

Uzorci korozijskih produkata za pripremu pastila za FTIR spektrofotometrijska mjerenja izdvojeni su iz elektrolita u prvoj i drugoj fazi istraživanja upotrebom ultra-brze centrifuge RC2-B proizvođača Sorvall.

FT-IR (Fourier transform infrared) spektri snimljeni su pri sobnoj temperaturi pomoću spektrometra Perkin-Elmer, model 2000. Fino usitnjeni uzorci korozijskih produkata prešani su u KBr pastile pomoću Carver preše. Za pripravu KBr pastila korišten je spektroskopski čisti KBr (Merck, Njemačka). Osnovni dio FT-IR spektrometra je Michelsonov interferometar, koji služi za stavljanje interferograma na temelju kojeg se i vrši FT-IR analiza. Interferogrami nastaju kao posljedica razlike optičkog hoda IR zračenja unutar interferometra korištenjem pokretnog ogledala. Dobiveni interferogrami se zatim Fourierovom transformacijom prevode u apsorpcijske ili transmisijske infracrvene spektre. Pripravljene uzorci korozijskih produkata iz snimljeni su u srednjem (4000 - 400 cm<sup>-1</sup>) i dalekom (700 – 200 cm<sup>-1</sup>) infracrvenom području. Rad FT-IR spektrometra kontroliran je programa IRDM (IR Data Manager), koji ujedno omogućuje obradu spektara. Karakteristike instrumenta:

- Izvor zračenja: naponski stabilizirana, zrakom hlađena volframova zavojnica radne temperature od oko 1350 K.
- Detektor:DTGS (deuterirani triglicin sulfat) piroelektrični detektor s prozorom od cezijevog jodida (srednje IR područje) ili polietilena (daleko IR područje).
- Michelsonov interferometar:Jednosnopni s obrtnim dvosmjernim skenom i nepomičnim KBr razdvajačem snopa.
- Kalibracija: referentna valna duljina dobivena je pomoću helij-neonovog (HeNe) lasera valne duljine 632,8 nm.
- Radno područje: 7800-100  $\text{cm}^{-1}$
- Rezolucija:1-4  $\text{cm}^{-1}$



Slika 10. FT-IR spektrometar 1720-x tvrtke Perkin-Elmer

U ovom radu provedena su elektrokemijska ispitivanja tehnikama s istosmjernom strujom metodama određivanja polarizacijskog otpora i Tafelove ekstrapolacije. Elektrokemijska mjerenja u trećoj fazi istraživanja mjerena su potencijostatom /galvanostatom Versa STAT 3 tvrtke Matek-EG&G Princeton Applied Research, a rezultati mjerenja obrađeni su u programu VersaStudio.



Slika 11. Potenciostat /galvanostat Versa STAT 3 tvrtke Matek -EG&G Princeton Applied Research

Sva ispitivanja provedena su u standardnoj zatvorenoj elektrokemijskoj ćeliji s protuelektrodama od prešanog ugljika i zasićenom kalomel referentnom elektrodom (ZKE) koja je luginovom kapilaram dovedena u blizinu radne elektrode. Sve vrijednosti potencijala u ovom radu mjerene su i bit će prikazane u odnosu na vrijednost te referentne elektrode. U držaču radne elektrode teflonski prsten zabrtvi površinu ispitivanog uzorka čelika tako da je u svim ispitivanjima točno  $1 \text{ cm}^2$  površine bio u kontaktu s elektrolitom.

Prije mjerenja linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacije nakon uranjanja radne elektrode u elektrolit sustav je ostavljen kako bi se uspostavio potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{\text{ocp}}$ ). Ovisno o elektrolitu ta vremena su bila u rasponu od 30 do 240 min, a mjerenjima se pristupilo nakon što je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{\text{ocp}}$ ) duže od 5 min bila unutar  $\pm 2 \text{ mV}$  odstupanja.

Pri određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije potencijal se mijenjao od vrijednosti  $-20 \text{ mV}$  do  $+20 \text{ mV}$  od vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{\text{ocp}}$ ), a kod metode Tafelove ekstrapolacije polarizacija je provedena u širokom području potencijala u vrijednosti od  $-200 \text{ mV}$  do  $+200 \text{ mV}$  od vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{\text{ocp}}$ ). Za svake dvije sekunde vrijednost potencijala povećana je za  $0,5 \text{ mV}$  pa je brzina promjene potencijala bila  $0,25 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 3.2. Priprema uzoraka

### 3.2.1. Obrada elektroda

Dijelovi tiskarskih strojeva izgrađeni su od različitih vrsta čelika ovisno o mehaničko-kemijskim uvjetima kojima je pojedini dio izložen prilikom tiskarskog procesa. Dodatno svaki proizvođač za gradnju strojnih dijelova koristi specifične, uglavnom patentom zaštićene, čelike ili čelične legure. U istraživanju je korišten laboratorijski čelik DIN Ust 12 definiranog sastava ( $C_{\max}$  0,12%,  $Mn_{\max}$  0,50%,  $P_{\max}$  0,04%,  $S_{\max}$  0,04%), a sve elektrode izrezane su iz jedne čelične ploče površine cca. 1 m<sup>2</sup> i debljine 0,7mm. U prvoj i drugoj fazi istraživanja iz ploče su izrezani uzorci čelika dimenzija 60mm x 47mm. Površina čeličnih uzoraka mehanički je obrađena brusnim papirom tip T 400 te T 800, a potom je obrađena do visokog sjaja pastom za poliranje. Nakon mehaničke obrade uzorci su 5 minuta uronjeni u nerazrijeđeni aceton, kratko uronjeni u vodu te potom 10 sekundi dekapirani u vodenoj otopini 10 %-tne sulfatne kiseline. Nakon dvije minute ispiranja u destiliranoj vodi i sušenja na zraku uzorci su uronjeni u elektrolit. Ujednačenost površinskih obrada provjerena je spektrofotometrom i na svim uzorcima pripremljenih čeličnih pločica izmjerena je ista spektralna reemisija.

Za treću fazu istraživanja iz čelične ploče pripremani su uzorci za elektrokemijska mjerenja. Iz čelične ploče hidrauličnom štancom izrezani su kružni segmenti promjera 15,5 mm. Površina čeličnih uzoraka s svih je strana mehanički obrađena brusnim papirom tipa T 400, a potom brusnim papirom T 800. Potom je samo radna površina (ona koja će biti u kontaktu s elektrolitom) obrađena brusnim papirom tipa T1600, a potom i tkaninom za poliranje do visokog sjaja. Uzorci su ispirani u destiliranoj vodi potom u etilnom alkoholu te ponovno u destiliranoj vodi. Nakon svakog ispiranja zaostala tekućina se isušila upojnom tkaninom. Odmah po obradi elektroda je ostavljena u kontaktu s zrakom kako bi se formirao prirodni oksidni sloj, potom je stavljena u predviđeni držač te je uronjena u elektrolit.

### 3.2.2. Priprema elektrolita

U realnim procesima tiska čelični dijelovi stroja dolaze u kontakt s otopinom za vlaženje kompleksnog sastava. Osim početnih dodataka (alkoholi, puferi, soli za hidrofilizaciju, soli za regulaciju vodljivosti i tvrdoće...) tijekom procesa tiska u otopini za vlaženje otapa se bojilo i spojevi s površina papira. Korozijskim procesima koji se odvijaju u tako kompleksnim uvjetima teško je definirati uzrok pa su u prvoj fazi istraživanja pripremljeni manje složeni elektroliti u kojima je moguće pratiti utjecaj pojedinih parametara na korozijske procese. Kroz cijelo istraživanje za pripremanje elektrolita korištena je netom otvorena destilirana voda proizvođača INA-Maziva Zagreb d.d. proizvedena po normama ISO 9001, ISO14001 i OHSAS 18001 koja se na tržište distribuira u zapremnini  $5 \text{ dm}^{-3}$ . Vodovodna voda koja se koristila u istraživanju uzeta je iz vodovoda na Grafičkom fakultetu (istočno Zagrebačko vodocrpilište) nakon 15 minuta slobodnog istjecanja što je uobičajeni postupak kod kontrole kvalitete vodovodne vode.

U prvoj fazi istraživanja pripremljeni su elektroliti volumena 350 ml. Uzorci pufer otopina pripremljeni su dodatkom 10 ml koncentrata pufer otopine (pH 4,5,6 i 8) u 340 ml destilirane vode. Svi koncentracije izvornih pufer otopina korištenih u prvoj fazi istraživanja su proizvođača Kemika d.d. Pufer otopina pH 4,00 na bazi je limunske kiseline (0,056 M), natrij-hidroksida (0,068 M) i natrij-klorida (0,044 M). Pufer otopina pH 5,00 na bazi je limunske kiseline (0,096 M) i natrij-hidroksida (0,20 M). Pufer otopina pH 6,00 na bazi je limunske kiseline (0,06 M) i natrij-hidroksida (0,16 M). Pufer otopina pH 8,00 na bazi je natrij-tetraborata (0,013 M) i kloridne kiseline (0,021 M). Uzorci glatko premazanog (kunstdruck) za tisak iz araka i nepremazanog (ofset) papira za tisak iz araka izrezani su u trake  $460 \times 60 \text{ mm}$  te je deset takvih traka pojedinog papira uranjano u 500 ml destilirane vode po 5 sekundi. Posuda u kojoj su pripremani elektroliti spojeva s površine papira namijenjena je za razvijanje negativ



filma što je omogućilo da se traka papira umetne u utore predviđene za film tako da se površine papira ne dodiruju nego cijelo vrijeme uranjanja budu u kontaktu s otopinom. U tom kratkom vremenu dolazi samo do primarne penetracije stoga se u destiliranoj vodi otapaju samo spojevi s površine papira čime se simuliraju pojave u realnim procesima ofsetnog tiska gdje do takvog otapanja u otopini za vlaženje dolazi u kontaktu ofsetnog cilindra i papira. U pripremi elektrolita uranjano je deset traka papira jer se električna provodnost prilikom takve obrade povećala za vrijednosti koje su izmjerene u realnim uvjetima tiska u otopinama bez dodataka pufera i sredstva za regulaciju tvrdoće. Na taj način, iako je nepoznat točan kemijski sastav otopljenih spojeva, može se ustvrditi da je kvantitativno i kvalitativno količina disociranih iona koja se otopila s površine papira približno ista kao i u realnim uvjetima tiska. Kroz daljnja istraživanja na isti način su se tretirali i ostali uzorci različitih vrsta papira.

U drugoj fazi istraživanja pripravljena su četiri elektrolita koji su otopine za vlaženje sastavljene prema naputcima proizvođača. Prvi elektrolit (ALK) konvencionalna je otopina za vlaženja s dodatkom 2-propanol alkohola uz čiju primjenu nije zapažena značajnija pojava korozije u realnim uvjetima tiska. Pripremljeno je 5000 ml otopine u kojoj je 3% pripadajućeg alk-pufera i 3% 2-propanola. Drugi elektrolit (EKO) je ekološka otopina predviđena za bezalkoholno vlaženje uz čiju primjenu je vezana pojava korozije u realnim uvjetima tiska. Pripremljeno je 5000 ml otopine u kojoj je 3% pripadajućeg pufera. Za pripremu trećeg i četvrtog elektrolita pripravljeno je 10 000 ml početne ekološke otopine. U posudi volumena 500 ml sukladno postupku u prvoj fazi istraživanja otapani su spojevi s površina papira. Treći elektrolit (EKO-KUN) je otopina površinskih spojeva glatko premazanog papira za tisak iz araka (120 gm<sup>-2</sup>, proizvođača Euro Art) u ekološkoj otopini. Četvrti elektrolit (EKO-OFF) je otopina površinskih spojeva nepremazanog papira za tisak iz araka (80 gm<sup>-2</sup>, proizvođača Tauro) u ekološkoj otopini. Nakon miješanja (bez dekantiranja) iz posude u kojoj su otapani spojevi s površina papira, 350 ml elektrolita je pretočeno u posudu

za ispitivanje, a potom je u elektrolit uronjen uzorak čelika i posuda je zabrtvljena predviđenim čepom. Na ovaj način spriječeno je hlapljenje spojeva iz elektrolita, ali i kemijski utjecaj iz okoline. Dimenzije posude i čeličnih uzoraka omogućile su da uzorak čelika u svim pripremljenim sustavima dodiruje staklenu stjenku samo na kutevima izrezanih uzoraka pa možemo s priličnom točnošću ustvrditi da je cijela površina čeličnog uzorka bila u kontaktu s elektrolitom.

U trećoj fazi istraživanja pripremljeno je ukupno dvadeset jedan elektrolit za elektrokemijska ispitivanja. Pripremljeni se elektroliti s realnim industrijskim dodacima otopinama za vlaženje u koncentracijama koje preporuča proizvođač, a za pripremu elektrolita od svake grupe papira izabrani su najzastupljeniji industrijski papiri na tržištu regije.

U istraživanju su se koristili dodaci otopini za vlaženje proizvođača Vegra:

1. Konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje "Fountin solution BLUE 3300" preporučene koncentracije 3% uz koju se po naputku proizvođača dodaje i 2-propilni alkohol u koncentraciji 3%(ALK).
2. Ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje "Alco-Damp RED 3232/870 Zi dH N" preporučene koncentracije 3%(EKO).
3. Dodatak za regulaciju tvrdoće "Aquadot-Hardening Agent 25 00 10 - VP9113", dodaje se prema potrebi i u sustav ekološkog i konvencionalnog pufera u koncentraciji 0.5% (TV).

Uvidom u siguronosni list koji je distributer dužan priložiti dokumentaciji i uvidom u patentne podatke za svaki pojedini dodatak otopini za vlaženje može se samo okvirno znati kemijski sastav dodataka, ali niti jedan od dostupnih podataka ne upućuje na neki poznati inhibitor korozije. Stoga s kemijskog stajališta može se reći da su inhibitorske komponente pojedinih dodataka nepoznate.

Papiri koji su korišteni u istraživanju:

1. Glatko premazani papir za tisak iz araka (120 g m<sup>-2</sup>, proizvođača Euro Art) (KUN).
2. Nepremazani papir za tisak iz araka (80 g m<sup>-2</sup>, proizvođača Tauro) (OF).
3. Glatko premazani papi za revialni tisak iz role (60 g m<sup>-2</sup> proizvođača UPM Cote H (HSWO)) (KUN/RO).
4. Nepremazani papir za revialni tisak iz role (48.8 g m<sup>-2</sup> proizvođača Nornews) (OF/RO).

Početni elektroliti pripremljeni su prema naputcima proizvođača, a spojevi s papirnih premaza otapani su postupkom opisanim u prvoj fazi istraživanja.

1. Elektrolit-destilirana voda (DES).
2. Elektrolit-vodena otopina spojeva s površine glatko premazanog papira za tisak iz araka (KUN).
3. Elektrolit-vodena otopina spojeva s površine nepremazanog papira za tisak iz araka (OF).
4. Elektrolit-vodena otopina spojeva s površine glatko premazanog papira za tisak iz role (KUN/RO).
5. Elektrolit-vodena otopina spojeva s površine nepremazanog papira za tisak iz role (OF/RO).
6. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% (ALK).

7. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% (ALK-TV).
8. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% (EKO).
9. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% (EKO-TV)
10. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz araka (ALK-KUN).
11. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz araka (ALK-OF).
12. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz araka (ALK-TV-KUN).
13. Elektrolit-konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje 3% uz 2-propilni alkohol u koncentraciji 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz araka (ALK-TV-OF).
14. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz araka (EKO-KUN).

15. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz araka (EKO-OF).
16. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz araka (EKO-TV-KUN).
17. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz araka (EKO-TV-OF).
18. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz role (EKO-KUN/RO).
19. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz role (EKO-OF/RO).
20. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira za tisak iz role (EKO-TV-KUN/RO).
21. Elektrolit-ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje koncentracije 3% i dodatak za regulaciju tvrdoće 0.5% s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira za tisak iz role (EKO-TV-OF/RO).

Deaeracija elektrolita provodila se dušikom 5.0 (>99.999 vol% N<sub>2</sub>). Deaeracija je provedena dok se nije uspostavio potencijal otvorenog strujnog kruga (E<sub>ocp</sub>). Ovisno o elektrolitu ta vremena su bila u rasponu od 60 do 360 min, a mjerenjima se

pristupilo nakon što je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{ocp}$ ) duže od 5 min bila unutar  $\pm 2$  mV.

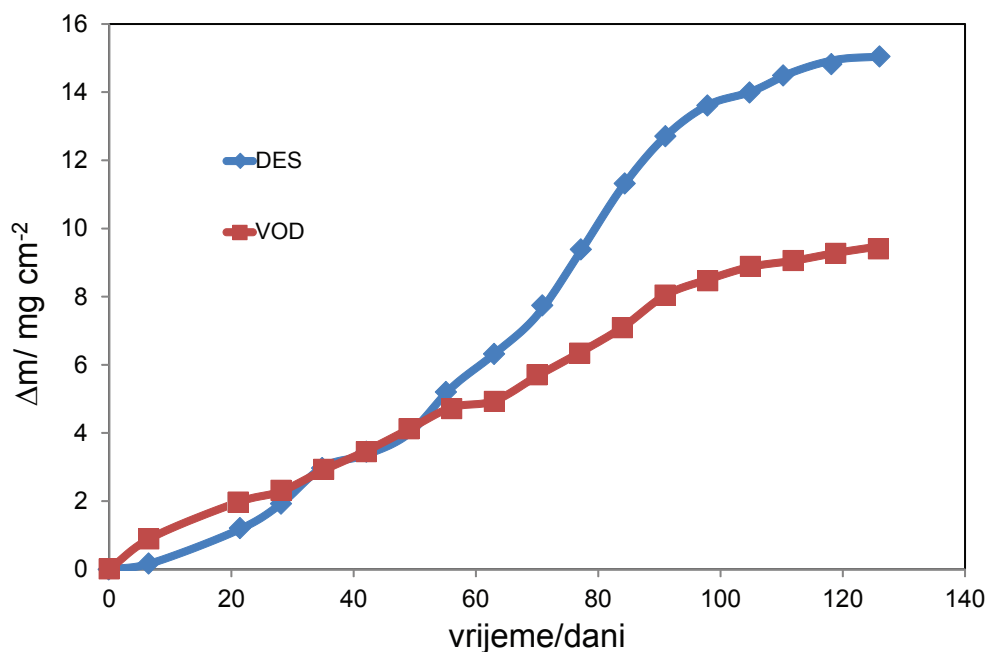
### 3.2.3. Priprema uzoraka pastila za FT-IR spektrometriju

Uzorci korozijskih produkata u prvoj i drugoj fazi istraživanja odvojeni su od matične otopine upotrebom ultrabrze centrifuge RC2-B tvrtke Sorvall. Centrifugiranje je provedeno brzinom od 12 000 okretaja/min, a svako pojedino centrifugiranje je trajalo 10 min. Separirani uzorci korozijskih produkata sušeni su u zraku, u laboratorijskom sušioniku 24 sata pri temperaturi od 50 °C

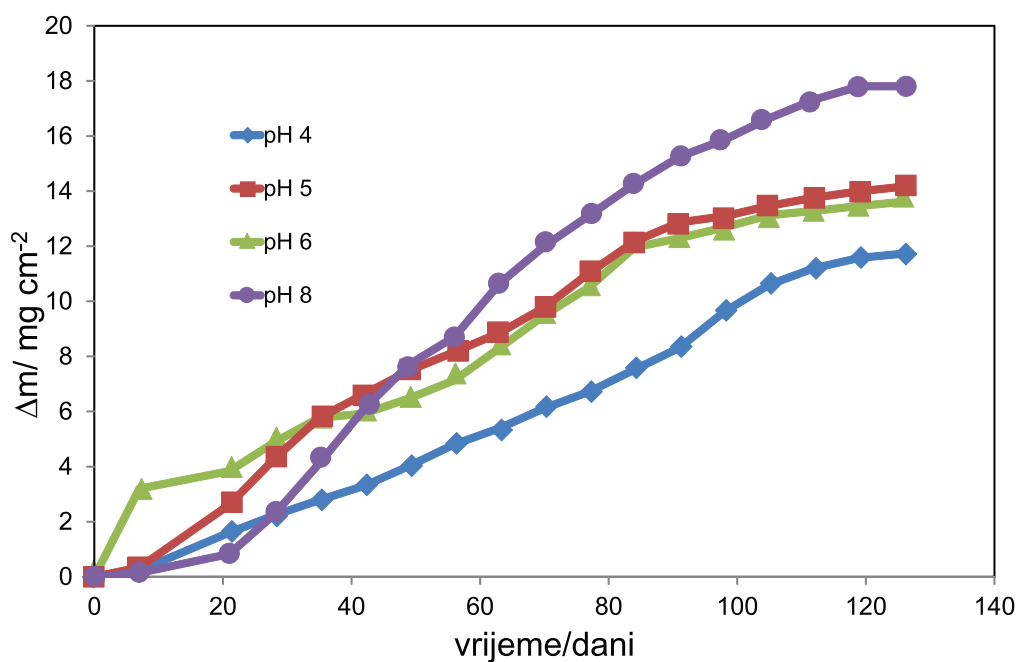
Prije snimanja FTIR spektara uzoraka korozijskih produkata snimljen je referentni spektar KBr-a koji je prethodno usitnjen u ahatnom tarioniku, a zatim prešan pod tlakom od 500 MPa. Potom je u istom tarioniku usitnjena smjesa uzorka korozijskih produkata i KBr-a. KBr pastile uzoraka pripravljene su proizvoljno (bez vaganja) u približnom odnosu uzork : KBr je 1 : 100 (~ 1 mg uzorka : 100 mg KBr). Pastile su prešane pod tlakom od 500 MPa 20 sekundi.

## 4. REZULTATI

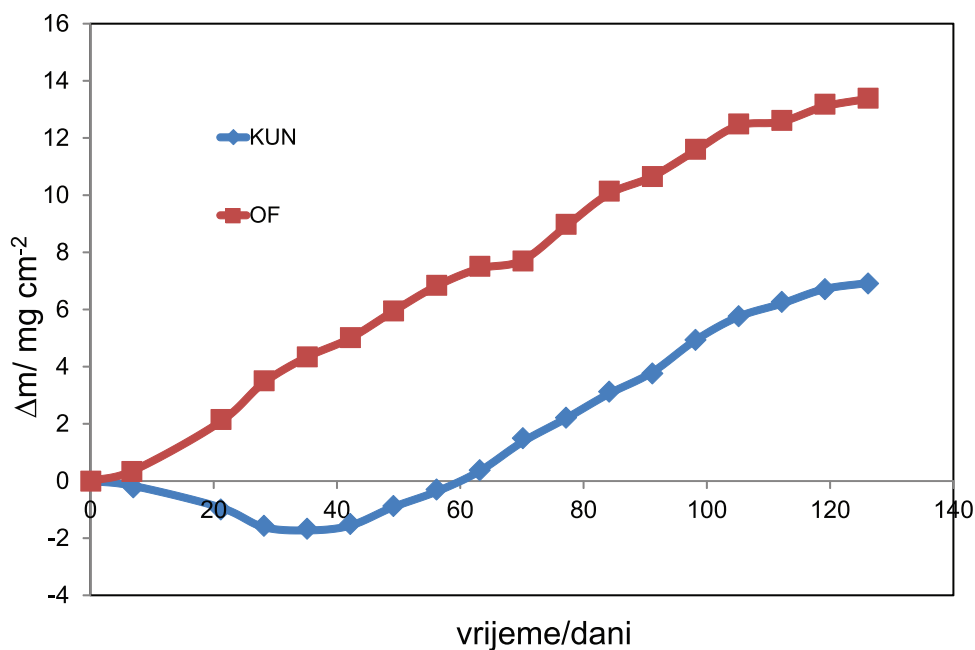
### 4.1. Rezultati gravimetrijskih mjerenja



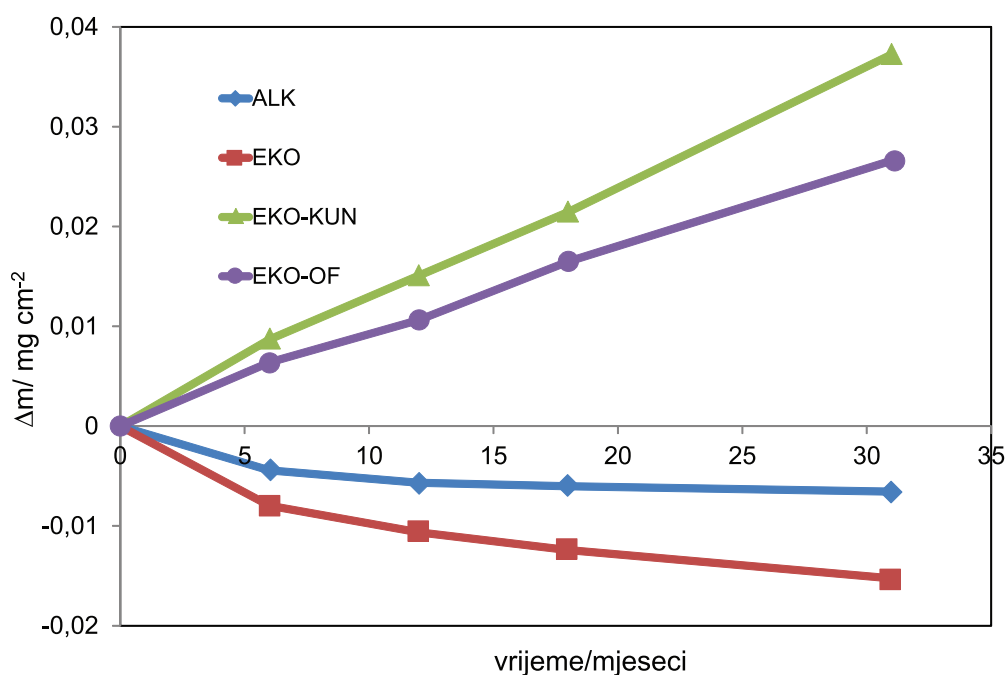
Slika 12. Promjena mase čeličnog uzorka uronjenog u destiliranu vodu DES i vodovodnu vodu VOD kroz vremensko razdoblje od 126 dana



Slika 13. Promjena mase čeličnog uzorka uronjenog u pufer otopine pH vrijednosti 5, 6, 7 i 8 kroz vremensko razdoblje od 126 dana

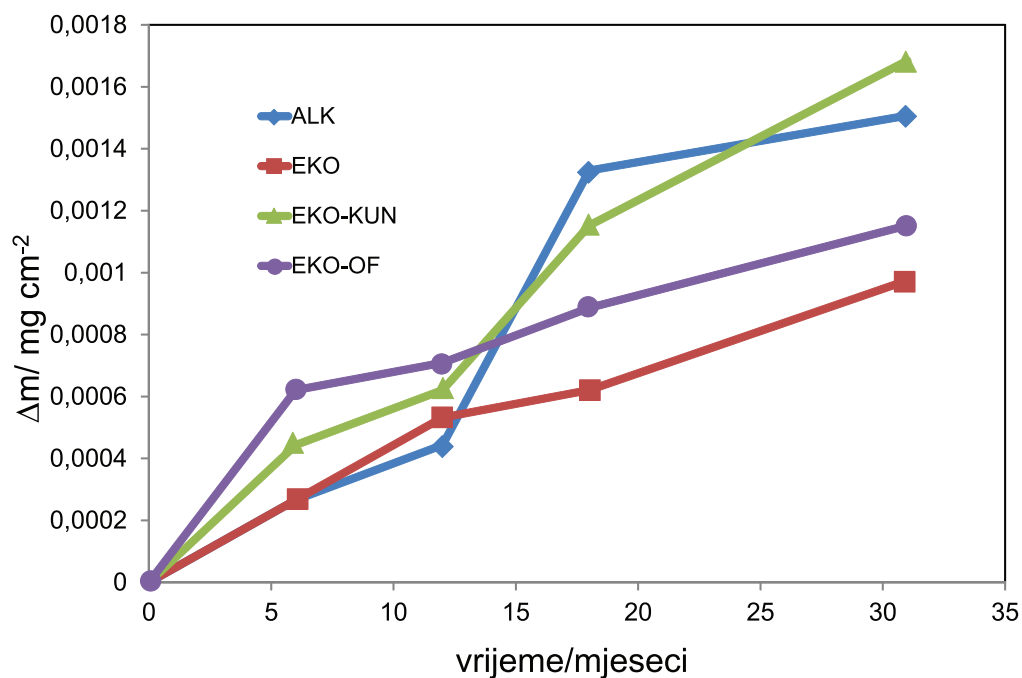


Slika 14. Promjena mase čeličnog uzorka uronjenog u vodenu otopinu spojeva s površine glatko premazanog papira KUN i vodenu otopinu spojeva s površine nepremazanog papira OF kroz vremensko razdoblje od 126 dana



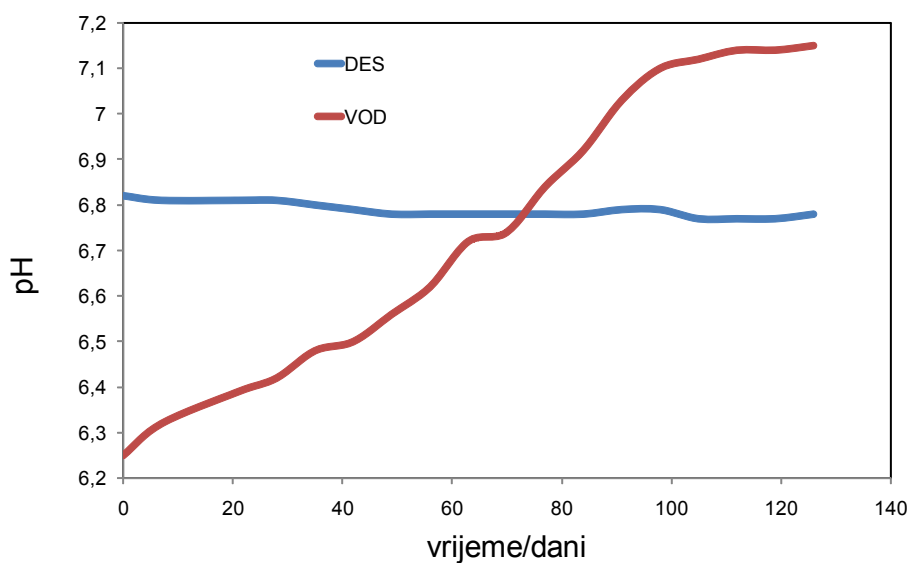
Slika 15. Promjena mase čeličnog uzorka bez uklanjanja korozivskih produkata uronjenog u konvencionalnu ALK i ekološku EKO otopinu, ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira EKO-KUN i ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira EKO-OF kroz vremensko razdoblje od 31 mjesec



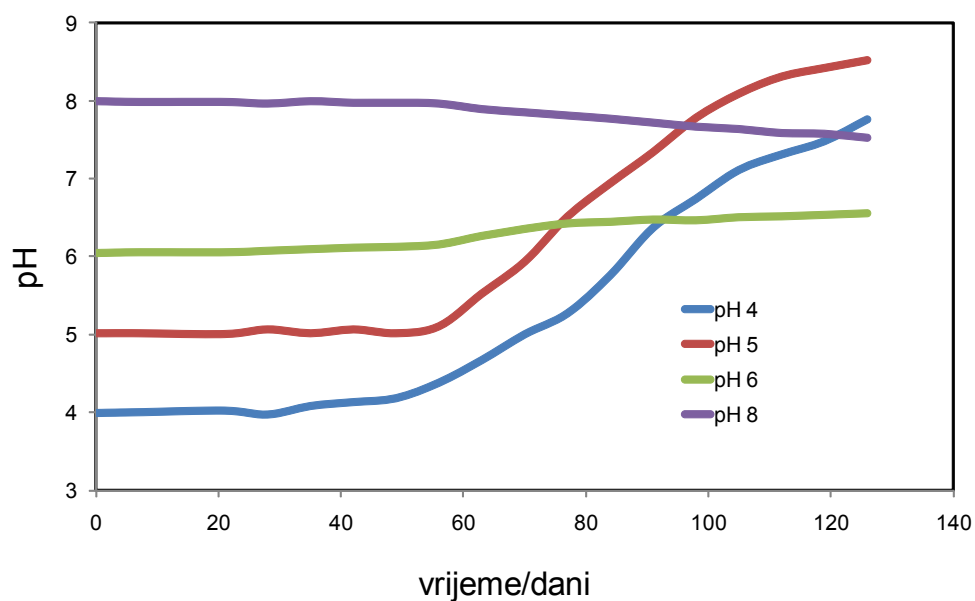


Slika 16. Promjena mase čeličnog uzorka nakon uklanjanja koruzijskih produkata uronjenog u konvencionalnu ALK i ekološku EKO otopinu, ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira EKO-KUN i ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira EKO-OF kroz vremensko razdoblje od 31 mjesec

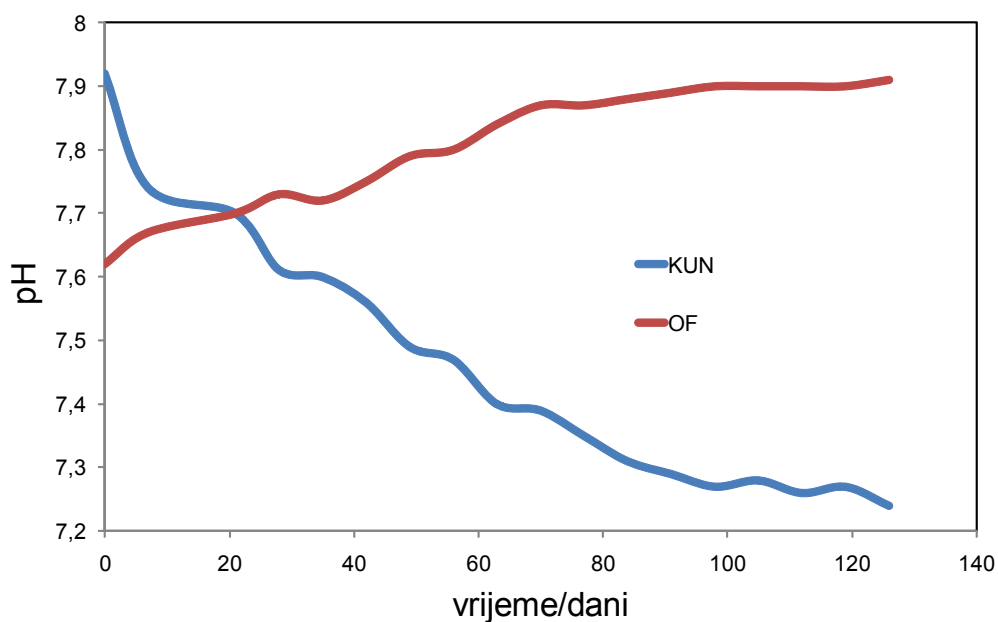
#### 4.2. Rezultati mjerenja pH vrijednosti i električne provodnosti elektrolita



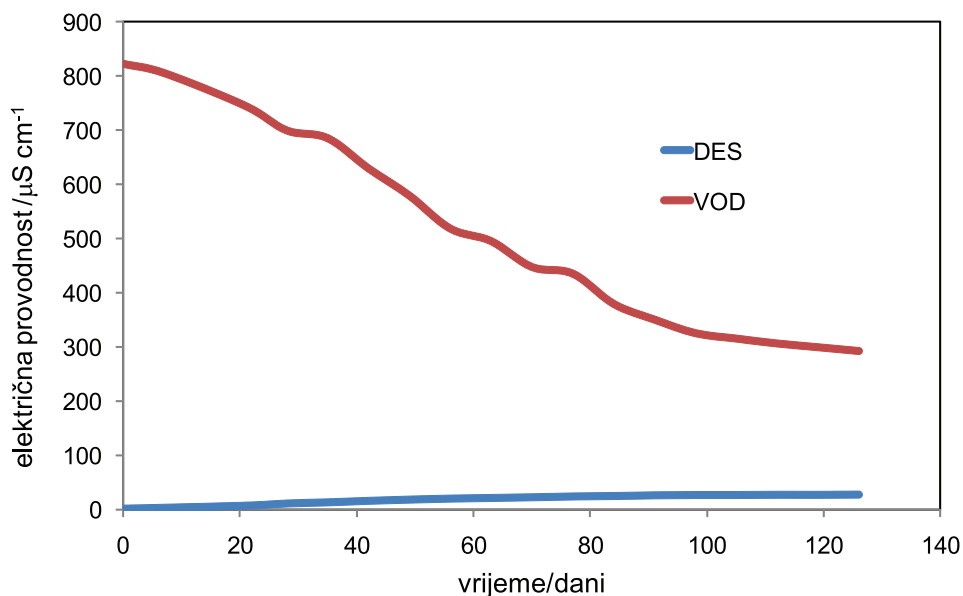
Slika 17. Promjena pH vrijednosti destilirane i vodovodne vode s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dan



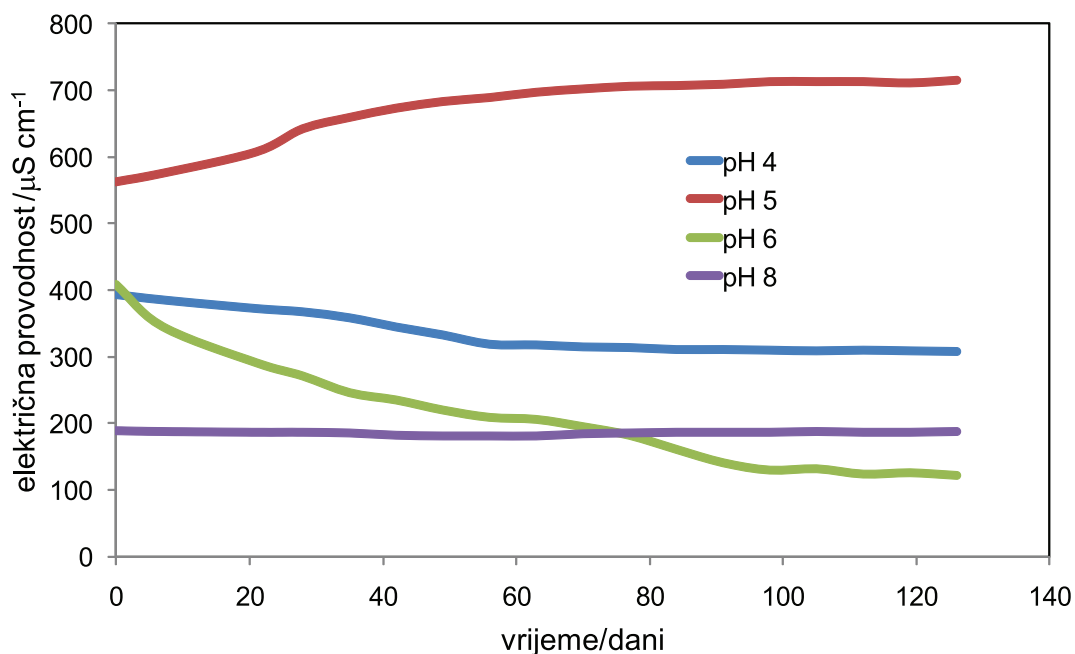
Slika 18. Promjena pH vrijednosti pufer otopina pH vrijednosti 4, 5, 6 i 8 s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana



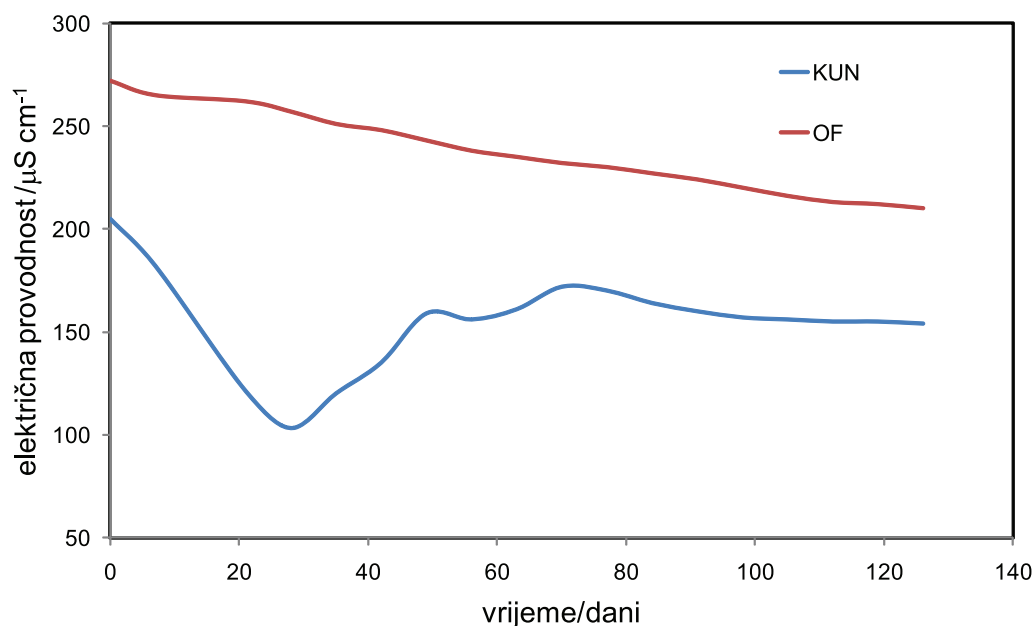
Slika 19. Promjena pH vrijednosti vodene otopine spojeva s površine glatko premazanog papira KUN i vodene otopine spojeva s površine nepremazanog papira OF s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana



Slika 20. Promjena električne provodnosti destilirane i vodovodne vode s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana

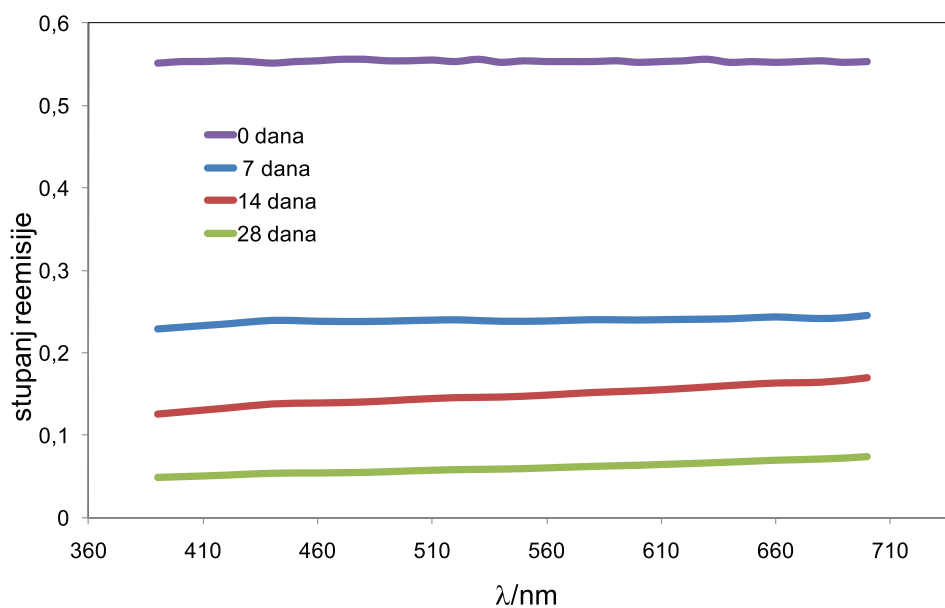


Slika 21. Promjena električne provodnosti otopina pH vrijednosti 4, 5, 6 i 8 s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana

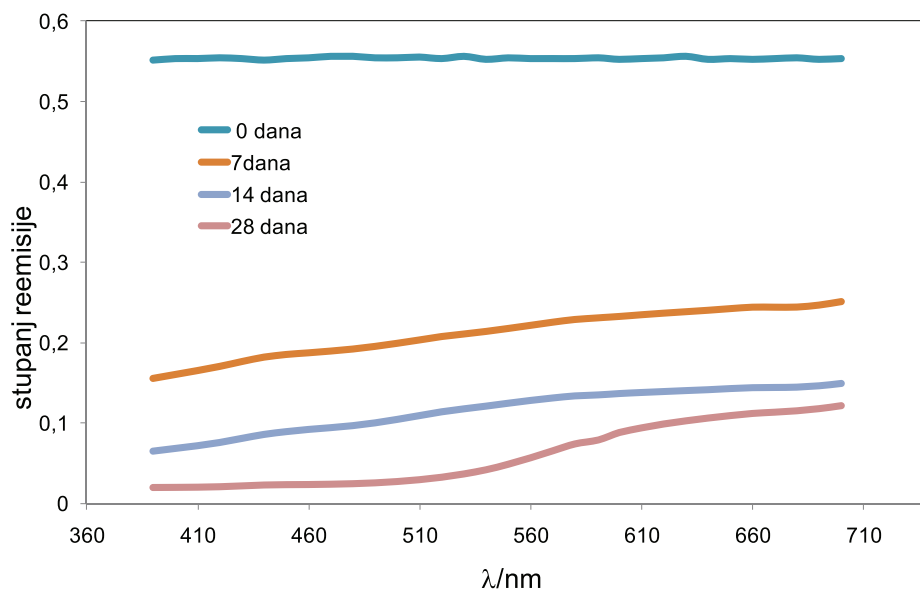


Slika 22. Promjena električne provodnosti vodene otopine spojeva s površine glatko premazanog papira KUN i vodene otopine spojeva s površine nepremazanog papira OF s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana

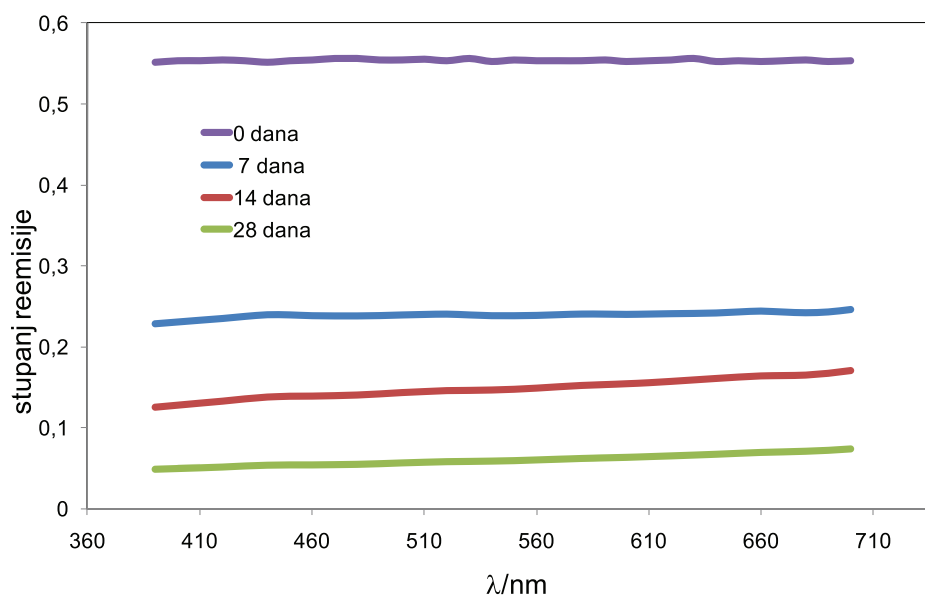
#### 4.3. Rezultati spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra



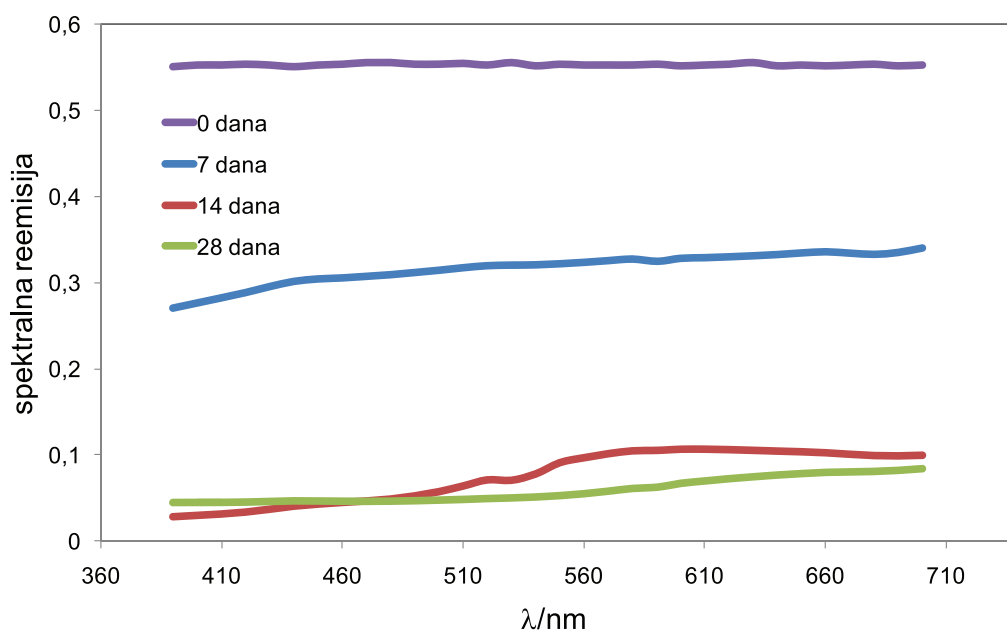
Slika 23. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u destiliranu vodu DES nakon 0, 7, 14 i 28 dana



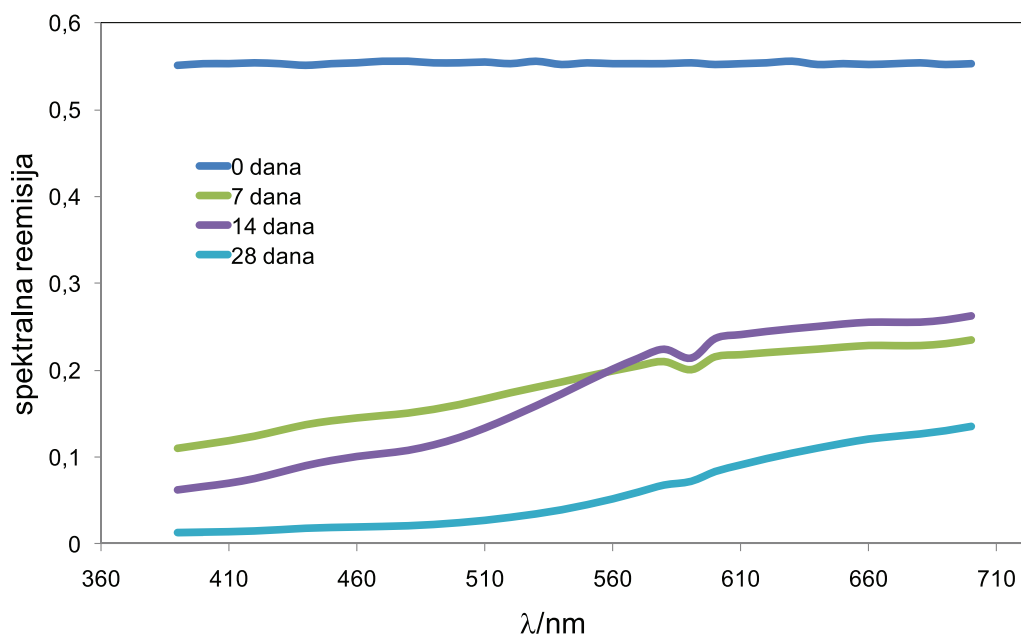
Slika 24. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodovodnu vodu VOD nakon 0, 7, 14 i 28 dana



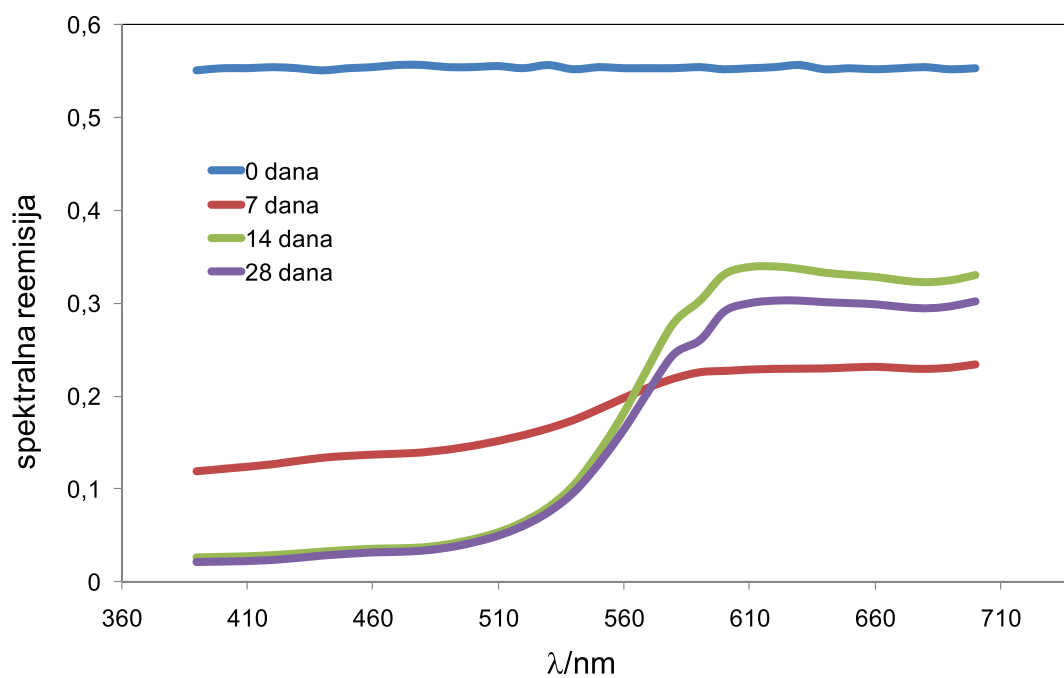
Slika 25. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 4 nakon 0, 7, 14 i 28 dana



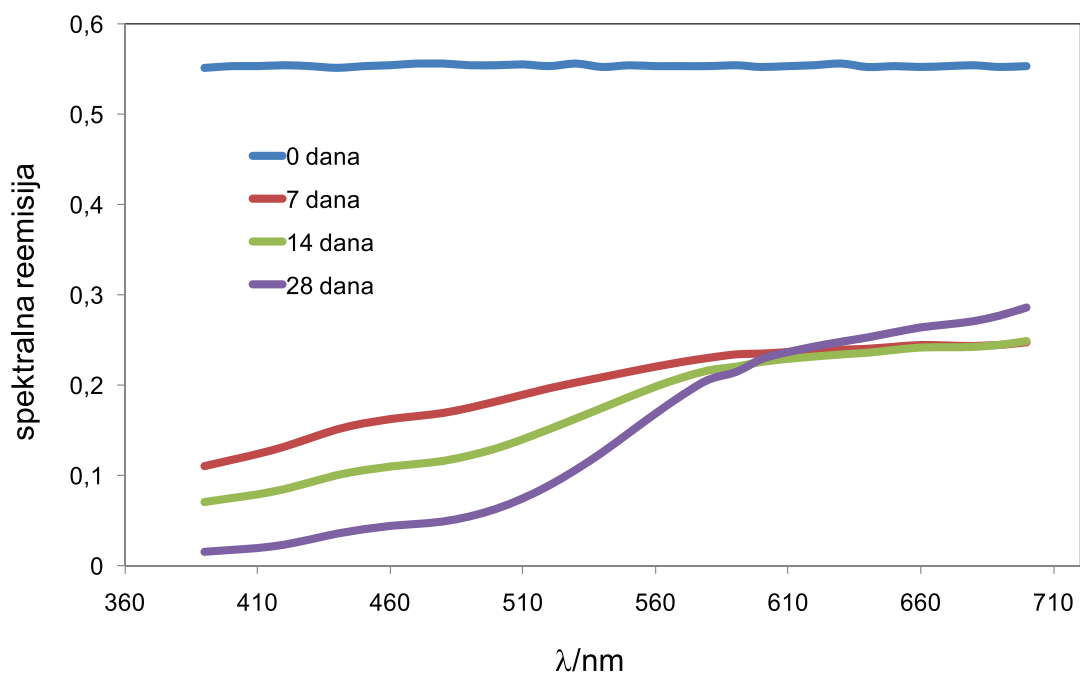
Slika 26. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 5 nakon 0, 7, 14 i 28 dana



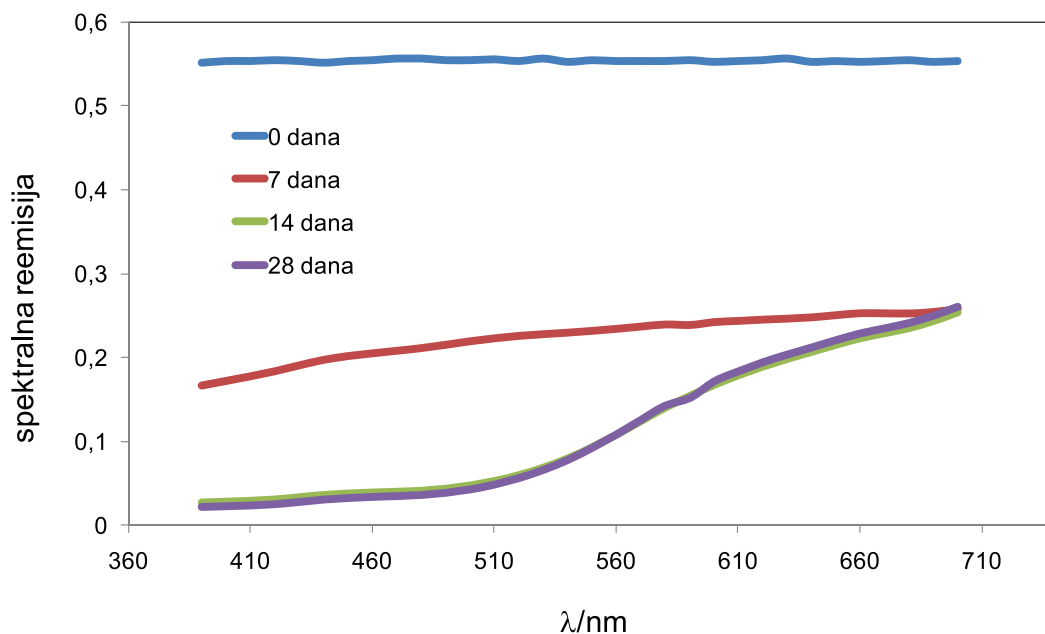
Slika 27. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 6 nakon 0, 7, 14 i 28 dana



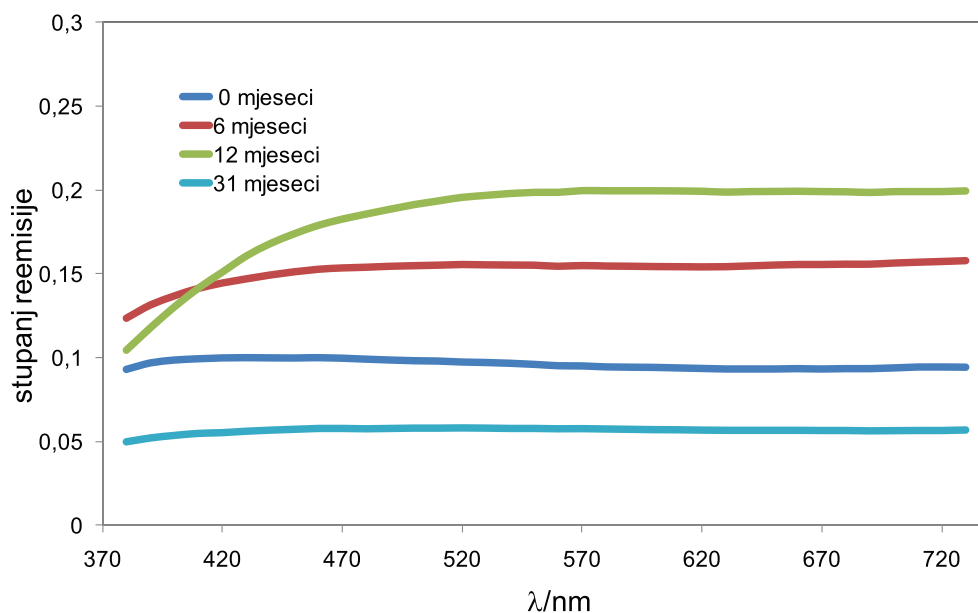
Slika 28.. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 8 nakon 0, 7, 14 i 28 dana



Slika 29. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodenu otopinu spojeva s površine glatko premazanog papira nakon 0, 7, 14 i 28 dana

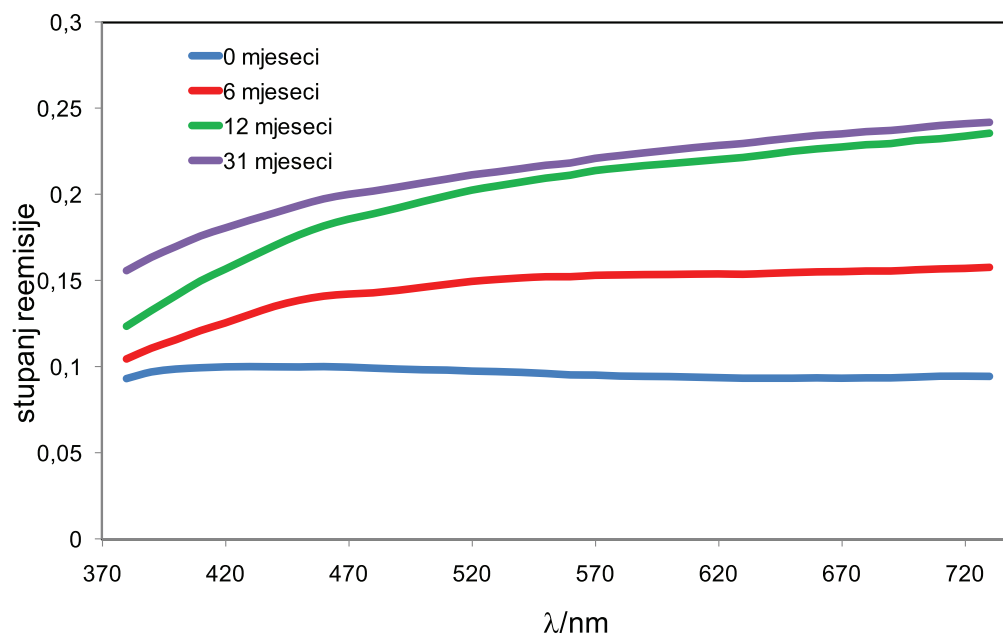


Slika 30. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodenu otopinu spojeva s površine nepremazanog papira nakon 0, 7, 14 i 28 dana

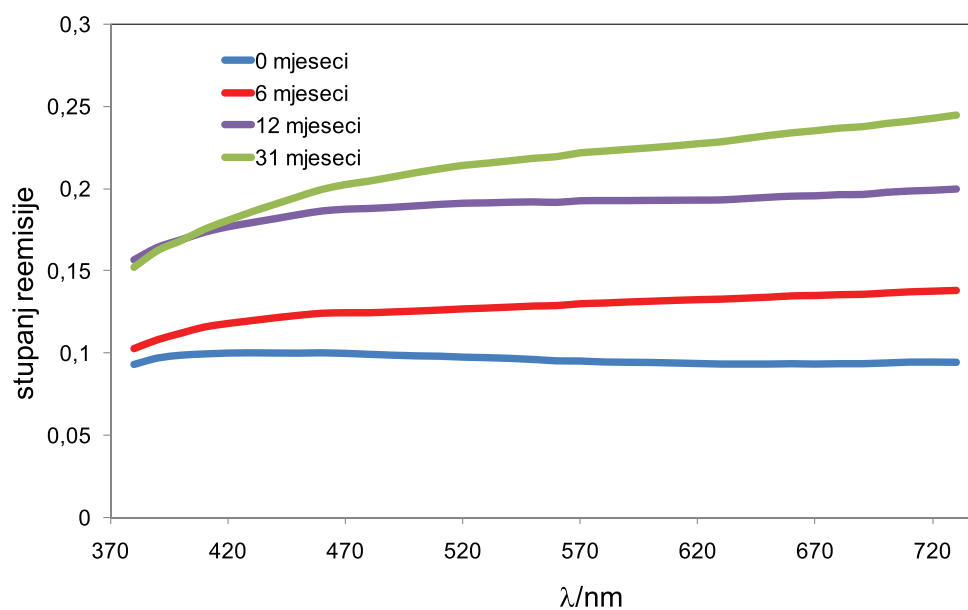


Slika 31. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u konvencionalnu alkoholnu otopinu ALK nakon 0, 6, 12 i 31 mjeseci

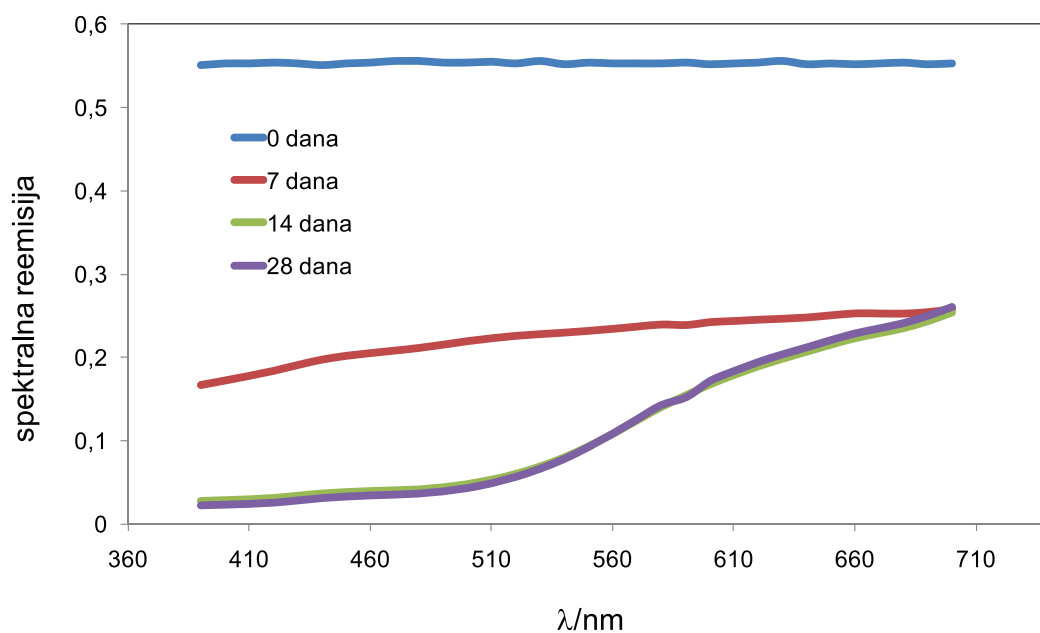




Slika 32. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu EKO nakon 0, 6, 12 i 31 mjesec

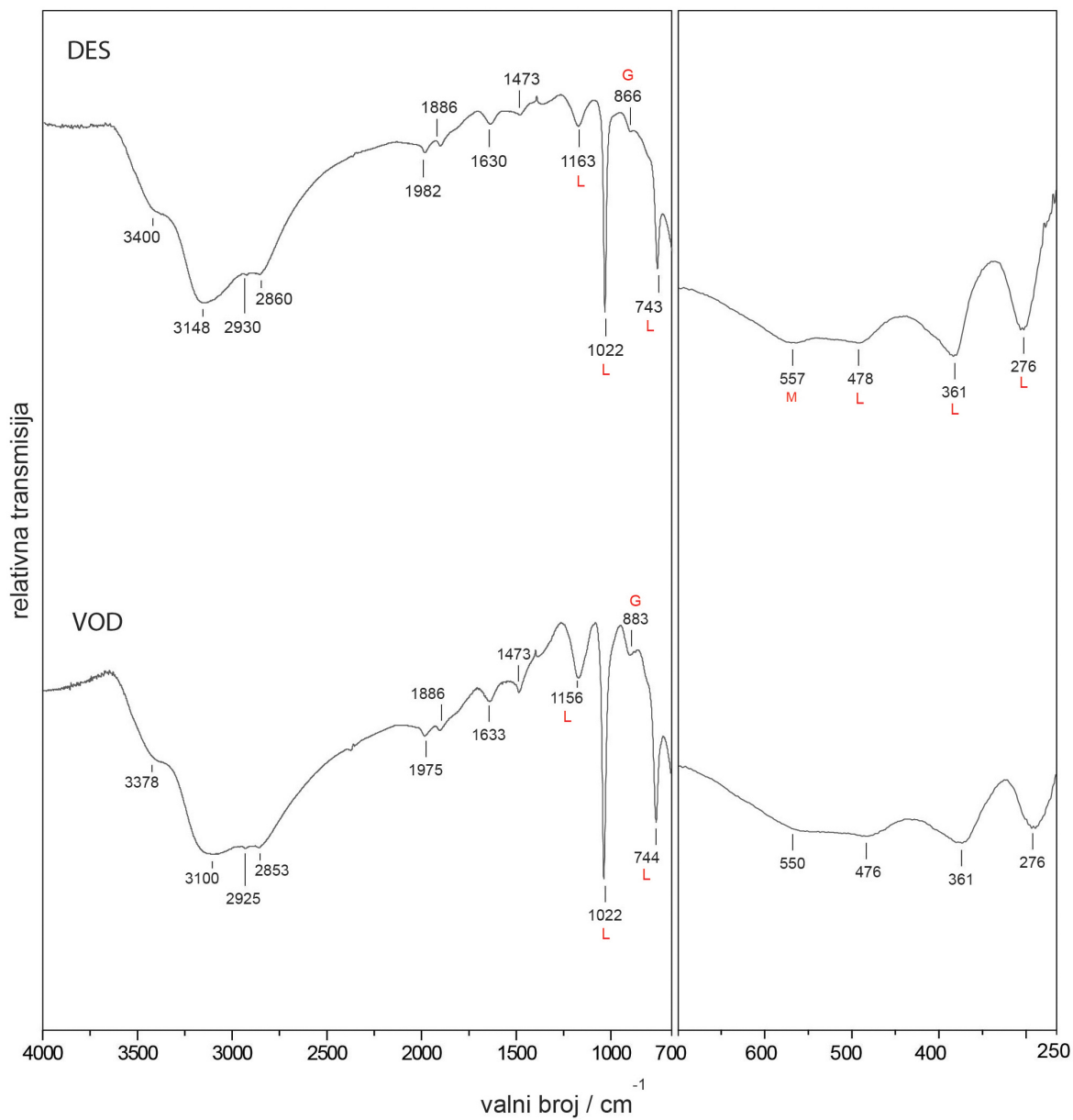


Slika 33. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog papira EKO-KUN nakon 0, 6, 12 i 31 mjeseci

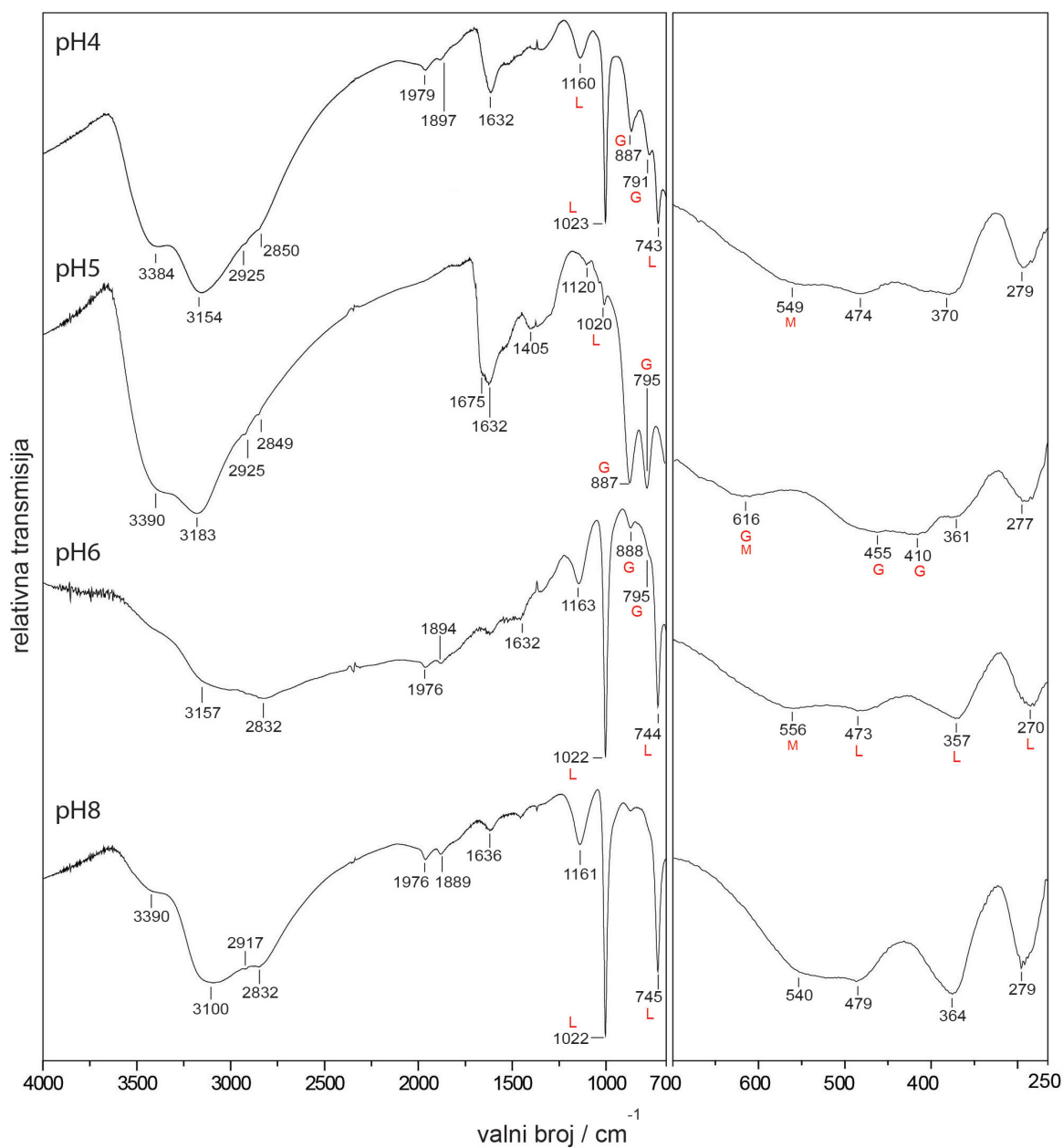


Slika 34. Vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu u kojoj su otopljeni površinski spojevi nepremazanog papira EKO-OF nakon 0, 6, 12 i 31 mjesec

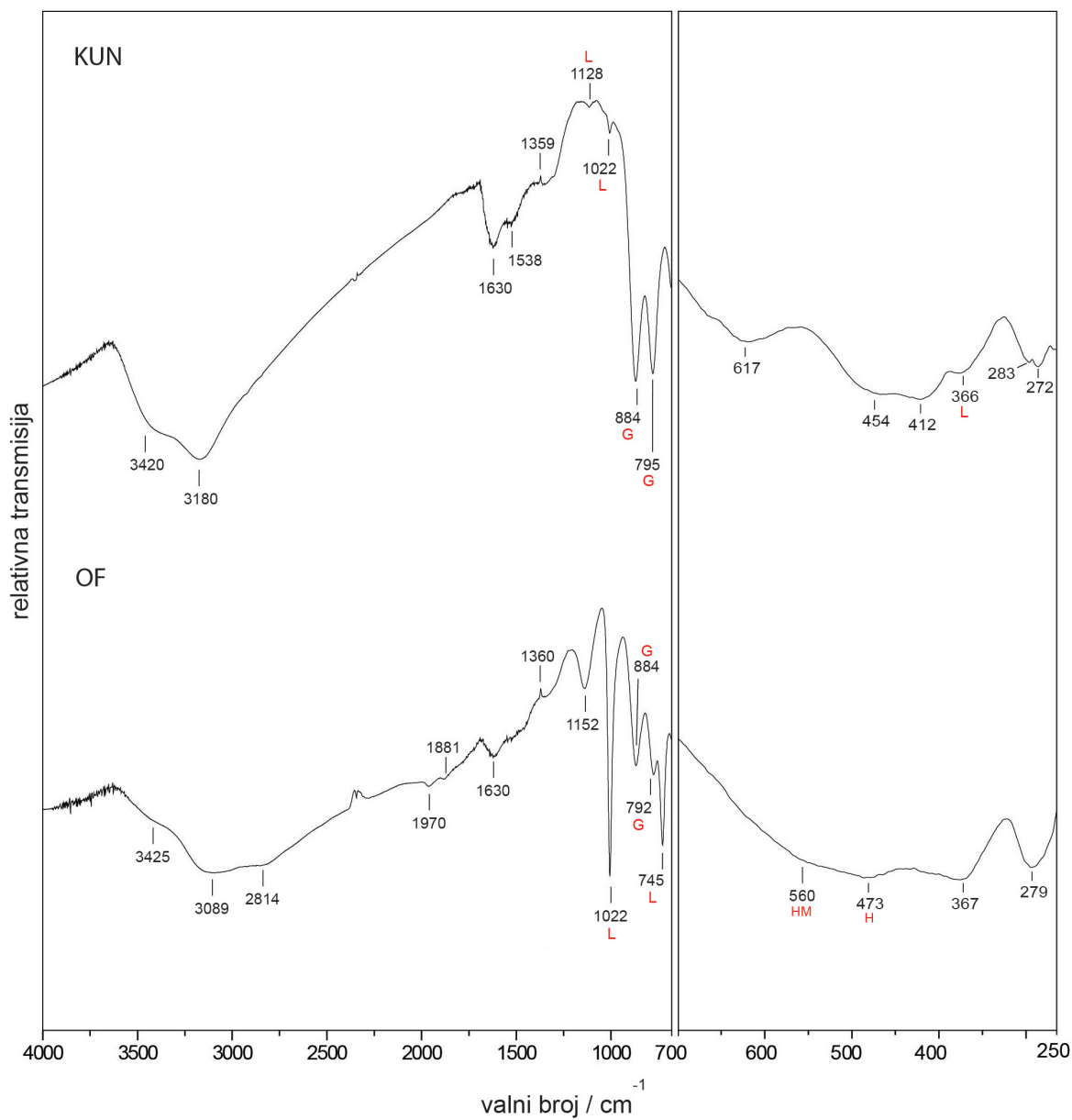
## 4.4. Rezultati FT-IR spektrometrijske analize



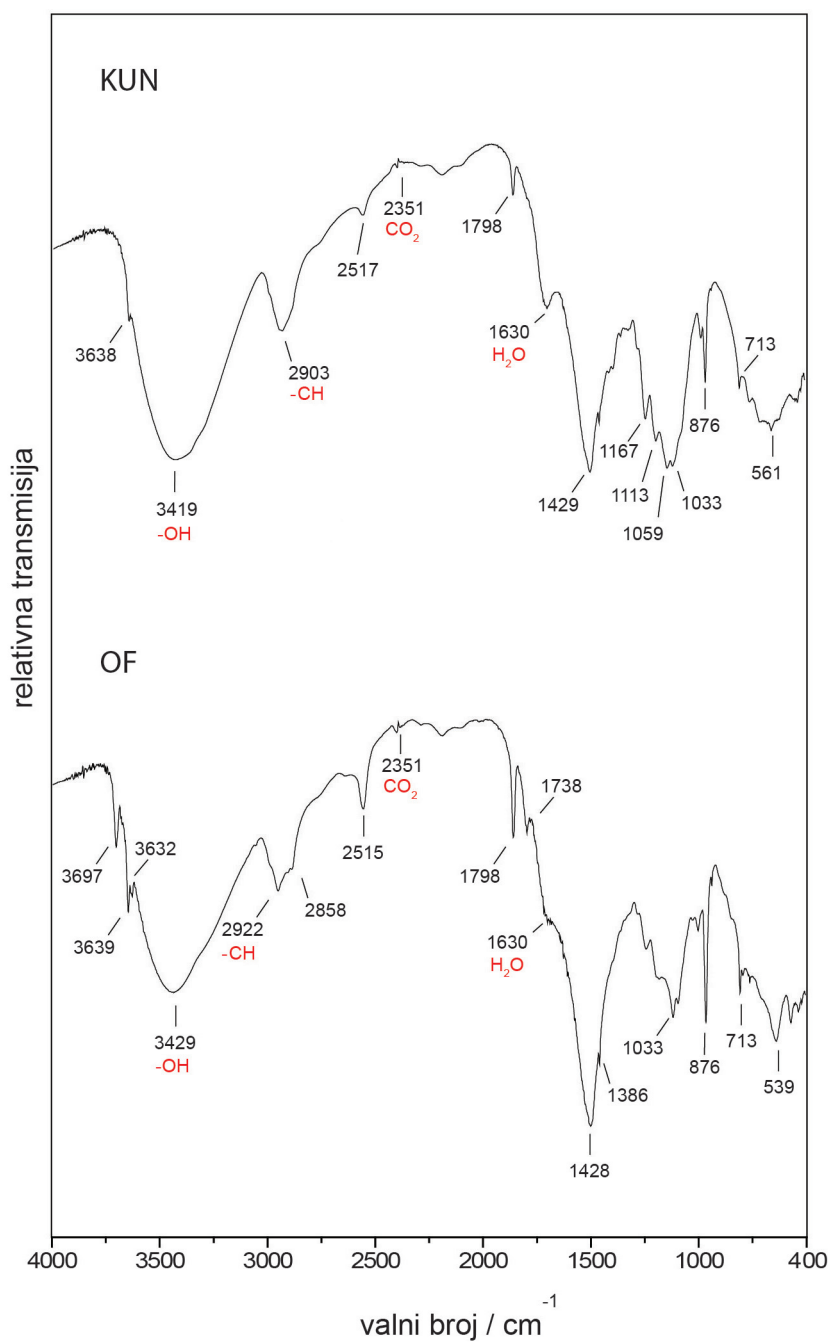
Slika 35. FT-IR spektri korozijskih produkata dobivenih na čeliku u destiliranoj i vodovodnoj vodi nakon 126 dana, snimljeni pri sobnoj temperaturi.



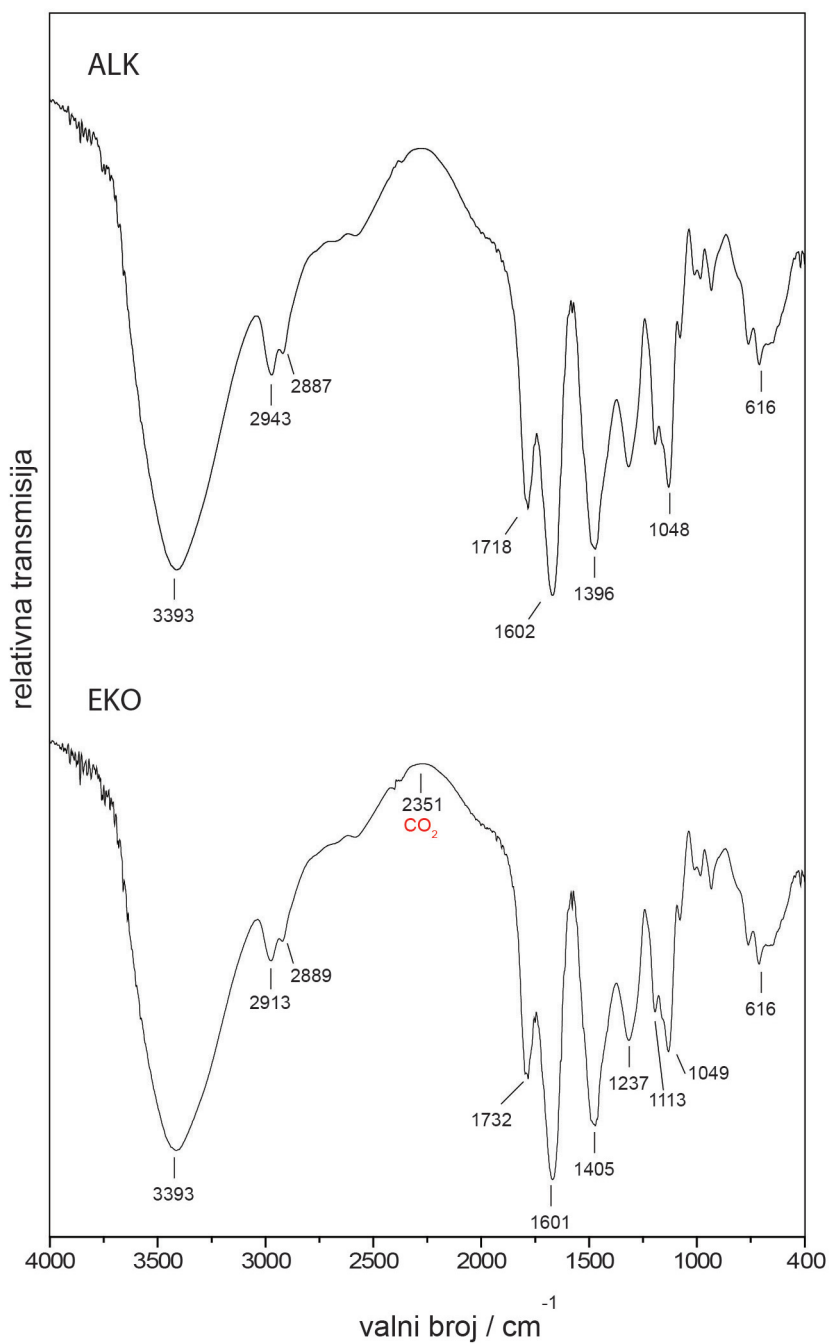
Slika 36. FT-IR spektri korozijskih produkata dobivenih na čeliku u vodenim otopinama pH 4, 5, 6 i 8 nakon 126 dana, snimljeni pri sobnoj temperaturi



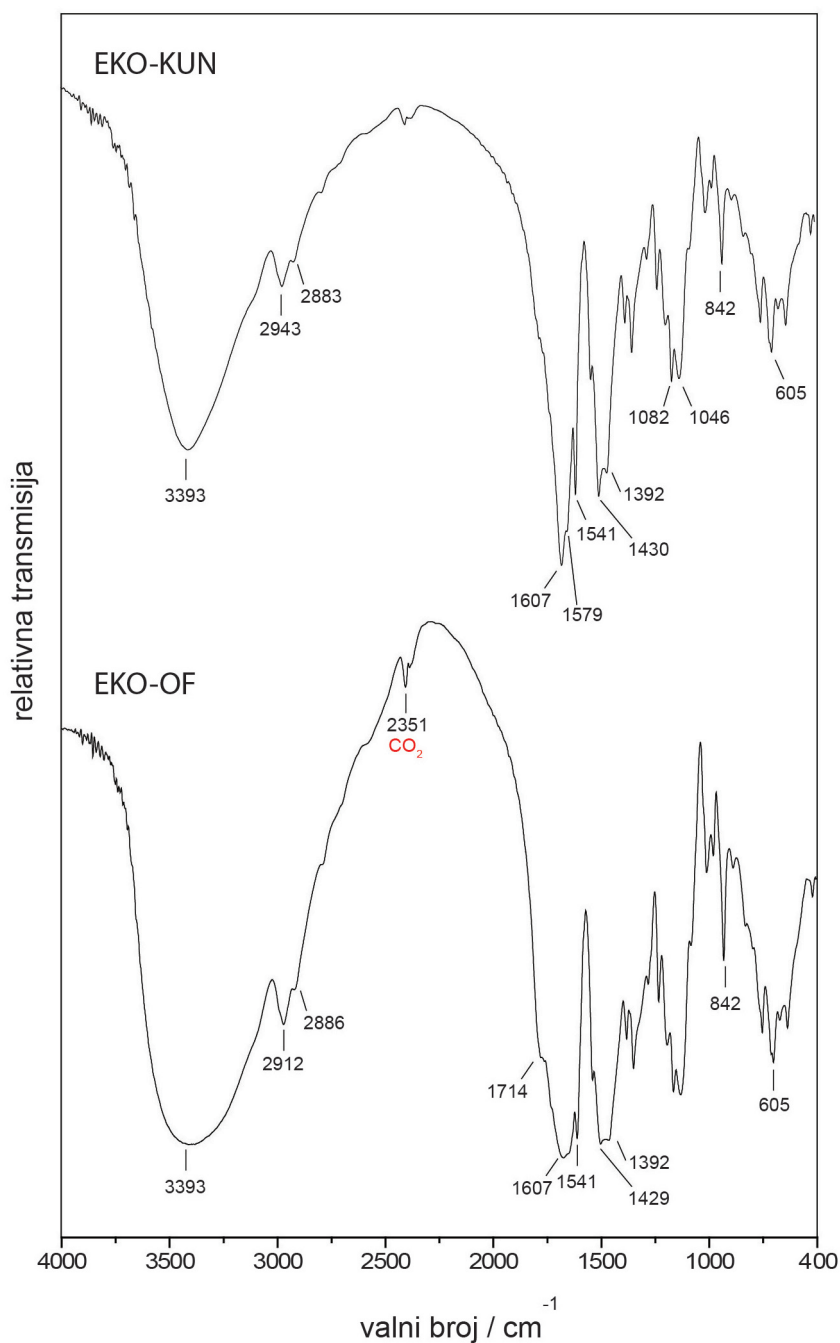
Slika 37. FT-IR koruzijskih produkata dobivenih na čeliku u otopinama u kojima su otopljeni površinski spojevi nepremazanog OF (ofset) i glatko premazanog KUN (kustdruck) papira nakon 126 dana, snimljeni pri sobnoj temperaturi.



Slika 38. FT-IR spektri nepremazanog OF (ofset) i glatko premazanog KUN (kunstdruck) papira, snimljeni pri sobnoj temperaturi.

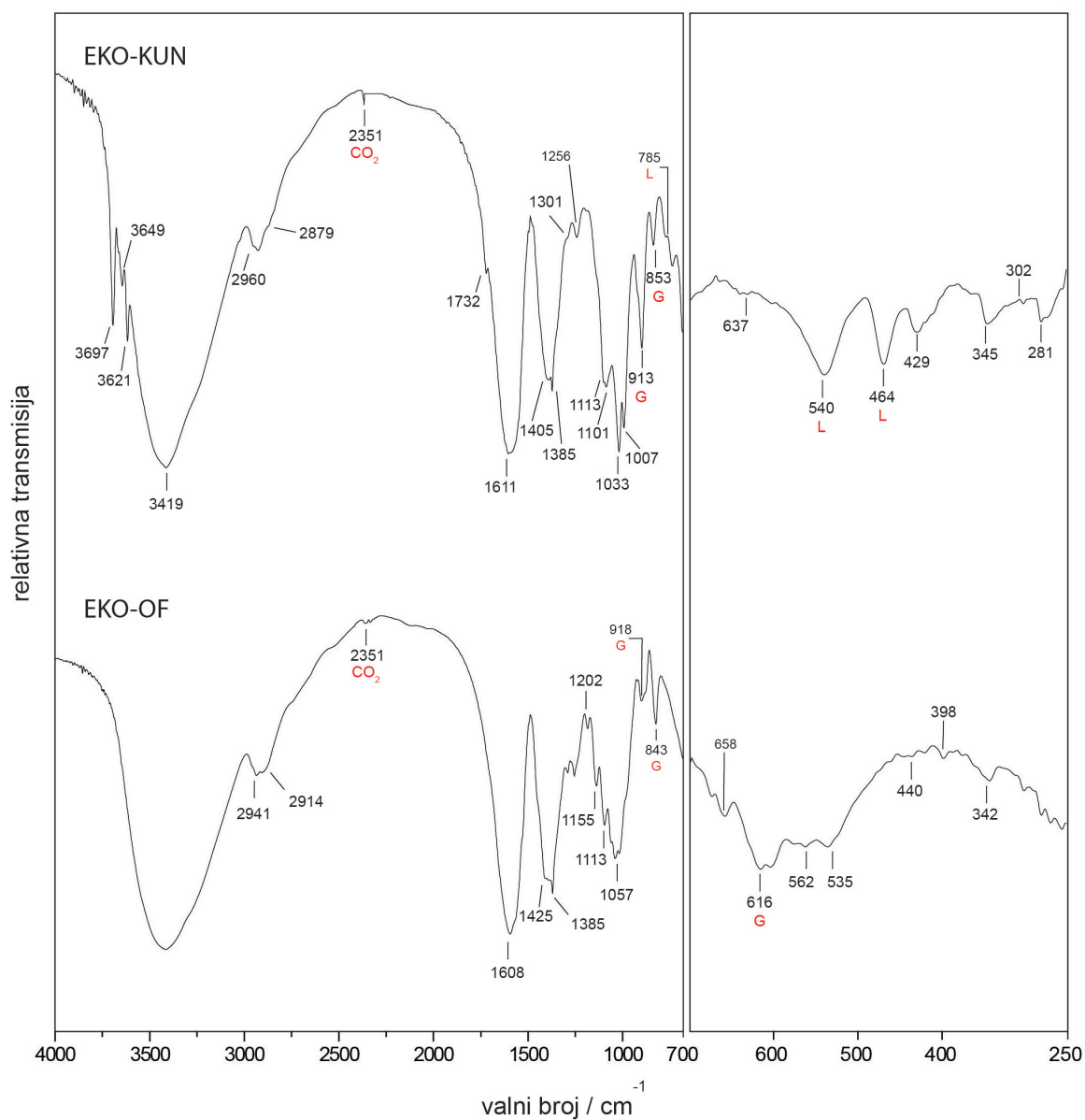


Slika 39. FT-IR spektri taloga alkoholne ALK i ekološke EKO otopine za vlaženje, snimljeni pri sobnoj temperaturi.

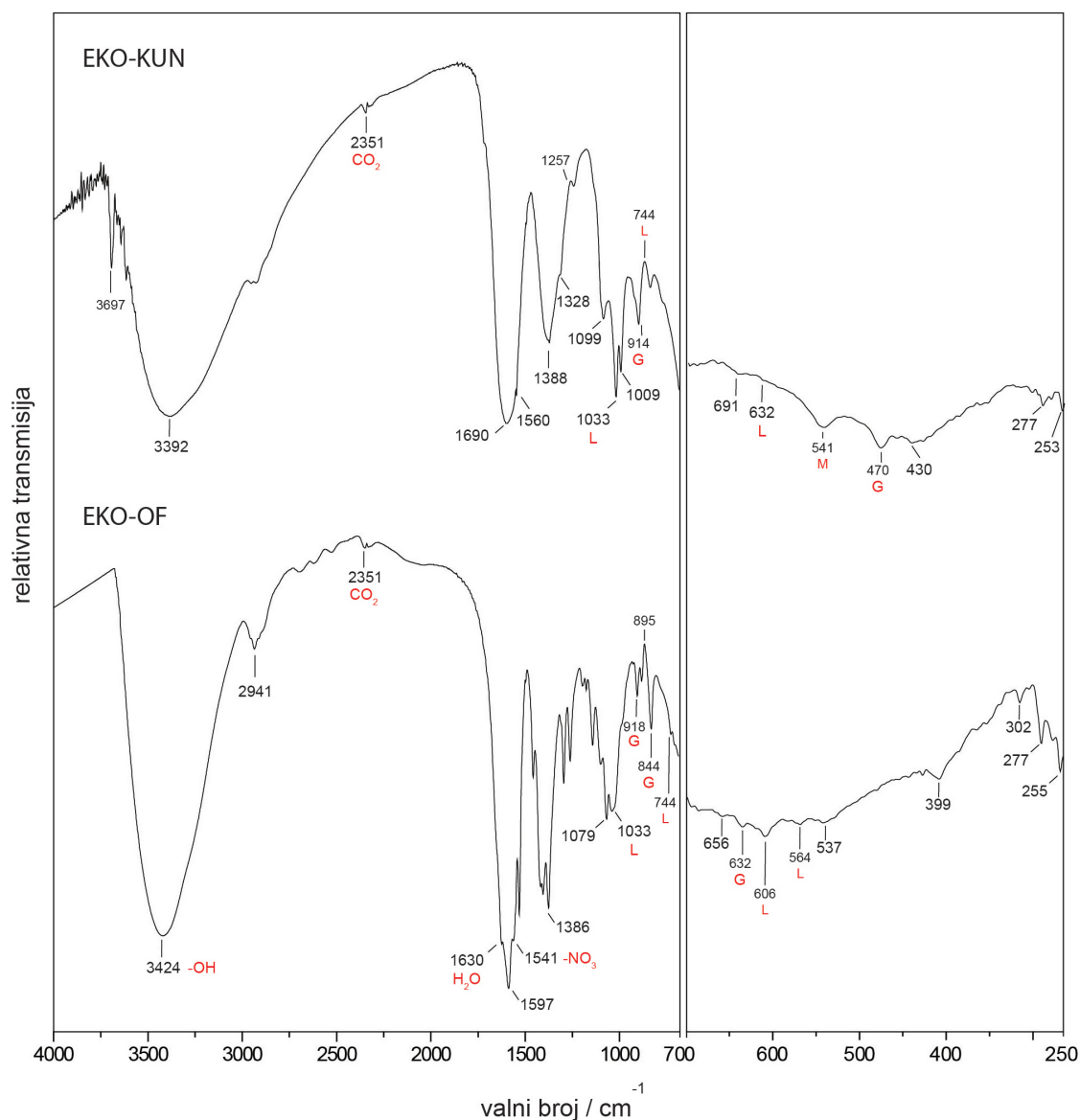


Sila 40. FT-IR spektri ekološke otopine za vlaženje u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog EKO-KUN (kunstdruck) i nepremazanog EKO-OF (ofset) papira, snimljeni pri sobnoj temperaturi.

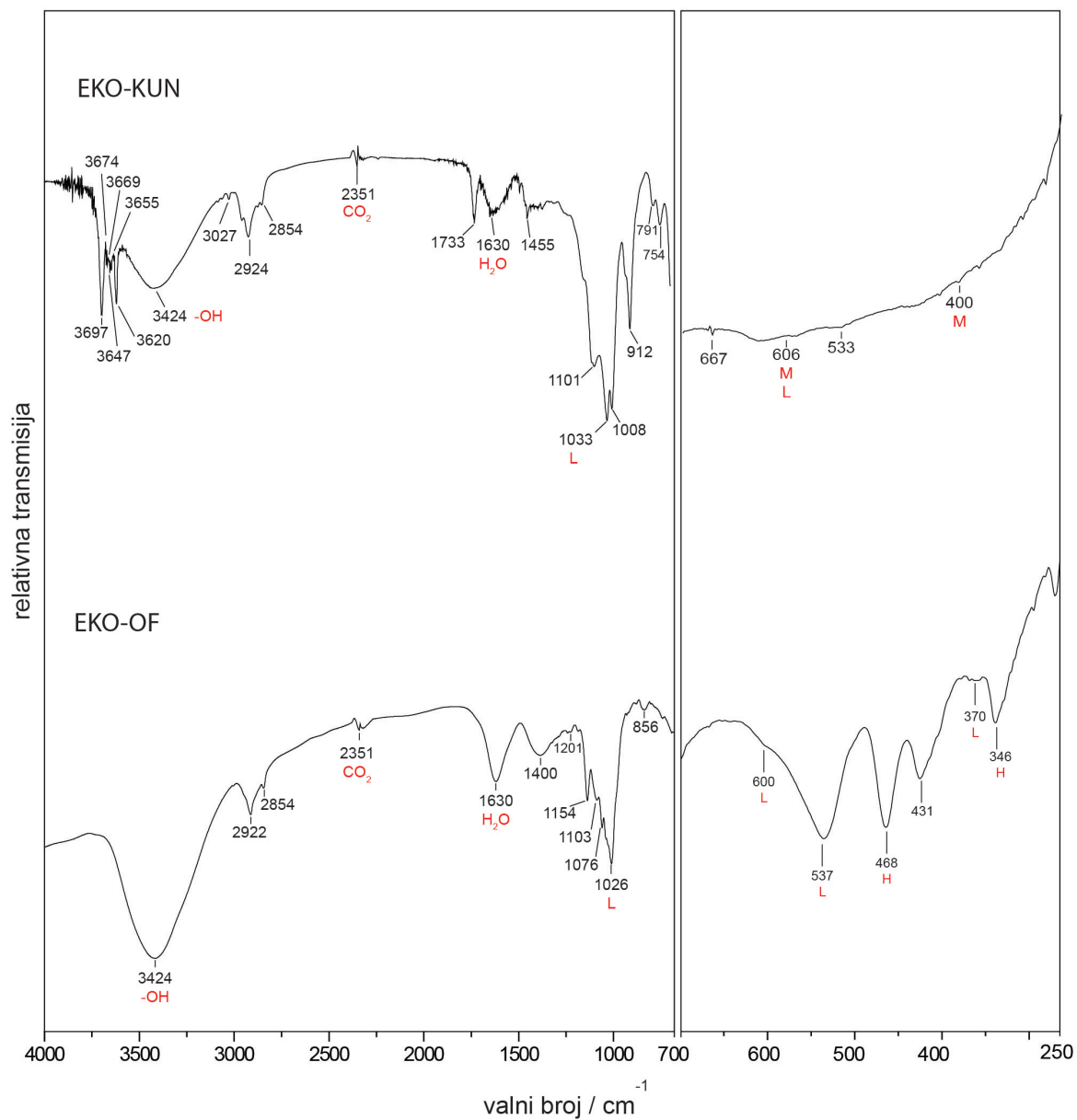




Slika 41. FT-IR spektri korozivskih produkata dobivenih na čeliku u otopini za vlaženje EKO u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog EKO-KUN (kunstdruck) i nepremazanog EKO-OF (ofset) papira nakon 6 mjeseci, snimljeni pri sobnoj temperaturi.



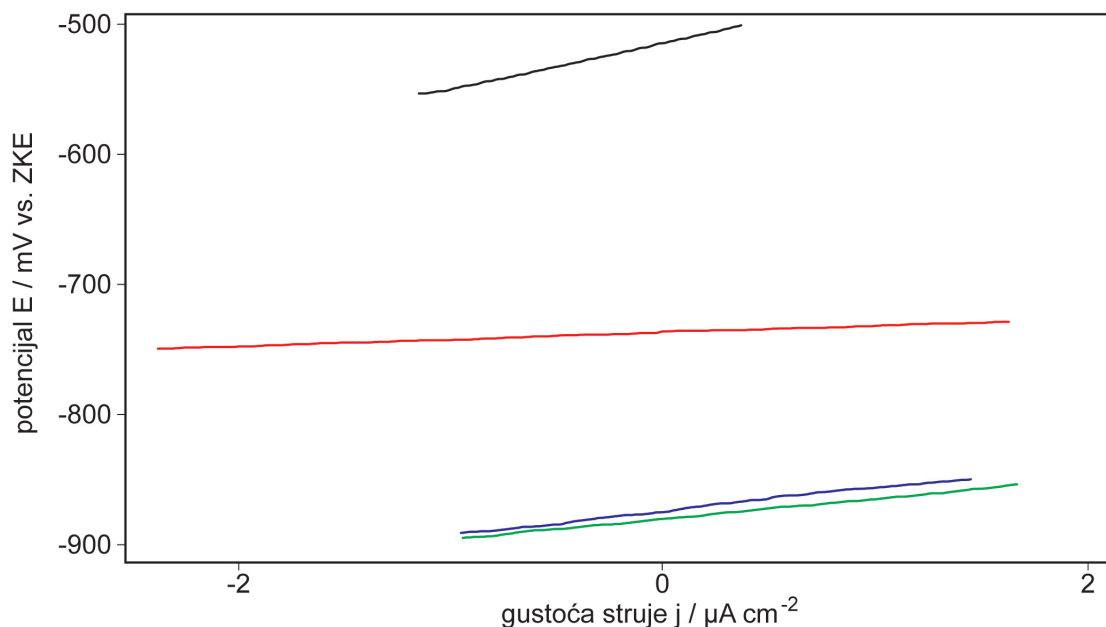
Slika 42. FT-IR spektri korozijskih produkata dobivenih na čeliku u otopini za vlaženje u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog EKO-KUN (kunstdruck) i nepremazanog EKO-OF (ofset) papira nakon 12 mjeseci, snimljeni pri sobnoj temperaturi.



Slika 43. FT-IR spektri korozijskih produkata dobivenih na čeliku u otopini za vlaženje u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog EKO-KUN (kunstdruck) papira i nepremazanog EKO-OF (ofset) nakon 31 mjesec, snimljeni pri sobnoj temperaturi.

## 4.5. Rezultati elektrokemijskih mjerenja potenciodinamičkom polarizacijom

### 4.5.1. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

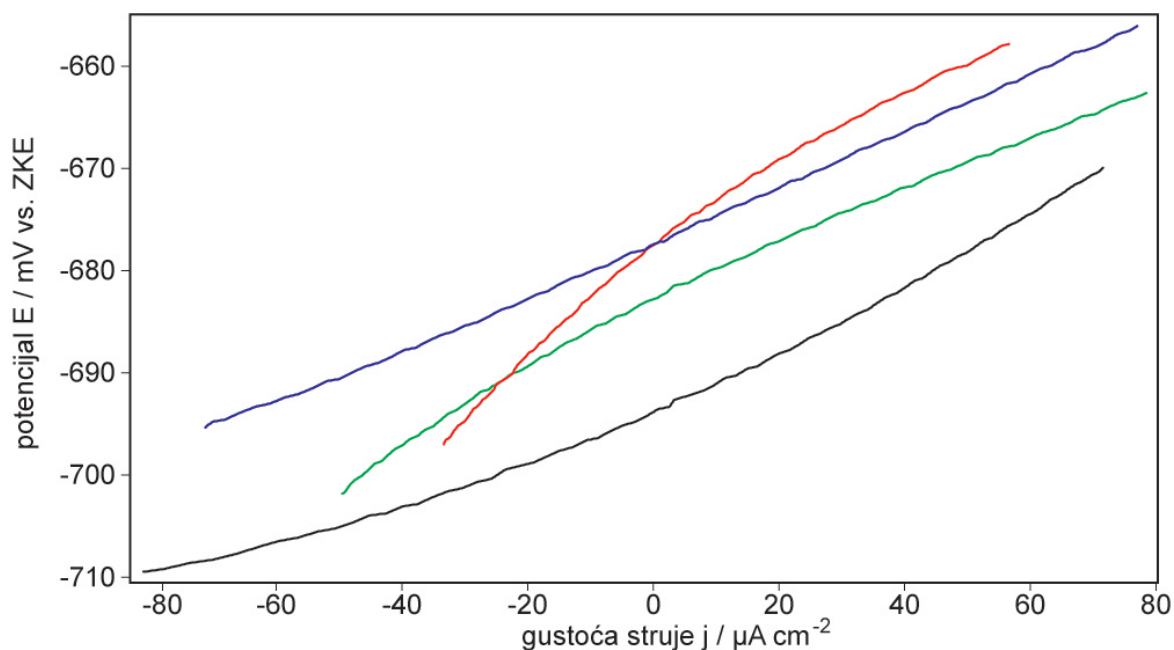


Slika 44. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitu 1 DES (—), deaeriranom elektrolitu 1 DES(N) (—), elektrolitu KUN 2 (—) i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N) (—)

Tablica 3. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i

( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitu 1 DES, deaeriranom elektrolitu 1 DES(N), elektrolitu 2 KUN i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N)

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
1	DES	-517	0,732	29670	0,008
1(N)	DES(N)	-783	1,405	15472	0,016
2	KUN	-678	5,172	4202	0,060
2(N)	KUN(N)	-787	1,699	12794	0,019



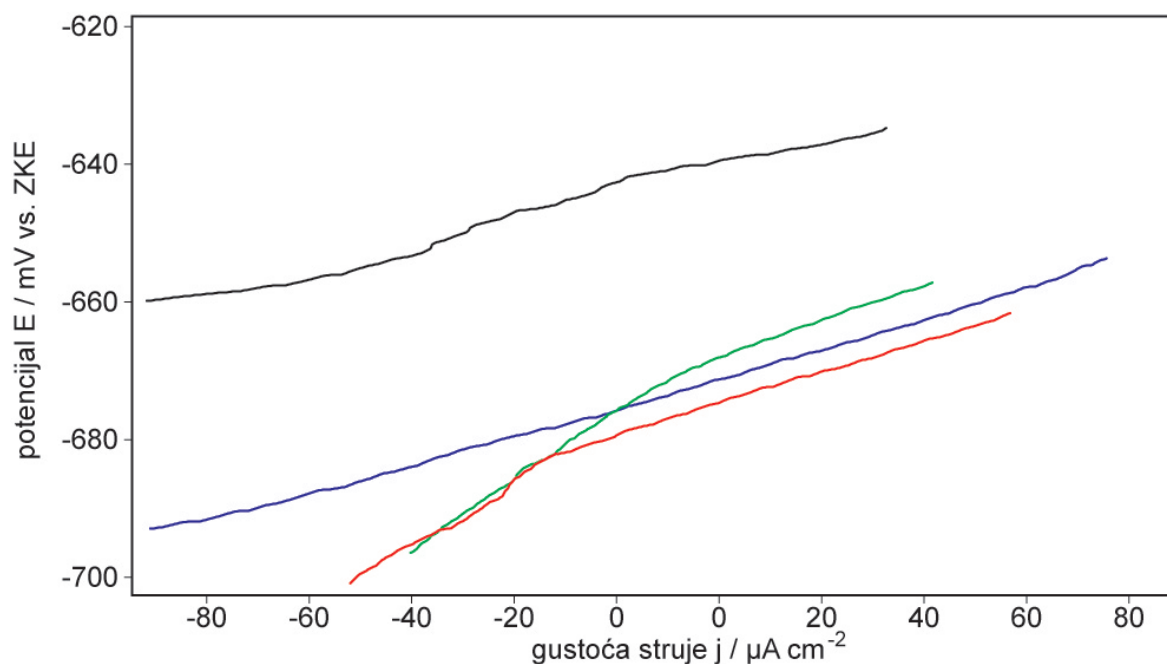
Slika 45. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 6 ALK(—), 7 ALK-TV (—), 8 EKO (—) i 9 EKO-TV (—)

Tablica 4. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i

( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima:

6 ALK, 7 ALK-TV, 8 EKO i 9 EKO-TV

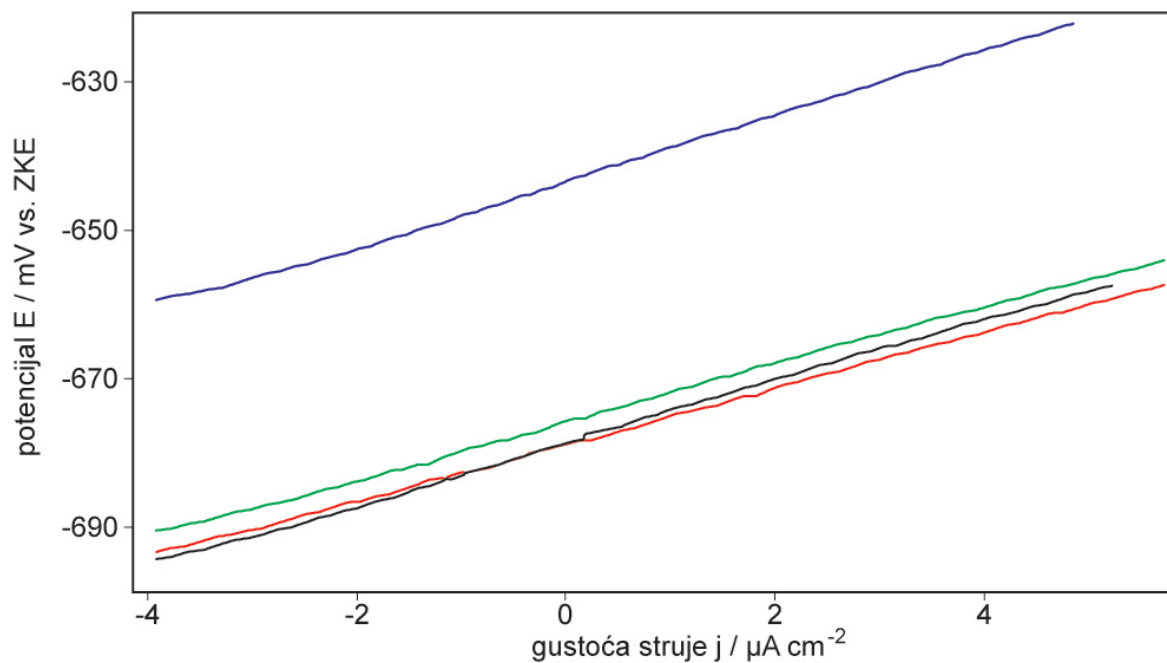
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
6	ALK	-692	75,134	289	0,875
7	ALK-TV	-676	81,165	267	0,945
8	EKO	-677	47,913	453	0,557
9	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842



Slika 46. Krivulje linearne polarizacije čelika u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N) (—), 7 ALK-TV(N) (—), 8 EKO(N) (—) i 9 EKO-TV(N) (—)

Tablica 5. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$ ) i ( $BK$  /mm god<sup>-1</sup>) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N), 7 ALK-TV(N), 8 EKO(N) i 9 EKO-TV(N)

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$	BK/mm god <sup>-1</sup>
6(N)	ALK(N)	-643	99,413	218	1,157
7(N)	ALK-TV(N)	-675	101,585	213	1,182
8(N)	EKO(N)	-681	75,181	289	0,881
9(N)	EKO-TV(N)	-676	57,602	377	0,670



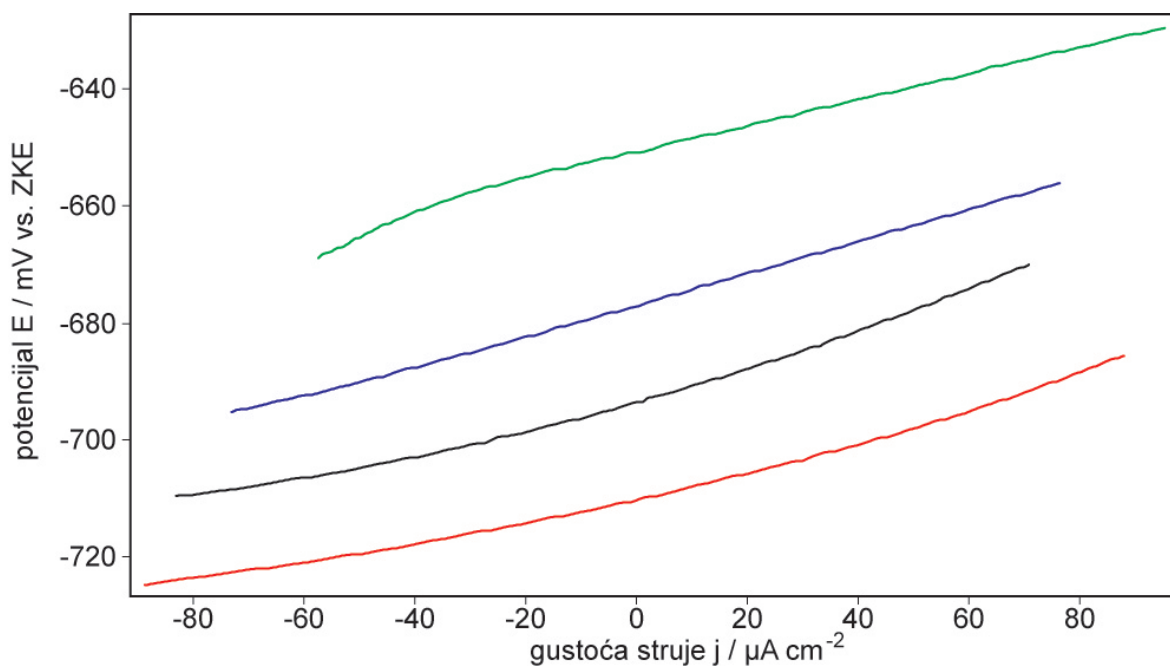
Slika 47. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 2 KUN (—), 3 OF (—), 4 KUN/RO (—) i 5 OF/RO (—)

Tablica 6. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), ( $R_p$ /Ω cm<sup>2</sup>) i

(BK/mm god<sup>-1</sup>) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima:

2 KUN, 3 OF, 4 KUN/RO i 5 OF/RO

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$R_p$ /Ω cm <sup>2</sup>	BK/mm god <sup>-1</sup>
2	KUN	-678	5,172	4202	0,060
3	OF	-643	4,924	4414	0,057
4	KUN/RO	-679	5,713	3804	0,066
5	OF/RO	-661	7,853	2768	0,091



Slika 48. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 6 ALK (—), 7 ALK-TV (—), 10 ALK-KUN (—) i 12 ALK-TV-KUN (—)

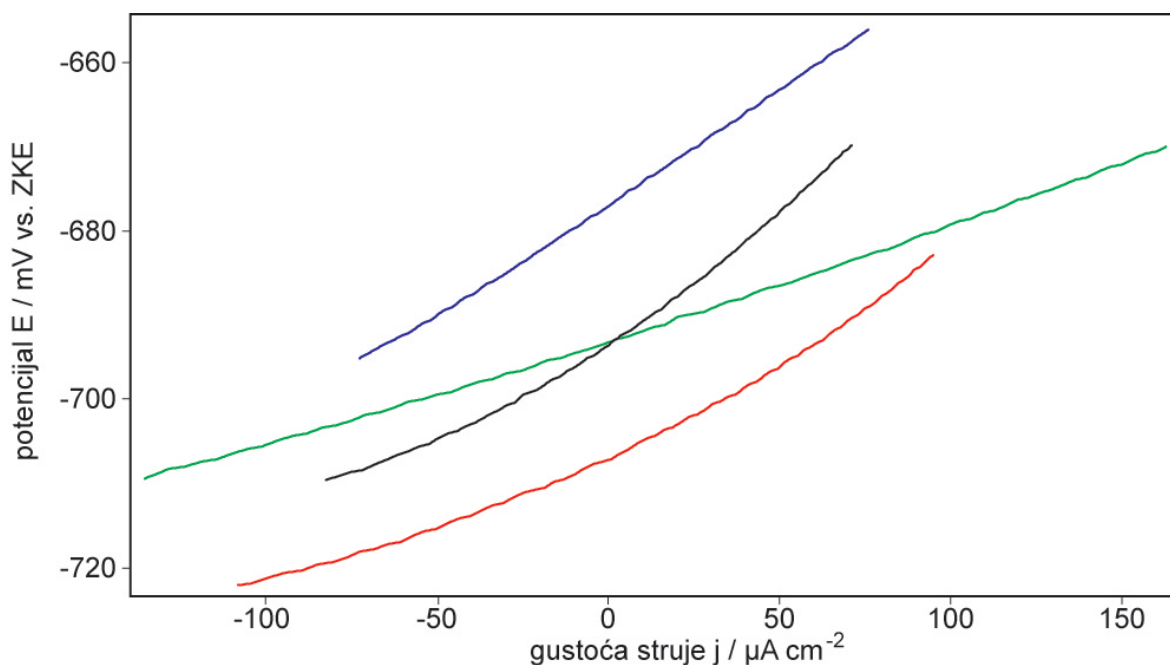
Tablica 7. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/\text{mV}$ ), ( $j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega \text{ cm}^2$ ) i

( $\text{BK}/\text{mm god}^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima:

6 ALK, 7 ALK-TV, 10 ALK-KUN i 12 ALK-TV-KUN

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/\text{mV}$	$j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$\text{BK}/\text{mm god}^{-1}$
6	ALK	-692	75,134	289	0,875
7	ALK-TV	-676	81,165	267	0,945
10	ALK-KUN	-709	95,063	228	1,106
12	ALK-TV-KUN	-650	94,593	229	1,101





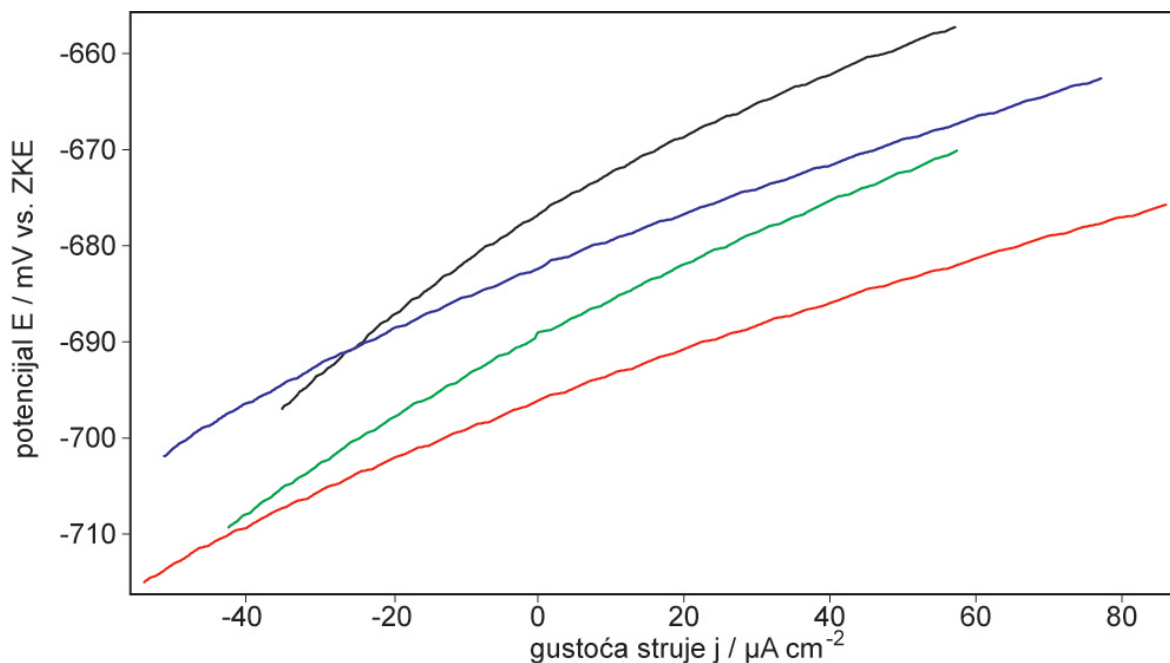
Slika 49. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 6 ALK (—), 7 ALK-TV (—), 11 ALK-OF (—) i 13 ALK-TV-OF (—)

Tablica 8. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i

( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima:

6 ALK, 7 ALK-TV, 11 ALK-OF i 13 ALK-TV-OF

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
6	ALK	-692	75,134	289	0,875
7	ALK-TV	-676	81,165	267	0,945
11	ALK-OF	-705	106,991	203	1,245
13	ALK-TV-OF	-692	163,567	132	1,904



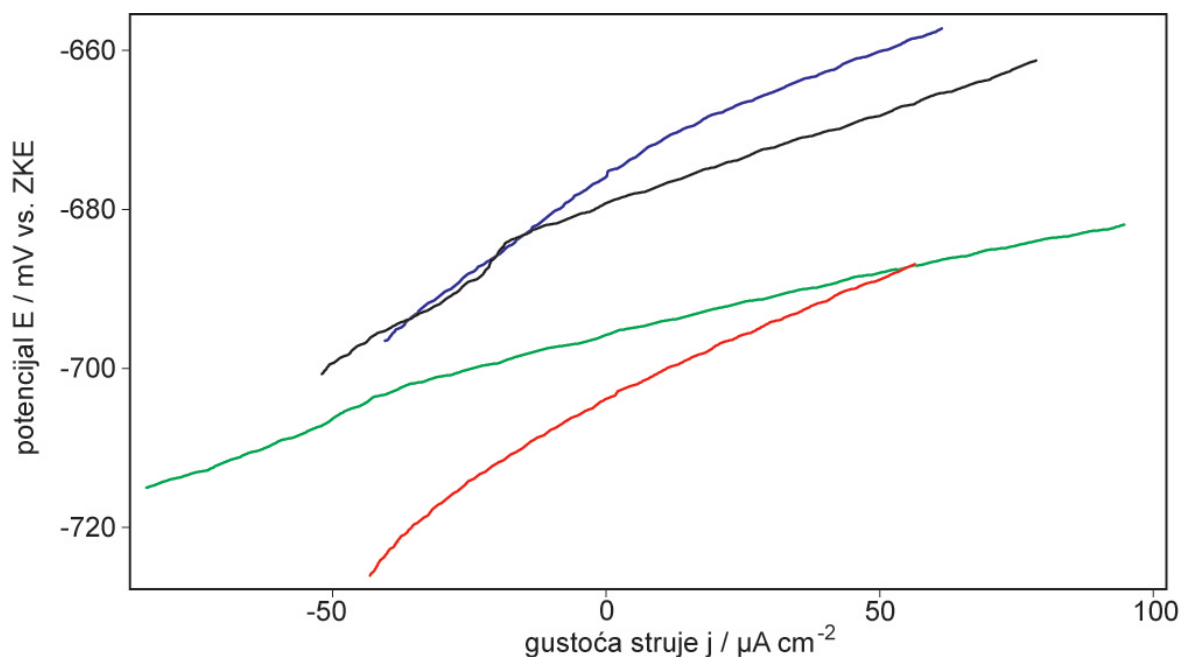
Slika 50. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV(—), 14 EKO-KUN (—) i 16 EKO-TV-KUN (—)

Tablica 9. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i

( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima:

8 EKO, 9 EKO-TV, 14 EKO-KUN i 16 EKO-TV-KUN.

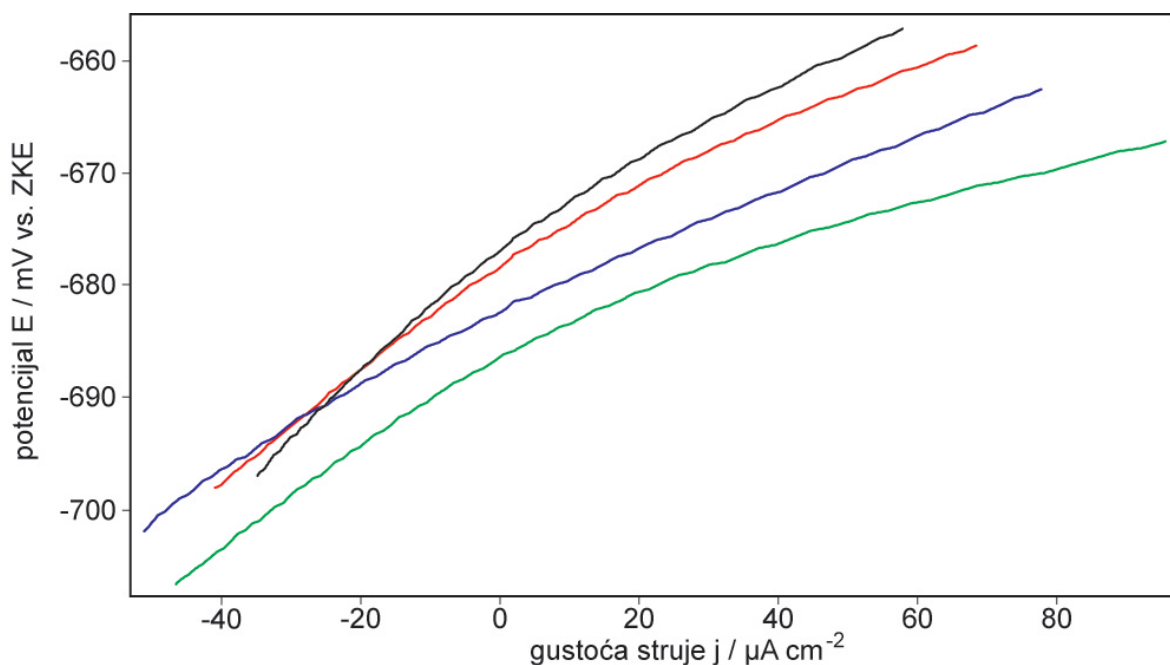
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
8	EKO	-677	47,913	453	0,557
9	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842
14	EKO-KUN	-696	80,845	268	0,941
16	EKO-TV-KUN	-690	55,270	393	0,643



Slika 51. Krivulje linearne polarizacije čelika u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N) (—), 9 EKO-TV(N) (—), 14 EKO-KUN(N) (—) i 16 EKO-TV-KUN(N) (—)

Tablica 10. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), ( $R_p$ /Ω cm<sup>2</sup>) i (BK/mm god<sup>-1</sup>) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 14 EKO-KUN(N) i 16 EKO-TV-KUN(N).

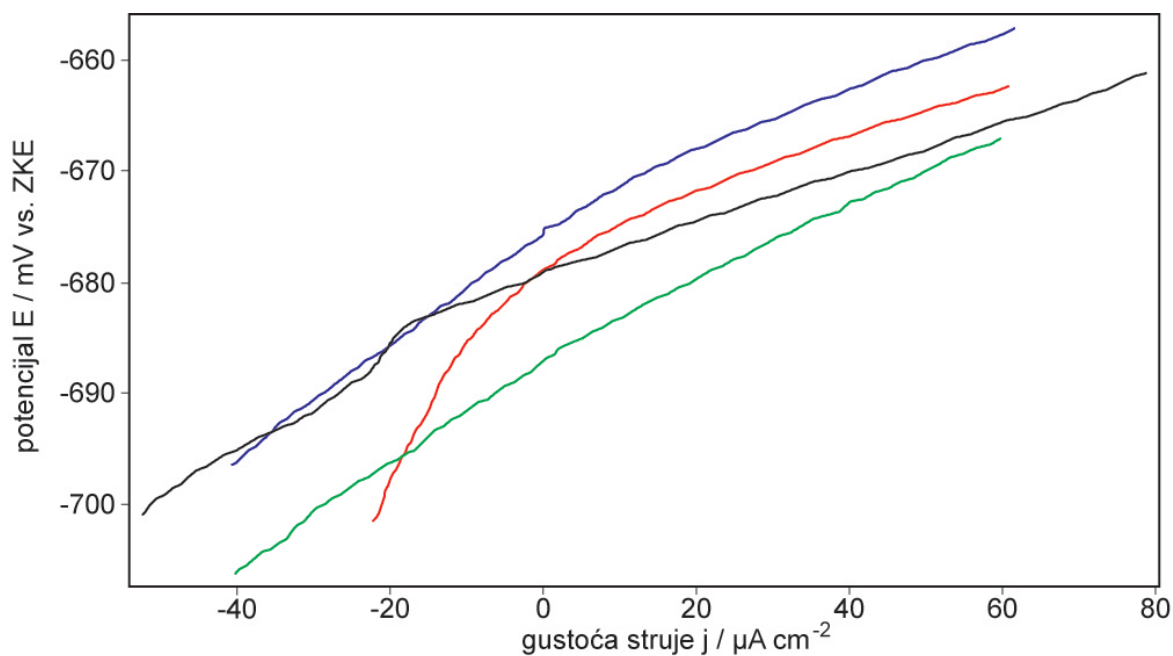
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$R_p$ /Ω cm <sup>2</sup>	BK/mm god <sup>-1</sup>
8	EKO(N)	-681	75,181	289	0,881
9	EKO-TV(N)	-676	57,602	377	0,670
14	EKO-KUN(N)	-704	61,067	355	0,711
16	EKO-TV-KUN(N)	-696	132,460	164	1,542



Slika 52. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV(—), 14 EKO-OF (—) i 16 EKO-TV-OF (—)

Tablica 11. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i ( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 15 EKO-OF i 17 EKO-TV-OF.

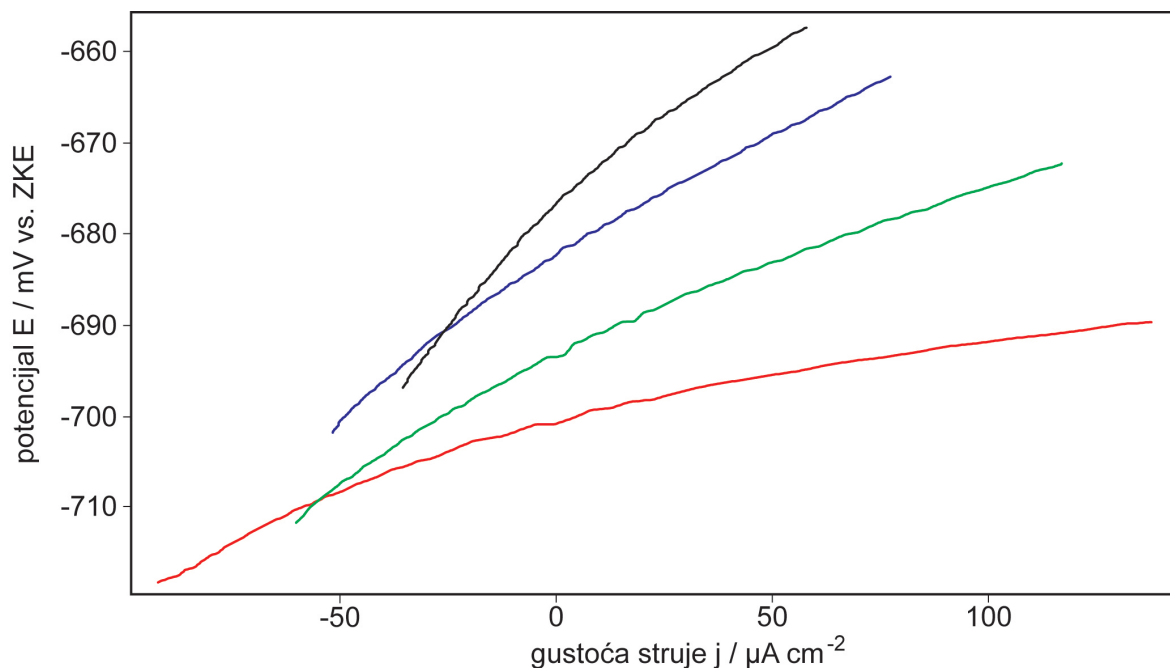
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
8	EKO	-677	47,913	453	0,557
9	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842
15	EKO-OF	-679	57,788	376	0,672
17	EKO-TV-OF	-687	67,684	321	0,788



Slika 53. Krivulje linearne polarizacije čelika u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N) (—), 9 EKO-TV(N) (—), 15 EKO-OF(N) (—) i 16 EKO-TV-OF(N) (—)

Tablica 12. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i ( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 15 EKO-OF(N) i 17 EKO-TV-OF(N).

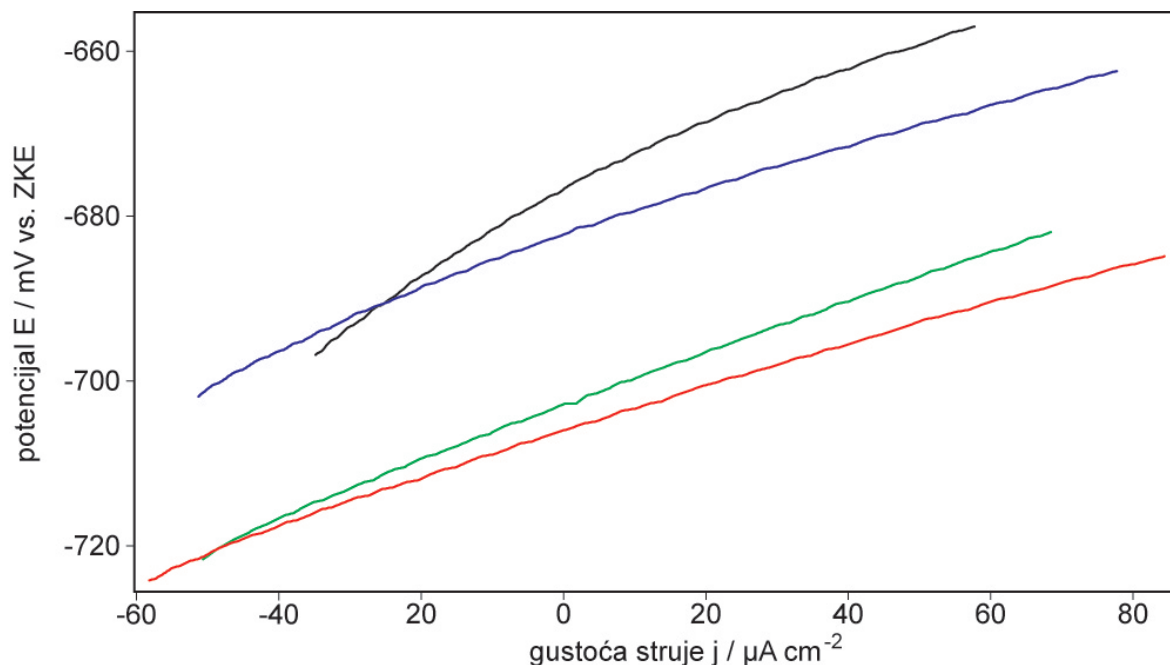
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
8	EKO(N)	-681	75,181	289	0,881
9	EKO-TV(N)	-676	57,602	377	0,670
15	EKO-OF(N)	-681	43,147	503	0,502
17	EKO-TV-OF(N)	-688	56,162	387	0,653



Slika 54. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV (—), 18 EKO-KUN/RO (—) i 16 EKO-TV-KUN/RO (—)

Tablica 13. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$ ) i ( $BK$ /mm god<sup>-1</sup>) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 18 EKO-KUN/RO i 20 EKO-TV-KUN/RO

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$	BK/mm god <sup>-1</sup>
8	EKO	-677	47,913	453	0,557
9	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842
18	EKO-KUN/RO	-702	169,451	128	1,973
20	EKO-TV-KUN/RO	-694	94,554	229	1,101

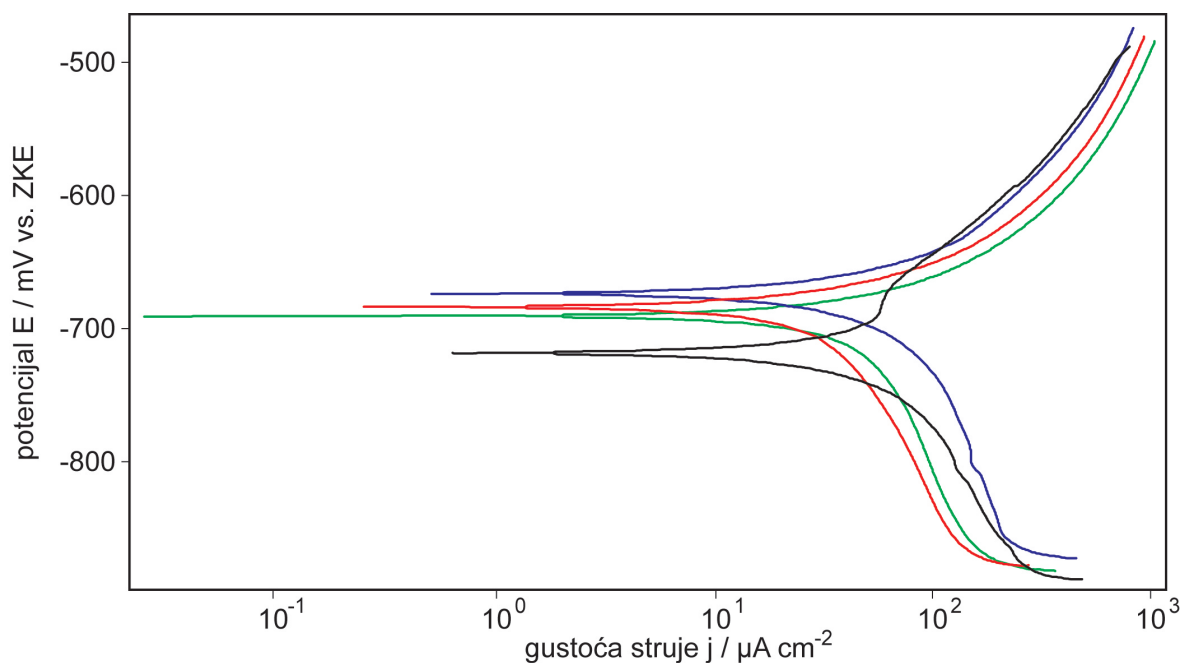


Slika 55. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV(—), 19 EKO-OF/RO (—) i 16 EKO-TV-OF/RO (—)

Tablica 14. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $R_p/\Omega cm^2$ ) i ( $BK/mm god^{-1}$ ) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 19 EKO-OF/RO i 20 EKO-TV-OF/RO

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/\Omega cm^2$	$BK/mm god^{-1}$
8	EKO	-677	47,913	453	0,557
9	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842
19	EKO-OF/RO	-706	80,626	269	0,938
21	EKO-TV-OF/RO	-703	67,912	320	0,790

## 4.5.2. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije

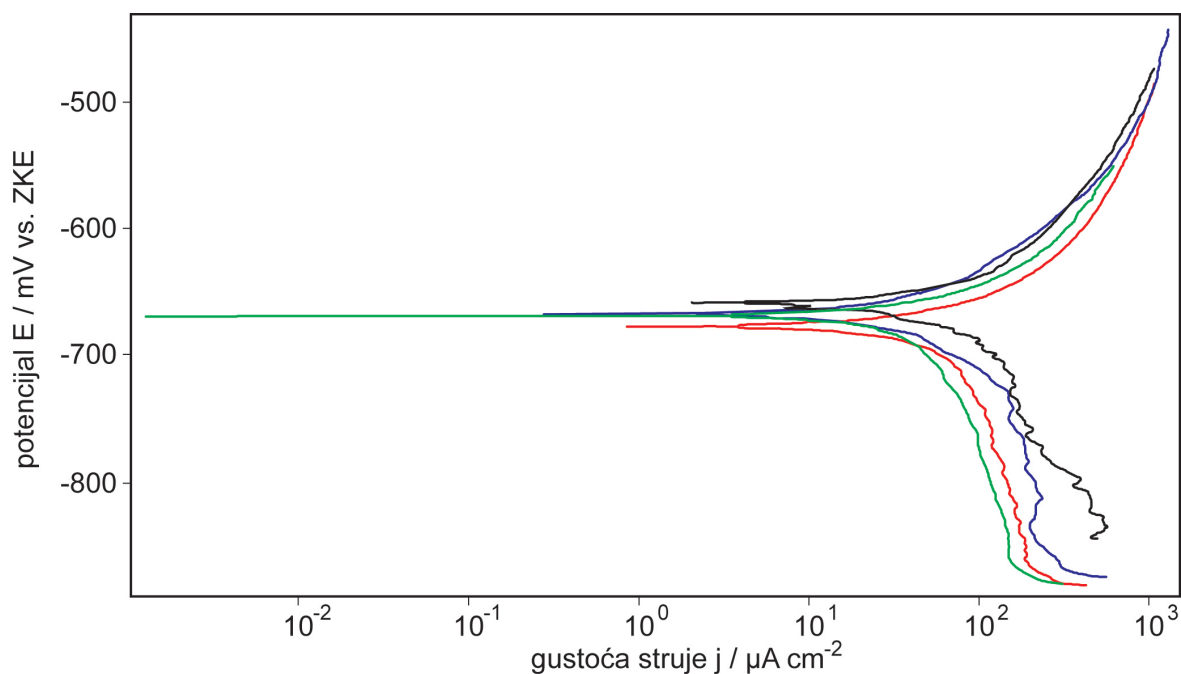


Slika 56. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 6 ALK(—), 7 ALK-TV (—), 8 EKO (—) i 9 EKO-TV(—)

Tablica 15. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $BK/\text{mm god}^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 8 EKO i 9 EKO-TV

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
6	ALK	-721	70,264	0,818	226	207
7	ALK-TV	-674	85,611	0,996	331	103
8	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
9	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94

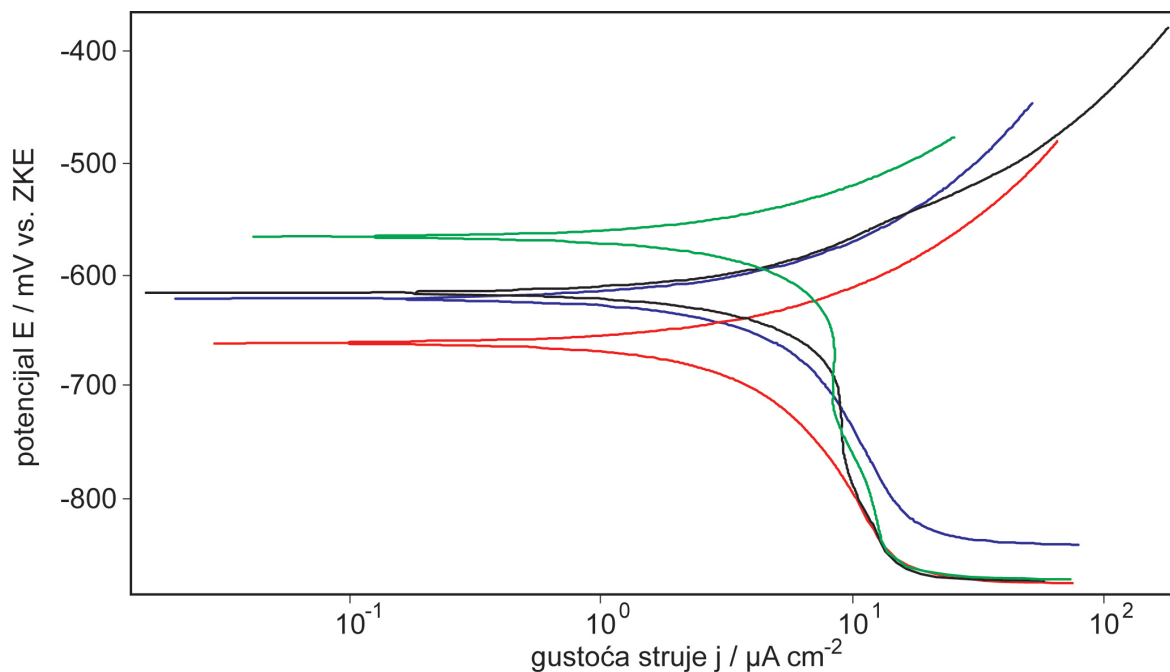




Slika 57. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N) (—), 7 ALK-TV(N) (—), 8 EKO(N) (—) i 9 EKO-TV(N) (—)

Tablica 16. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $BK/mm god^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N), 7 ALK-TV(N), 8 EKO(N) i 9 EKO-TV(N)

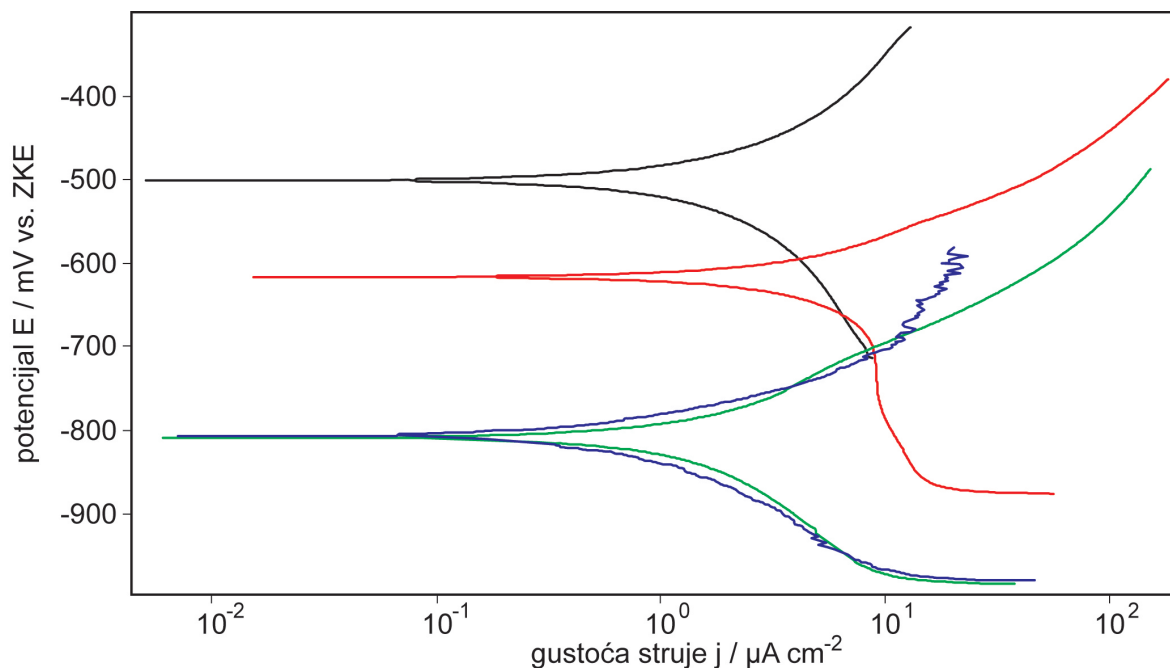
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$BK/mm god^{-1}$	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
6	ALK(N)	-658	123,061	1,432	238	116
7	ALK-TV(N)	-667	116,623	1,357	278	166
8	EKO(N)	-676	86,424	1,006	177	89
9	EKO-TV(N)	-668	56,777	0,661	371	74



Slika 58. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 2 KUN(—), 3 OF (—), 4 KUN/RO (—) i 5 OF/RO (—)

Tablica 17. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), (BK/mm god<sup>-1</sup>), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 2 KUN, 3 OF, 4 KUN/RO i 5 OF/RO

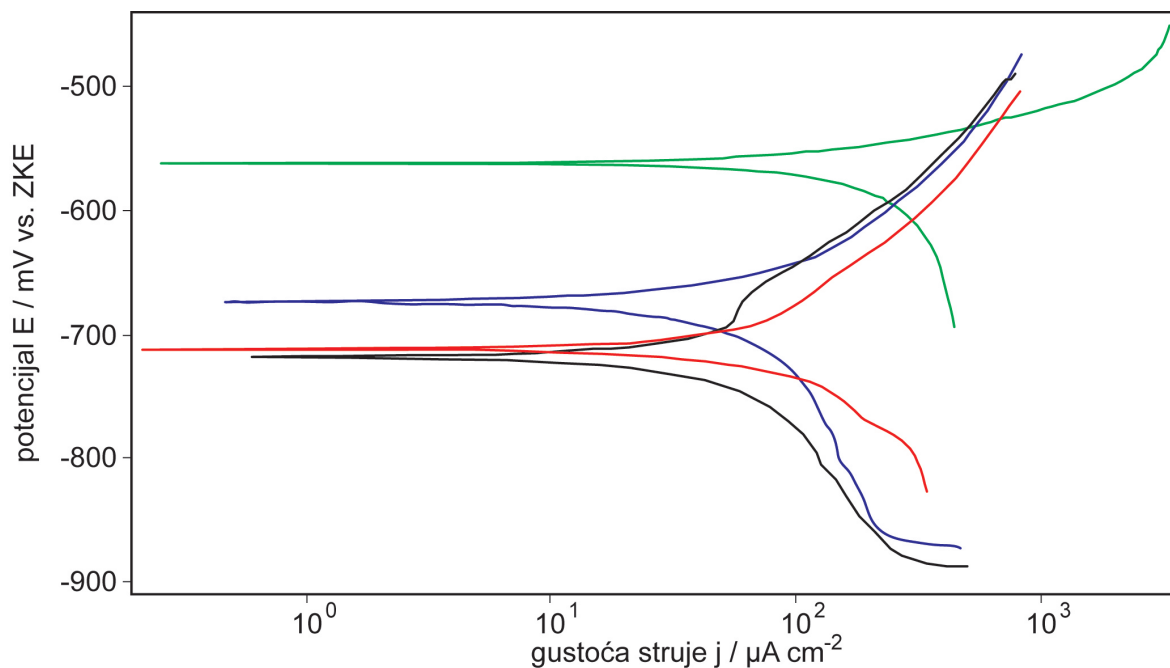
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
2	KUN	-616	6,516	0,075	261	138
3	OF	-620	5,313	0,061	283	114
4	KUN/RO	-661	5,240	0,061	964	129
5	OF/RO	-565	8,566	0,099	423	159



Slika 59. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitu 1 DES(—), deaeriranom elektrolitu 1 DES(N) (—), elektrolitu 2 KUN(—) i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N)(—)

Tablica 18. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $BK/mm god^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitu 1 DES, deaeriranom elektrolitu 1 DES(N), elektrolitu 2 KUN i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N)

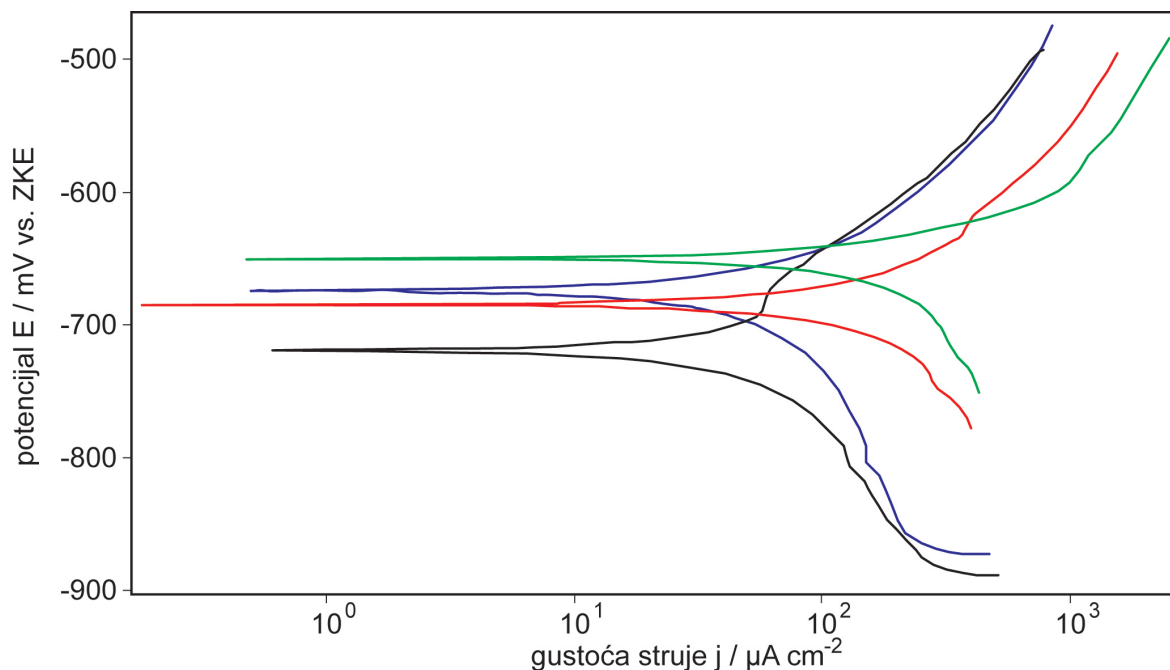
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu A cm^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
1	DES	-500	2,206	0,025	323	173
1N	DES(N)	-806	1,615	0,018	273	150
2	KUN	-616	6,516	0,075	261	138
2N	KUN(N)	-809	1,712	0,019	189	140



Slika 60. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 6 ALK(—), 7 ALK-TV(—), 10 ALK-KUN(—) i 12 ALK-TV-KUN(—)

Tablica 19. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $BK/\text{mm god}^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima 6 ALK, 7 ALK-TV, 10 ALK-KUN i 12 ALK-TV-KUN

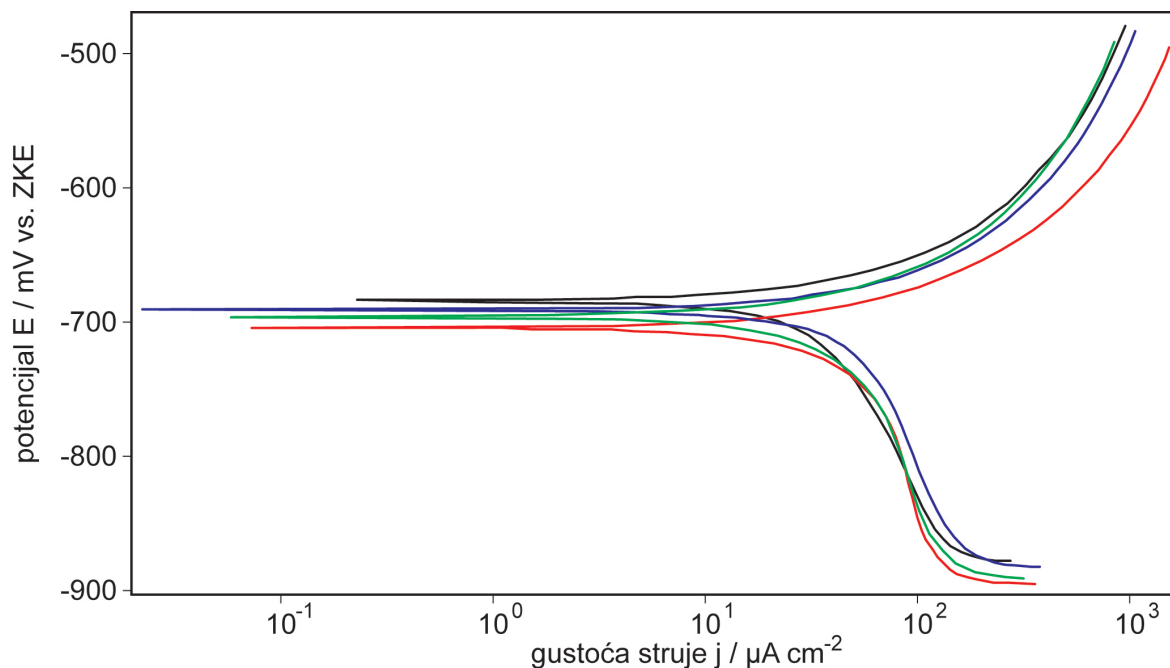
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
6	ALK	-721	70,264	0,818	226	207
7	ALK-TV	-674	85,611	0,996	331	103
10	ALK-KUN	-712	99,446	1,157	089	228
12	ALK-TV-KUN	-561	102,211	1,119	50	32



Slika 61. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 6 ALK(—), 7 ALK-TV (—), 11 ALK-OF(—) i 13 ALK-TV-OF (—)

Tablica 20. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}/mV$ ), ( $j_{kor}/\mu A cm^{-2}$ ), ( $BK/mm god^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 11 ALK-OF i 13 ALK-TV-OF

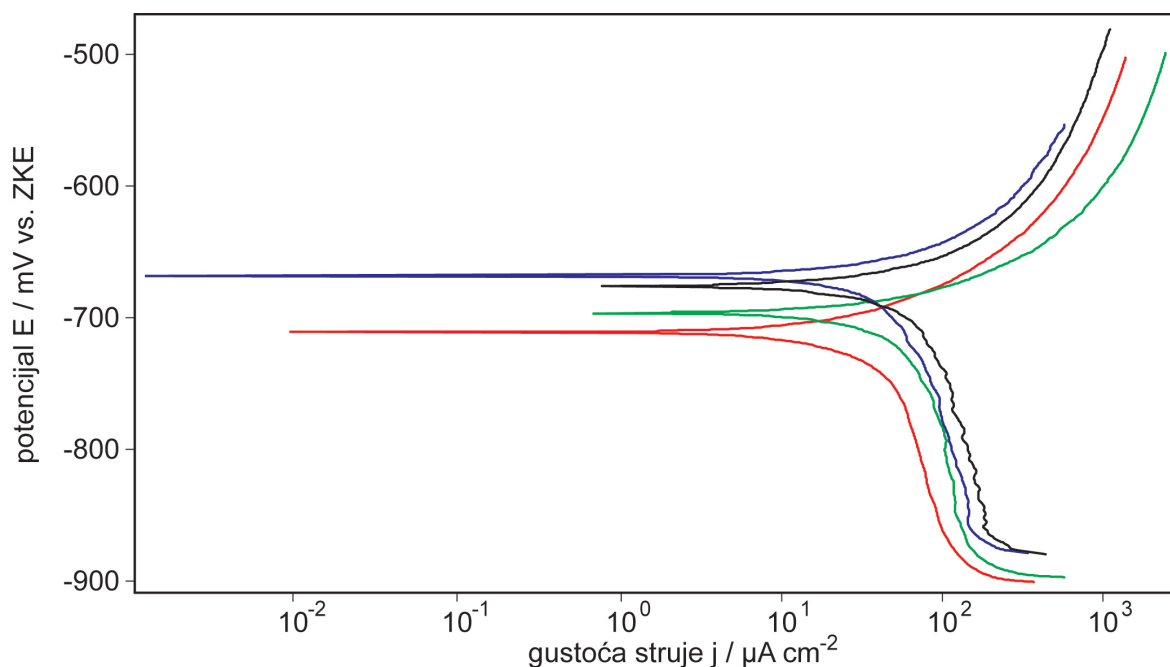
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}/mV$	$j_{kor}/\mu A cm^{-2}$	$BK/mm god^{-1}$	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
6	ALK	-721	70,264	0,818	226	207
7	ALK-TV	-674	85,611	0,996	331	103
11	ALK-OF	-684	335,732	3,709	178	276
13	ALK-TV-OF	-650	171,671	1,999	97	63



Slika 62. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV(—), 14 EKO-KUN(—) i 16 EKO-TV-KUN(—)

Tablica 21. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), (BK/mm god<sup>-1</sup>), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, u 14 EKO-KUN i 16 EKO-TV-KUN

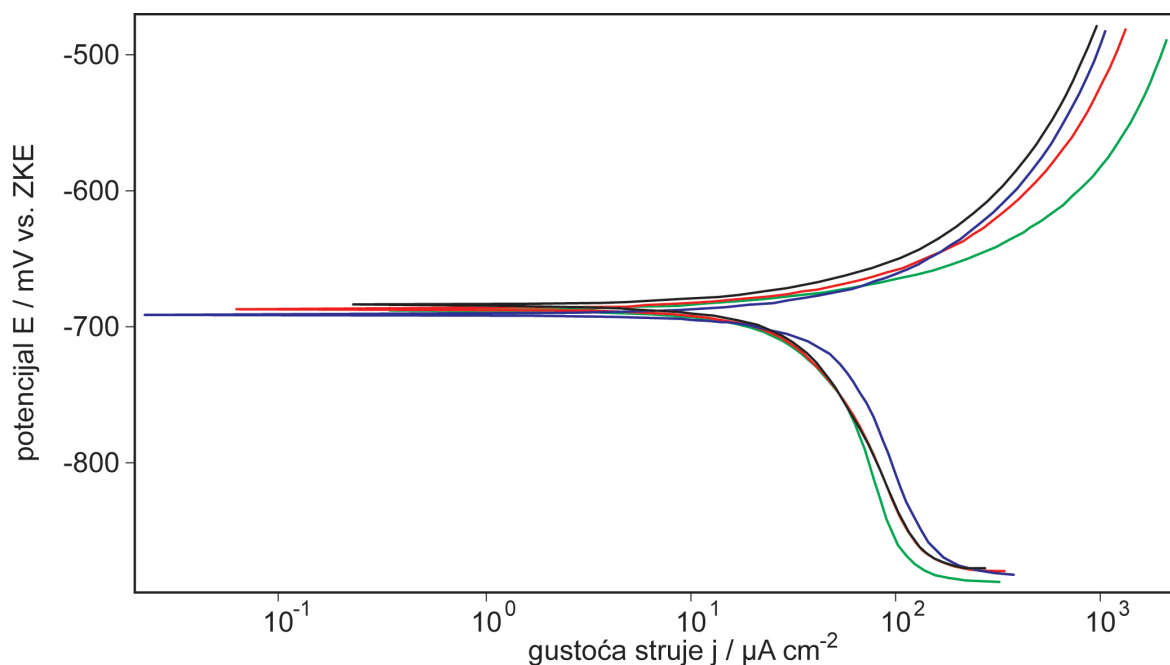
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
9	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94
14	EKO-KUN	-704	82,521	0,960	048	95
16	EKO-TV-KUN	-695	59,943	0,697	622	96



Slika 63. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N) (—), 9 EKO-TV(N) (—), 14 EKO-KUN(N) (—) i 16 EKO-TV-KUN(N) (—)

Tablica 22. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), (BK/mm god<sup>-1</sup>), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 14 EKO-KUN(N) i 16 EKO-TV-KUN(N)

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8N	EKO(N)	-676	86,424	1,006	177	89
9N	EKO-TV(N)	-668	56,777	0,661	371	74
14N	EKO-KUN(N)	-711	64,832	0,754	883	96
16N	EKO-TV-KUN(N)	-696	130,866	1,523	44	107

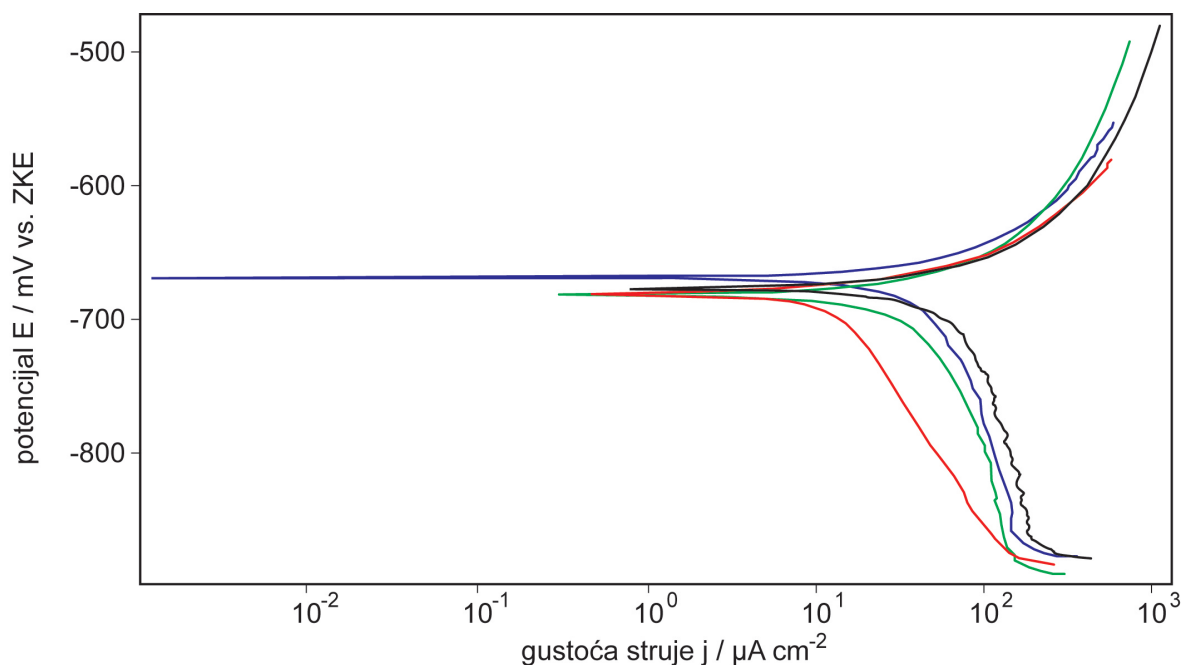


Slika 64. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 8 EKO(—), 9 EKO-TV (—), 15 EKO-OF(—) i 17 EKO-TV-OF(—)

Tablica 23. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), (BK/mm god<sup>-1</sup>), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 15 EKO-OF i 17 EKO-TV-OF

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
9	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94
15	EKO-OF	-686	58,933	0,686	2298	66
17	EKO-TV-OF	-687	64,945	0,756	7127	71

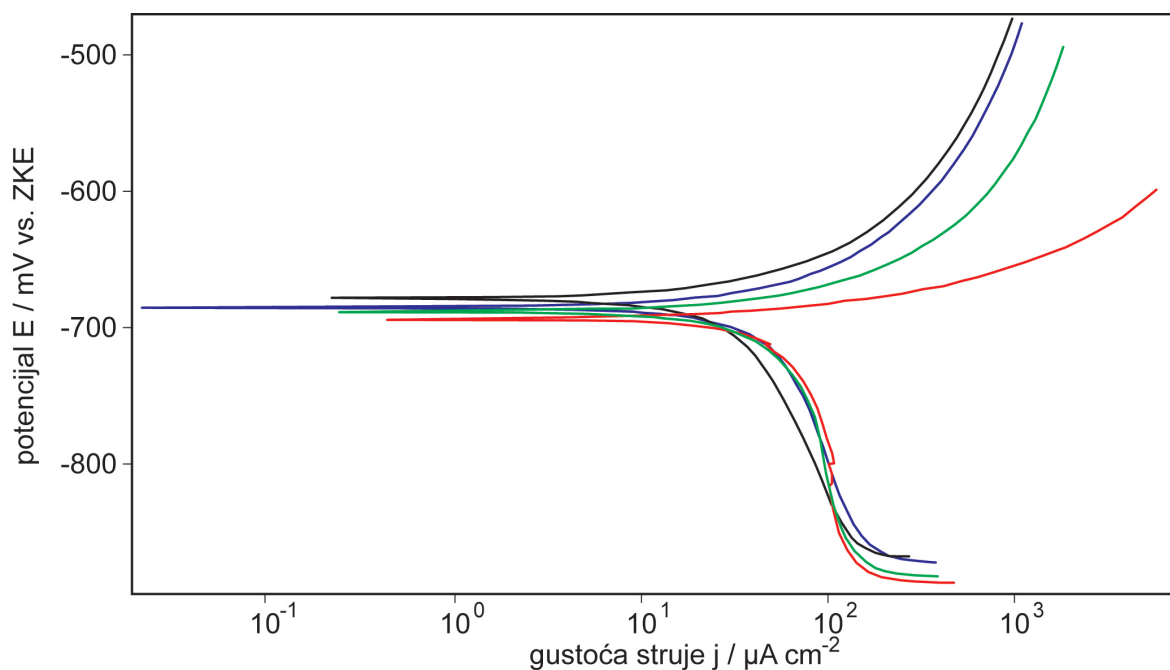




Slika 65. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N) (—), 9 EKO-TV(N) (—), 15 EKO-KUN(N) (—) i 17 EKO-TV-KUN(N) (—)

Tablica 24. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ /μA cm<sup>-2</sup>), (BK/mm god<sup>-1</sup>), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 15 EKO-KUN(N) i 17 EKO-TV-KUN(N)

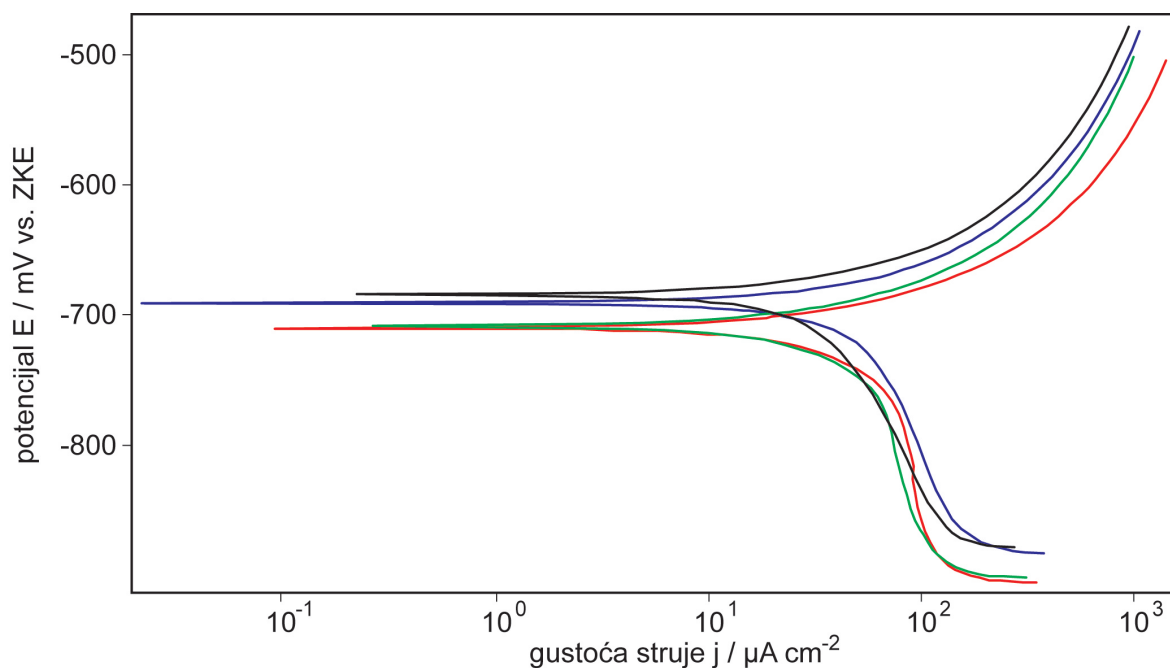
elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ /μA cm <sup>-2</sup>	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8	EKO(N)	-676	86,424	1,006	177	89
9	EKO-TV(N)	-668	56,777	0,661	371	74
15	EKO-OF(N)	-680	28,134	0,327	451	64
17	EKO-TV-OF(N)	-681	51,504	0,599	167	69



Slika 66. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 8 EKO (—), 9 EKO-TV (—), 18 EKO-KUN/RO (—) i 20 EKO-TV-KUN/RO (—)

Tablica 25. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $BK/\text{mm god}^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 18 EKO-KUN/RO i 20 EKO-TV-KUN/RO

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
9	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94
18	EKO-KUN/RO	-699	92,416	1,076	2243	47
20	EKO-TV-KUN/RO	-694	103,921	1,210	313	119



Slika 67. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima 8 EKO(—), 9 EKO-TV (—), 19 EKO-OF/RO(—) i 21 EKO-TV-OF/RO(—)

Tablica 26. Vrijednosti korozijskih parametara: ( $E_{kor}$ /mV), ( $j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), ( $\text{BK}/\text{mm god}^{-1}$ ), katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 19 EKO-OF/RO i 21 EKO-TV-OF/RO

elek.	oznaka elektrolita	$E_{kor}$ /mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	BK /mm god <sup>-1</sup>	$-\beta_k$ mV/dekadi	$\beta_a$ mV/dekadi
8	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
9	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94
19	EKO-OF/RO	-709	89,095	1,037	855	100
21	EKO-TV-OF/RO	-708	76,987	0,896	1058	107

## 5. RASPRAVA REZULTATA

Korozija je svako nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala najčešće uzrokovano fizikalnim i kemijskim agensima [26]. Prilikom eksploatacije tiskarskih strojeva trošenje je u znatnoj mjeri izazvano trenjem između strojnih dijelova, ali i kemijskim utjecajem agenasa s kojima dolaze u kontakt (maziva, kondenzirana voda, otopine koje se koriste u proizvodnji, sredstva za pranje.....) [27].

U pripreмноj fazi istraživanja, u suradnji s 70-ak tiskara većeg i manjeg opsega proizvodnje, fenomenološki je ispitano u kojoj mjeri dolazi do pojave korozije i da li se može pojava korozije dovesti u korelaciju s promjenom kvalitete otiska. Rezultati tog preliminarnog istraživanja bili su u jednom segmentu neočekivani. U većini ispitanih tiskara došlo je do vidljive pojave korozije, no anketirani voditelji tiskara ne dovode pojavu korozije u korelaciju s promjenom kvalitete tiska. Sukladno očekivanjima u tiskarama većeg opsega proizvodnje, s redovitim održavanjem i reparacijom strojnih dijelova, pojava korozije zamijećena je u manjoj mjeri. Kroz provedeno istraživanje utvrđeno je da do pojave korozije u bitno većoj mjeri dolazi na strojnim dijelovima ofsetnih tiskarskih strojeva koji su u kontaktu s otopinom za vlaženje (uređaj za vlaženje, uređaj za distribuciju otopine za vlaženje, temelji cilindar...). Iz ovih preliminarnih rezultata može se zaključiti ako je došlo do vidljive pojave korozije, da će otopine s kojima strojni dijelovi dolaze u kontakt utjecati i na povećano trošenje strojnih dijelova koje ne mora i najčešće nije vidljivo (primjerice trošenje ležajeva) [28].

Sustav ofsetnog tiska u grafičkoj tehnologiji specifičan je stoga što prilikom tiska strojni dijelovi dolaze u kontakt s agensima različitih fizikalno kemijskih svojstava od kojih je prema dostupnim podacima otopina za vlaženje korozivno najagresivnija [29]. U konvencionalnim alkoholnim sustavima 2-propanol primarno se koristi za smanjenje površinske napetosti otopine za vlaženje, ali je poznati i djelotvorni inhibitor korozije. Prema dostupnim podacima u konvencionalnim sustavima s

alkoholnim vlaženjem pojava korozije strojnih dijelova nije bila značajno potaknuta otopinom za vlaženje [30,32]. Naprotiv, kao jedna od funkcija otopine za vlaženje spominje se i inhibicija korozije [5]. U sustavima s alkoholnim vlaženjem pojava korozije i trošenja strojnih dijelova neumitna je pojava, ali je njen tijek bio poznat i predvidiv. 2-propanol je alkohol koji lako hlapi u okolinu i smatra se štetnim primarnim i sekundarnim polutantom u atmosferi [32, 33]. Stoga se u suvremenim sustavima ofsetnog tiska razvijaju ekološke otopine za vlaženje koje će u manjoj mjeri štetno utjecati na okoliš.

Uvođenjem ekoloških koncentrata otopina za vlaženje u suvremene sustave ofsetnog tiska, otopina postaje korozivno agresivniji medij, ali promatrano s tehnološkog aspekta značajniji nedostatak je što je dinamika korozije u takvim sustavima nepoznata i nepredvidiva. Korištenje takvih otopina otežava ili u krajnjoj mjeri u potpunosti onemogućava dugotrajno planiranje iskorištenja i amortizacije ofsetnog tiskarskog stroja. Stoga je u daljnjem razvoju ofsetnog tiska postalo nužno istražiti utjecaj parametara otopina za vlaženje (kemijskih, elektrokemijskih, fizikalno kemijskih, mehaničkih...) na koroziju strojnih dijelova.

Dijelovi tiskarskih strojeva izgrađeni su od različitih vrsta čelika ovisno o mehaničko-kemijskim uvjetima kojima je pojedini dio izložen prilikom tiskarskog procesa [35]. Dodatno, svaki proizvođač za gradnju strojnih dijelova koristi specifične, uglavnom patentom zaštićene, čelike ili čelične legure. Kako bi se mogao izdvojeno pratiti utjecaj otopina za vlaženje na koroziju u istraživanju korišten je jedan laboratorijski čelik DIN Ust 12 definiranog sastava ( $C_{\max}$  0,12%,  $Mn_{\max}$  0,50%,  $P_{\max}$  0,04%,  $S_{\max}$  0,04%). Prema dostupnim podacima proizvođača čelik korišten u istraživanju približno je sličnog sastava onim čelicima koji se koriste za izgradnju cilindara s kojima otopina za vlaženje dolazi u kontakt [35]. Može se s velikim stupnjem vjerojatnosti pretpostaviti, da će tijek i dinamika korozije opisana u ovom radu biti ista kao i na čelicima koji izgrađuju tiskarske strojeve. Primarni cilj ovog rada bio je

doprinijeti tumačenju korozijskih procesa na čeliku pod utjecajem različitih otopina za vlaženje koje se koriste u ofsetnom tisku. Čelik koji je korišten u istraživanju po osnovnom sastavu odgovara čelicima koji se koriste za izgradnju strojnih dijelova i u ostalim tehnikama tiska pa se rezultati istraživanja koji se odnose na vodene otopine površinskih spojeva papira mogu primijeniti i za tumačenje korozijskih procesa u svim tehnikama tiska koje koriste papir kao tiskarsku podlogu [36].

U realnim procesima tiska čelični dijelovi stroja dolaze u kontakt s otopinom za vlaženje kompleksnog sastava. Osim početnih dodataka (alkoholi, puferi, soli za hidrofilizaciju, soli za regulaciju vodljivosti i tvrdoće...) tijekom procesa tiska u otopini za vlaženje otapa se bojilo i spojevi s površina papira [37]. Korozijskim procesima koji se odvijaju u tako kompleksnim uvjetima teško je odrediti uzrok pa je kroz ovo istraživanje površina čelika izlagana vodenim otopinama kojima se sistematski mijenjao sastav kako bi bilo moguće pratiti utjecaj pojedinih parametara na korozijske procese. U realnim procesima tiska za pripremu otopina za vlaženje koristi se, u tiskarama pripremljena, demineralizirana i deionizirana voda [38]. Pretpostavlja se da komponente koje zaostaju u vodi nakon demineralizacije i deionizacije ne utječu značajno na korozijske procese [39], pa je u ovom istraživanju korištena netom otvorena destilirana voda proizvođača INA-Maziva Zagreb d.d. proizvedena po normama ISO 9001, ISO14001 i OHSAS 18001, kako bi isključili utjecaj početnih parametara vode kojom se pripremaju otopine (ponajprije njene pH vrijednosti), na korozijske procese [40].

U ovom radu praćena je korozija ispitivanog čelika u različitim vodenim otopinama i uz dodatak različitih aditiva s kojima su laboratorijski simulirani realni korozijski uvjeti kojima su izloženi strojni dijelovi. Istraživanje u ovom radu provedeno je kroz tri faze od kojih je svaka dala uvid u neki od segmenata korozijskih mehanizama.

Kroz sve tri faze pratio se utjecaj različitih elektrolita na koroziju laboratorijskog ispitivanog čelika. U prvoj fazi istraživanja pratio se utjecaj različitih pH vrijednosti

te sastava elektrolita na koroziju čeličnih uzoraka u otvorenom sustavu u kojem je omogućena apsorpcija kisika u elektrolit tijekom istraživanja. Otvoreni sustav primijenio se u prvoj fazi jer u otopinu za vlaženje koja dolazi u kontakt sa strojnim dijelovima omogućena je apsorpcija kisika, a elektroliti koji su se koristili u prvoj fazi istraživanja ne sadrže hlapive komponente. U prvoj fazi istraživanja praćen je utjecaj korozije na čelične uzorke kroz 126 dana. U drugoj fazi istraživanja pratio se utjecaj realnih industrijskih otopina na koroziju čeličnih uzoraka kroz 31 mjesec. Realne industrijske otopine sadrže lako hlapive komponente pa se istraživanje provelo u zatvorenim sustavima u kojima je onemogućena apsorpcija kisika u elektrolit, ali i hlapljenje hlapivih komponenti iz elektrolita. U trećoj fazi provedena su elektrokemijska mjerenja u zatvorenoj elektrokemijskoj ćeliji.

Čelik korišten u ispitivanju, osim željeza, sadrži u tragovima i druge elemente različitih redoks potencijala, a dodatno ovisno o sastavu nalaze se u elektrolitima različite koncentracije otopljenog kisika. Uranjanjem uzoraka čelika u elektrolit na površini nastaju mikro galvanski članci koji uzrokuju koroziju čelika. Pošto je čelik u svim ispitivanjima istog sastava, tijek i dinamika korozije bit će ovisna o sastavu elektrolita. Elementarno željezo u primarnoj elektrodnoj reakciji na mikro anodi oksidacijom prelazi u željezo(II) ione. Nadalje ovisno ponajprije o koncentraciji kisika i hidroksilnih iona u elektrolitu nastali željezo(II) ioni u sekundarnim i tercijarnim reakcijama stvaraju okside i hidrokside željeza koji ovisno o okolnim fizikalno-kemijskim uvjetima u elektrolitu izgrađuju različite kristalne strukture (getit, lepidokrokit, hematit, magnetit, maghemit, akageneit).

Nastali spojevi na površini čelika rahle su strukture i otpadaju s površine, a uzorak time gubi masu. Preciznim mjerenjem promjene mase uzoraka čelika može se pratiti ukupna dinamika korozije u pojedinom elektrolitu kao funkcija vremena.

## 5.1. Rasprava rezultata gravimetrijskih mjerenja

U prvoj fazi istraživanja korozija je praćena u otvorenom sustavu elektrolita u koji je omogućena apsorpcija kisika pa su korozijski procesi višeg intenziteta. Promjena mase uzoraka u promatranom vremenu bila je u svim sustavima znatna. Na slici 12. uspoređena je promjena mase po površini uzoraka čelika uronjenih u destiliranu i vodovodnu vodu. Sukladno prijašnjim očekivanjima, destilirana voda u promatranom sustavu pokazala se kao korozivno agresivniji medij. Na slici 13. uspoređena je promjena mase po površini uzoraka čelika uronjenih u pufer otopine pH vrijednosti 4, 5, 6 i 8. Najmanji gubitak mase po površini izmjeren je u sustavu s pufer otopinom pH vrijednosti 4, dok je sukladno očekivanjima najveći gubitak mase po površini izmjeren je na uzorku uronjenom u lužnatoj pufer otopini pH vrijednosti 8. U pufer otopini pH vrijednosti 6 u prvih je 21 dan izmjerena znatno veća dinamika korozije nego u ostalim elektrolitima. Na slici 14. uspoređena je promjena mase po površini uzoraka čelika uronjenih u vodenu otopinu spojeva s površine glatko premazanog (KUN) i nepremazanog (OF) papra za tisak iz araka. Nepremazani papir manje je cijene i koristi se za tisak proizvoda nižeg stupnja kvalitete. Može se pretpostaviti da se primarnom penetracijom vode u nepremazani papir otapaju u većoj mjeri veziva i keljiva iz papira dok se s glatko premazanih papira otapaju premazi kojima je papir ograđen radi većeg sjaja i boljih površinskih svojstava [41]. Prema očekivanju vodena otopina spojeva s površine nepremazanog papira u promatranom otvorenom sustavu pokazala se kao korozivno agresivniji medij. Protivno očekivanjima na uzorku uronjenom u vodenu otopinu spojeva s površine papira za umjetnički tisak u prvih je 35 dana izmjeren prirast mase što se tumači stvaranjem kompleksa površinskih spojeva s papira (ponajprije  $\text{CaCO}_3$ ) i produkata korozije na površini čeličnog uzorka. Daljnjim odvijanjem korozijskog procesa nastali spojevi otpadaju s površine i uzorak čelika gubi masu. Ovaj rezultat je bio smjernica u daljnjem istraživanju, jer se pokazalo da spojevi s površine papira imaju jednak, a ponegdje i veći utjecaj na dinamiku korozijskih procesa od pH vrijednosti, tvrdoće ili



vodljivosti otopine za vlaženje [42]. Utjecaj ostalih spomenutih parametara na koroziju čelika od ranije je poznat, dok se utjecaj otopljenih spojeva s površine papira, prema dostupnim podacima, prvi puta sustavno istražuje u ovom radu.

U drugoj fazi istraživanja pratila se dinamika korozije realnih otopina za vlaženje sastavljenih prema naputcima proizvođača pri čemu su u ekološkoj otopini otapani spojevi s površina glatko premazanog i nepremazanog papira. Papirni premazi otapani su samo u ekološkoj otopini jer je u praksi u sustavima s tim otopinama bila izraženija pojava korozije.

Papirni premazi papiru daju potrebna površinska vizualna i fizikalno kemijska svojstva te se razlikuju ovisno o vrsti papira, a svaki proizvođač razvio je svoje najčešće patentirane spojeve kojima obrađuje površine papira. Tijekom samog procesa u tribološkom sustavu između ofsetnog i tiskovnog cilindra javlja se mokro trenje koje dovodi do otapanja spojeva s površine papira. Tako otopljeni spojevi različitog kemijskog porijekla u sustavu s otopinom za vlaženje, koja je sama po sebi kompleksnog sastava, stvorit će izuzetno složen korozijski sustav [43]. U realnim uvjetima tiska početni parametri otopina za vlaženje ne djeluju kao agresivni korozijski medij no tijekom procesa tiska otapanjem površinskih slojeva papira te uplivom bojila u otopinu za vlaženje sastav otopine se mijenja i ona postaje korozijski bitno agresivniji medij. U sprečavanju korozije na tiskarskim strojevima potrebno je pratiti i kontrolirati kemijski sastav papira i bojila koje ulaze u tiskarski stroj jer upravo će ti atributi imati najznačajniji utjecaj na tijek korozije [44, 45].

Na slici 15. prikazana je promjena mase po površini čeličnog uzorka uronjenog u konvencionalnu (ALK) i ekološku (EKO) otopinu, ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira (EKO-KUN) i ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira EKO-OF kroz vremensko razdoblje 31 mjesec bez uklanjanja korozijskih produkata. U oba sustava početnih otopina izmjereno je povećanje mase uzorka što se tumači stvaranjem čvrstog pa-

sivnog sloja na površini. Niti pri dugim izlaganjima čelika početnim otopinama nije došlo do gubitka mase uzorka, dok je u otopinama s otopljenim spojevima s površina papira izmjeren gubitak mase. Suprotno očekivanjima [45] proizašlim iz prve faze istraživanja veći gubitak mase izmjeren je u sustavu s glatko premazanim papirom.

Na slici 16. prikazana je promjena mase po površini čeličnog uzorka uronjenog u konvencionalnu (ALK) i ekološku (EKO) otopinu, ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine glatko premazanog papira (EKO-KUN) i ekološku otopinu s otopljenim spojevima s površine nepremazanog papira EKO-OF kroz vremensko razdoblje kroz 31 mjesec s uklanjanjem korozijskih produkata. Sukladno očekivanjima gubitak mase u promatranim sustavima izuzetno je mali uzevši u obzir dugo vrijeme izlaganja čeličnih uzoraka u elektrolitu (dvije godine) i relativno veliku masu uzoraka (cca. 22 g). U svakom promatranom sustavu dolazi do sukcesivnog gubitka mase trajanjem korozijskog procesa. Suprotno očekivanjima najmanji gubitak mase izmjeren je u sustavu ekološke otopine (EKO), dok je u sustavu alkoholne otopine (ALK) izmjeren znatno veći gubitak mase. Sukladno očekivanjima i ranijim istraživanjima u sustavima elektrolita s otopljenim spojevima s površina papira (EKO-KUN i EKO-OF) izmjeren je veći gubitak mase nego u početnom elektrolitu bez otopljenih spojeva s površina papira.

## 5.2. Rasprava rezultata pH vrijednosti i električne provodnosti

U prvoj fazi istraživanja mjerena je pH vrijednost i električna provodnost prvenstveno da bi se pratio utjecaj kemijski nepoznatih spojeva s površina papira na sastav otopine. U realnim sustavima puferi u otopini za vlaženje reguliraju pH vrijednost otopina pa se ne može pratiti kakav je utjecaj spojeva s površina papira na pH vrijednost otopine za vlaženje. Ioni disocirani u početnom elektrolitu specifične su vodljivosti[47]. Korozijskim procesima ioni se u sekundarnim i tercijarnim reakcijama kemijski vežu za željezove ione ili se zamjenjuju ionima drugačije vodljivosti.

Mijenjanjem vrijednosti električne provodnosti otopine u funkciji vremena, indirektno se pratila dinamika promjene koncentracije disociranih iona u otopini. Mjerenjem pH vrijednosti otopine pratio se utjecaj omjera koncentracije  $H^+$  i  $OH^-$  iona na koroziju čelika, te djelovanje pufera u puferiranim sustavima [48]. Prateći rezultate dobiveni su podaci o mehanizmima nastajanja korozivnih produkata u pojedinim sustavima. Destiliranoj i vodovodnoj vodi te pufer otopinama približno je poznat kemijski sastav pa se može pretpostaviti kemizam korozijskog procesa dok su otopljeni spojevi s površina papira nepoznatog kemijskog sastava pa se proces korozije može samo kvantitativno pratiti.

Na slici 17. prikazana je promjena pH vrijednosti destilirane i vodovodne vode kroz vremensko razdoblje od 126 dana. Početna pH vrijednost neznatno se razlikuje, ali u oba slučaja je blizu neutralnog područja, ali u sustavu destilirane vode pH vrijednost kroz promatrano vrijeme se ne mijenja, dok u vodovodnoj vodi sukcesivno raste.

Na slici 18. prikazana je promjena pH vrijednosti pufer otopina pH vrijednosti 4, 5, 6 i 8 kroz vremensko razdoblje od 126 dana. Rezultati pH vrijednosti za pufer otopine 6 i 8 ne mijenjaju se značajno, dok pH vrijednosti za pufer otopine 4 i 5 nakon 60 dana počinju rasti što ukazuje da je pufer komponenta zasićena produktima korozijskog procesa i da se daljnjim reakcijama smanjuje koncentracija vodikovih  $H^+$  iona.

Na slici 19. prikazana je promjena pH vrijednosti vodene otopinu spojeva s površine glatko premazanog papira KUN i vodene otopine spojeva s površine nepremazanog papira OF s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana.

Obje otopine na početku mjerenja pokazuju blago lužnati karakter. Što upućuje da su u oba slučaja spojevi s površine papira imaju veći udio  $OH^-$  iona. Znakovito je da se odvijanjem korozijskog procesa koncentracija  $H^+$  iona u vodenoj otopini spojeva s površine glatko premazanog papira povećava, dok se u vodenoj otopini spojeva s površine nepremazanog papira sukcesivno smanjuje.

Na slici 20. prikazana je promjena električne provodnosti destilirane i vodovodne vode s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana. U sustavu s destiliranom vodom izmjeren je mali prirast vrijednosti električne provodnosti dok u sustavu s vodovodnom vodom vrijednost električne provodnosti pada u cijelom promatrano razdoblju. To ukazuje da otopljeni ioni u vodovodnoj vodi sudjeluju u korozijskim procesima.

Na slici 21. prikazana je promjena električne provodnosti otopina pH vrijednosti 4, 5, 6 i 8 s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana. Samo u sustavu pufer otopine pH vrijednosti 6 izmjeren je pad vrijednosti električne provodnosti što bi se moglo pripisati djelovanju pufer komponente u korozijskim procesima.

Na slici 22. prikazana je promjena električne provodnosti vodene otopine spojeva s površine glatko premazanog papira i vodenim otopinama spojeva s površine nepremazanog papira s uronjenim čeličnim uzorkom kroz vremensko razdoblje od 126 dana. Vrijednosti električne provodnosti u vodene otopine spojeva s površine glatko premazanog papira padaju u prvih 30 dana ispitivanja, a nakon tog razdoblja vrijednosti električne provodnosti rastu. Ako se te vrijednosti usporede s vrijednostima promjene mase po površini može se ustvrditi da spojevi otopljeni i disocirani s površine papira sudjeluju u stvaranju prevlake kojoj se na temelju ove dvije metode ne može niti približno odrediti kemijski sastav, ali se može s velikom vjerojatnošću ustvrditi da su u stvaranju te prevlake sudjelovali disocirani ioni iz spojeva s površine papira. Vrijednosti električne provodnosti u vodene otopine spojeva s površine nepremazanog papira sukcesivno padaju kroz cijelo promatrano razdoblje što ukazuje da su disocirani spojevi s površina papira sudjelovali u korozijskim procesima. Uspoređujući rezultate prikazane na slici 22. indirektno se može dobiti uvid u bitno različit utjecaj spojeva s površina papira na korozijski proces.

Osnovni proces izrade papirne pulpe je sličan za većinu papira koji se upotrebljavaju u grafičkoj industriji [49]. Naknadnom obradom papirnoj masi se dodaju punila, keljiva, veziva, kojima se u pravilu poboljšavaju mehanička svojstva papira potrebna za tisak, ali u papirnu masu dodaju se i bjelila i pigmenti koji će gotovom papiru odrediti i vizualna svojstva [50]. U pravilu svi papiri koji se upotrebljavaju u tisku naknadno se mehanički obrađuju kalandriranjem kako bi im se povećao ili odredio stupanj loma svjetlosti (sjajnost) [55]. Premazanim papirima premazom se uglavnom poboljšavaju i određuju vizualna svojstva, ali i kolorimetrijski parametri koji su određeni normama za pojedini papir [56]. Premazi na papirima dodatno još i definiraju adsorpciju i kemisorpciju tiskarskog bojila tijekom samog otiskivanja [57]. Prilikom primarne penetracije otopine za vlaženje u nepremazani papir spojevi koji se otapaju s površine su spojevi koji su dodani u papirnu masu prilikom izrade papira, dok su spojevi otopljeni s površine premazanih papira spojevi koji se nalaze u premazu [58].

### 5.3. Rasprava rezultata spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra

U prvoj fazi istraživanja korozijski procesi bili su relativno brzi, na što ukazuju i rezultati promjene mase uzoraka. Korozijski produkti koji su nastajali na površinama znatno su utjecali na promjenu spektralne reemisije u vidljivom dijelu spektra. Nakon 28 dana u svim promatranim sustavima korozijski produkti trusili su se s površine elektrode u elektrolit pa stoga nije više tom metodom bilo pogodno pratiti korozijske procese na površini.

Na slici 23. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u destiliranu vodu nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije podjednako u cijelom dijelu spektra.

Na slici 24. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodovodnu vodu nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije tijekom odvijanja korozijskih procesa podjednako u cijelom dijelu spektra, ali s neznatnom pojačanom refleksijom u crvenom dijelu spektra nakon 28 dana.

Na slici 25. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 4 nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije tijekom odvijanja korozijskih procesa podjednako u cijelom dijelu spektra, ali s neznatnom pojačanom refleksijom u crvenom dijelu spektra nakon 28 dana.

Na slici 26. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 5 nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije tijekom odvijanja korozijskih procesa podjednako u cijelom dijelu spektra s neznatnim odstupanjima. Nakon 14 dana nema primjetne promjene u spektralnoj reemisiji u odnosu na rezultate za 28 dana.

Na slici 27. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 6 nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije, ali trajanjem korozijskih procesa jača spektralna reemisija u crvenom dijelu spektra.

Na slici 28. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u pufer otopinu pH 8 nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Rezultati izmjerenih vrijednosti pokazuju pad spektralne reemisije tijekom odvijanja korozijskih procesa, a nakon 14 dana procesima na površini nastaju spojevi koji znatno apsorbiraju plavi dio vidljivog dijela spektra. U svim sustavima promatranim u prvoj fazi istraživanja u ovom sustavu je izmjerena najveća refleksija crvenog

dijela spektra. Ako se rezultati usporede s rezultatima FT-IR spektroskopije takva refleksija se može pripisati čistom lepidokrocitu koji je detektiran u korozijskim produktima nakon 128 dana.

Na slici 29. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodenu otopinu spojeva s površine glatko premazanog papira nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Nakon sedam dana korozijski produkti na površini čeličnog uzorka u otopini površinskih spojeva glatko premazanog papira apsorbiraju primjetno više svjetla u plavom djelu spektra. U narednom razdoblju spojevi nastali na površini uzorka u sve većoj mjeri apsorbiraju upadno svjetlo u plavom djelu spektra. Nakon 28 dana u ukupnoj refleksiji povećava se udio u crvenom djelu vidljivog spektra. Ta pojava ukazuje na nastajanje korozijskih produkata različite kristalne strukture.

Na slici 30. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u vodenu otopinu spojeva s površine nepremazanog papira nakon 0, 7, 14 i 28 dana. Nakon sedam dana korozijski produkti na površini čeličnog uzorka u otopini površinskih spojeva ofset papira apsorbiraju zračenja podjednako u cijelom djelu spektra. U narednom razdoblju spojevi nastali na površini uzorka u sve većoj mjeri apsorbiraju upadno svjetlo u plavom djelu spektra. Nakon 14 dana nije izmjerena nikakva primjetna promjena refleksije promatranog uzorka stoga se i pretpostavlja da su i nastali korozijski produkti iste kristalne strukture.

Glatka, polirana, površina čelika prije početka korozivnih procesa ima relativno visok stupanj refleksije podjednako u cijelom vidljivom dijelu spektra. Najmanji tragovi korozivnih produkata dispergirat će upadne zrake svjetla i općenito promatrano ukupna će se refleksija promijeniti. Na površini čelika u različitim uvjetima nastaju korozivni produkti drugačijeg kemijskog sastava ali razlikuju se i kristalne strukture koje grade nastali spojevi (getit, lepidokrokit, hematit, magnetit, maghemit, akaganeit),

a svaki od kristalnog oblika drugačije apsorbira svjetlo u vidljivom dijelu spektra. Promjene energetskeg nivoa vanjskih elektrona u ljusci atoma izazivaju elektromagnetska zračenja u bliskom ultra-ljubičastom i vidljivom dijelu spektra [59].

U sustavima koji su promatrani u drugoj fazi istraživanja korozija je većim dijelom potpuno inhibirana. Stoga su rezultati spektrofotometrijskih mjerenja u vidljivom dijelu spektra brojčano različiti. Na površinama gdje je došlo do stvaranja pasivnih slojeva u nekim je slučajevima izmjerena i veća reemisija od početne što se može pripisati upadnom kutu svjetla prilikom spektrofotometrijskih mjerenja [60].

Glatka, mehanički polirana i kemijski dekapirana površina čelika podjednako reflektira sve valne duljine u vidljivom dijelu spektra. U svim izmjerenim sustavima površina čelika u drugoj fazi istraživanja ima istu spektralnu reemisiju prije izlaganja elektrolitu (0 mjeseci).

Na slici 31. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u konvencionalnu alkoholnu otopinu nakon 0, 6, 12 i 31 mjesec.

Na slici 32. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu nakon 0, 6, 12 i 31 mjesec. Nakon 31 mjesec spektralna reemisija čelika vidno je manja nego prije izlaganja elektrolitu.

Na slici 33. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu u kojoj su otopljeni površinski spojevi glatko premazanog papira nakon 0, 6, 12 i 31 mjeseci.

Na slici 34. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu u kojoj su otopljeni površinski spojevi nepremazanog papira EKO-OFF nakon 0, 6, 12 i 31 mjeseci.



Na slikama 31-33 rezultati spektralnih reemisija su praktično identični. Trajanjem korozijskog procesa spektralna reemisija raste, ali s sve zastupljenijom spektralnom reemisijom u crvenom dijelu spektra. Rezultati spektrofotometrijske reemisije u vidljivom dijelu spektra s uzorka čelika uronjenog u ekološku otopinu u kojoj su otopljeni površinski spojevi nepremazanog papira pokazuju pojačanu reemisiju u crvenom dijelu spektra što se može pripisati nastajanju epidokrokita i hematita koji su detektirani FT-IR spektroskopijom.

U suvremenim sustavima ofsetnog tiska svaka realna otopina za vlaženje koja se koristi sadrži inhibitor(e) korozije. U sustavu ofsetnog tiska s alkoholnim vlaženjem primarni inhibitor korozije je 2-propanol iako i pripadajući pufer sadrži dodane inhibitore korozije. U ekološke otopine primarni inhibitor korozije dodaje se u koncentrat pufera. Pojava korozije strojnih dijelova u svakodnevnoj praksi postala je izraženija u sustavima predviđenim za ekološki prihvatljivijim bezalkoholnim vlaženjem, stoga su rezultati gubitka mase čelika u početnim elektrolitima u opisanim laboratorijskim uvjetima u suprotnosti s očekivanjima. Ekološka otopina pokazala se kao bitno manje korozivno agresivni medij. Sukladno ranijim pretpostavkama oba sustava s otopljenim papirnim premazima pokazuju veći gubitak mase nego sustav početne ekološke otopine. Značajno je primijetiti da je u sustavu s površinskim spojevima glatko premazanog papira (papir više cijene i kvalitete) izmjeren najveći gubitak mase.

Rezultati spektralnih reemisija ukazuju na različite kemizme korozije u promatranim sustavima. U sustavu alkoholne otopine spojevi koji nastaju na površini s nastalim spojevima podjednako reflektiraju elektromagnetska zračenja kroz cijeli spektar ali različitog stupnja refleksije ovisno o dužini izlaganja čelika elektrolitu. To ukazuje na dominantnu prisutnost getita i (ili) magnetita u nastaloj prevlaci na površini. Nakon dvije godine izlaganja čelika elektrolitu nastala prevlaka u tom sustavu hrapavije je strukture pa dolazi do veće disperzije svjetla i smanjenja refleksije. Rezultati

spektralnih reemisija u sustavu ekološke otopine i rezultati u sustavu otopljenih površinskih spojeva glatko premazanog papira otopljenih u ekološkoj otopini ukazuju da odvijanjem korozijskog procesa na površini nastaje smjesa spojeva u kojima su zastupljeni uz getit, hematit i lepidokrokit u tragovima. Iako se ova dva sustava znatno razlikuju po dinamici korozije po rezultatima spektralnih reemisija proizlazi da se korozijski procesi odvijaju prema sličnom kemizmu. Rezultati spektralnih reemisija u sustavu s otopljenim površinskim spojevima nepremazanog papira ukazuju da na površini čelika korozijskim procesima nastaju spojevi u kojima su zastupljeni većinom lepidokrokit i hematit. U prvoj fazi istraživanja pokazalo se da površinski spojevi s papira imaju znatan utjecaj na tijek korozije. Iako je u realnim sustavima otopina zbog prisutnosti inhibitora korozije dinamika bitno manja, najznačajniji utjecaj na korozijske procese ima sastav površinskih spojeva s površina papira.

U kontaktu s realnim otopinama za vlaženje s dodanim inhibitorima korozije, dinamika korozije čeličnih strojnih dijelova znatno je smanjena. Početna ekološka otopina (sastavljena prema naputcima proizvođača) manje je agresivan medij od konvencionalnih alkoholnih otopina što se ne podudara s iskustvima iz svakodnevne prakse. Iz provedene analize i dobivenih rezultata može se zaključiti da ekološka otopina postaje kemijski agresivnija tek uz prisutnost površinskih spojeva s papira (čiji je upliv u otopinu za vlaženje neizbježna pojava u ofsetnom tisku). Ovisno o vrsti papira tj. vrsti površinskih spojeva na papiru tijekom korozije bitno je drugačiji, a dinamika korozijskih procesa veća.

Spektrofotometrijska mjerenja u vidljivom dijelu spektra pogodna su za detektiranje korozije samo u početnim fazama nastajanja, ovisno o dinamici korozijskog procesa do prvih sedam dana u opisanim laboratorijskim uvjetima. Nakon tog vremena nastali spojevi otpadaju s površine promatranih uzoraka pa takva analiza nije realan pokazatelj dinamike i tijeka korozije. Međutim u početnim fazama korozije može se detektirati nastajanje korozijskih produkata na površini čelika i bez analize produ-

kata u elektrolitu koji u tiskarskom stroju najčešće ispari. Stoga bi ta metoda iako kvalitativno neprecizna bila pogodna za jednostavno otkrivanje pojave korozije u svakodnevnoj praksi.

#### 5.4. Rasprava rezultata FT-IR spektroskopije

U prvom djelu ovog istraživanja praćen je utjecaj destilirane i vodovodne vode s kojom se pripremaju otopine za vlaženje na tijek korozije ispitivanog čelika. Izolirani korozijski produkti analizirani su FT-IR spektroskopijom. Treba naglasiti da je prinos korozijskih produkata u navedenim uvjetima bio velik.

FT-IR spektar korozijskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u destiliranoj vodi DES i FT-IR spektar korozijskih produkata dobivenih korozijom u vodovodnoj vodi VOD prikazani su na slici 35. Spektri su posve identični i u skladu s citiranom literaturom [61].

Korozijski produkti se sastoje od smjese lepidokrocita ( $\gamma$ -FeOOH) i magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Na temelju FT-IR spektara dobivenih korozijskih produkata identificirane su kristalne faze lepidokrokrit (oznaka L) i magnetit (oznaka M). Vrlo oštre IR vrpce pri 1163-1156, 1022 i 743-744  $\text{cm}^{-1}$  su karakteristične za lepidokrokrit. Gehring i Hofmeister istraživali su faznu transformaciju lepidokrocita u maghemit ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) FT-IR spektroskopijom i magnetskim mjerenjima. IR vrpce pri 1159, 1015 i 739  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama savijanja -OH grupa autori su pripisali lepidokrokritu [62]. Prema istim autorima u dalekom IR području lepidokrokrit karakteriziraju IR vrpce pri 230, 266, 356 i 470  $\text{cm}^{-1}$ . Izražene IR vrpce pri 361 i 276  $\text{cm}^{-1}$  te široka IR vrpca slabog inteziteta pri 478  $\text{cm}^{-1}$  primjećene u FT-IR spektrima korozijskih produkata dobivenih u destiliranoj i vodovodnoj vodi mogu se također pripisati lepidokrocitu. IR vrpce u području valnih brojeva 500-200  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama kristalne rešetke lepidokrocita. IR vrpca pri 557 odnosno 550  $\text{cm}^{-1}$  primjećena u ovim FT-IR

spektrima ukazuje na moguće prisutnost magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). FT-IR spektar čistog dobro kristalnog magnetita karakterizira široka IR vrpca pri 580 i široka i vrlo slabo izražena IR vrpca pri 400  $\text{cm}^{-1}$  [63]. Široka i slabo izražena IR vrpca magnetita pri 400  $\text{cm}^{-1}$  nije vidljiva u FT-IR spektrima korozijskih produkata ispitivanog čelika u destiliranoj i vodovodnoj vodi. Može se zaključiti da je ova IR vrpca prikrivena vrlo intenzivnom i širokom IR vrpcom lepidokrocita pri 361  $\text{cm}^{-1}$ . Pomak IR vrpce magnetita pri 580  $\text{cm}^{-1}$  prema nižim vrijednostima valnih brojeva (557 i 550  $\text{cm}^{-1}$ ) može biti posljedica nestehiometrije i veličine i oblika čestica magnetita. IR vrpce pri 866 i 883  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na moguću prisutnost tragova getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Treba naglasiti da je FT-IR spektroskopija posebno osjetljiva instrumentalna metoda kada se radi o identifikaciji malih udjela/tragova getita koji se ne mogu ili se vrlo teško identificiraju drugim instrumentalnim metodama, na primjer difrakcijom X-zraka (XRD) ili  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovom spektroskopijom [64].

Slika 36. prikazuje FT-IR spektre korozijskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u vodenim otopinama pri različitim pH vrijednostima: pH = 4.00, pH = 5.00, pH = 6.00 i pH = 8.00. FT-IR spektri prikazani na slici 36 pokazuju snažan utjecaj pH vrijednosti otopine (korozijskog medija) na fazni sastav korozijskih produkata. Identificirane su karakteristične IR vrpce za lepidokrokrit (oznaka L), magnetit (oznaka M), getit (oznaka G) i hematit (oznaka H).

FT-IR spektar korozijskih produkata u pufer otopini pH 4 prikazan na slici 36 (pH4) ukazuje na dominantnu prisutnost lepidokrokita (IR vrpce pri 1160, 1023 i 743  $\text{cm}^{-1}$ ) i magnetita (IR vrpca pri 549  $\text{cm}^{-1}$ ) i vrlo male količine getita (IR vrpce pri 887 i 791  $\text{cm}^{-1}$ ).

FT-IR spektar korozijskih produkata u pufer otopini pH 5 prikazan na slici 36 (pH5) ukazuje na dominantnu prisutnost getita. Ovaj zaključak temelji se na pojavi vrlo jakih IR vrpca pri 887 i 795  $\text{cm}^{-1}$  koje su karakteristične za getit, a odgovaraju vibracijama savijanja (Fe)-O-H u ravnini i vibracijama savijanja (Fe)-O-H izvan ravnine. Razlika

valnih brojeva između ove dvije -OH vibracije manja od  $100\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na slabu kristalnost getita. FT-IR spektar getita nadalje karakteriziraju IR vrpce pri  $616$ ,  $455$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$  i slabo izražene grbe pri  $455$  i  $361\text{ cm}^{-1}$ . Na prisutnost lepidokrocita u ovom uzorku ukazuje slabo izražena IR vrpca pri  $1020\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za lepidokrokrit. O prisustvu magnetita može se samo nagađati na temelju razvučenosti IR vrpce pri  $616\text{ cm}^{-1}$  i vjerojatnog preklapanja vrlo slabe IR vrpce pri  $400\text{ cm}^{-1}$  s IR vrpcom getita pri  $410\text{ cm}^{-1}$ .

FT-IR spektar korozijskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u pufer otopini pH vrijednosti 6 kroz 126 dana prikazan je na slici 36 (pH6). FT-IR spektar ovog uzorka karakteriziraju IR vrpce pri  $1163$ ,  $1022$  i  $744\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama savijanja -OH grupa u  $\gamma\text{-FeOOH}$ , lepidokrocitu. IR vrpce u dalekom IR području mogu se pripisati karakterističnim IR vrpcoma za magnetit ( $556\text{ cm}^{-1}$ ) i lepidokrokrit ( $473$ ,  $357$  i  $270\text{ cm}^{-1}$ ). IR vrpca pri  $400\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za magnetit nije vidljiva jer je prekrivena vrlo širokom IR vrpcom centriranom pri  $357\text{ cm}^{-1}$ . IR vrpca slabog inteziteta pri  $888\text{ cm}^{-1}$  i slabo izražena grba pri  $\sim 795\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na vrlo mali udio getita u ovom uzorku. Analizom ovog spektra može se zaključiti da je lepidokrokrit dominantna kristalna faza koja nastaje korozijom ispitivanog čelika u puferskoj otopini pH vrijednosti 6.

FT-IR spektar korozijskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u pufer otopini pH 8 prikazan je na slici 36 (pH8). Može se zaključiti da je lepidokrokrit dominantna kristalna faza (karakteristične IR vrpce pri  $1161$ ,  $1022$  i  $745\text{ cm}^{-1}$ ). U dalekom IR području vidljive su IR vrpce pri  $540$ ,  $479$ ,  $364$  i  $270\text{ cm}^{-1}$ , a koje se mogu pripisati lepidokrocitu, magnetitu i hematitu. Zbog preklapanja IR vrpce karakterističnih za sve tri navedene kristalne faze u dalekom IR području nije moguće sa sigurnošću utvrditi prisutnost hematita i magnetita u ovom uzorku.

Iz tiskarske prakse poznato je da korozijski procesi nisu jednaki u različitim sustavima tiska. Pojedini dijelovi tiskarskih strojeva pokazuju različiti stupanj korozije

ovisno o vrsti papira koji se koristi u tisku. Slika 37 prikazuje FT-IR spektre korozivskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u vodenoj otopini spojeva s površine papira. Korozivski produkti izolirani su iz tako pripravljene vodene otopine nakon 126 dana. U ovoj fazi istraživanja korišteni su glatko premazani (KUN) i nepremazani (OF) papiri kojima se znatno razlikuje površinska obrada pri proizvodnji pa će i površinski spojevi koji se otapaju tijekom tiskarskog procesa biti različiti. Prema podacima vodećih distributera papiri korišteni u istraživanju najzastupljeniji su na tržištu regije.

FT-IR spektar korozivskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u vodenoj otopini površinskih spojeva glatko premazanog papira prikazanih na slici 37 (KUN) karakteriziraju oštre IR vrpce jakog inteziteta pri 1022 i 745  $\text{cm}^{-1}$  te IR vrpca slabijeg inteziteta pri 1152  $\text{cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati lepidokrocitu. Oštre IR vrpce pri 884 i 792  $\text{cm}^{-1}$  upućuje na prisutnost getita. IR vrpca pri 473  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati hematitu, a slabo izražena grba pri 560  $\text{cm}^{-1}$  može se podjednako pripisati hematitu kao i malom udjelu magnetita.

FT-IR spektar korozivskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u vodenoj otopini površinskih spojeva nepremazanog papira prikazanih na slici 37(OF) pokazuje vrlo izražene IR vrpce pri 884 i 795  $\text{cm}^{-1}$  koje ukazuju na dominantnu prisutnost getita. Na temelju vrlo slabih IR vrpca pri 1128 i 1022  $\text{cm}^{-1}$  može se zaključiti da je udio lepidokrocita u ovom uzorku zanemariv. FT-IR spektar ovog uzorka u dalekom IR području karakteriziraju IR vrpce karakteristične za getit i IR vrpca slabog inteziteta pri 366  $\text{cm}^{-1}$  karakteristična za lepidokrokite. Rezultati FT-IR spektroskopske analize vodenih otopina površinskih spojeva potvrđeni su rentgenskom (XRD) analizom.

Pošto je u prvoj fazi istraživanja pokazan znatan utjecaj površinskih spojeva papira na tijek i dinamiku korozije čelika u destiliranoj vodi, u drugoj fazi istraživanja pratio se utjecaj realnih otopina za vlaženje pripremljenih prema nuputcima proizvođača i utjecaj površinskih spojeva papira otopljenih u ekološkoj otopini na koroziju čelika.

FT-IR spektri početnih uzoraka glatko premazanog (KUN) i nepremazanog papira (OF) prikazani su na slici 38. Kemijski sastav papira ovisi o vrsti papira. Sve vrste papira sadrže organske i anorganske sastojke čiji udio ovisi o vrsti i primjeni papira. Organske sastojke papira čine celuloza, hemiceluloza, lignin i spojevi lignina, čiji udio u papiru varira 70 – 100 %. Anorganski sastojci su uglavnom različita punila, kao na primjer kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), kalcijev hidroksid, gline, titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), itd. Male razlike u izgledu FT-IR spektara mogu se pripisati razlikama u osnovnom kemijskom sastavu glatko premazanog i nepremazanog papira tj. različitom udjelu anorganskih punila i/ili različitom udjelu organskih sastojaka papira. Budući da je celuloza osnovni kemijski sastojak papira FT-IR spektri obje vrste papira pokazuju IR vrpce karakteristične za celulozu. IR vrpce centrirane pri 3419 i 3429 odgovaraju vibracijama istezanja -OH grupa, a IR vrpce pri  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama istezanja -CH grupa [65]. Vibracijama deformacija -CH,  $-\text{CH}_2$  i -COH grupa odgovaraju IR vrpce u području valnih brojeva  $1200\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ , dok IR vrpce primijećene u području valnih brojeva  $1200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama C atoma odnosno deformacijama -OH grupa. IR vrpca pri  $1630 \text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama savijanja -OH grupa u adsorbiranim molekulama  $\text{H}_2\text{O}$ . Ova vrpca je značajno izraženija u FT-IR spektru uzorka glatko premazanog papira što ukazuje da sadrži veću količinu adsorbirane vode u odnosu na nepremazani papir [66].

Korištene su dvije vrste otopina za vlaženje: konvencionalna otopina predviđena za alkoholno vlaženje (ALK) i ekološka otopina predviđena za bezalkoholno vlaženje (EKO). FT-IR spektri ovih otopina prikazani su na slici 39. Treba napomenuti da i jedna i druga otopina za vlaženje daju identične FT-IR spektre. FT-IR spektri otopina za vlaženje kao i FT-IR spektri papira služe samo kao referentni spektri u identifikaciji IR vrpce korozijskih produkata. Zbog navedenog nije napravljena detaljna analiza FT-IR spektara otopina za vlaženje. Iz istog razloga snimljeni su FT-IR spektri početnih otopina površinskih spojeva u ekološkoj otopini (EKO-KUN i EKO-OF). Odgovarajući FT-IR spektri bez detaljne interpretacije prikazani su na slici 40. U

ovako pripremljenim otopinama praćena je korozija uzoraka ispitivanog ćelika u različitim vremenskim intervalima, 1 dan, 6 mjeseci, 12 mjeseci i 31 mjesec.

Dobiveni rezultati mogu se sumirati na slijedeći naćin:

Nakon 1. dana nisu primijećene naznake korozije ispitivanog ćelika niti u jednoj vrsti otopine za vlaženje. Korozija ispitivanog ćelika primijećena je u ekološkoj otopini površinskih spojeva obje vrste papira (EKO-KUN i EKO-OF).

Ni nakon 6 mjeseci korozije nisu primijećene nikakve naznake korozije ispitivanog ćelika niti u jednoj početnoj otopini (ALK i EKO). Nasuprot tome, u ekološkoj otopini površinskih spojeva obje vrste papira (EKO-KUN i EKO-OF) došlo je do napredovanja korozijskog procesa. Izolirani talozi su analizirani FT-IR spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 41.

Talozi izolirani iz otopina nakon 6 mjeseci korozije ispitivanog ćelika su smjesa ćestica korozijskih produkata i ćestica papira zbog ćega su u odgovarajućim FT-IR spektrima vidljive oštre IR vrpce jakog inteziteta koje odgovaraju vibracijama molekula papira tj. celuloze. U odnosu na referentne IR spektre papira i otopina za vlaženje, primijećena je pojava novih IR vrpca centriranih pri  $\sim 850$  i  $\sim 785 \text{ cm}^{-1}$  koje se mogu prepisati getitu. U dalekom IR području FT-IR spektri papira i FT-IR spektri otopina za vlaženje ne pokazuju jake IR vrpce, pa se pojava IR vrpca pri  $\sim 540$ ,  $464$ ,  $\sim 400$  i  $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$  može pripisati korozijskim produktima, getitu, lepidokrocitu i magnetitu. Vrlo jaka i široka IR vrpca centrirana pri  $1057\text{-}1033 \text{ cm}^{-1}$  karakteristićna za lepidokrokrit prisutna je i u referentnim FT-IR spektrima papira i otopina za vlaženje zbog ćega je pouzdana identifikacija lepidokrocita otežana. S druge strane slaba IR vrpca pri  $\sim 744 \text{ cm}^{-1}$  mogla bi biti indikator prisustva lepidokrocita kao korozijskog produkta dobivenog korozijom ispitivanog ćelika u ekološkoj otopini površinskih spojeva glatko premazanih papira (EKO- KUN).



Korozija ispitivanog čelika u početnim otopinama za vlaženje nije napredovala ni nakon 12 mjeseci. Talози korozijskih produkata izolirani su zajedno s česticama papira iz ekoloških otopina površinskih spojeva papira (EKO-KUN i EKO-OF). FT-IR spektri izoliranih taloga prikazani su na slici 42. Pored IR vrpce karakterističnih za papir i otopine za vlaženje primijećena je pojava novih IR vrpce koje se mogu pripisati getitu ( $\sim 890$  i  $\sim 785$   $\text{cm}^{-1}$ ). Pojava IR vrpce pri  $564$ ,  $\sim 540$  i  $\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na moguću prisutnost lepidokrokita i magnetita. Na moguću prisutnost lepidokrokita dodatno ukazuje pojava nove IR vrpce pri  $744$   $\text{cm}^{-1}$ .

Korozija ispitivanog čelika u početnim otopinama za vlaženje (ALK i EKO) primijećena je tek nakon 31 mjesec, ali je prinos bio nedovoljan za instrumentalnu analizu.

FT-IR spektri taloga izoliranih iz ekološke otopine površinskih spojeva glatko premazanog i nepremazanog papira (EKO-KUN i EKO-OF) dobivenih korozijom ispitivanog čelika nakon 31 mjesec prikazani su na slici 43. FT-IR spektar korozijskih produkata dobivenih korozijom ispitivanog čelika u ekološkoj otopini površinskih spojeva glatko premazanog papira (EKO-KUN). IR vrpce u dalekom IR području su znatno izraženije, međutim identifikacija kristalnih faza korozijskih produkata samo na temelju ovih IR vrpce je vrlo nepouzdana zbog mogućeg preklapanja karakterističnih IR vibracija lepidokrocita, getita, hematita i magnetita.

Korozijski produkti dobiveni korozijom ispitivanog čelika u ekološkoj otopini površinskih spojeva nepremazanog papira (EKO-OF) bitno se razlikuje na što ukazuju IR vrpce pri  $1026$   $\text{cm}^{-1}$  i slabo izražene IR vrpce pri  $606$  i  $533$   $\text{cm}^{-1}$ , a koje se mogu pripisati lepidokrocitu te slabo izraženu IR vrpcu pri  $400$   $\text{cm}^{-1}$  karakterističnu za magnetit.

Postoji analogija između korozije čelika u vodenim otopinama i taloženja željezovih oksida iz vodenih otopina Fe-soli. Pojam željezovi oksidi označava željezove okside, oksihidrokside i hidrokside. Kinetika taloženja i fazni sastav željezovih oksida ovisi o

nizu eksperimentalnih parametara kao što su vrsta i koncentracija Fe-soli, pH, temperatura, vrijeme starenja, ionska jakost, prisutnost stranih aniona i kationa, organskih molekula, površinski aktivnih supstancija i polimera. U prvom stupnju taloženja željezovih oksida nastaju hidroksi kompleksi koji reakcijama oksidacije stvaraju hidroksi polimere, a reakcijama oksolacije dolazi do stvaranja okso-mostova i nastajanja vidljive čvrste faze. Željezovi oksidi tijekom taložnog procesa prolaze različite fazne transformacije koje se odvijaju mehanizmima otapanja/ponovnog taloženja ili mehanizmom direktnog strukturnog preuređenja. Taloženjem željezovih oksida iz vodenih otopina  $\text{FeCl}_3$  soli pri niskim pH vrijednostima otopine nastaju čestice akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), dok taloženjem iz vodenih otopina  $\text{FeNO}_3$  pri istim uvjetima nastaju čestice getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Iz vodenih otopina otopina  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  moguće je istaložiti čestice lepidokrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Pri povišenim temperaturama nastaju čestice hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) bez obzira na vrstu aniona prisutnog u otopini. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) je moguće istaložiti iz Fe(II) soli u redukcijskim uvjetima. Dodatak različitih aditiva (metalnih kationa, aniona i polimera) u taložni sustav može usporiti ili potpuno inhibirati taloženje željezovih oksida.

U ovom istraživanju pokazano je da korozija ispitivanog čelika u vodenim otopinama bitno ovisi o fizikalno-kemijskim parametrima korozije: vrsti elektrolita, pH vrijednosti i prisustvu aditiva. Pokazano je da je korozija ispitivanog čelika u destiliranoj i vodovodnoj vodi pri sobnoj temperaturi brz proces, dok je korozija u početnim otopinama za vlaženje kako konvecionalnim tako i ekološkim pri sobnoj temperaturi gotovo potpuno inhibirana. Također je pokazano da korozija ispitivanog čelika u sustavima ekološke otopine za vlaženje uz prisutvo spojeva s površina papira znatno ubrzana u odnosu na početni sustav. Primijećene male razlike u faznom sastavu korozijskih produkata s obzirom na vrstu papira prisutnog u otopini mogu se dovesti u vezu s različitim kemijskim sastavom papira.

## 5.5. Rasprava rezultata elektrokemijskih mjerenja potenciodinamičkom polarizacijom

Elektrokemijskim mjerenjima potenciodinamičkom polarizacijom u kratkom vremenu može se dobiti uvid u dinamiku korozije i predvidjeti tijek korozijskih procesa u realnim sustavima. U elektrokemijskim istraživanjima ispitivani čelik korodiran je u 21-om različitom elektrolitu čiji sastav je opisan u eksperimentalnom dijelu. Mjerenja su provedena dvjema metodama od kojih je svaka dala uvid u neke segmente korozijskih procesa. Metodom linearne polarizacije dobiveni su korozijski parametri: korozijski potencijal ( $E_{kor}/mV$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{kor}/\mu A\ cm^{-2}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p/\Omega\ cm^2$ ) i naposljetku brzina korozije ( $BK/mm\ god^{-1}$ ). Metodom Tafelove ekstrapolacije dobiveni su korozijski parametri: korozijski potencijal ( $E_{kor}/mV$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{kor}/\mu A\ cm^{-2}$ ), brzina korozije ( $BK/mm\ god^{-1}$ ), te katodni ( $-\beta_k$ ) i anodni ( $\beta_a$ ) nagib pravca. Pošto je u većini promatranih sustava nepoznat točan kemijski sastav elektrolita dinamika korozije pratila se kroz parametar brzine korozije koja je izračunata iz dobivenih korozijskih parametara. U nekim sustavima elektrolit je deaeriran čistim dušikom kako bi se u tumačenju korozijskih procesa mogao isključiti kisik otopljen u elektrolitu [26].

Na slici 44 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 3. rezultati dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitu 1 DES, deaeriranom elektrolitu 1 DES(N), elektrolitu 2 KUN i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N). Sa slike i dobivenih rezultata vidljivo je da je izmjerena velika razlika vrijednosti korozijskog potencijala u promatranim sustavima. Gustoća korozijske struje iz koje se izračunava brzina korozije obrnuto je proporcionalna vrijednosti polarizacijskog otpora, pa smanjenjem polarizacijskog otpora dolazi do porasta gustoće struje. Dobivena brzina korozije u destiliranoj vodi je od promatranih sustava najmanja, deaeracijom brzina korozije u destiliranoj vodi raste. U vodenoj otopini spojeva s površina glatko premazanog papira brzina korozije je veća u odnosu na destiliranu vodu, no suprotno sustavu s destiliranom vodom deaeracijom brzina korozije je manja.

Na slici 45 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 4. vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 8 EKO i 9 EKO-TV. Međusobno su uspoređeni korozijski parametri početnih otopina za vlaženje. Ovisno o parametrima vode s kojom se priprema otopina za vlaženje uz osnovni konvencionalni alkoholni ili ekološki koncentrat otopine za vlaženje u otopinu se dodaje i sredstvo za regulaciju tvrdoće. U većini suvremenih sustava za pripremu otopina za vlaženje koristi se demineralizirana i/ili deionizirana voda pa se prema nuputcima proizvođača u takve sustave dodaje sredstvo za regulaciju tvrdoće. U oba promatrana sustava sredstvo za regulaciju tvrdoće povećava brzinu korozije. Sukladno gravimetrijskim mjerenjima provedenim u drugoj fazi istraživanja vrijednosti brzine korozije čelika u konvencionalnoj alkoholnoj otopini za vlaženje veće su od vrijednosti dobivenih u ekološkoj otopini što ukazuje da je i u ekološkoj otopini prisutan inhibitor korozije.

Na slici 46 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 5 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N), 7 ALK-TV(N), 8 EKO(N) i 9 EKO-TV(N). Deaeracijom konvencionalnih alkoholnih otopina brzina korozije je veća na što veći utjecaj ima pojačano hlapljenje 2-propanola prilikom deaeracije nego smanjenje koncentracije kisika u elektrolitu. Deaeracijom ekološke otopine s dodatkom tvrdoće brzina korozije je manja.

Na slici 47 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 6 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 2 KUN, 3 OF, 4 KUN/RO i 5 OF/RO. Međusobnom usporedbom vrijednosti korozijskih parametara dobivenih mjerenjem vodenih otopina spojeva s površina papira dobivene vrijednosti može se zaključiti da je vodena otopina nepremazanog papira za tisak iz role korozivno najagresivniji medij. Suprotno predviđanjima proizašlim iz prve faze istraživanja oba papira za tisak iz araka pokazuju ujednačene vrijednosti korozijskih parametara, pa i brzine korozije. Ta se pojava tumači apsorpcijom kisika u elektrolit kroz duže

vrijeme ispitivanja u prvoj fazi. U revijalnom i novinskom tisku iz role nepremazani papiri suprotno svom uobičajenom nazivu u većini su slučajeva premazani slojem koji definira prihvaćanje tiskarskog bojila. Otapanjem tih spojeva vodena otopina postaje korozivno agresivniji medij.

Na slici 48 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 7 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 10 ALK-KUN i 12 ALK-TV-KUN. Vrijednosti sustava konvencionalne alkoholne otopine s otopljenim spojevima s površina glatko premazanog papira sukladni su očekivanjima. Prisutnost spojeva s površina papira povećava brzinu korozije.

Na slici 49 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 8 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 11 ALK-OF i 13 ALK-TV-OF. Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u sustavu konvencionalne alkoholne otopine s otopljenim spojevima s površina nepremazanog papira sukladni su očekivanjima. Uspoređujući rezultate korozijskih parametara u konvencionalnom alkoholnom sustavu može se ustvrditi da je utjecaj spojeva s površina nepremazanog papira znatno veći na dinamiku i tijek korozije. U realnom sustavu s dodatkom za reguliranje tvrdoće uz prisutnost spojeva s nepremazanog papira brzina korozije  $BK = 1,904 \text{ BK/mm god}^{-1}$  dok je u uz prisutnost spojeva s glatko premazanog papira  $BK = 1,101 \text{ BK/mm god}^{-1}$ . Ti vrijednosti su sukladni podacima prikupljenim u pripremljenoj fazi istraživanja u suradnji s tiskarama. Papiri za tisak iz role nisu obrađeni u sustavima predviđenim za alkoholno vlaženje jer se prema prikupljenim podacima u suvremenim sustavima revijalnog i novinskog tiska ne primjenjuje alkoholno vlaženje.

Na slici 50 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 9 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 14 EKO-KUN i 16 EKO-TV-KUN. Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u sustavu ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina glatko prema-

zanog papira razlikuju se od rezultata za iste otopljene spojeve u alkoholnom sustavu. Prisutnost spojeva s površine papira povećat će brzinu korozije, ali u sustavu s dodatkom za regulaciju tvrdoće brzina korozije je ujednačena s vrijednosti početne ekološke otopine.

Na slici 51 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 10 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 14 EKO-KUN(N) i 16 EKO-TV-KUN(N). Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u deaeriranim ekološkim otopinama ukazuju da se deaeracijom vrijednosti brzine korozije poveća, što je sukladno sustavu alkoholnih otopina. Neproporcionalnost promjene brzine korozije primjetna je jedino u otopini spojeva glatko premazanog papira s dodatkom za regulaciju tvrdoće u kojem je dobivena najveća brzina korozije.

Na slici 52 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 11 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 15 EKO-OF i 17 EKO-TV-OF. Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u sustavu ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina nepremazanog papira podudaraju se s rezultatima istog sustava s glatko premazanim papirom. I u ovom sustavu prisutnost spojeva s površine papira povećat će brzinu korozije, ali u sustavu s dodatkom za regulaciju tvrdoće brzina korozije biti će u izvjesnoj mjeri smanjena.

Na slici 53 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 12 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 15 EKO-OF(N) i 17 EKO-TV- OF(N). Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u deaeriranim ekološkim otopinama ukazuju da je deaeracijom brzina korozije neznatno povećana.

Na slici 54 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 13 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 18 EKO-KUN/RO i 20 EKO-KUN/RO. Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u sustavu ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina glatko premazanog papira za tisak iz role kao i u većini promatranih sustava pokazuju snažan utjecaj spojeva s površine papira na brzinu korozije.

Na slici 55 prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 14 vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 19 EKO-OF/RO i 20 EKO-TV-OF/RO. Vrijednosti korozijskih parametara dobivene na čeliku u sustavu ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina nepremazanog papira za tisak iz role pokazuju manji utjecaj spojeva s površine papira na brzinu korozije nego u istom sustavu s glatko premazanim papirima.

Na slici 56 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 15 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 8 EKO i 9 EKO-TV. Vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće struje sukladni su vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Na slici 56 i u tablici 15 uspoređuju se korozijski parametri početnih otopina za vlaženje bez dodatka spojeva s površina papira. Vrijednosti brzine korozije za sustav ekološke otopine niži su nego u sustavu alkoholne otopine. Dodatkom za regulaciju tvrdoće u oba sustava vrijednosti brzine korozije su veće.

Na slici 57 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 16 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 6 ALK(N), 7 ALK-TV(N), 8 EKO(N) i 9 EKO-TV(N). Dobiveni parametri korozije ukazuju da deaeracijom početne otopine postaju korozivno agresivniji medij. Ta se pojava može pripisati hlapljenju inhibitorских komponenti iz početnog elektrolita.

Na slici 58 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 17 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 2 KUN, 3 OF, 4 KUN/RO i 5 OF/RO. Vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće struje sukladni su vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Usporedbom vrijednosti korozijskih parametara vodenih otopina spojeva s površina papira proizlazi da vodene otopine spojeva s površina nepremazanog papira za tisak iz role pokazuje najveću brzinu korozije.

Na slici 59 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 18 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitu 1 DES, deaeriranom elektrolitu 1 DES(N), elektrolitu 2 KUN i deaeriranom elektrolitu 2 KUN(N). Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u destiliranoj pokazuju znatno veću brzinu korozije nego što su pokazali vrijednosti dobiveni metodom linearne polarizacije. Vrijednosti brzine korozije u ostalim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije.

Na slici 60 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 19 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 10 ALK-KUN i 12 ALK-TV-KUN. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Iz slike 60 vidljivo je da dodaci, a ponajviše spojevi s površina papira početnoj alkoholnoj otopini u velikoj mjeri utječu na sam tijek odvijanja korozijskih procesa, pa tako i na promatrane korozijske parametre.

Na slici 61 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 20 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 6 ALK, 7 ALK-TV, 10 ALK-KUN i 12 ALK-TV-KUN. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije izuzev sustava alkoholne otopine spojeva s nepremazanog papira bez dodatka tvrdoće gdje je brzina korozije vidno veća.



Sustavi prikazani na slikama 60 i 61 tablicama 19 i 20 laboratorijska su simulacija ekonomski najznačajnijeg oblika grafičke proizvodnje u tisku na arke. U tisku na arke otiskuju se proizvodi najvećeg stupnja kvalitete. Brzine tiska manje su nego u revijalnom ili novinskom tisku, ali su znatno veći zahtjevi za kvalitetom otiska. Pojavom korozije na strojnim dijelovima dolazi do utjecaja na kvalitetu tiskarskog procesa i samog otiska, stoga je pojašnjenje procesa korozije izuzetno važno u tisku na arke. Sa slika 60 i 61 vidljivo je da velik utjecaj na dinamiku i tijek korozijskog procesa imaju spojevi s površina papira.

Na slici 62 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 21 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, u 14 EKO-KUN i 16 EKO-TV-KUN. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni su s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Sa slike je vidljivo da se krivulje potenciodinamičkih krivulja u većoj mjeri poklapaju što ukazuje na sličan princip korozijskog procesa u promatranim sustavima.

Na slici 63 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 22 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 14 EKO-KUN(N) i 16 EKO-TV-KUN(N). Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije izuzev početnog ekološkog elektrolita bez dodataka gdje je dobivena veća brzina korozije. Deaeracijom, kao i u drugim deaeriranim sustavima, brzina korozije se povećava u odnosu na aerirane elektrolite.

Na slici 64 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 23 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 15 EKO-OF i 17 EKO-TV-OF. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Značajno je za primijetiti da u sustavu ekološke otopine s dodatkom sredstva za reg-

ulaciju tvrdoće vrijednosti brzine korozije su manje u otopini s spojevima s površina papira. Sukladno sustavu ekološke otopine s spojevima glatko premazanog papira krivulje podenciodinamičke polarizacije se preklapaju što ukazuje na sličan princip korozijskog procesa u promatranim sustavima.

Na slici 65 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 24 Vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 8 EKO(N), 9 EKO-TV(N), 15 EKO-KUN(N) i 17 EKO-TV-KUN(N). Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s Vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije uz neznatno odstupanja ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina papira. Deaeracijom, kao i u drugim deaeriranim sustavima brzina korozije se povećava u odnosu na aerirane elektrolite izuzev ekološke otopine s otopljenim spojevima s površina papira gdje je dobivena manja brzina korozije.

Deaeracija elektrolita provodi se kako bi se uklonio otopljeni kisik iz otopine, pa na daljnji tijek korozijskih procesa utječu ostale komponente u elektrolitu. Deaeracija otopina u promatranim složenim sustavima s hlapivim komponentama nije doprinijela tumačenju korozijskih procesa jer u promatranim sustavima inhibitorne komponente u većoj mjeri hlape samim postupkom deaeracije. Stoga se u svim promatranim sustavima povećanje vrijednosti brzine korozije nakon deaeracije u većoj mjeri može pripisati smanjenju koncentracije inhibitora, a u manjoj mjeri smanjenju koncentracije kisika u elektrolitu.

Na slici 66 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 25 Vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 18 EKO-KUN/RO i 20 EKO-TV-KUN/RO. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni su s Vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije.

Na slici 67 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 26 Vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 8 EKO, 9 EKO-TV, 19 EKO-OF/RO i 21 EKO-TV-OF/RO. Vrijednosti brzine korozije u promatranim sustavima ujednačeni s vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije.

Sustavi prikazani na slikama 54, 55, 66 i 67 i tablicama 13, 14, 25 i 26 ekološke otopine papira za tisak iz role laboratorijska su simulacija ekonomski najznačajnijeg oblika grafičke proizvodnje. Značajno je primijetiti da u ispitivanim sustavima ekološke otopine otopljeni spojevi s glatko premazanog papira za tisak iz role imaju veći utjecaj na tijek i dinamiku korozijskih procesa. U revijalnom i novinskom tisku brzine tiska su izuzetno velike (20 000 do 40 000 otiska/satu) [68], pa je površina papira koja dolazi u kontakt s cilindrima iznimno velika. U rotacijskom tisku neželjeno otapanje spojeva s površina papira ima bitno veći utjecaj na sve parametre kvalitete tiska i otiska nego u tisku na arke gdje su brzine tiska manje [69]. Stoga je i promjena fizikalno kemijskih parametara otopina za vlaženje tijekom procesa tiska veća. Suprotno očekivanjima ekološka otopina spojeva s površine nepremazanih papira za tisak iz role, koja je niže cijene i kvalitete, ima manji utjecaj na koroziju u promatranim uvjetima nego otopljeni spojevi s glatko premazanih površina papira.

## 6. ZAKLJUČCI

Iz provedenih istraživanja moguće je zaključiti slijedeće:

Pojava korozije imanentna je procesima grafičke reprodukcije, posebno u tehnici ofsetnog tiska, gdje su pojedini dijelovi tiskarskih strojeva izloženi djelovanju otopine za vlaženje. Korozivno djelovanje može utjecati na rad pojedinih sklopova, što za posljedicu, između ostalog, ima probleme u radu tiskarskoj stroja i lošiju kvalitetu otisaka. Uz same otopine za vlaženje - koje mogu biti različitog karaktera i kompleksnog sastava - znatan utjecaj na pojavu, intenzitet i dinamiku korozije imaju i otopljeni spojevi s površine papira.

Sustavnim praćenjem gubitka mase čeličnih uzoraka u duljem vremenskom razdoblju (31 mjesec) u otopinama za vlaženje te u prisustvu otopljenih spojeva s površine papira, nepobitno je dokazana korozija, odnosno stvaranje korozijskih produkata.

Spektrofotometrijska mjerenja u vidljivom dijelu spektra pogodna su za detektiranje korozije samo u početnim fazama nastajanja korozijskih produkata. Nakon tog vremena nastali spojevi otpadaju s površine promatranih uzoraka, pa takva analiza nije realan pokazatelj dinamike i tijeka korozije.

U kontaktu s realnim otopinama za vlaženje, s dodanim inhibitorima korozije, dinamika korozije čeličnih uzoraka znatno je smanjena.

Utvrđeno je da je ekološka otopina za vlaženje u početnom stanju manje agresivan korozijski medij od konvencionalnih alkoholnih otopina. Iz dobivenih rezultata i provedene analize može se zaključiti da ekološka otopina za vlaženje postaje kemijski agresivnija tek uz prisutnost otopljenih spojeva s površine papira.

Laboratorijska simulacija realnih sustava u ovom istraživanju dala je uvid u korozijske procese za promatrane otopine i papire. Kako se pri obradi papira koriste premazi

sličnog kemijskog sastava, s velikom se vjerojatnosti može pretpostaviti da će većina nepremazanih i glatko premazanih papira različitih proizvođača imati sličan utjecaj na tijek i dinamiku korozijskih procesa u realnim okolnostima ofsetnog tiska.

Ovisno o vrsti papira, a ponajprije o vrsti površinskih spojeva na papiru, koji otapanjem prelaze u otopinu za vlaženje, tijek i dinamika korozijskih procesa u sustavu ofsetnog tiska bitno je različita. Iz provedene analize i dobivenih rezultata i s visokim stupnjem sigurnosti može se ustvrditi da su korozijski procesi u sustavima grafičke reprodukcije u izravnoj korelaciji s vrstom spojeva na površini papira.

Konačno, može se zaključiti da u ispitivanim sustavima ekološke otopine za vlaženje, otopljeni spojevi s površine glatko premazanog papira za tisak iz role pokazuju najveći utjecaj na tijek i dinamiku korozijskih procesa.

## 7. LITERATURA

- [1] Walenski, W.; Offset Druck, Polygraph-Handbuch, Frankfurt am Main, 1991.
- [2] Bolanča, S.; Glavne tehnike tiska, Acta Graphica, Zagreb, 1997.
- [3] Gojo, M., Acta Graphica, 11, Zagreb, 1999.
- [4] Müller, P.; Praxis fälle im Offset druck, Polygraph Verlag, Frankfurt am Main, 1977.
- [5] Lovreček, M.; Acta Graphica, Zagreb, 2, 1990.
- [6] Butler, J.A.V. Trans. Faraday Soc. 19, 1924. 734.
- [7] Erdey-Gruz, T., Volmer, M. ;Z. Phys. Chem. 150A, 1930. 203.
- [8] Potter, E. C.; Elektrokemija, Školska knjiga, Zagreb, 1968.
- [9] Wagner, C. Traud, W.Z.; Elektrochem. 44, 1938. 391.
- [10] Bockris, J.O'M. Reddy, A.K.N.; Modern Electrochemistry, vol. 1, Plenum Press, New York, 1977.
- [11] Tafel, J. Z.; Physik. Chem. 50, 1905. 6661.
- [12] Parsons, R J.; Electroanal. Chem. 8, 1964.9 .
- [13] Mansfeld, F.; Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.3.
- [14] Vetter, K. J.; Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 61, Issue 3, 10 1975. 249-250
- [15] Stern, M., Geary, A.L.; J. Electrochem. Soc. 1957. 56.

- [16] McCafferty, E.; Corrosion Science 47 ,2005. 3202–3215
- [17] Glasstone, S., Laidler, K.J.; J. Chem. Phys. 7,1939. 1053.
- [18] Cornell, R.M., Schwertmann, U.; The Iron Oxides, VHC, New York, 1996.
- [19] Gashi, F.; Fazni prijelazi u sustavima  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , magistarski rad, PMF, Sveučilište u Zagrebu, 2003.
- [20] Orehovec, Z.; Primjena Mossbauerove spektroskopije u faznoj analizi željezovih oksida i hidroksida, disertacija, PMF, Sveučilište u Zagrebu, 2007
- [21] Laćan, M., Šuprina, M.; Spektrometrijske metode u organskoj kemiji, Sveučilište u Zagrebu. 1976.
- [22] Misković, J., Ast, T.; Instrumentalne metode hemijske analize, Izdavačko-informativni centar studenata (ICS), Beograd. 1975.
- [23] Van der Maas, J.H.; Basic Infrared Spectroscopy, Heyden & Son Ltd., London, 1970.
- [24] Zorović, D.; Korozija i zaštita, Tehnički školski centar KoV JNA, Zagreb,1972.
- [25] Briston, A. K.; Inorganic Spectroscopic Methods, Oxford University press,1998.
- [26] Stupnišek-Lisac, E.; Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT,Zagreb, 2007.
- [27] Bosner, Ž., Marošević,G.; Tribosistem ofsetnog tiska, Zbornik radova 9, simpozija INTERGRAFIKA 87, Zagreb 1987.
- [28] Marošević, G.; Bauer, G.; Acta Graphica, Zagreb, 3,1991.

- [29] Riedl, R. Neumann, D.; Teubner, J.; Technologie des Offsetdruck, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1989.
- [30] XXX; Winke für den Maschinenmeister, Heidelberg druckmaschinen, Heidelberg 1997.
- [31] XXX, Kleinformatiger Offsetdruck heute, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1983.
- [32] Taber, K. Fogra, 1996. 107.
- [33] Rauch, W. Fogra, 1999. 3.
- [35] Kraut, B.; Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb 1975.
- [36] Kipphan, H.; Handbook of Print Media-Technologies and Production Methods, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [37] Anderson L.; Controlling process variation is key to manufacturing success, Quality Progress, 1990.
- [38] Bruno, M. editor ; Pocket pal: a graphics arts production handbook New York: International Paper Company, 1997.
- [39] XXX; A Guide to the Measurement of Humidity, The Institute of Measurement and Control, Gower Street, London, 1996. 87
- [40] Baudin, G.; Acta Graphica, 11, 1999., 113.
- [41] Almutawa, S., Moon Y.B.; ,Computers in Industry 1993.
- [42] Gojo, M., Mahović, S., Agić, D. Mandić, L.; In: "DAAAM International Scientific Book. Chapter 22.,Vienna, Austria, 2004. 219.



- [43] Tait, W.S.; An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, Pair O Docs Publications, Racine, 1994.
- [44] Jones, D.A.; Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan, New York, 1992.
- [45] Aromaa, J., Klarin, A.; Materials, Corrosion Prevention and Maintenance, Papermaking Science and Tehnology, University of Tehnology, Helsinki, 1999.
- [46] Lehtinen, E.; Pigment Coating and Surface Sizing of Paper Papermaking Science and Tehnology, University of Tehnology, Helsinki, 1999.
- [47] Gojo, M., Dragčević, K., Mahović, S.; Book of Abstracts. Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, 2005. 229
- [48] Almutawa S. A; Connectionist expert system for learning process control in offset lithographic printing. PhD dissertation, Syracuse University, Syracuse, New York, 1993.
- [49] Ström, G., Carlsson, G.; Nord. Pulp Pap. Res. J. 1 ,1993. 105.
- [50] Schuman, T., Adolfsson, B., Wikström, M., Rigdahl M.; Prog. Org. Coat. 54 2005.
- [55] Ain, R. Stevens, S.; 35th Annual Pulp and Paper Congress and Exhibition 2002.
- [56] Lslund, P., Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Department of Fiberand Polymer Technology, Stockholm, 2004.
- [57] Krishnan, R., Sprycha R.; Colloids Surf. A 149, 1999. 355–366.

- [58] Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, New York, 1998.
- [59] Dragčević, K., Lovreček, M., Dragčević, Đ.; IARIGAI 32, International iarigai Research Conference, Finland, 2005.
- [60] XXX; *A Guide to the Measurement of Color*, The Institute of Measurement and Control, 87 Gower Street, London, 1996.
- [61] Musić, S., Dragčević, Đ., Popović, S.; *Croatia Chemica Acta*, 1993.
- [62] *Clays & Clay*; *Miner.* 42, 1994, 409-415
- [63] Cornell, R. M., Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, 2003.
- [64] Musić, S.; Gotić, M., Popović, S.; *Journal of Materials Science*, 1993.
- [65] Bonet, M., Quijada, C., Cases, Can. F. Anal. J.; *Sci. Spect.*, 2004. 49
- [66] Pourbaix, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, 1974.
- [67] Bolanča, S.; *Suvremeni ofsetni tisak*, Školska knjiga, Zagreb 1991.
- [68] Zjakić, I.; *Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska*, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2007