

UNIVERZITET CRNE GORE  
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STOJAN BOŽOVIĆ

SINERGIJSKI EFEKAT EKOLOŠKI  
PRIHVATLJIVIH INHIBITORA NA  
KOROZIJU METALNIH MATERIJALA U  
HLORIDNOM MEDIJUMU

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

PODGORICA, 2019. GOD.

UNIVERSITY OF MONTENEGRO  
FACULTY OF METALLURGY AND TECHNOLOGY

STOJAN BOŽOVIĆ

SYNERGISTIC EFFECT OF  
ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE  
INHIBITORS ON THE CORROSION OF  
METALLIC MATERIALS IN CHLORIDE  
MEDIUM

-DOCTORAL DISSERTACION-

PODGORICA, 2019 YEAR.

Doktorand: Stojan Božović, 11.10.1990., Hemijsko inženjerstvo, 2015. god.

Mentor: dr Veselinka Grudić, vanredni profesor, Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica.

Članovi komisije: dr Ivana Bošković, vanredni profesor, Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica, predsjednik komisije.

dr Sanja Martinez, redovni profesor u trajnom zvanju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, komentor.

Datum odbrane:

*Zahvaljujem se svojoj mentorki prof. dr. Veselinki Grudić na pomoći oko izrade doktorske disertacije, kao i svojoj komentorki prof. dr. sc. Sanji Martinez, koja mi je pružila pomoć prilikom odrađivanja eksperimentalnih istraživanja, vezanih za doktorsku disertaciju tokom boravka na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu preko CEEPUS programa i na cjelokupnoj pomoći i saradnji prilikom izrade disertacije. Takođe se želim zahvaliti svojoj porodici na pružanju podrške prilikom izrade doktorske disertacije.*



Naziv doktorskih studija: Hemijska tehnologija

Naslov doktorske disertacije: Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hloridnom medijumu

## Rezime

Primjena običnog i nisko-legiranog čelika u neutralnim rastvorima, koji sadrže hloride, prouzrokuje pojavu korozije na površini čelika. U ovoj disertaciji je ispitivana mogućnost primjene netoksične i ekološki prihvatljive smješe inhibitora, sačinjene od propolisa, tanina, natrijum benzoata, polietilen glikola (PEG400) i skroba, koja je dodata u rastvor u cilju formiranja čvrstog zaštitnog sloja na čeliku. Komponente smješe su odabrane na osnovu njihovih osobina, koje se odnose na mogućnosti njihovih dejstava u rastvoru i/ili na površini čelika. Efikasnost zaštitnog sloja, formiranog pod uticajem smješe inhibitora, koja je izmjerena nakon stajanja LPR probe u rastvoru bez inhibitora, pri čemu je najniža efikasnost dobijena u mirnim uslovima (62,96%), dok je u protočnim uslovima dobijena najviša efikasnost (93,07%). Na osnovu rezultata dobijenih pomoću LPR metode i metode elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) dokazano je da inhibitorom modifikovani sloj djeluje kao barijera difuziji kiseonika, tako da pokazuje dejstvo depolarizatora primarne korozijske reakcije u ispitivanom neutralnom hloridnom rastvoru. Ispitivanje otpornosti sloja modifikovanog inhibitorom je od primarnog značaja, jer se na osnovu toga može ispitati mogućnost njegove praktične primjene.

Veliko korišćenje smješa sa osnovama tanina i drugih ekološki prihvatljivih jedinjenja predstavlja novi način inhibicije korozije metala u mirnom rastvoru, kao i u miješanom 0,51 M rastvoru NaCl. U poređenju sa zaštitnim slojem čiste rđe, formiranim u 0,51 M NaCl, zaštitni sloj rđe modifikovan smješom inhibitora, koji je formiran u 0,51 M rastvoru NaCl sa smješom propolisa, tanina, benzoata, PEG-a i skroba pruža daleko bolje zaštitne karakteristike na površini čelika. Dvostruka uloga tanina u formiranju zaštitnog sloja je zasnovana na povećanju brzine korozije formiranjem željeznog helata i inhibiciji korozije taloženjem željeznog tanata. Kombinacija sinergijskih i antagonističkih efekata pojedinačnih komponenata, prisutnih u smješi je primjenjivana u cilju smanjenja brzine korozije čelika prilikom formiranja inhibitorom modifikovanog sloja rđe, kao i prilikom ispitivanja njegovih zaštitnih karakteristika. Brzine korozije ispod 0,125 mm/god su

prihvatljive sa praktične tačke gledišta sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe u mirnom rastvoru, kao i u rastvorima s miješanjem pri brzini od oko 1,5 m/s.

Pored ispitivanja djelovanja smješe ekološki prihvatljivih jedinjenja: propolisa, tanina, natrijum benzoata, polietilen glikola (PEG-a) i skroba na koroziono ponašanje čelika vršena su ispitivanja i na koroziono ponašanje drugih metala: bakra, aluminijuma, cinka i kalaja metodom linearne polarizacije u 0,51 M rastvoru NaCl. Ispitivanja su u ovom slučaju vršena na elektrodama, koje su prethodno izlagane rastvoru smješe inhibitora u 0,51 M NaCl tokom 24 h i na kojima je formiran zaštitni sloj rđe, odnosno korozionih produkata modifikovanih inhibitorom. Nakon ispitivanja čelika utvrđeno je da smješa od 100 ppm propolisa, 2000 ppm tanina, 2000 ppm benzoata, 200 ppm PEG-a i 400 ppm skroba djeluje kao najefikasnija, pa je ta ista smješa primjenjivana i na ostale metale. Metodom linearne polarizacije dokazano je da su na čeliku, bakru i kalaju dobijene efikasnosti od 34,76%, 12,28% i 91,18%, respektivno u mirnom rastvoru i do maksimalno 78,97%, 77,89% i 98,09%, respektivno u miješanom rastvoru, dok su za aluminijum i cink dobijene efikasnosti od 81,82% i -154% u mirnom rastvoru i do maksimalno -40% i 58,92% u miješanom rastvoru. Snimanjem pod mikroskopom dokazano je da se sloj inhibitora nakon formiranja 24 h, a potom prebacivanja u 0,51 M NaCl i daljeg stajanja od 24 h najbolje održao na čeliku i kalaju, na bakru su uočena znatna koroziona oštećenja, na aluminijumu je uočeno da smješa inhibitora djeluje štetno na ovaj metal, dok je na cinku uočeno da smješa inhibitora sprječava nastajanje bijele rđe, ali ne stvara kompaktan sloj modifikovanih korozionih produkata. Ispitivanjem pomoću SEM/EDX metode dokazano je postojanje taninom modifikovanog zaštitnog sloja korozionih produkata na čeliku.

Ključne riječi: sinergijska smješa inhibitora, čelik, inhibicija korozije metalnih materijala, tanin, propolis, benzoat, korozija, linearna polarizacija

Naučna oblast: elektrohemijska

Uža naučna oblast: korozija

UDK broj:

Name of the Phd studies: Chemical technology

Title of the doctoral dissertation: Synergistic effect of environmentally acceptable on the corrosion of metallic materials in the chloride medium

#### Summary

Application of the plain and low-alloy steel in neutral solutions, which contains chloride causes occurrence of corrosion on the steel surface. In this dissertation has been investigated possibility of an application nontoxic and environmentally acceptable synergistic mixture of inhibitors, which is contained from propolis, tannin, sodium benzoate, polyethylene glycol (PEG400) and starch, which is added in the solution in an aim of the forming strong protective layer on the steel. Components of the mixture were chosen on the base of their properties, which are related with possibility of their effects in the solution and/or on the steel surface. Efficiency of their protective layer, which is formed under of the influence mixture inhibitors, measured after the staying LPR probe in the solution without inhibitors, so that is the lowest efficiency obtained in the quiescent conditions (62,96%), while is in the flowing conditions obtained the highest efficiency (93,07%). On the base of result, which are obtained by LPR method and method of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was proved that layer of rust modified by inhibitor acts as barrier to diffusion of oxygen, so that shows presence depolarisater of the primary corrosion reaction in the investigated neutral chloride solution. Investigation of the resistance layer is from primary significance, because on the base of that can be investigated possibility his practical application.

The amount using of mixtures based tannin and other environmentally acceptable compounds represents new way of corrosion inhibition metals in the quiescent solution and in mixing solution 0,51 M NaCl. In comparison with protective layer pure rust, which is formed in 0,51 M NaCl solution, protective layer of rust modified by mixture of inhibitors, which is formed in 0,51 M NaCl solution with mixture of propolis, tannin, sodium benzoate, polyethylene glycol and starch shows much more better protective characteristics on the steel surface. Dual role of tannin in the forming protective layer is based on the increasing corrosion rate by forming ferrum chelate and corrosion inhibition by precipitating ferrum tannate. The combination of synergistic and antagonistic effects of individual components, which are present in the mixture was used in the aim of

decreasing corrosion rate being forming rust layer modified by inhibitor and being investigating its protective characteristics. Corrosion rates under 0,125 mm/year are acceptable with practical viewpoint with the rust layer modified by inhibitor in the quiescent solution and in the mixed solution being speed from nearly 1,5 m/s.

Next to investigating of effect mixture environmentally acceptable compounds: propolis, tannin, sodium benzoate, polyethylene glycol (PEG400) and starch on the corrosion behaviour of steel were performed and investigations on the corrosion behaviour of the other metals: copper, aluminium, zinc and tin by method of linear polarization in 0,51 M NaCl solution. Investigations were performed in this case on electrodes, which previously were immersed in the solution of mixture inhibitors in 0,51 M NaCl solution duration 24 h and on that was formed protective rust layer or layer of corrosion products modified by inhibitor. After investigation of steel has been concluded that mixture, which contains 100 ppm propolis, 2000 ppm tannin, 2000 ppm benzoate, 200 ppm polyethylene glycol (PEG400) and starch effects as the most efficiency then is that mixture applicated and on the other metals. By method linear polarization has been proven that on the steel, copper and tin were obtained effectiveness from 34,76%, 12,28% and 91,18%, respectively in the quiescent solution and up to maximum 78,97%, 77,89% and 98,09%, respectively in the mixed solution, while for aluminium and zinc were obtained effectiveness from 81,82% and -154%, respectively in the quiescent solution and up to maximum -40% and 58,92%, respectively in the mixed solution. By scanning under microscope has been proven that layer of inhibitors after forming duration 24 h and moving in 0,51 M NaCl solution and further staying 24 h the best was kept on steel and tin, on the copper are visible significant corrosion defects, on the aluminium is visible that mixture of inhibitors effects harmful on this metal, while is on the zinc visible that mixture of inhibitors prevents forming of white rust, but not forms compact layer of modified corrosion products. Investigation by SEM/EDX method has been proven existence of protective layer modified corrosion products by tannin on the steel.

Keywords: synergistic mixture inhibitors, steel, corrosion inhibition of metallic materials, tannin, propolis, benzoate, corrosion, linear polarization

Field of science: Electrochemistry

Narrower field of science: Corrosion

UDK number:

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	5
2.1. KOROZIJA METALA .....	5
2.2. OSOBINE I PRIMJENA ČELIKA .....	6
2.2.1. Koroziono ponašanje čelika u hloridnim rastvorima.....	8
2.3. OSOBINE I PRIMJENA BAKRA.....	11
2.3.1. Koroziono ponašanje bakra u neutralnim rastvorima .....	14
2.4. OSOBINE I PRIMJENA ALUMINIJUMA .....	15
2.4.1. Koroziono ponašanje aluminijuma u neutralnim rastvorima.....	16
2.5. OSOBINE I PRIMJENA CINKA.....	17
2.5.1. Koroziono ponašanje cinka u neutralnim rastvorima .....	18
2.6. OSOBINE I PRIMJENA KALAJA.....	19
2.6.1. Koroziono ponašanje kalaja u neutralnim rastvorima.....	21
2.7. INHIBITORI KOROZIJE METALNIH MATERIJALA .....	22
2.7.1. Dejstvo propolisa kao inhibitora koroziije metalnih materijala .....	25
2.7.2. Dejstvo natrijum benzoata kao inhibitora koroziije metalnih materijala ....	29
2.7.3. Polimeri kao inhibitori koroziije metalnih materijala .....	33
2.7.3.1. Skrob kao inhibitor koroziije metalnih materijala .....	34
2.7.3.2. Tanini kao inhibitori koroziije metalnih materijala .....	38
2.7.3.3. Dejstvo polietilen glikola (PEG-a) kao inhibitora koroziije metalnih materijala	45
2.8. SINERGIJSKO DEJSTVO INHIBITORA KOROZIJE METALNIH MATERIJALA .....	49
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	55
3.1. Priprema rastvora .....	55
3.2. LPR proba.....	56
3.3. Linearna polarizaciona i elektrohemijska impedansna mjerenja .....	58
3.4. Fourierova transformaciona infra crvena spektroskopija (FTIR) .....	61
3.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona X-Ray (EDX) analiza .....	62
3.6. XRD metoda.....	63
3.7. ICP-MS metoda .....	63
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	64
4.1. Mjerenja na LPR probi .....	64

4.2.	Elektrohemijska impedansna spektroskopija.....	73
4.3.	Rezultati potenciodinamičke polarizacije .....	77
4.4.	Fourierova transformaciona infra crvena spektroskopija (FTIR) .....	85
4.5.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i EDX analiza .....	86
4.6.	XRD mjerenja.....	102
4.7.	Rezultati dobijeni ICP-MS metodom .....	105
4.8.	Rezultati LPR probe sa temperaturom .....	110
4.9.	Potenciodinamička polarizacija bakra, aluminijuma, cinka i kalaja .....	112
4.10.	Izgled kupona od čelika, bakra, aluminijuma, cinka i pokalajisanog bakra pod mikroskopom .....	123
5.	ZAKLJUČAK.....	142
6.	LITERATURA .....	145

## 1. UVOD

Čelik je jedan od najviše korišćenih metalnih materijala u industriji zahvaljujući svojim dobrim mehaničkim osobinama i niskoj cijeni. Međutim, kada dođe u kontakt sa aerisanim neutralnim elektrolitom, naročito u prisustvu hloridnih jona čelik postaje predmet korozionog razlaganja.

Neutralni slani vodeni rastvori su simulirani u laboratorijskim uslovima pri koncentracijama NaCl od 0,35 do 0,85 mol/dm<sup>3</sup> [1]. Pregledom literature je utvrđeno da brzine korozije snimane u ovim rastvorima metodom linearne polarizacije i metodom gubitka mase iznose od 0,1 do 0,5 mm/god [2, 3].

Ovakve vrijednosti su neprihvatljive, pa je potrebno sprovesti mjere zaštite metala od korozije.

Postoje sljedeći načini zaštite metala od korozije: elektrohemijska zaštita (katodna i anodna), upotreba inhibitora, upotreba zaštitnih prevlaka, primjena konstrukcionih metoda i izbor konstrukcionih materijala otpornih na koroziju [4].

Uzimajući u obzir opšte karakteristike korozionog sistema, kao što su kompleksna geometrija ili potreba za dobrom toplotnom provodljivošću, korozioni inhibitori se upotrebljavaju kao najpraktičnija metoda u cilju zaštite metala od korozije ili čak u najvećem broju slučajeva to predstavlja jedino rješenje. Nažalost, zaštita čelika od korozije u neutralnom hloridnom medijumu predstavlja veliki izazov, kako sa praktičnog, tako i sa teorijskog aspekta. U literaturi je više ispitivano dejstvo inhibitora u kiseloj nego u neutralnoj sredini i u tim ispitivanjima je pronađeno da je inhibiciona efikasnost upotrebom inhibitora veća u kiseloj sredini. Takođe je pronađeno da se dejstvo inhibitora na koroziju željeza zasniva na formiranju željeznih oksida i hidroksida na površini [5].

Pošto su se neke hemijske supstance, kao što su neorganske soli, koje su ranije korišćene kao inhibitori pokazale štetnim za životnu sredinu i zdravlje ljudi, posljednjih godina se sve više pažnje posvećuje primjeni ekološki prihvatljivih, netoksičnih inhibitora. U ove vrste inhibitora spadaju: tanini, prirodni polimeri i ekstrakti biljaka [6-8].



U kiseloj sredini površina željeza je pozitivno naelektrisana i ponaša se kao slaba Luisova baza, dok inhibitori, koji u svojoj strukturi sadrže heteroatome, kao što su N, S, O, P, kao i  $\pi$  elektrone imaju sposobnost dobre inhibicije korozije formirajući veze na površini metala tipa slaba kiselina-slaba baza [9, 10]. Kada je prisutan oksid, kiselost i baznost zavise od izoelektrične tačke oksida. Npr., ako je prisutan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , u tom slučaju pH vrijednost iznosi 8,6 [11]. Pri ovoj pH vrijednosti površina prekrivena oksidom biva protonizovana, pozitivno naelektrisana i u tom slučaju djeluje kao jaka Luisova kiselina. Jake Luisove baze u tom slučaju postaju dobri inhibitori, koji formiraju adsorpcione veze jaka kiselina-jaka baza.

U ovom doktoratu su odabrane kao komponente ispitivane inhibitorske smješe: tanin, natrijum benzoat, propolis, skrob i polietilen glikol (PEG400).

Kada smješa inhibitora sadrži puno  $\text{OH}^-$  grupa u neutralnom ili skoro neutralnom rastvoru dolazi do deprotonizacije  $\text{OH}^-$  grupa, pa u tom slučaju dolazi do formiranja anjona, koji imaju elektronegativnost približno jednaku njihovom jonizacionom potencijalu i iz tog razloga djeluju kao donori elektrona ili jake Luisove baze [9]. Adsorpcione veze između jakih kiselina i jakih baza imaju uglavnom jonski karakter, pa zbog toga dolazi do privlačenja smješe inhibitora za površinu metala. Stoga, metalni katjoni, kada se nalaze u visokom oksidacionom stanju, kao što su na primjer joni željeza sa površine čelika rastvoreni u elektrolitu, djeluju kao jake baze i u tom slučaju dolazi do stvaranja teško rastvorljivih kompleksa, odnosno helata sa neorganskim ligandima na metalnoj površini [12].

Inhibitori korišćeni u smješi za inhibiciju korozije metalnih materijala u ovoj disertaciji birani su na osnovu njihovih ekološki prihvatljivih osobina, kao i dostupnih literaturnih podataka o njihovom inhibitorskom dejstvu. Pregledom literature uočeno je da etanolni ekstrakt propolisa djeluje kao efikasan inhibitor korozije čelika u 3,5% rastvoru NaCl [13].

Takođe propolis djeluje i kao efikasan inhibitor korozije bakra [14], ali bakar nije pogodan za adsorpciju organskih jedinjenja u neutralnim hloridnim rastvorima [1]. Adsorpcija propolisa na čeliku je ograničena zbog ograničene rastvorljivosti propolisa u vodi. Disperzija propolisa u neutralnim hloridnim rastvorima obrazuje žućkastu emulziju [13]. U literaturi je pronađeno da se PEG koristi kao rastvarač za ne-etanolnu ekstrakciju

propolisa [15], ali i da poboljšava disperzibilnost propolisa u vodenim rastvorima [16]. Takođe je pronađeno da PEG u koncentracijama od 1000, 2500 i 5000 ppm u 0,51 M NaCl djeluje kao korozijski inhibitor [17].

Formiranje zaštitnog sloja željezo-tanata na površini metala se odvija pri pH vrijednosti rastvora 3 i u koncentraciji od približno 1000 ppm [18].

Ispitivanje inhibicije korozije čelika 1-5% taninom u 3,5% NaCl pokazuje da ovaj inhibitor postiže efikasnost od 51% [19]. Iste koncentracije su korišćene i u cilju inhibicije korozije čelika škrobom [18] i natrijum benzoatom [20].

S obzirom na to da upotreba pojedinačnih inhibitora postiže efikasnost tek pri koncentraciji od nekoliko hiljada ppm [21], što zahtijeva velike troškove, primjenjuje se sinergijsko dejstvo inhibitora, koje omogućava veću efikasnost, čak i pri niskim koncentracijama inhibitora [2, 22-26], čime se postiže značajno smanjenje troškova.

U ovom radu različite hemijske prirode komponenata smješe, korišćene su u cilju kombinacije mehanizama njihovih dejstava, što predstavlja i osnovu sinergijskog dejstva inhibitora [27].

Propolis je odabran kao početna komponenta smješe. To je smolasta supstanca, koja predstavlja mješavinu voska, polena i pčelinjih enzima, koje pčele prikupljaju sa stabala drveća i biljaka. Njegov sastav zavisi od vegetacije, vremena i područja sakupljanja. Opšte je prihvaćeno da propolis sadrži 50% smole (polifenolne frakcije), 30% voska, 10% esencijalnih ulja, 5% polena i 5% organskih i neorganskih jedinjenja [13].

Fenolni estri i flavanoidi predstavljaju glavne sastojke propolisa, koji su amfifilne prirode [28]. Osim toga što pomažu inhibiciju korozije, povećavaju i hidrofobnost čelika, odnosno korozijskih produkata pri adsorpciji hidrofilnih dijelova molekula orijentisanih ka površini i hidrofobnih dijelova orijentisanih ka tečnoj fazi [29].

Ekstrakt kestenovog tanina [10] je odabran kao druga komponenta u cilju povećanja rastvorljivosti u vodi inhibicione frakcije u smješi. Pošto su polifenoli slabe organske kiseline, znaju da snize pH neutralnih rastvora [16], pa samim tim mogu dovesti do povećanja brzine korozije. Povećani sadržaj Fe(III) jona u čeliku nastaje kao posljedica formiranja željeznih tanata na površini čelika. Skladno tome, natrijum benzoat [19] je

dodat u smješ, kako bi se kontrolisao sadržaj željeza, i na taj način formirao zaštitni sloj na cijeloj površini.

Posljednje dvije komponente dodate u smješ su polimerne supstance PEG i skrob. U cilju poboljšanja rastvorljivosti propolisa, PEG je dodat zajedno sa skrobom, kako bi na taj način poboljšao svojstva inhibicionog sloja interakcijom sa taninom. Tanini u svom sastavu sadrže hidroksilne grupe, koje poboljšavaju njihovu interakciju sa karbohidratnim polimerima, stvarajući na taj način vodonične veze i hidrofobne interakcije [30]. Kada su fenolne komponente pomiješane sa PEG-om i skrobom, hidroksilne grupe mogu hemijski reagovati sa atomima kiseonika, koji su prisutni u PEG-u [31] i mogu stvarati lance sa amilopektinom, koji se nalazi u strukturi skroba [32], respektivno.

U ovom doktoratu se pošlo od hipoteze da sinergijski efekat pažljivo odabranih komponenti ekološki prihvatljivih inhibitora započinje inhibiciju korozije modifikacijom sloja rđe na površinu čelika. Ovaj sloj se može formirati u neutralnim hloridnim rastvorima, predstavljajući na taj način zaštitni film, koji smanjuje brzinu korozije. Sloj formiran pod uticajem smješe ekološki prihvatljivih inhibitora pokazuje znatno bolje inhibitorsko dejstvo u odnosu na spontano formirani sloj rđe. Pored toga, sloj formiran pod uticajem najefikasnije smješe inhibitora treba pokazati svoje inhibiciono dejstvo i u slučaju odsustva inhibitora iz rasvora, tj. tako što kada se površina elektrode sa ovim slojem prebaci u neinhibirani 0,51 M rastvor NaCl, moraju i u tom slučaju biti izmjerene male brzine korozije.

## **2. TEORIJSKI DIO**

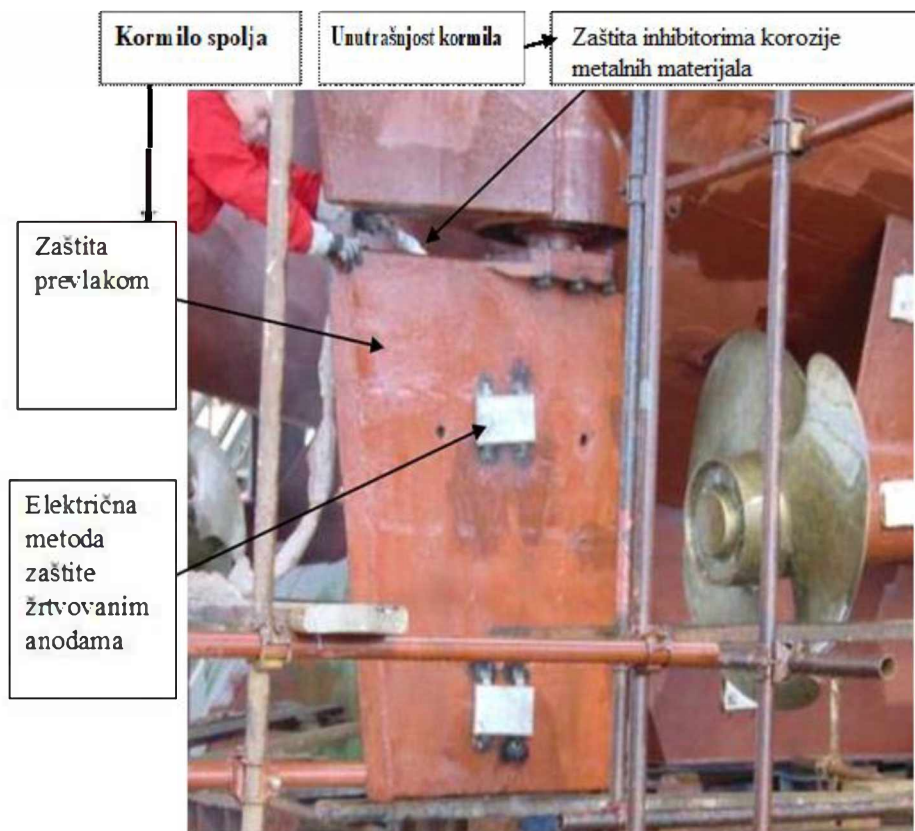
### **2.1. KOROZIJA METALA**

Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcionih materijala hemijskim djelovanjem okoline. Prema mehanizmu odvijanja i medijumu u kome se odvija korozija može biti hemijska i elektrohemijska. Hemijska korozija predstavlja hemijski proces bar jedne komponente ili faze metala i bar jedne komponente okoline. Ovaj tip korozije se odvija u neelektrolitima, tj. medijumima, koji ne provode električnu struju, kao što su vrući gasovi (npr. dimni gasovi) i nevodene tečnosti (npr. goriva, maziva). Elektrohemijska korozija se odvija u elektrolitima, tj. medijumima koji provode električnu struju i predstavlja redoks proces u kome dolazi do oksidacije metala (donora elektrona) i redukcije depolarizatora (akceptora elektrona) iz rastvora. Ovaj tip korozije nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, vodenim rastvorima kiselina, baza, soli i drugih supstanci, tlu, atmosferi itd. Atmosfera u suštini nije elektrolit, ali usljed kondenzata, koji nastaje pod uticajem vlažnosti vazduha na metalnoj površini, stvara se elektrolit koji pokreće elektrohemijske korozione procese, pa iz tog razloga može se računati kao medijum koji provodi električnu struju, tj. elektrolit [33].

Obzirom na to da su svi konstrukcioni materijali u određenim okolnostima podložni koroziji, jedno istraživanje, rađeno u SAD-u je pokazalo da troškovi, nastali zbog korozije dostižu do 3,1% BDP-a, što je oko 276 milijardi američkih dolara, odnosno oko 1000 američkih dolara godišnje po stanovniku. Međutim, za razliku od drugih prirodnih pojava, korozija se može primjenom adekvatnih metoda zaštite usporiti i efikasno spriječiti, što ima značajan uticaj na bezbjednost, privredu i životnu sredinu [33]. Evidentan je svakodnevni porast korišćenja konstrukcionih materijala, kao i smanjenje zaliha sirovina za njihovu proizvodnju. Zbog toga zaštita od korozije postaje vrlo važna kako bi se materijali zaštitili od propadanja i time produžio radni vijek opreme.

U cilju zaštite metala od korozije primjenjuju se različite metode, koje se u suštini mogu podijeliti na: zaštitu od korozije nanošenjem prevlaka, primjenu koroziono postojanih materijala, konstrukciono- tehnološke mjere, metode električne zaštite i zaštitu inhibitorima korozije [34, 35, 36].

Na slici 2.1. je prikazana kombinacija različitih metoda zaštite metala od korozije na primjeru kormila broda.



Slika 2.1. Kombinacija različitih metoda zaštite metala od korozije na primjeru kormila broda [37].

## 2.2. OSOBINE I PRIMJENA ČELIKA

Poznato je da je čelik legura željeza i ugljenika ili nekog drugog elementa. Sadržaj ugljenika u čeliku je manji od 2,06%. Međutim, ukoliko je u čeliku prisutno više legirajućih elemenata, onda je u tom slučaju sadržaj ugljenika veći od 2,06% [38].

Postoje sljedeće grupe podjele čelika: prema postupku proizvodnje i prema sadržaju prisutnih elemenata [38].

Prema postupku proizvodnje čelik može biti obični i plemeniti. Obični čelik je nelegirani, odnosno ugljenični ili malo legirani, dok se plemeniti čelik dobija legiranjem i rafinacijom [38].

Prema sadržaju elemenata čelik može biti ugljenični i legirani. Kod ugljeničnog čelika ugljenik ima najveći uticaj na njegova svojstva, dok su ostali elementi prisutni u količinama koje ne mogu značajno da utiču na njegove osobine. Legirani čelik se pravi zbog postizanja određenih svojstava dodavanjem legirajućih elemenata, pa prema

prisutnoj količini legirajućih elemenata legirani čelik može biti malo legirani (sadržaj legirajućih elemenata do 5%) i jako legirani (sadržaj legirajućih elemenata veći od 5%) [38].

Ugljenični čelik pripada grupi konstrukcionih čelika. Kod njega je sadržaj ugljenika manji od 0.6%. Ovaj čelik se primjenjuje za izradu čeličnih konstrukcija, različitih dijelova mašina, aparata i uređaja. Međutim, postoji razlika između običnog ugljeničnog čelika, koji se primjenjuje za masovnu upotrebu i plemenitog ugljeničnog čelika, koji se primjenjuje za izradu zahtjevnijih dijelova mašina ili konstrukcija [38].

Plemeniti ugljenični čelik, koji sadrži između 0,6% i 2,06% ugljenika naziva se alatni čelik [39].

U svijetu je svake godine sve veća potreba za čelikom. U literaturi je pronađen podatak da je u 2016. godini proizvedeno 1630 miliona tona sirovog čelika, dok je 2000. godine ta količina bila skoro dvostruko manja, 850 miliona tona [40].

Zbog prisustva hroma nerđajući čelik na vazduhu formira pasivni sloj, pa samim tim ovaj čelik ima veću otpornost prema koroziji, kao i bolje osobine od ugljeničnog čelika. Međutim, ovaj čelik je dosta skuplji od ugljeničnog čelika, pa se iz tog razloga mnogo manje primjenjuje od ugljeničnog čelika [38].

Ugljenični čelik je po svojim osobinama dosta sličan željezu, ali ima veću čvrstoću zbog prisustva ugljenika. Ovaj čelik nije ni krt, pa je samim tim jači od željeza [38].

Osim dozvoljene količine ugljenika, ugljenični čelik može da sadrži još i do 0,4% silicijuma i 1,2% mangana. U tabeli 2.1. su prikazana opšta svojstva ugljeničnog čelika [41].

Tabela 2.1. Opšte osobine ugljeničnog čelika.

Gustina (1000 kg/m <sup>3</sup> )	7.85
Modul elastičnosti (GPa)	190-210
Toplotna provodljivost (W/m·K)	24.3-65.2
Specifična toplota (J/kg·K)	450-2081
Električni otpor (10 <sup>-9</sup> W·m)	130-1250
Zatezna čvrstoća (MPa)	276-1882
Granica razvlačenja (MPa)	186-758
Procenat izduženja (%)	10-32
Tvrdoća po Brinellu (3000 kg)	86-388

Niskougljenični čelik u sebi sadrži manje od 0,3% ugljenika, pa samim tim predstavlja najviše primjenjivani oblik čelika [42]. Ovaj čelik je zastupljen u 85% proizvoda od čelika. Pošto je cijena ovog čelika relativno niska, on se koristi pri izradi velikih čeličnih konstrukcija [38].

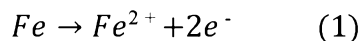
### 2.2.1. Koroziono ponašanje čelika u hloridnim rastvorima

Kao konstrukcioni materijal, ugljenični čelik se često nalazi u dodiru sa agresivnim sredinama, kao što je morska voda. U ovakvim sredinama čelik je sklon korozijskom propadanju. Stoga, proučavanje korozijskog čelika, kao i sprječavanje korozijskog ima veliki kako praktični, tako i teorijski značaj [43 - 45].

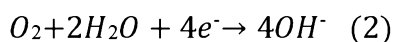
Prilikom korozijskog metala u elektrolitima preovladava elektrohemijski mehanizam korozijskog. Prema elektrohemijskom mehanizmu korozijskog, oksidacija metala i redukcija oksidansa iz elektrolita se ne odvijaju na istom mjestu, kao što je slučaj kod hemijskog mehanizma korozijskog, već na sasvim različitim mjestima na metalnoj površini [46].

Za razliku od ostalih metala, kao što su cink, bakar, itd., koji sa hloridima formiraju teško rastvorljive soli sa željezom to nije slučaj. Razlog tome je to što je čelik podložniji koroziji u sredinama u kojima se nalaze hloridni joni [47].

Prilikom odigravanja korozione reakcije željeza prvo dolazi do nastajanja jona dvovalentnog željeza, koje je praćeno oslobađanjem elektrona sa površine metala, što se može prikazati sljedećom jednačinom [38]:



U zavisnosti od toga u kojoj se sredini odigrava korozija, akceptori elektrona mogu da budu vodonikov jon ili kiseonik. U neutralnom vodenom rastvoru, u kome se nalazi dovoljna količina rastvorenog kiseonika, dominantna katodna reakcija je redukcija kiseonika, koja se odigrava prema sljedećoj jednačini [48]:

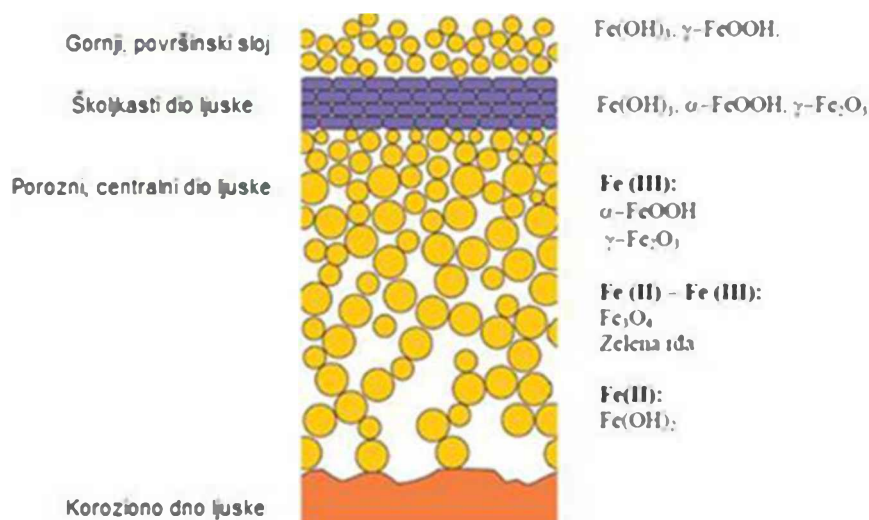


Joni željeza, koji su nastali anodnom reakcijom mogu se rastvoriti u vodenoj sredini ili taložiti na metalnoj površini u obliku korozionih produkata [38].

Željezo, koje je oslobođeno kao dvovalentno (zelene boje), kada dospije u vodeni rastvor usljed prisustva oksidanata u takvoj sredini prelazi u svoj trovalentni oblik (narandžaste boje) [38]. Karakteristična narandžasta boja rastvora u kome se odigrava korozija željeza nastaje kao posljedica prisustva čestica željezo (III) hidroksida [49].

Zavisno od sredine u kojoj se čelik nalazi, na površini čelika dolazi do nastanka korozionih ljuski različitih osobina i sastava. Na slici 2.2. je prikazan karakterističan izgled, struktura i sastav većine korozionih ljuski [49].





Slika 2.2. Schematyczny obraz struktury korozijnej powłoki z charakterystycznym wyglądem i kombinacjami, które wchodzi w skład warstw, które są charakterystyczne dla powłoki.

W literaturze jest znane, że korozyjna powłoka rośnie od metalnej powierzchni do wodnej fazy, w której są obecni uwolnieni jony żelaza. Na powierzchni znajduje się porowaty warstwa, na którą się kontynuacja środkowej warstwy skorupkowych osadów, podczas gdy na szczycie znajduje się luźna fluidyzowana warstwa. Liczba utlenienia żelaza zwiększa się z odległością od powierzchni metalu [49].

Na początku jest szybkość korozji duża, podczas gdy później maleje, co można wytłumaczyć wpływem warstwy korozyjnych produktów, która chroni metal przed dalszą korozją [38].

Zależnie od tego, jak się rozwija, korozja żelaza w wodnej fazie może być równomierna i zlokalizowana. Dla równomiernej korozji jest charakterystyczne, że korozyjne warstwy podobnego składu równomiernie rozmieszczone na powierzchni metalu, podczas gdy dla zlokalizowanej korozji jest charakterystyczne, że różne typy korozyjnych produktów są obecne w określonych miejscach na powierzchni metalu [38].

Kontinuując korozję i utlenianie korozyjnych produktów, a następnie to i ich nagromadzeniem na metalnej powierzchni dochodzi do wzrostu korozyjnej powłoki. Ponieważ metal staje się mniej dostępny dla utleniaczy, utleniacze w tym przypadku dyfundują tylko do niektórych miejsc na powierzchni metalu i wtedy dochodzi do lokalnej korozji, co prowadzi do pojawienia się korozyjnych punktów [38].

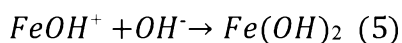
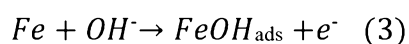
Wzrost korozyjnych punktów, jak i ich nagromadzeniem dochodzi do coraz większego zakrywania powierzchni metalu, tak że w jednym momencie cała powierzchnia może być zakryta skorupkowymi

slojem korozivnih naslaga. Površina metala u tom slučaju biva zaštićena od novih dejstava oksidacija [38].

U literaturi je pronađeno da korozivne slojeve na čeliku uglavnom čine: goetit ( $\alpha$ -FeOOH), lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), magemit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), željezo-oksidi ( $\text{FeO}$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), željezo (II) hidroksid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), željezo (III) hidroksid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), ferihidrat ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) i „zeleni rđ“, koju čine hidratizirani jedinjenja željeza (II)- i željeza (III)-, koja sadrže  $\text{Cl}^-$  jone u svojoj strukturi [48, 50].

Prvi stupanj korozije čelika, koja se odvija u rastvoru hlorida je formiranje  $\text{FeCl}_3$ , koji nakon toga sporom hidrolizom prelazi u  $\beta$ -FeOOH [51, 52]. Hloridni joni, osim toga što potpomažu koroziju ugljeničnog čelika, također imaju značajan uticaj i na modifikaciju nastalih korozivnih produkata. Na osnovu odrađenih istraživanja zaključeno je da je sadržaj  $\beta$ -FeOOH povećan u prisustvu hloridnih jona [53]. Posljednji stabilni korozivni produkt je  $\alpha$ -FeOOH, koji je nastao od  $\gamma$ -FeOOH, kao posljedica dugotrajnog izlaganja korozivnoj sredini [54].

Hidroksidni joni, nastali katodnom reakcijom redukcije kiseonika, također mogu da pomognu anodno rastvaranje željeza, prema sljedećim reakcijama [55, 56]:



### 2.3. OSOBINE I PRIMJENA BAKRA

Poznato je da je bakar jedan od najvažnijih obojenih metala [57], koji posjeduje povoljne osobine kao što su električna i toplotna provodljivost, kao i mogućnost mehaničke obrade [58]. Čisti bakar je veoma mekan i savitljiv metal, koji se legira sa malim količinama metala, kao što su: berilijum, telur, srebro, kadmijum, arsen i hrom u cilju modifikacija osobina za određene namjene, pri čemu zadržava osobine čistog metala [58].

Nađen je podatak da je bakar dosta primjenjivan materijal u vodovodnim sistemima domaćinstava u Evropi, Sjevernoj Americi, Australiji i mnogim zemljama Komonvelta. Postoji više razloga zbog kojih se dosta primjenjuju bakarne vodovodne cijevi, a to su: otpornost bakra prema koroziji, jednostavnost izrade instalacija, kao i niski troškovi

instalacije i doprinos zdravlju kroz održavanje zdrave vode. Bakar je metal, koji ima potencijal da bude u potpunosti recikliran, pa je iz tog razloga ekološki prihvatljiv [58].

Bakar i njegove legure i pored toga što se koriste u linijama za snabdijevanje pijaćom vodom i vodovodnoj armaturi pružaju vrhinsku uslugu i u drugim aplikacijama. Koriste se za izradu objekata otvorenih na vazduhu (u arhitekturi i u skulpturi), u izmjenjivačima toplote, u kondenzatorima uronjenim u slatke i slane vode, u industrijskim objektima i elektranama, kao i zakopani u zemlji u sistemima za distribuciju vode [58].

Bakar zauzima značajno mjesto u elektronici, tj. proizvodnji integriranih kola posljednjih decenija. Pored toga, bakar zamjenjuje materijale za povezivanje od aluminijuma, usljed bolje provodljivosti [59], kao i materijale od zlata, zbog svoje veće dostupnosti i bolje kompatibilnosti sa silicijumom i ostalim poluprovodnicima [60]. Pregled fizičkih osobina bakra je dat u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Fizičke osobine bakra.

Agregatno stanje	Čvrsto
Temperatura topljenja	1084,62 °C
Temperatura ključanja	2562 °C
Gustina	8,96 g/cm <sup>3</sup>
Toplota fuzije	13,26 kJ/mol
Toplota isparavanja	300,3 kJ/mol
Specifični toplotni kapacitet	380 J/kg·K
Električna provodljivost	58 mΩ/mm <sup>2</sup>
Toplotna provodljivost	401 W/m·K
Zatezna čvrstoća	Liveni: 150-200 MPa Žareni: 210- 240 MPa Hladno deformisani: 300-440 MPa
Izduženje	Liveni: 25-15% Žareni: 50-35% Hladno deformisani: 25-2%
Tvrdoća po Brinelu:	Liveni: 50 HB Žareni: 40-50 HB Hladno deformisani: 75-90 HB

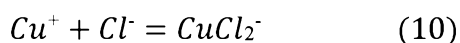
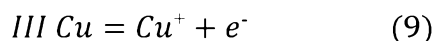
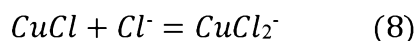
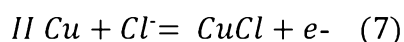
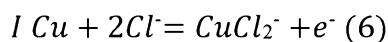
### 2.3.1. Koroziono ponašanje bakra u neutralnim rastvorima

Iako je bakar otporan na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija, ipak podliježe koroziji u agresivnim sredinama [58].

Uopšteno posmatrano, elektrohemijska korozija bakra u neutralnim rastvorima podrazumijeva istovremeno odigravanje anodnog procesa rastvaranja bakra i katodne reakcije redukcije kiseonika [61]. Korozija bakra i njegovih legura se odvija sporo u različitim sredinama, zbog prisustva formiranih zaštitnih filmova, koji posjeduju zaštitna svojstva. Formirani filmovi nisu jednostavni, pa mehanizmi kojima se ostvaruje zaštita su često složeni, a u nekim slučajevima nisu u potpunosti razjašnjeni [58].

Proizvod korozije bakra u vodenim rastvorima je bakar (I) oksid, koji igra značajnu ulogu u zaštiti bakra. Ovaj oksid u vodama nastaje kao proizvod anodne oksidacije, koja je obično prouzrokovana dinamičkim protokom.  $\text{Cu}_2\text{O}$  se formira na strani metala, dok se rastvara na strani rastvora. U ovakvim uslovima struktura  $\text{Cu}_2\text{O}$  nije homogena. U zavisnosti od sastava vode, osim  $\text{Cu}_2\text{O}$  na granici faza bakar|voda mogu nastati različiti čvrsti korozioni produkti [58].

Mehanizmi korozije, kao i produkti korozije bakra se mogu mijenjati sa promjenom pH vrijednosti rastvora. Predložena su tri mehanizma elektrohemijskog rastvaranja bakra u kiselim i neutralnim rastvorima u slučaju prisustva hloridnih jona u rastvoru. Dva mehanizma se zasnivaju na direktnom formiranju kompleksa bakra sa hloridnim jonima, dok treći mehanizam uključuje oksidaciju bakra do bakar (I) jona, nakon koje slijedi reakcija sa hloridnim jonima [61]:



Kompleksi  $\text{CuCl}_3^{2-}$  i  $\text{CuCl}_4^{3-}$  se mogu formirati pri koncentraciji hloridnih jona većoj od  $0,7 \text{ mol/dm}^3$ , ali je  $\text{CuCl}_2^-$  najzastupljeniji kompleks bakra u morskoj vodi i rastvoru natrijum hlorida pri prosječnoj koncentraciji hloridnih jona od  $0,55 \text{ mol/dm}^3$  [62].

## 2.4. OSOBINE I PRIMJENA ALUMINIJUMA

Aluminijum, kao i njegove legure posjeduju karakteristične osobine, kao što su niska gustina, odlična obradivost, visoka termalna i električna provodljivost i dobra koroziona otpornost [63-66]. Samim tim, aluminijum i legure sa osnovom aluminijuma se dosta primjenjuju kao materijali u području transporta, građevine, električnog inženjerstva, kao i u domaćinstvu, izradi posuda, aviona itd [67]. Međutim, primjena aluminijuma i njegovih legura u industriji je ograničena zbog korozionih problema, koji se javljaju kada su legure izložene dejstvu hloridnih rastvora [68-70]. Dokazano je da aluminijum i legure aluminijuma razvijaju kompaktni, adherentni i kontinuirani oksidni film na površini tokom izlaganja atmosferi ili vodenim rastvorima [68-74]. Međutim, formirani film aluminijum oksida nema sposobnost zaštite površine u korozionom medijumu kao što je prirodna morska voda i rastvori koji sadrže velike koncentracije hlorida, usljed čega dolazi do pojave uniformne ili piting korozije [72-75]. U tabeli 2.3. su prikazane fizičke osobine aluminijuma.

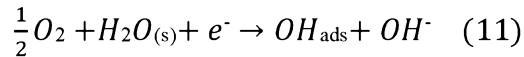
Tabela 2.3. Fizičke osobine aluminijuma.

Boja	Srebrnobijela
Agregatno stanje	Čvrsto
Tačka topljenja	933,47 K (660,32 °C)
Tačka ključanja	2792 K (2519 °C)
Gustina	2700 kg/m <sup>3</sup>
Molarna zapremina	10·10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol
Toplota fuzije	10,79 kJ/mol
Toplota isparavanja	293,4 kJ/mol
Pritisak pare	2,42·10 <sup>-6</sup> Pa
Specifični toplotni kapacitet	900 J/(kg·K)

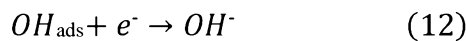
### 2.4.1. Koroziono ponašanje aluminijuma u neutralnim rastvorima

Korozija aluminijuma nastaje kao posljedica oštećenja oksidnog filma usljed korozionog napada hloridnih jona, prisutnih u medijumu [67].

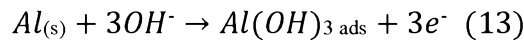
U aerisanoj morskoj vodi katodna reakcija, pri kojoj se odvija korozija aluminijuma se zasniva na redukciji kiseonika, prema sljedećoj jednačini [73]:



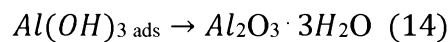
i



Anodna reakcija se može prikazati sljedećom jednačinom [73]:

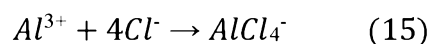


Nastali aluminijum hidroksid,  $Al(OH)_3$ , se transformiše u  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  prema sljedećoj jednačini [76]:



Formirani  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  djelimično štiti površinu aluminijuma, stvaranjem pasivnog sloja na površini, što je Šerif dokazao ispitivanjem korozionog ponašanja aluminijuma u morskoj vodi metodom linearne polarizacije [76]. Takođe je dokazano da se oksid aluminijuma sastoji od adherentnog, kompaktnog i stabilnog unutrašnjeg oksidnog sloja, prekrivenog sa poroznim, manje stabilnim spoljašnjim slojem. Ovaj drugi je više podložan koroziji [73,74]. Ovo se može objasniti naglim povećanjem struje, uzrokovanog promjenom potencijala, koje nastaje kao posljedica formiranja pasivnog filma, što dovodi do pojave piting korozije [76].

Takođe je utvrđeno da povećanje struje može nastati kao posljedica reakcije aluminijuma sa hloridnim jonima iz rastvora, prema sljedećoj jednačini [72, 71]:



Formirani kompleks aluminijum hlorida,  $AlCl_4^-$ , na površini aluminijuma dovodi do pojačane piting korozije [73].

## 2.5. OSOBINE I PRIMJENA CINKA

Cink je jedan od najčešće korišćenih obojenih metala koji se po količini proizvedenoj u svijetu nalazi odmah iza aluminijuma i bakra. Značajne količine cinka koriste se u građevinarstvu, elektrotehnici, hemijskoj industriji, u proizvodnji pigmenata, kao sastojak legura bakra, aluminijuma i magnezijuma, kao prevlaka koje vrlo efikasno štiti ugljenični čelik od korozije u atmosferi i prirodnim vodama. Cink je metal plavičasto-bijele boje. Dobar je provodnik električne struje. Na vlažnom vazduhu i u vodi na površini cinka se formira sloj oksida i karbonata, koji ga štiti od atmosferske korozije [77]. Ima prilično loša mehanička svojstva i nisku temperaturu topljenja koja iznosi 419,5 °C. Mehanička svojstva se zagrijavanjem iznad 250 °C, zbog pojave krtosti dodatno pogoršavaju, što ograničava primjenu cinka kao konstrukcionog materijala u atmosferi i prirodnim vodama. Pregled fizičkih osobina cinka je dat u tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Fizičke osobine cinka.

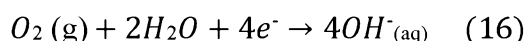
Agregatno stanje	Čvrsto
Temperatura topljenja	692,68 K (419,53 °C)
Temperatura ključanja	1180 K (907 °C)
Molska zapremina	$9,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
Toplota isparavanja	115,3 kJ/mol
Toplota topljenja	7,322 kJ/mol
Pritisak zasićene pare	192,2 Pa (692,73 K)
Specifična toplota	390 J/(kg·K)
Specifična provodljivost	$16,6 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Toplotna provodljivost	116 W/(m·K)
IV energija jonizacije	5731 kJ/mol



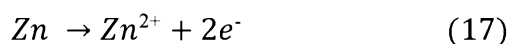
### 2.5.1. Koroziono ponašanje cinka u neutralnim rastvorima

Poznato je da je cink u hloridnim rastvorima podložan koroziji, ali sam mehanizam korozije nije u potpunosti razjasnjen. Dostupni literaturni podaci ukazuju da kompleksni sloj formiran na površini cinka izloženog rastvoru NaCl sadrži sljedeća jedinjenja: cink oksid (ZnO), cink hidroksid  $Zn(OH)_2$  i cink hidroksid hlorid ili simonkoleit  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$  [78]. Hidroksid hlorid i cink oksid su najviše zastupljeni korozioni produkti [79], dok je Kalinauskas u svojim istraživanjima dokazao prisustvo cink hidroksid karbonata ili hidrocinikita  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$  tokom izlaganja cinka rastvoru NaCl [80]. Chen je u svom radu dokazao da su u prisustvu  $CO_2$  u koncentraciji od 350 ppm prisutna u najvećem procentu jedinjenja cink hidroksid hlorid i cink hidroksid karbonat [81]. Zhang je ispitujući koroziono ponašanje cinka u kiselom rastvoru NaCl dokazao prisustvo cink hidroksid hlorida koji djeluje kao polu-pasivni sloj [82]. Međutim, u literaturi je ZnO predstavljen kao kompaktan sloj [80, 83], dok je hidrocinikit predstavljen kao porozni [80]. Formiranje ZnO na površini cinka ukazuje na pasivaciju cinka u rastvoru NaCl [84].

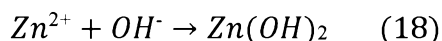
Katodna reakcija procesa korozije cinka u rastvoru NaCl se zasniva na redukciji kiseonika, što dovodi do povećanja pH vrijednosti rastvora [79].



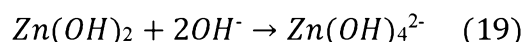
Anodna reakcija se zasniva na rastvaranju cinka, što dovodi do gubitka mase [85, 78].



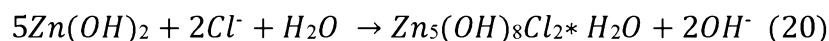
Katjoni cinka potom reaguju sa hidroksidnim anjonima, pri čemu kao proizvod nastaje cink hidroksid, prema sljedećoj jednačini [78]:



Vrijednost pH može biti dovoljno velika da na veoma aktivnim katodnim mjestima dolazi do formiranja cinkovih jona,  $Zn(OH)_4^{2-}$ , prema sljedećoj jednačini [78]:

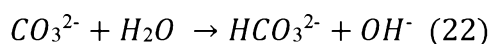


U prisustvu natrijum hlorida, hloridni joni ( $Cl^-$ ) migriraju do anodnih mjesta, formirajući na taj način cink hidroksid hlorid, prema sljedećoj jednačini [78]:

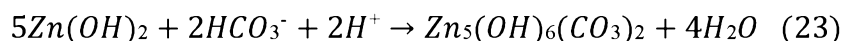


Boshkov je u svom radu sa saradnicima ustanovio da dolazi do lokalnog povećanja pH vrijednosti u dubini korozionih oštećenja, usljed čega dolazi do formiranja cink hidroksid hlorida u oštećenom području, kao i u okolnim područjima [86].

Mouanga je sa saradnicima ispitivanjem XRD metodom uočio pojavu cink hidroksid karbonata na površini cinka, nakon izlaganja rastvoru NaCl u vremenskom periodu od 7 dana. Formiranje cink hidroksid karbonata zavisi od apsorpcije atmosferskog ugljenik (IV) oksida iz elektrolita, prisutnog na površini, kao i formiranja karbonata i bikarbonata, prema sljedećim jednačinama [78]:



Natrijumovi joni na katodnim područjima takođe reaguju sa karbonatnim jonima, pri čemu dolazi do formiranja natrijum karbonata. Formiranje cink hidroksid karbonata se može opisati reakcijom cink hidroksida i bikarbonatnih jona [78]:



## 2.6. OSOBINE I PRIMJENA KALAJA

Kalaj je metal srebnastobijele boje sa slabo sivkastom nijansom, koji se dobro polira i posjeduje visoku refleksionu sposobnost. Njegova površina je pokrivena slojem oksida, čija debljina zavisi od temperature livenja. Međutim, male količine primjesa (olova, antimona i arsena) smanjuju refleksiju površine kalaja. Kalaj je polimorfan metal, koji postoji u dvije alotropske modifikacije: alfa kalaj, odnosno sivi kalaj s kubičnom rešetkom, tipa almaza i beta-kalaj, odnosno obični bijeli metal tetragonalne strukture. Međutim, postoji vjerovatno i treća gama-modifikacija, rombičnog sistema, koju veliki broj naučnika osporava. Ipak su neka istraživanja pokazala da velika promjena osobina beta-kalaja, pogotovo termičke pri temperaturi od +161 °C do tačke topljenja dokazuje postojanje alotropske gama-modifikacije kalaja. Jedna od najvažnijih fizičkih osobina kalaja je mali površinski napon u rastopljenom stanju, koji omogućava obrazovanje veoma tankih prevlaka kalaja na drugim metalima, što omogućava njegovu primjenu za

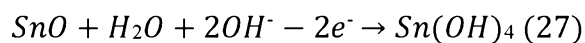
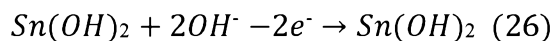
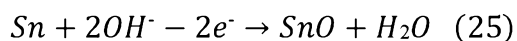
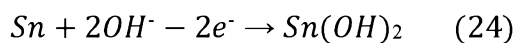
toplo kalajisanje limova (izrada bijelog lima, galvanske prevlake). Karakteristika kalaja je i to da je mek i plastičan metal, na čije osobine utiču sljedeći faktori: čistoća, stanje termičke obrade i temperatura. Takođe je poznata osobina kalaja da se veoma lako valja u tanke folije. Plastičnost kalaja se povećava sa povišenjem temperature do 160 °C, a zatim kalaj postaje veoma krt. Rekristalizacija deformisanog kalaja počinje već pri sobnoj temperaturi, dok nečistoće uzrokuju porast temperature početka rekristalizacije kalaja. Kalaj u rastopljenom stanju posjeduje visoku rastvorljivost za mnoge metale. Sa velikim brojem metala se legira, pri čemu daje veoma važne legure za tehničku primjenu. Naročito su značajne njegove legure sa bakrom, olovom, niklom, hromom, kobaltom, srebrom, antimonom, aluminijumom i magnezijumom. Kalaj se primjenjuje u obliku čistog metala, mnogobrojnih legura i jedinjenja. Kao čisti metal, kalaj se najviše primjenjuje za zaštitu, tj. izradu bijelog lima, koji se najviše upotrebljava u prehrambenoj industriji za izradu konzervi. Međutim, zbog visoke cijene kalaja, njegove deficitarnosti u svijetu i nedovoljne sirovinske baze, danas se čine naponi da se u prehrambenoj industriji za pakovanje i konzerviranje hrane kalaj zamijeni aluminijumom. Kalaj se zbog njegove mogućnosti valjanja u veoma tanke folije ranije upotrebljavao kao materijal za ambalažu, pakovanje čokolade, izradu ukrasa za jelke, tuba itd. [87]. U tabeli 2.5. prikazane su fizičke osobine kalaja.

Tabela 2.5. Fizičke osobine kalaja.

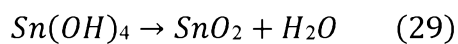
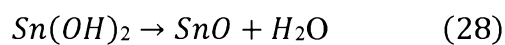
Boja	Srebrnobijela
Agregatno stanje	Čvrsto
Tačka topljenja	505,08 K (231,93 °C)
Tačka ključanja	2875 K (2602 °C)
Gustina	7310 kg/m <sup>3</sup>
Molarna zapremina	16,29 · 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol
Toplota fuzije	7,029 kJ/mol
Toplota isparavanja	295,8 kJ/mol
Pritisak pare	5,78 · 10 <sup>-21</sup> Pa (505 K)
Specifični toplotni kapacitet	228 J/kg · K

### 2.6.1. Koroziorno ponašanje kalaja u neutralnim rastvorima

Literaturni podaci pokazuju da se prilikom korozijske kalaja odvijaju sljedeće anodne reakcije pod odgovarajućim eksperimentalnim uslovima [88]:



Jedinjenja Sn(OH)<sub>2</sub> i Sn(OH)<sub>4</sub> nisu konačni korozijski produkti, već se transformišu u stabilne kalajne okside, prema sljedećim jednačinama [89]:



Jedinjenja  $\text{SnO}$  i  $\text{SnO}_2$  su stabilna u vodenim rastvorima, dok je  $\text{SnO}_2$  stabilan čak i u kiselim i u alkalnim rastvorima [90].

Ova svojstva jedinjenja omogućavaju sloju bolja zaštitna svojstva, kao i bolju korozionu otpornost [89]. Nam je sa svojim saradnicima nakon istraživanja dokazao da kalaj interakcijom sa ostalim metalima, posebno bakrom može poboljšati formiranje kontinualnog sloja korozionih produkata [91]. Postojanost  $\text{SnO}$  i  $\text{SnO}_2$  jedinjenja i sporedni proces taloženja su razlozi, zbog kojih dolazi do formiranja uniformnog i kompaktnog sloja korozionih produkata [89]. Pored toga, zaključeno je da legura čelika sa kalajem kao legirajućim elementom formira bolji zaštitni sloj korozionih produkata od čistog čelika [89].

Metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije je utvrđeno da legura čelika sa kalajem, koji predstavlja legirajući element čelika ima veću impedansu i nižu korozionu struju, kao i veći polarizacioni otpor sa slojem korozionih produkata nego čisti čelik, što je i potvrđeno XPS metodom [89].  $\text{SnO}_2$  je korozioni produkt, odnosno poluprovodnik, koji ima nisku električnu provodljivost i visoku korozionu otpornost [92]. Na osnovu toga, zaključeno je da se bolja koroziona otpornost čelika, koji sadrži kalaj kao legirajući element u odnosu na čisti čelik postiže prisustvom oksida kalaja, čime se povećava otpornost sloja korozionih produkata, pa je samim tim čelik legiran kalajem otporniji na koroziju u odnosu na čisti čelik [89].

## **2.7. INHIBITORI KOROZIJE METALNIH MATERIJALA**

Od svih metoda, koje se koriste u cilju sprječavanja korozije, najviše se primjenjuju korozioni inhibitori.

Korozioni inhibitori su hemijske supstance, koje dodate u korozionu sredinu u malim koncentracijama smanjuju ili sprječavaju koroziju [93].

Pored toga, korozioni inhibitori se mogu koristiti i u cilju privremene zaštite metala od korozije prilikom njihovog skladištenja ili transporta [94].

Inhibitori se mogu podijeliti na regeneratore okoline i međupovršinske inhibitore [95]. Regeneratori okoline smanjuju koroziju uklanjanjem agresivnih supstanci. Pošto je u skoro neutralnim i alkalnim rastvorima redukcija kiseonika katodna reakcija, u tom

slučaju korozija se može smanjiti pomoću ove grupe inhibitora smanjenjem sadržaja kiseonika. Predstavnik ove grupe inhibitora je hidrazin [95].

Međupovršinski inhibitori sprječavaju koroziju formiranjem filma na površini metala. Ova grupa inhibitora se može podijeliti na tečno- fazne i gasno-fazne inhibitore. Tečno-fazni inhibitori mogu biti: anodni, katodni i mješoviti inhibitori, u zavisnosti od toga da li inhibiraju anodnu, katodnu ili obje reakcije istovremeno [94].

Anodni inhibitori se obično koriste u skoro neutralnim rastvorima i djeluju na umjereno rastvorljive korozijske produkte, kao što su oksidi, hidroksidi ili formirane soli. Ovi inhibitori formiraju pasivni film, koji usporava anodnu reakciju rastvaranja metala. Iz ovog razloga anodni inhibitori se još obično nazivaju i pasivirajući inhibitori [94].

Ukoliko se ovi inhibitori koriste u nedovoljno velikim količinama, onda mogu izazvati kontra efekat, tj. povećanje brzine korozije. Kritična koncentracija do koje se ovi inhibitori mogu upotrebljavati zavisi od prirode i koncentracije agresivnih jona [94].

Katodni inhibitori mogu spriječiti koroziju smanjenjem brzine redukcione reakcije (katodni otrovi) ili taloženjem na odabranom mjestu na katodnoj površini (katodni taložnici) [94].

Katodni otrovi, kao što su sulfidi i selenidi sa antimonom, arsenom i bizmutom formiraju jedinjenja na katodi, pri čemu nastaje metalni sloj. U skoro neutralnim i alkalnim rastvorima, neorganski anjoni, kao što su silikati, fosfati i borati formiraju zaštitne filmove, koji smanjuju brzinu katodne reakcije ograničavanjem difuzije kiseonika do metalne površine [94].

Međutim, katodni otrovi mogu prouzrokovati vodonične blistere i vodoničnu krtost zbog apsorpcije vodonika u čeliku. Ovaj problem može nastati u kiselim rastvorima, gdje je katodna reakcija evolucija vodonika, i kada inhibitorski otrovi rekombinuju atome vodonika do gasovitih vodoničnih molekula. U ovoj situaciji, vodonik, umjesto napuštanja površine u obliku vodoničnog gasa, difunduje u čelik, prouzrokujući na taj način vodonično oštećenje, kao što je vodonično-indukovani kreking, vodonična krtost ili sulfidni stres kreking [94].

Katodni taložnici talože nerastvorljiva jedinjenja na metalnoj površini. Najviše korišćeni katodni taložnici su karbonati kalcijuma i magnezijuma [94].

Oko 80% inhibitora korozije metalnih materijala čine organska jedinjenja, koja se ne mogu svrstati u grupu katodnih ili anodnih inhibitora, usljed čega se klasifikuju kao mješoviti inhibitori. Efikasnost organskih inhibitora je povezana sa stepenom adsorpcije i pokrivenosti metalne površine. Adsorpcija zavisi od strukture inhibitora, površinskog naelektrisanja i tipa elektrolita [94].

Mješoviti inhibitori štite metal na tri moguća načina: fizičkom adsorpcijom, hemisorpcijom i formiranjem filma. Fizička adsorpcija nastaje kao rezultat elektrostatičkog privlačenja između inhibitora i površine metala. Kada je površina metala pozitivno naelektrisana, adsorpcija negativno naelektrisanih inhibitora (anjona) je u tom slučaju olakšana [94].

Pozitivno naelektrisani molekuli djeluju u kombinaciji sa negativno naelektrisanim intermedijerima, pa u tom slučaju mogu da inhibiraju pozitivno naelektrisani metal. Anjoni, kao što su jodidni joni u rastvoru se adsorbuju na pozitivno naelektrisanu površinu metala, pa se samim tim organski katjoni spontano adsorbuju na dipole. Korozija željeza u sulfatnoj kiselini, uz prisutvo hloridnih jona u medijumu se može inhibirati pomoću kvaternarnih amonijumovih katjona, tj. preko njihovog sinergijskog efekta [96].

Fizički adsorbovani inhibitori interaguju brzo, ali se lako uklanjaju sa površine. Porast temperature olakšava desorpciju fizički adsorbovanih molekula inhibitora. Najefikasniji inhibitori su oni inhibitori, koji se hemijski adsorbuju, pri čemu dolazi do podjele ili razmjene naelektrisanja između molekula inhibitora i površine metala [94]. S povišenjem temperature kod hemisorpcije se povećava i adsorpcija i inhibicija. Hemisorpcija je specifična i nije u potpunosti reverzibilna [97].

Adsorbovani molekuli inhibitora mogu se podvrgnuti površinskim reakcijama, pri čemu stvaraju polimerne filmove. U ovom slučaju inhibicija je efikasna samo u slučaju kada su filmovi adherentni, nerastvorljivi i omogućavaju zaštitu metala od rastvora. Zaštitni filmovi mogu biti neprovodni ili provodni [94].

Parno- fazni inhibitori pružaju privremenu zaštitu od atmosferske korozije, naročito u zatvorenim sredinama. To su supstance, koje imaju mali, ali značajan napon pare, postižući samim tim efikasna inhibiciona svojstva. Ovi inhibitori se obično upotrebljavaju impregnirani papirom za pakovanje ili smješteni u labavo zatvorenoj posudi [98]. Slabo

isparavanje inhibitora štiti metal od vazduha i vlage. Uopšteno, ova grupa inhibitora djeluje efikasnije na željezne nego na ne-željezne metale [94].

### **2.7.1. Dejstvo propolisa kao inhibitora korozije metalnih materijala**

Propolis je smolasta supstanca, koju pčele sakupljaju sa pupoljaka, lišća i stabala drveća i biljaka, pomiješanog sa polenom, voskom i enzimima, odnosno pčelinjim izlučevinama [99, 100]. Sastav propolisa zavisi od geografske lokacije, prirode biljaka i vrsta pčela, ali opšte je prihvaćeno da u sastav propolisa ulazi oko 50% smole (polifenolne frakcije), 30% voska, 10% esencijalnih ulja, 5% polena i 5% ostalih organskih i neorganskih jedinjenja [101]. Analizom propolisa HPLC metodom utvrđeno je da se u propolisu nalaze 4 fenolne kiseline (kafeinska, p-kumarinska, ferulna i izoferulna kiselina), kao i 10 flavanoida (naringenin, kempferol, apigenin, ramnetin, sakuranetin, galangin, hrizin, tektohrizin, pinocembrin i pinocembrin-7-metil etar). Analizom pomoću H-NMR spektroskopije otkriveno je da su u ekstraktu propolisa prisutna fenolna jedinjenja, kao što su: kafeinska kiselina, p- kumarinska kiselina, ferulna kiselina, kvercetin, cinamična kiselina, apigenin, naringenin, kempferol, hrizin, pinocembrin, galangin i pinostrobin [99, 100].

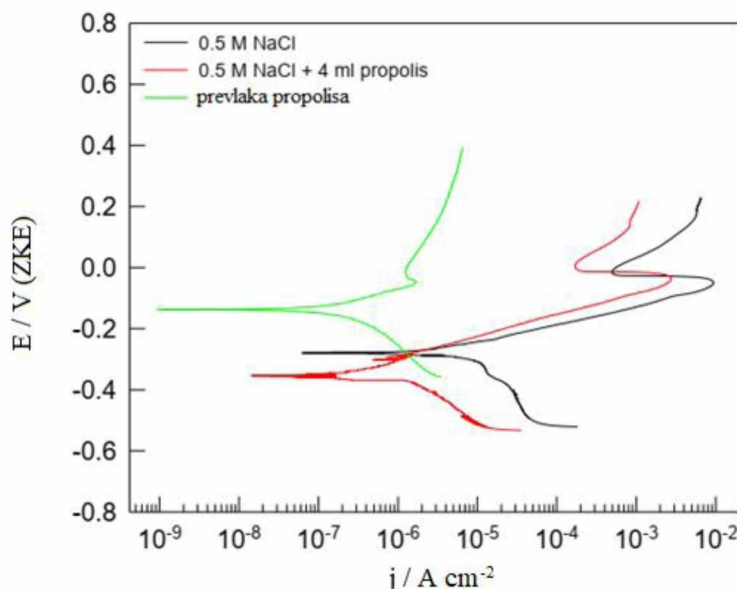
Propolis posjeduje široki opseg bioloških aktivnosti, kao što su: antibakterijska, antikancerogena i antioksidativna svojstva [102-108]. Ovaj široki spektar ljekovitih osobina potiče od flavanoida i fenolne kiseline, koji predstavljaju glavne komponente fenolnih jedinjenja, prisutnih u propolisu [99]. Interesantno je da sva jedinjenja, prisutna u propolisu posjeduju antikorozijsku efikasnost, što omogućava primjenu propolisa kao inhibitora korozije metalnih materijala [97].

Istraživanja su pokazala da propolis djeluje kao inhibitor korozije bakra i njegovih legura, čelika i aluminijuma u vodenim rastvorima.

Vrsalović i saradnici su ispitivali zaštitu bakra od korozije propolisom u rastvoru natrijum hlorida [109]. Rezultati njihovih istraživanja pokazali su da prevlaka propolisa značajno pomjera vrijednosti potencijala otvorenog kola za bakar u 0,5 M NaCl prema pozitivnijim vrijednostima, dok dodatak propolisa u rastvor ne mijenja značajno vrijednosti potencijala otvorenog kola (Slika 2.3.). Vrijednosti polarizacionog otpora za bakar u 0,5 M NaCl su veće u prisustvu propolisa, dok su vrijednosti gustina struje korozije značajno manje, čime je dokazana inhibiciona aktivnost propolisa. Dobijeni rezultati su potvrđeni i metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Autori su takođe vršili optička

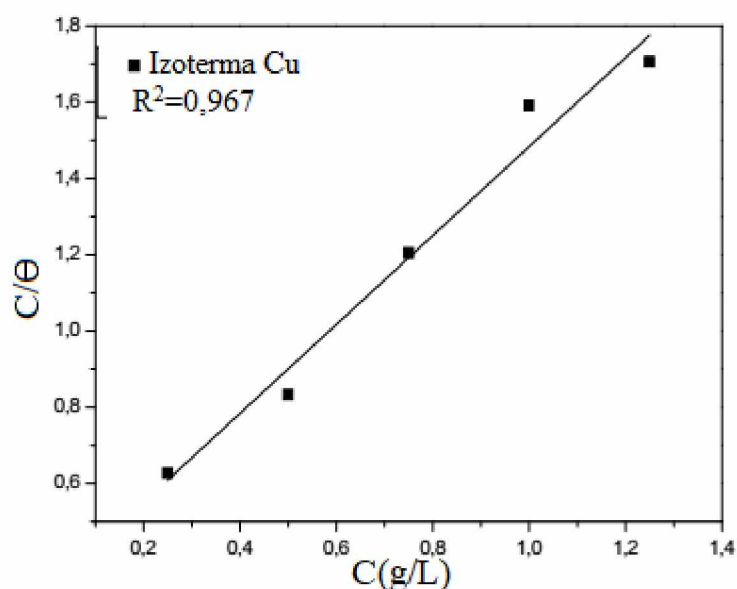


ispitivanja bakarne površine nakon polarizacionih ispitivanja i dokazali prisustvo opšte korozije, usljed čega površina bakarne elektrode postaje gruba, dok je optičkim ispitivanjima bakarne elektrode sa prevlakom propolisa uočena prekrivenost cijele površine prevlakom propolisa, što ukazuje na dobru adheziju propolisa za bakarnu elektrodu. Visoku efikasnost propolisa kao inhibitora korozije bakra u 0,51 M NaCl potvrdili su Grudić i saradnici [110].



Slika 2.3. Potenciodinamičke polarizacione krive za bakar u rastvoru 0,5 M NaCl bez propolisa i sa propolisom [109].

Dejstvom ekstrakta propolisa kao korozionog inhibitora za leguru bakra u smješi etilen glikol/voda u 0,1 M NaCl bavili su se Hachelef i saradnici. Polarizaciona mjerenja su pokazala da se maksimalna inhibiciona efikasnost od 73,38% postiže pri koncentraciji ekstrakta propolisa od 1,25 g/l. Ispitivanja uticaja temperature pri različitim koncentracijama ekstrakta propolisa u opsegu koncentracija od 0,25 do 1,25 g/l ukazuju da su molekuli inhibitora adsorbovani na površinu legure slabim elektrostatičkim silama fizičkom adsorpcijom, kao i da se adsorpcija matematički može modelovati Lengmirovom adsorpcionom izotermom (Slika 2.4.). Takođe je konstatovana i zavisnost efikasnosti propolisa od vremena izlaganja legure bakra dejstvu hloridnog rastvora sa propolisom [111].

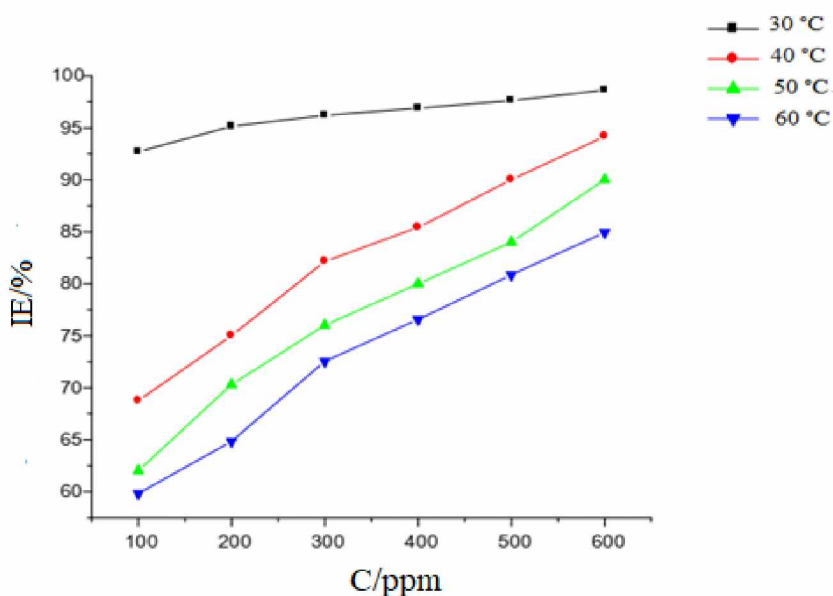


Slika 2.4. Prikaz Lengmirove adsorpcione izoterme za leguru bakra, izloženu smješi etilen glikol/voda 0,1 M NaCl [112].

Istrazivanja su pokazala da je propolis efikasan inhibitor korozije bronzе u slabo kiselim rastvorima (pH 5), djelujući kao inhibitor mjesovitog tipa, ali je njegova efikasnost vremenski ograničena [113]. Maksimalna efikasnost od 98,9% postignuta je nakon 12 sati izlaganja bronzе elektrolitu koji sadrži propolis u koncentraciji 100 ppm. Povećanje koncentracije propolisa iznad ove optimalne vrijednosti uzrokuje smanjenje efikasnosti. Inhibitorsko dejstvo propolisa na koroziju bronzе objašnjeno je adsorpcijom glavnih sastojaka (flavonoidi i fenolna jedinjenja), preko atoma kiseonika u njihovim funkcionalnim grupama i aromatičnim prstenovima.

Fouda i saradnici su ispitivali uticaj ekstrakta propolisa kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u sulfatnim i hloridnim vodenim rastvorima. Na osnovu istraživanja autori su konstatovali da brzina korozije ugljeničnog čelika, odnosno efikasnost inhibicije propolisom raste sa povećanjem koncentracije propolisa, dok opada sa porastom temperature u opsegu od 30 do 60 °C (Slika 2.5.). Maksimalna inhibiciona efikasnost od 99,03%, postignuta je pri koncentraciji propolisa od 600 ppm i temperaturi od 30 °C. Analizom termodinamičkih parametara konstatovano je da propolis kao inhibitor djeluje mehanizmom spontane fizičko-hemijske adsorpcije. Adsorpcija propolisa na površini

ugljičnog čelika u kiselom rastvoru pokorava se mehanizmu Lengmirove adsorpcione izoterme. Rezultati, dobijeni metodom polarizacije ukazuju da propolis djeluje kao mješoviti inhibitor, s tim što ispoljava veće dejstvo na anodnu reakciju. Formiranje filma na površini čelika pod uticajem inhibitora koji štiti čelik od korozionog propadanja potvrđeno je i metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije. [114].



Slika 2.5. Promjena inhibicione efikasnosti, izražena u % sa koncentracijom propolisa na različitim temperaturama [114].

Visoku efikasnost propolisa (97,29%) pri koncentraciji od 2000 ppm kao inhibitora korozije čelika u sulfatnoj kiselini, kao i fizičku adsorpciju propolisa i formiranje zaštitnog filma potvrdili su Gaspari i saradnici [115].

Grudić i saradnici [116] su dokazali visoku efikasnost ekstrakta propolisa kao inhibitora korozije ugljičnog čelika u 0,51 M rastvoru NaCl. Praćenjem zavisnosti efikasnosti inhibitora od brzine mijesanja rastvora i temperature konstatovana je veća efikasnost u protočnim sistemima, kao i hemisorpcija propolisa na površini čelika. Formiranje filma adsorpcijom propolisa na površini čelika potvrđeno je SEM i FTIR analizom.

Grupa autora [101] je metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije ispitala uticaj ekstrakta propolisa na inhibiciju korozije 5083 Al legure u 1 M rastvoru HCl.

Rezultati istraživanja su pokazali da porast temperature i koncentracije kiseline mogu smanjiti performanse inhibitora. Analiza termodinamičkih parametara je pokazala da se fizička adsorpcija molekula inhibitora na površini Al legure može opisati Lengmirovom izotermom.

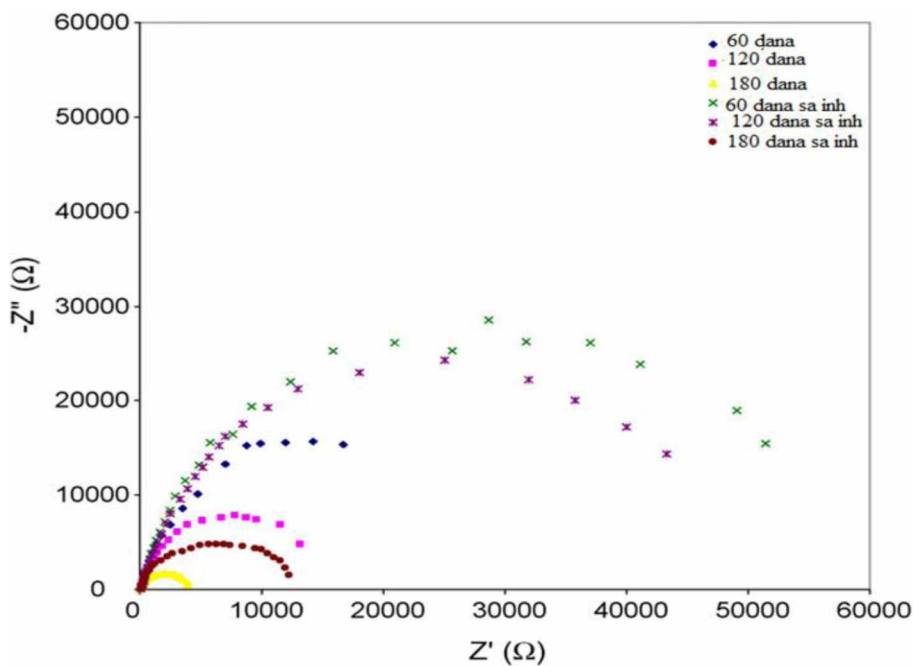
### **2.7.2. Dejstvo natrijum benzoata kao inhibitora korozije metalnih materijala**

Natrijum benzoat je so benzoeve kiseline, a predstavlja aromatično jedinjenje. To je bijela kristalna supstanca slatkog ukusa, rastvorljiva u vodi. Može se dobiti hemijskim putem, a u prirodnom obliku je prisutan u suvom grožđu i borovnici. Pored primjene u svrhe konzervisanja hrane, koristi se i kao dodatak antifrizu u cilju zaštite od korozije.

Istraživanja sprovedena još krajem prošlog vijeka su pokazala da se natrijum benzoat može koristiti kao efikasan inhibitor korozije aluminijuma, željeza i njihovih legura [117, 118]. Davies i Slaiman su uočili da inhibicija korozije željeza natrijum benzoatom zavisi od: koncentracije natrijum benzoata, pH vrijednosti rastvora i koncentracije rastvorenog kiseonika. Konstatovano je da povećanje koncentracije rastvorenog kiseonika i natrijum benzoata, kao i povećanje pH vrijednosti rastvora utiču na smanjenje brzine korozije željeza [119]. Nadalje, autori u svom radu [120] ukazuju na prisustvo rastvorenog kiseonika kao neophodnog uslova dejstva natrijum benzoata kao inhibitora korozije željeza. U deaerisanim rastvorima natrijum benzoat ne ispoljava inhibitora svojstva.

Mogućnošću primjene natrijum benzoata kao inhibitora korozije legure aluminijuma 6061 u tropskoj morskoj vodi bavili su se Rosliza i saradnici [121]. Autori su konstatovali da natrijum benzoat djeluje kao efikasni korozioni inhibitor aluminijumske legure 6061 i da veća količina rastvorenog kiseonika u uslovima strujanja vazduha dovodi do rastvaranja aluminijumske legure. Metodom potenciodinamičke polarizacije dokazano je da natrijum benzoat djeluje kao katodni inhibitor u morskoj vodi, dok je metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije dokazano da je proces korozije uglavnom kontrolisan difuzijom metalnih jona, kao i da nema promjene u mehanizmu korozije prilikom dodatka inhibitora morskoj vodi. Morfološka ispitivanja su pokazala da se na površini legure formira tanki film u slučaju kada je legura izložena dejstvu morske vode u prisustvu natrijum benzoata, kao i da je film izraženiji u protočnom nego u mirnom sistemu, što ukazuje na veću inhibicionu efikasnost natrijum benzoata u protočnim

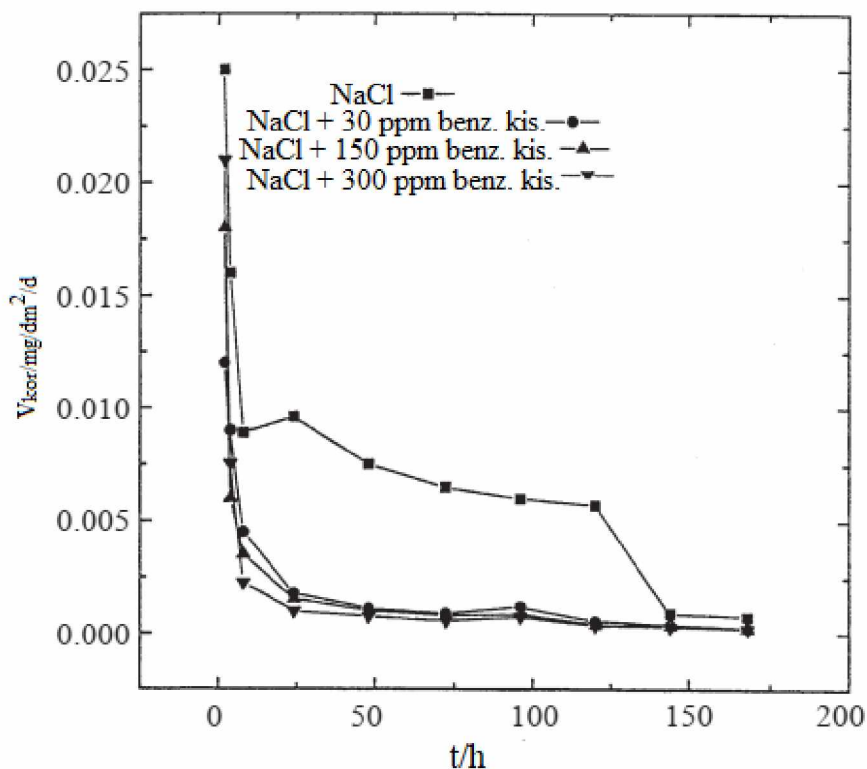
sistemima. Nezavisnost mehanizma korozije od vremena izlaganja AA6063 morskoj vodi i prisustva natrijum benzoata kao katodnog inhibitora korozije potvrdili su Nik i saradnici [122]. Na slici je prikazan Nyquistov dijagram za leguru aluminijuma 6061 u mirnom rastvoru u odsustvu i prisustvu natrijum benzoata kao inhibitora.



Slika 2.6. Nyquistov dijagram za leguru aluminijuma 6061 u mirnom rastvoru u odsustvu i prisustvu natrijum benzoata kao inhibitora [121].

Zor je u svom radu ispitivao uticaj benzoove kiseline na koroziju željeza i aluminijuma u hloridnim rastvorima i zaključio da brzina korozije opada sa povećanjem koncentracije benzoove kiseline u 0,1 M rastvoru NaCl kao i da je benzoeva kiselina efikasniji inhibitor korozije aluminijuma [123].

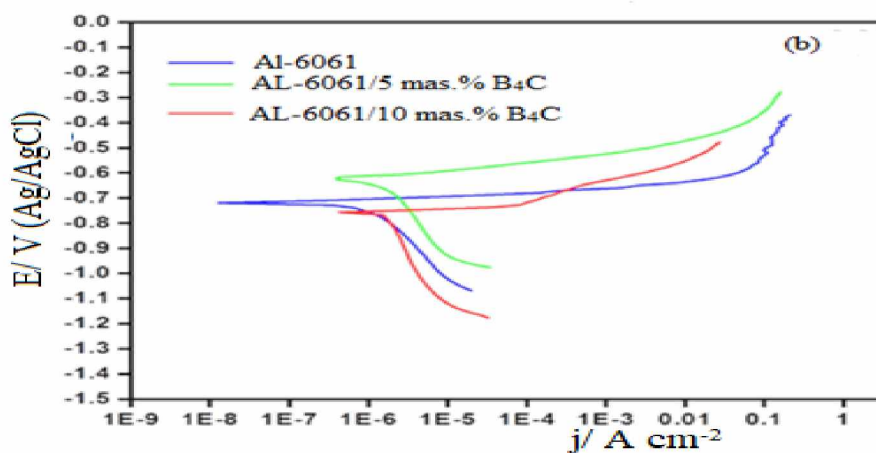
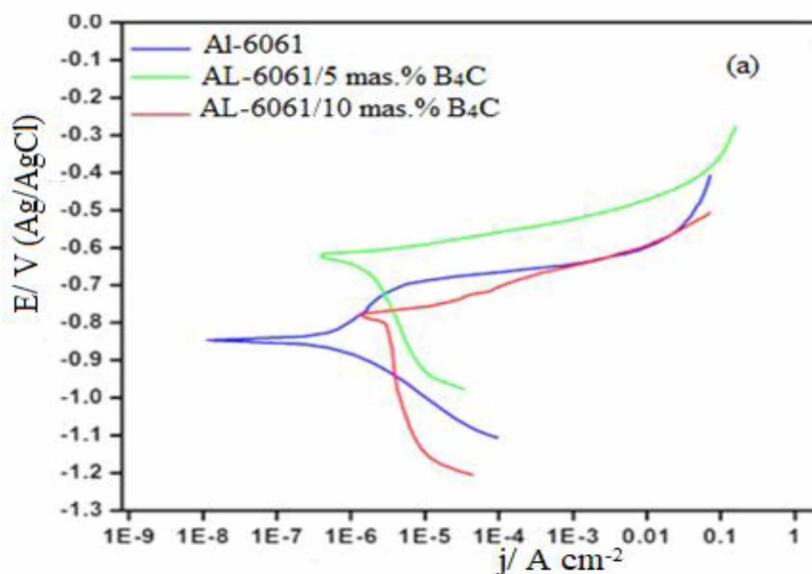
Na slici 2.7. su prikazane brzine korozije za aluminijum u rastvoru 0,1 M NaCl sa i bez prisustva benzoove kiseline kao inhibitora u zavisnosti od vremena.



Slika 2.7. Brzine korozije za aluminijum u rastvoru 0,1 M NaCl sa i bez prisustva benzojeve kiseline kao inhibitora u zavisnosti od vremena [123].

Inhibiciono dejstvo natrijum benzoata na korozionu otpornost kompozita Al6061-B4C u rastvorima NaCl i  $H_3BO_3$  su istraživali Rafi i saradnici. Povećanje sadržaja B4C u neinhibiranom rastvoru pomjera korozioni potencijal ka većim anodnim vrijednostima, što ukazuje na veći termodinamički afinitet prema oksidaciji i koroziji. Rezultati dobijeni metodom polarizacije i impedanse dokazali su da natrijum benzoat djeluje kao efikasni korozioni inhibitor za kompozite Al6061-B4C i u rastvorima NaCl i u rastvorima  $H_3BO_3$ , kao i da se inhibiciona efikasnost natrijum benzoata povećava sa povećanjem sadržaja B4C. Adsorpcijom jona benzoata formira se hidrofobni sloj na površini aluminijuma, pri čemu pruža zaštitu od boridnih ili hloridnih jona, koji su prisutni u rastvoru. Veća efikasnost natrijum benzoata kao inhibitora korozije u rastvoru  $H_3BO_3$  nego u rastvoru NaCl objašnjena je prisustvom hloridnih jona koji slabe oksidni sloj na leguri aluminijuma kao i adsorbovani sloj benzoata, što rezultuje manjom efikasnošću inhibitora [124].

Na slikama 2.8.a) i 2.8.b) prikazane su polarizacione krive u rastvoru NaCl bez inhibitora (a) i u rastvoru NaCl sa natrijum benzoatom kao inhibitorom (b) za leguru aluminijuma 6061 sa i bez B<sub>4</sub>C kao kompozita.



Slika 2.8.a) Polarizacione krive u rastvoru NaCl bez inhibitora, b) Polarizacione krive u rastvoru NaCl sa natrijum benzoatom kao inhibitorom za leguru aluminijuma 6061 sa i bez B<sub>4</sub>C kao kompozita [124].

Efikasnost natrijum benzoata u sprječavanju ili smanjenje korozije / gubitka boje mekog čelika tokom skladištenja u agresivnim atmosferskim uslovima je bila predmet

istraživanja Kahramana. [125]. Konstatovano je da natrijum benzoat smanjuje brzinu korozije tokom prvih dana izlaganja atmosferi. Međutim, efikasnost inhibitora se značajno smanjuje nakon 30 dana, da bi brzine korozije uzoraka obrađenih natrijum benzoatom nakon 90 dana izloženosti atmosferskom uticaju dostigle brzinu korozije nezaštićenih uzoraka.

Ispitivanja korozionog ponašanja cinka u aerisanom rastvoru NaCl ukazuju da natrijum benzoat u koncentraciji od  $3 \times 10^{-3}$  do  $10^{-2}$  M djeluje kao efikasan inhibitor korozije cinka [126]. Inhibitorsko dejstvo je objašnjeno formiranjem zaštitnog filma sastavljenog od oksida i hidroksida cinka, kao i soli ili kompleksnih jedinjenja cinka sa benzoatnim anjonom. Nakon polarizacionih mjerenja u rastvoru sa nižim koncentracijama natrijum benzoata uočena je pojava piting korozije.

### **2.7.3. Polimeri kao inhibitori korozije metalnih materijala**

Zahvaljujući svojstvima polimera kao što su: biorazgradljivost, netoksičnost, dostupnost, niska cijena, obnovljivost, rastvorljivost, njihova primjena u sprječavanju i kontroli korozije metala i legura u različitim agresivnim sredinama postaje sve značajnija. Prednost polimera kao inhibitora korozije u odnosu na jednostavna organska jedinjenja je posljedica prisustva višestrukih funkcionalnih i supstituentskih grupa u njihovoj strukturi, a koje djeluju kao donori ili akceptori elektrona u interakciji sa naelektrisanom površinom metala. Poznato je da su polimeri efikasni inhibitori korozije čak i pri niskim koncentracijama zahvaljujući formiranju kompleksa s metalnim jonima koji se adsorbuju na metalnoj površini i formiraju zaštitni film na površini metala [127, 128].

Dejstvo prirodnog polisaharida Guar gume, kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u rastvoru sulfatne kiseline ispitivao je Abdallah [129]. Interakcijom između atoma kiseonika polimera i jona željeza dolazi do adsorpcije inhibitora na površini čelika. Povećanje koncentracije inhibitora rezultuje povećanjem otpornosti čelika na piting koroziju.

Međutim, efikanost prirodnih polimera kao inhibitora korozije je uvijek manja od efikasnosti sintetičkih polimera. Hemijska modifikacija prirodnih polimera je predložena kao način za poboljšanje efikasnosti inhibicije. Tako su hemijski modifikovani prirodni polimeri, kao što su oksidiovani skrob [130], modifikovani lignosulfonat [131] i modifikovani biljni želatin [132], predloženi kao efikasni inhibitori



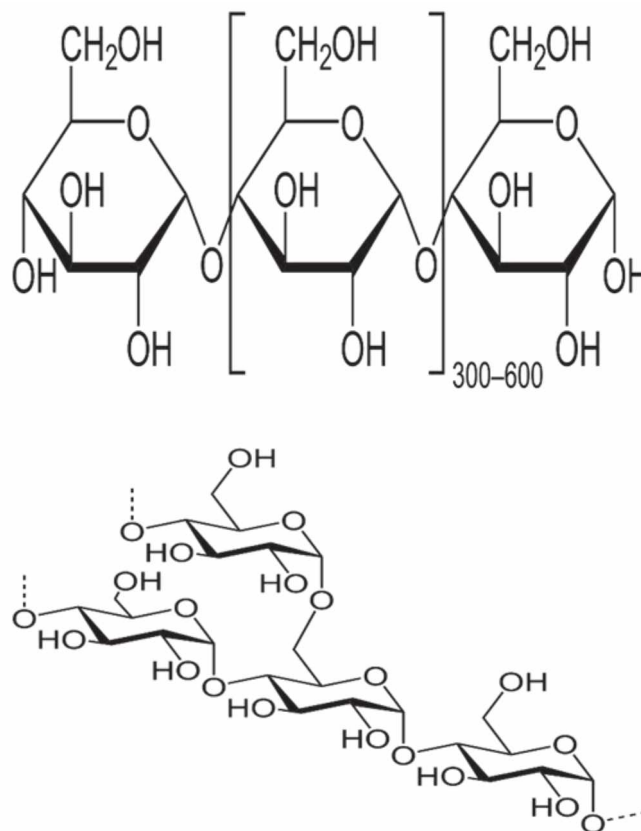
korozije čelika. Poređenjem efikasnosti prirodnih i sintetičkih polimera bavili su se Umoren i saradnici [133] proučavajući dejstvo arapske gume i PEG-a kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u rastvoru sulfatne kiseline. Konstatovao je da oba polimera imaju antikoroziorno svojstvo, pri čemu je efikasnost PEG-a znatno izraženija u odnosu na arapsku gumu.

Kao alternative celulozi koja je najzastupljeniji prirodni polisaharid nerastvorljiv u vodi koriste se različite modifikacije. Karbuksimetil celuloza je sintetički, u vodi rastvorljiv analog celulozi, koji djeluje kao efikasan inhibitor korozije ugljeničnog čelika u hloridnoj [134] i sulfatnoj kiselini [135]. Ovaj polimer u svojoj strukturi sadrži aktivne hidroksilne grupe koje omogućavaju vezivanje inhibitora za površinu metala.

Hemijskom modifikacijom prirodnog polimera, pektina, riješen je problem visoke osjetljivosti filma pektina na vlagu i njegovog slabog hemijskog afiniteta prema površini aluminijuma i dobijen veoma efikasan inhibitor korozije [136].

#### **2.7.3.1. Skrob kao inhibitor korozije metalnih materijala**

Skrob je prirodni polimer, jeftin, lako dostupan, obnovljiv i biorazgradiv. Po hemijskom sastavu je polisaharid sastavljen od velikog broja molekula glukoze povezanih međusobno glikozidnim vezama. Proizvod je svih zelenih biljaka i sastoji se od 20 do 25% amiloze i 75 do 80 % amilopektina. Koristi se u prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji, proizvodnji papira i mnogim drugim industrijskim granama [137]. Hemijski sastav i struktura skroba (Slika 2.9.) ukazuju na mogućnost njegove primjene kao inhibitora korozije materijala. I pored ovih činjenica, istraživanje inhibicije korozije metala pomoću skroba nije na zavidnom nivou i literaturni podaci su veoma oskudni.



Slika 2.9. Strukturne formule sastojaka skroba: amiloze (a) i amilopektina (b)

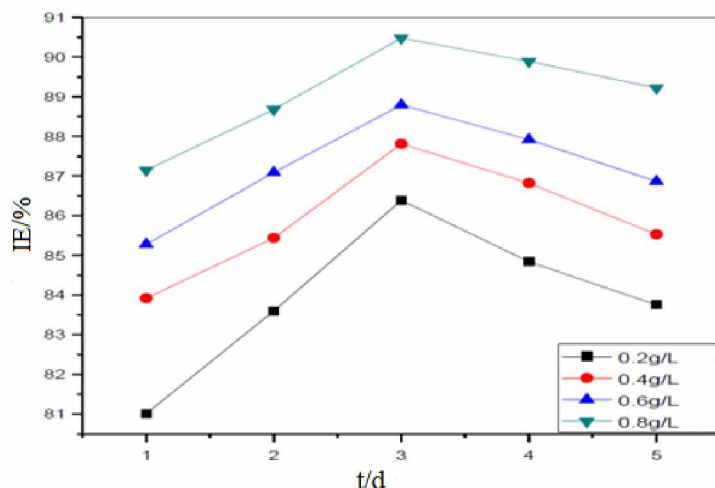
Charitha i Padmalatha su u svom radu ispitivali primjenu skroba kao inhibitora korozije aluminijuma u rastvoru hloridne kiseline [137]. Konstatovano je da je skrob mješoviti inhibitor čije se dejstvo objašnjava njegovom hemisorpcijom na površini metala stvarajući tako zaštitni film koji štiti aluminijum od dejstva agresivnih jona. Sam mehanizam inhibicije je objašnjen strukturom skroba, odnosno prisustvom velikog broja OH<sup>-</sup> grupa. Atomi kiseonika imaju ulogu donora elektrona koji popunjavaju prazne p-orbitale aluminijuma, što dovodi do formiranja koordinatne veze između površine metala i molekula inhibitora, odnosno do hemijske adsorpcije molekula inhibitora u skladu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Inhibiciona efikasnost skroba se povećava sa povećanjem koncentracije i sa povišenjem temperature.

Skrob [138] je predložen kao inhibitor korozije legure aluminijuma AA6061 u morskoj vodi. Istraživanje je pokazalo da efikasnost inhibicije korozije raste sa porastom koncentracije skroba dostižući maksimalnu vrijednost od 91,41% pri koncentraciji od 1000 ppm. Skrob djeluje kao mješoviti inhibitor, koji se mehanizmom hemisorpcije, u

skladu sa Lengmuировom izotermom adsorbuje na površini legure. Postojanje tankog filma adsorbovanog skroba na površini legure je potvrđeno morfološkim ispitivanjem.

Inhibicija korozije ugljeničnog čelika u 0,5 M rastvoru  $H_2SO_4$  pomoću skroba je takođe objašnjena adsorpcijom molekula sastojaka skroba. Naime, hidrolizom molekula amiloze i amilopektina u kiselom rastvoru nastaju molekuli glukoze, koji posjeduju brojne hidroksilne grupe i aromatične prstenove. Molekuli glukoze se adsorbuju na površini čelika na osnovu donor-akceptorske interakcije između  $\pi$ -elektrona aromatičnih prstenova i praznih d-orbitala atoma željeza, interakcije između neparenih elektronskih parova heteroatoma i praznih d-orbitala površinskih atoma željeza ili elektrostatičke interakcije protonovanog molekula skroba sa već adsorbovanim sulfatnim jonima [139]. I u ovom slučaju skrob djeluje kao mješoviti inhibitor korozije.

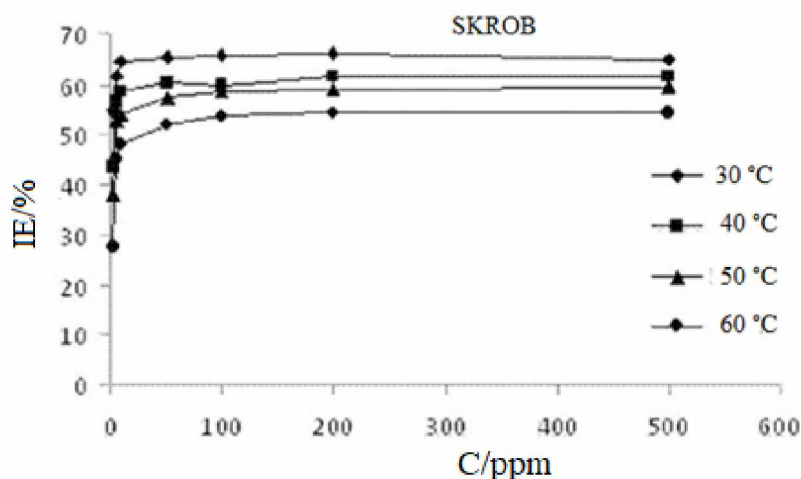
Efikasnost pšeničnog skroba kao inhibitora korozije čelika u rastvoru sulfatne kiseline sa efikasnošću od 90,48% potvrdili su Nwanonyi i saradnici [139]. Maksimalna efikasnost se dostiže nakon tri dana (Slika 2.10.), nakon čega postepeno opada. Ovakvo ponašanje je objašnjeno značajnom stabilnošću glukoznih komponenti adsorbovanih na površini čelika, kao i njihovom desorpcijom nakon tri dana, što dovodi do smanjene pokrivenosti površine. Dejstvo skroba kao mješovitog inhibitora korozije sa izraženijim uticajem na katodnu reakciju je u skladu sa prethodnim radovima.



Slika 2.10. Uticaj vremena na efikasnost inhibicije ugljeničnog čelika u 0,5 M rastvoru sulfatne kiseline u prisustvu različitih koncentracija pšeničnog skroba.

Autori (Mobin, Khan i Parveen) su ispitivali inhibiciju korozije mekog čelika u kiselom medijumu pomoću skroba i surfaktantnih aditiva. Nakon odrađenih ispitivanja autori su došli do sljedećih zaključaka: 1. skrob pokazuje dobre inhibicione performanse prilikom korozije mekog čelika u 0,1 M rastvoru  $H_2SO_4$ , koje su poboljšane dodatkom surfaktanata. Uticaj surfaktanata na inhibiciono ponašanje skroba dokazuje prirodu sinergijskog djelovanja. Na osnovu zavisnosti inhibicione efikasnosti od temperature dokazano je da se mehanizam inhibicije korozije u ovom slučaju odvija fizičkom adsorpcijom, 2. podaci, dobijeni metodom gubitka mase dokazali su da se mehanizam inhibicije korozije pokorava mehanizmu Lengmirove adsorpcione izoterme pri svim ispitivanim koncentracijama i temperaturama, 3. rezultati, dobijeni metodom potenciodinamičke polarizacije pokazuju da skrob više djeluje kao anodni nego kao katodni inhibitor. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima, koji su dobijeni metodom gubitka mase [140].

Na slici 2.11. su prikazane promjene inhibicione efikasnosti sa promjenom koncentracije skroba u 0,1 M rastvoru  $H_2SO_4$  pri različitim temperaturama.



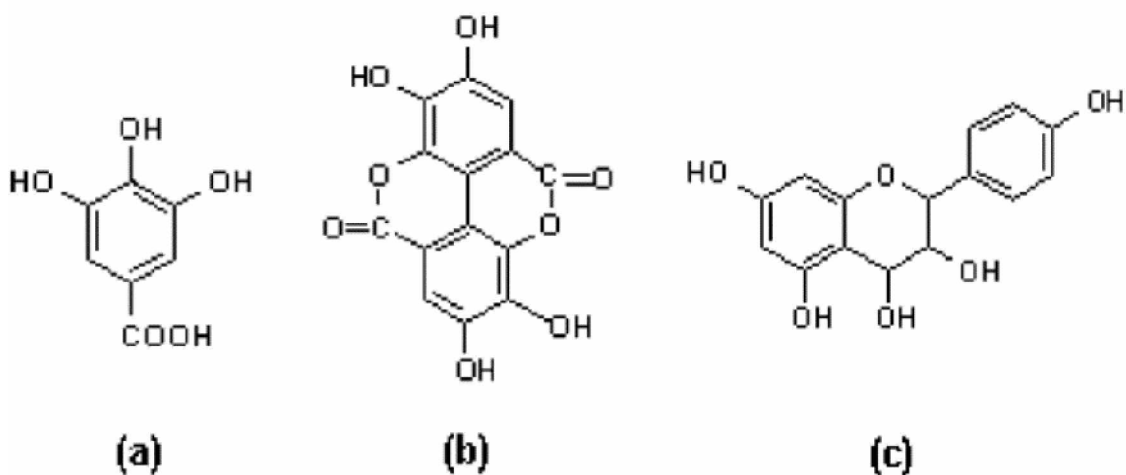
Slika 2.11. Zavisnost inhibicione efikasnosti od koncentracije skroba u 0,1 M rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri različitim temperaturama [140].

Hemijskom modifikacijom skroba u cilju povećanja njegove efikasnosti kao inhibitora korozije čelika u sulfatnoj kiselini bavili su se Xianghong i Shuduan [141]. Metodama potenciodinamičke polarizacije, impedansne spektroskopije i gubitka mase autori su pokazali da homopolimer nastao umetanjem molekula akril amida između glukoznih jedinica skroba pokazuje bolje performanse kao inhibitor korozije u odnosu na zasebno dejstvo skroba i akril amida. Efikasnost zaštite raste sa porastom koncentracije kopolimera i sa sniženjem temperature dostižući maksimalnu vrijednost (92.4%) pri koncentraciji 100 mg/l i pri temperaturi od 20 °C. Adsorpcija ovog inhibitora mješovitog tipa na površini čelika potvrđena je SEM analizom.

### 2.7.3.2. Tanini kao inhibitori korozije metalnih materijala

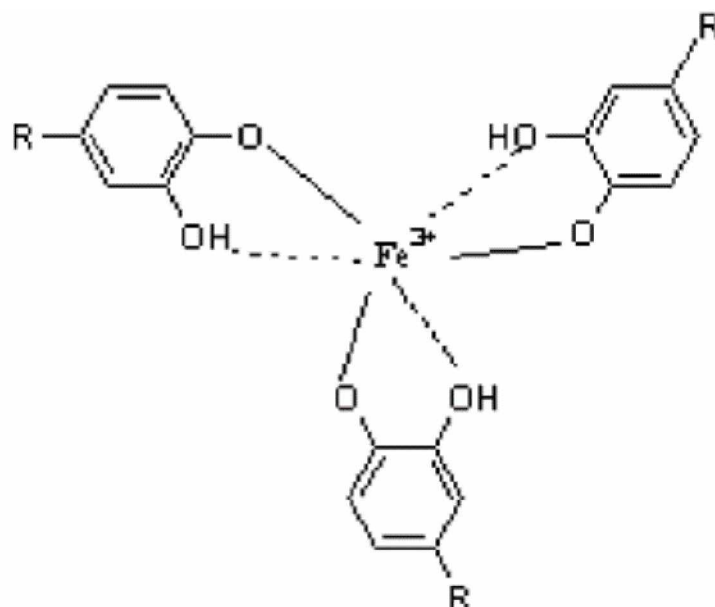
Tanini predstavljaju polifenole biljnog porijekla koji se dobijaju ekstrakcijom iz kore drveća kao što su mimoza, kesten i slično. Spadaju u grupu netoksičnih biorazgradivih organskih jedinjenja čiji su glavni sastojci šećeri, galna kiselina, elaginska kiselina i flavanoidi [142]. (Slika 2.12. ) Postoje dvije grupe tanina: hidrolizirajući i kondenzovani tanini [143]. Hidrolizirajući tanini u prisustvu kiselina ili enzima podliježu hidrolizi i u

njihovom sastavu dominira galna kiselina, dok kondenzovani tanini pod istim uslovima polimerizuju i pripadaju grupi flavanoida [142].



Slika 2.12. Strukturne formule sastavnih komponenata tanina: galna kiselina (a), elaginska kiselina (b) i 3,4 flavandiol (c). [144].

Tanini imaju osobinu da, zbog blizine hidroksilnih grupa na aromatičnim prstenovima formiraju helatne komplekse sa željezom i drugim metalnim kationima [145], što ih čini efikasnim inhibitorima korozije metalnih materijala. Kompleksi željeza su bezbojni, lako rastvorljivi i lako se oksiduju [146]. U prisustvu kiseonika, oni se pretvaraju u nerastvorljive, feri-komplekse (tanate), tamnoplave boje [147]. Na slici 2.13. je prikazana struktura feri helatnog kompleksa .



Slika 2.13. Strukturna formula Fe(III) helatnog kompleksa tanina [144].

Elektrohemijskim ispitivanjem ponašanja čelika u rastvoru 0,5 M HCl koji sadrži magrove tanin u koncentraciji 1-6 g/l [148] uočeno je pomjeranje katodne polarizacijske krive prema nižim vrijednostima gustine struje sa porastom koncentracije tanina, kao i pomjeranje korozionog potencijala ka negativnijim vrijednostima, što ukazuje da je tanin katodni inhibitor korozije čelika u kiselj sredini. Postignuta je visoka efikasnost iznad 80% pri koncentracijama tanina 3 i 6 g/l, a inhibitorsko dejstvo tanina je objašnjeno hemisorpcijom monomera flavanoida na površini čelika.

Martinez i saradnici su ispitivali dejstvo mimoza tanina kao inhibitora korozije niskougljeničnog čelika u rastvoru sulfatne kiseline [149]. Konstatovano je da se tanin adsorbuje na površini čelika, a da sam mehanizam adsorpcije zavisi od pH vrijednosti rastvora. Uočeno je da pri pH 1-2 preovladava mehanizam hemisorpcije, dok se pri pH = 3 tanin adsorbuje mehanizmom fizisorpcije.

Rezultati termodinamičkih ispitivanja pokazuju da se pri vrijednosti pH rastvora jednakoj jedinici molekuli mimoza tanina adsorbuj u spontanim egzotermnim procesom na površini čelika [150]. Neznatne promjene energije aktivacije u prisustvu tanina ukazuju da je mehanizam inhibicije vjerovatno blokiranje metalne površine hemisorbovanim molekulima tanina. Međutim, pri pH rastvora 3, energija aktivacije se povećava, što

govori o promijenjenom mehanizmu inhibicije, odnosno o spontanom egzotermnom procesu formiranja sloja željezo tanata na površini čelika.

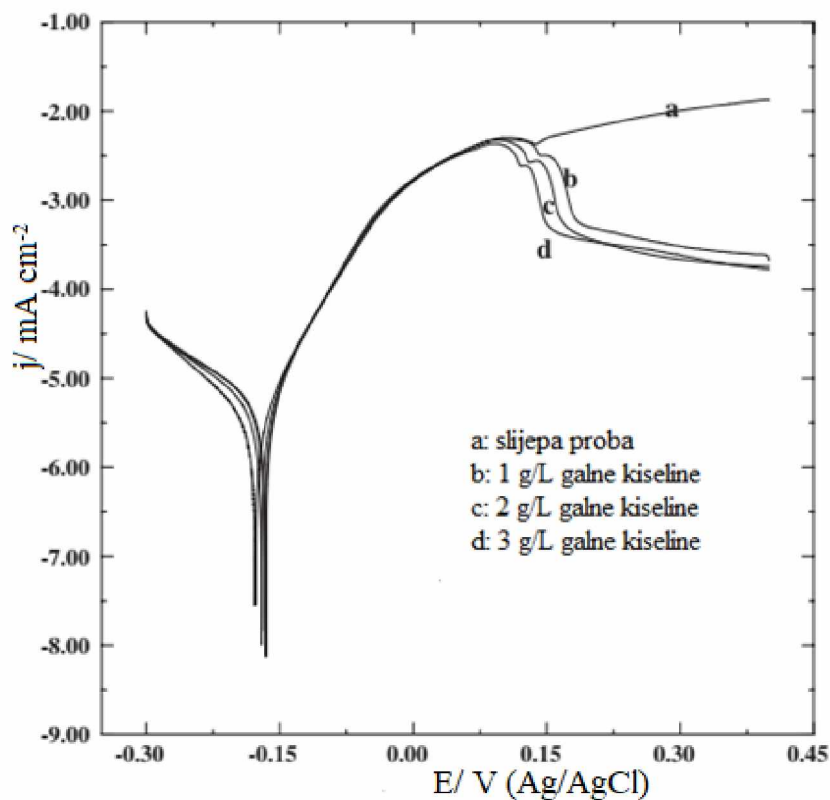
Dejstvo tanina ekstrahovanog iz *Rhizophora racemosa*, fosforne kiseline i njihove kombinacije u odnosu 1:1 kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u hloridnoj kiselini je bilo predmet istraživanja Makanjuola i saradnika [151]. Pokazano je da tanin dostiže maksimalnu efikasnost od oko 72% pri koncentraciji od 140 ppm, dok su pri istoj koncentraciji efikasnosti tanina u kombinaciji sa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  iznosile 61% i 55%, respektivno. Fosforna kiselina štiti ugljenični čelik od atmosferske korozije tri nedjelje, dok je vrijeme zaštite taninom ograničeno na jednu nedjelju.

Istraživanja su pokazala da su mangova tanini efikasni inhibitori korozije čelika u kiseloj sredini, a efikasnost inhibicije opada sa povećanjem pH rastvora. Inhibitorsko dejstvo tanina pri pH 0 i 0,5 je posljedica hemisorpcije molekula tanina na površinu, a pri višim pH (2 i 4) dolazi do inhibicije nakon stvaranja feri-tanata [152].

Mangrove tanin se pokazao kao efikasan inhibitor korozije bakra u 0,5 M rastvoru hloridne kiseline [153]. Rezultati potenciodinamičkih polarizacionih mjerenja ukazuju da je tanin katodni inhibitor i da pri koncentraciji od 3,0 g/l dostiže efikasnost inhibicije od 82%. Rezultati Atomske Apsorpcione Spektroskopije i Infra Crvene Apsorpcione Spektroskopske Analize su pokazali da se koncentracija  $\text{Cu(II)}$  jona u rastvoru elektrolita smanjuju nakon procesa korozije, sa povećavanjem koncentracije tanina. Na osnovu ove činjenice autori su pretpostavili da se tanin adsorbovao na površinu elektrode i spriječio difuziju bakarnih jona u rastvor elektrolita.

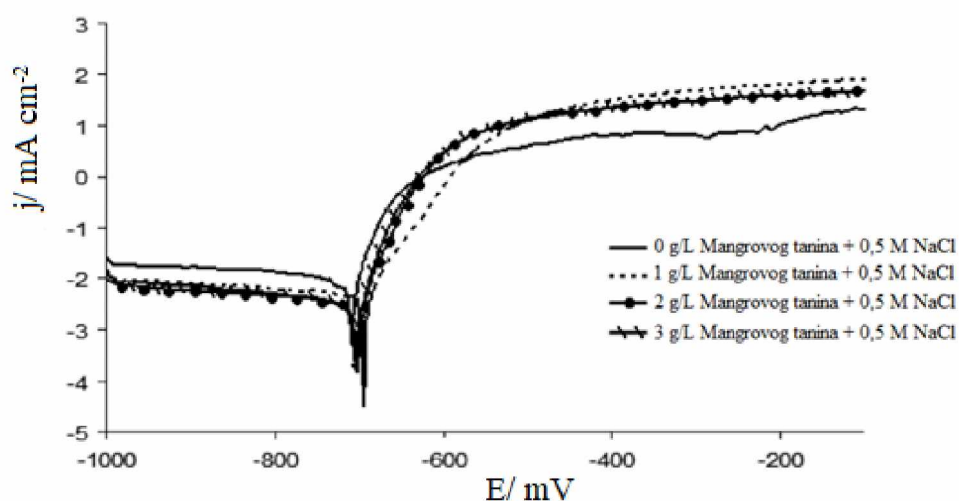
Inhibitorsko dejstvo hidrolizirajućih tanina na proces anodnog rastvaranja bakra u 0,1 M rastvoru NaCl, Mabrouk i saradnici su objasnili prisustvom galne kiseline [154]. Efikasnost tanina kao inhibitora korozije procijenjena na osnovu anodnih polarizacionih krivih (Slika 2.14.) i impedansnih mjerenja zavisi od koncentracije i iznosi oko 93,2% pri koncentraciji tanina od 2 g / l. Reakcijom jona bakra i tanina nastaju nerastvorljiva kompleksna jedinjenja koja se talože na površini elektrode i sprječavaju rastvaranje bakra tokom anodne polarizacije.





Slika 2.14. Anodne polarizacione krive za bakar u 0,1 M NaCl u prisustvu različitih koncentracija galne kiseline pri brzini miješanja od 1000 o/min i potencijalu skeniranja od 10 mV/min [154].

Mogućnost primjene mangrovih tanina kao inhibitora korozije aluminijske legure AA6061 u rastvoru NaCl zavisi od pH vrijednosti rastvora [154]. Mangrovi tanini su uglavnom katodni inhibitori za Al-leguru u 0,5 M NaCl pri pH 6 (Slika 2.15.) i njihova efikasnost raste sa porastom koncentracije. Inhibicija korozije pri ovoj vrijednosti postiže se adsorpcijom tanina na površini Al legure. Na pH 12 uočeno je odsustvo inhibicije i povećanja brzine korozije sa povećanjem koncentracija tanina.



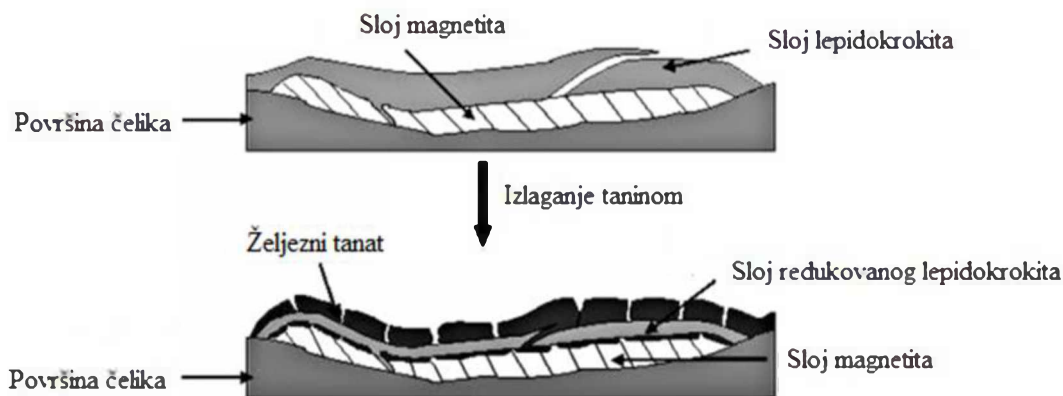
Slika 2.15. Potenciodinamičke polarizacije krive za leguru aluminijuma pri različitim koncentracijama Mangrovog tanina u 0,51 M NaCl pri pH vrijednosti 6 [154].

Konvertori rđe su hemijske supstance koje se mogu primijeniti na korodirane površine i mogu pretvoriti zaostale korozione produkte na površinama željeza / čelika u neškodljiva jedinjenja koja dobro prijanjaju na površini metala. Na ovaj način se izbjegava čišćenje površine pjeskarenjem ili drugim metodama koje su skupe i često neprimjenljive u mnogim situacijama. Kao alternativa toksičnim i štetnim sintetičkim konvertorima rđe predloženi su tanini. Mogućnost upotrebe kestenovog tanina [155-157], tanina mimoze [158-161] i tanina hrasta [162, 163] kao pretvarača korozionih produkata su opsežno proučavani. Elektrohemijaska ispitivanja su pokazala značajan udio predtretmana blago zardalog čelika kestenovim taninom u sprječavanju korozije [164]. Rezultati elektrohemijske impedansne spektroskopije, odnosno veći otpor prenosu naelektrisanja i niži kapacitet dvojnog sloja u slučaju kada je u rastvoru prisutan tanin govore o manjoj aktivnoj površini za elektrohemijSKU reakciju, odnosno o sporijem korozionom procesu.

Istraživanja su pokazala da se između zardalog željeza i tanina odvija brza hemijska reakcija. Transformacija rđe na površini željeza u plavo-crni sloj je posljedica interakcije polifenolnih grupa tanina sa oksidima i oksihidroksidima željeza što rezultuje formiranjem feri tanata [164]. Feri tanati su nerastvorljivi i djeluju kao zaštitni film na površini željeza.

Rahim i saradnici [165] su ispitivali mogućnost konverzije produkata korozije čelika u 3,5% rastvoru hlorida pomoću tanina ekstrahovanih iz mangrove (*Rhizophora apiculata*). Glavne komponente produkata korozije na čeliku koji je bio izložen dejstvu 3,5% rastvoru NaCl su lepidokrokrit i magnetit. Dodatkom tanina dolazi do transformacije rđe, naročito lepidokrokita u feri-tanate, što je ukazalo na njihov potencijal kao ekonomičnih, ekološki prihvatljivih konvertora rđe.

Istraživanja Rossa i Francisa [166] su pokazala da tanini mogu transformirati lepidokrokrit do magnetita. Autori rada sugerišu da se proizvodi od korozije sastoje uglavnom od dva sloja, unutrašnjeg sloja magnetita i manje kompaktnog spoljašnjeg sloja lepidokrokita (Slika 2.16). Tanini, dodati u rastvor, prodiru u slojeve rđe, reaguju s željezom dajući feri-tanate. Ova reakcija se uglavnom odvija u spoljašnjem sloju, dok sloj magnetita uglavnom ostaje nepromijenjen dodavanjem tanina.

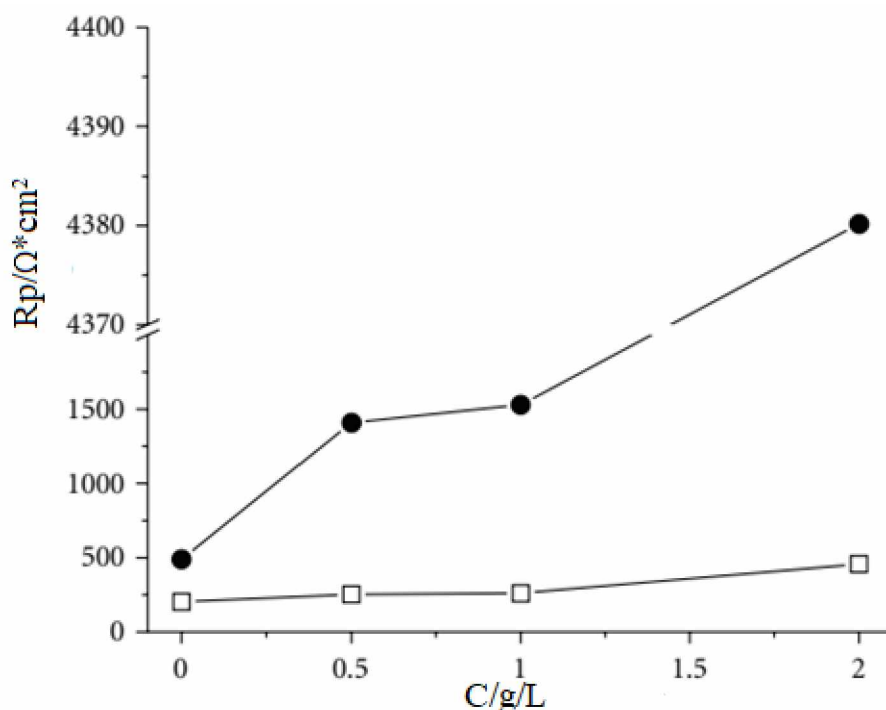


Slika 2.16. Proces transformacije rđe u željezne tannate [166].

Autori (Peres, Cassel i Azambuja) su ispitivali dejstvo crnog tanina kao inhibitora korozije čelika. Na osnovu istraživanja autori su zaključili da: inhibiciono dejstvo crnog tanina na koroziju čelika zavisi od koncentracije dodatog tanina u elektrolitu i pH vrijednosti elektrolita. Neaderetni kompleks željeznog tanata se formira na površini čelika pri pH vrijednosti 6 u prisustvu crnog tanina, dok se pri pH vrijednosti 2,5 ne formira. Crni akacia tanin pokazuje formiranje sloja sa kratkotrajnom zaštitom od korozije pri pH vrijednosti 6, dok najbolje performanse pokazuje pri pH vrijednosti 2,5 kao korozioni inhibitor. Na osnovu rezultata elektrohemijske impedansne spektroskopije

(EIS) zaključeno je da poroznost željezno-tanatnog filma, kao i njegov jači kapacitivni karakter nastaje u kiselom medijumu [167].

Na slici 2.17. prikazan je uticaj koncentracije tanina na polarizacioni otpor ( $R_p$ ) za uzorke ugljeničnog čelika izložene 1 dan dejstvu aerisanih rastvora 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pri pH vrijednosti 2,5 i pH vrijednosti 6.



Slika 2.17. Uticaj koncentracije tanina na polarizacioni otpor ( $R_p$ ) za uzorke ugljeničnog čelika izložene 1 dan u aerisanim rastvorima 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pri pH vrijednosti 2,5 (donja linija) i pH vrijednosti 6 (gornja linija) [167].

### 2.7.3.3. Dejstvo polietilen glikola (PEG-a) kao inhibitora korozije metalnih materijala

Polietilen glikol (PEG) je polimer molekulske mase od 200 do 6000. Zavisno od molekulske mase PEG se koristi za različite namjene. Naime, PEG veće molekulske mase se koristi za obradu materijala, dok se u kozmetičke svrhe i u farmaceutskoj industriji, kao vezivo za tablete koristi PEG manje molekulske mase [168].

Literaturni pregled ukazuje da se PEG primjenjuje i kao inhibitor korozije metala i legura u agresivnim sredinama. Primjer takvog inhibicionog dejstva polietilen glikola je

smanjenje korozije ugljeničnog čelika u rastvorima sulfatne i hloridne kiseline povećanjem otpornosti na piting koroziju [169, 170]. Efikasnost PEG-a kao inhibitora korozije metalnih materijala raste sa porastom srednje molekulske mase i koncentracije polimera. PEG se adsorbuje na površini čelika mehanizmom fizičke adsorpcije i djeluje kao inhibitor anodnog tipa.

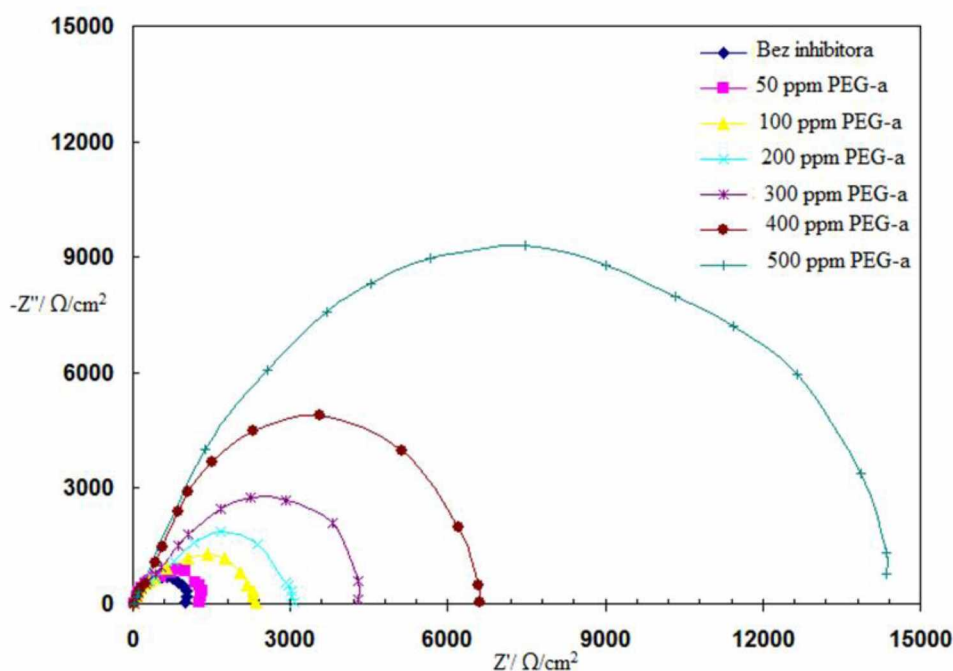
Značajan uticaj polietilen glikola je povezan sa adsorpcijom na površini čelika, pri čemu dolazi do blokiranja fizičkog kontakta između agresivne sredine i čelika. Potenciodinamičkom metodom je konstatovano da dodatak PEG-a u rastvor buterne kiseline uzrokuje pomjeranje potencijala ka višim pozitivnijim vrijednostima, kao i smanjenje anodnog nagiba, što ukazuje na mogućnost primjene PEG-a kao inhibitora korozije čelika [171].

Boudelloua sa saradnicima [172] je ispitivao dejstvo PEG-a, samostalno, ili u smješi sa cerijumom na koroziono ponašanje mekog čelika u 0,1 M NaCl. Konstatovano je da PEG formiranjem barijere u obliku tankog filma na površini čelika u kratkom vremenskom intervalu efikasno sprječava koroziju čelika. Formiranjem slojeva rđe na površini čelika prilikom dužeg izlaganja rastvoru 0,1 M NaCl ukazuje da je dejstvo PEG-a kao inhibitora korozije vremenski ograničeno. Međutim, autori predlažu upotrebu PEG-a kao inhibitora korozije čelika u hloridnim rastvorima, zahvaljujući netoksičnosti i prihvatljivosti sa aspekta zaštite životne sredine [172].

Mehanizam korozije željeza u smješi polietilen glikola (PEG400) i vode je bio predmet istraživanja Guilminota i saradnika. [173]. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da osobine smješe PEG-a i vode zavise od sadržaja PEG-a, kao i da sadržaj rastvorenog kiseonika opada sa povećanjem sadržaja PEG-a. Takođe je dokazano da u ovim smješama dolazi do reakcije između PEG-a i vode, pri čemu se formiraju  $\text{PEG}^-$  anjoni i protoni. Samim tim, prisustvo  $\text{PEG}^-$  anjona ili PEG-a modifikuje mehanizme korozije željeza. Naime, PEG i/ili  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$  se adsorbuju na površini željeza, što predstavlja prvu fazu u mehanizmu korozije. Difuzija jona željeza, odnosno formiranih kompleksa sa PEG-om je olakšana u prisustvu vode. Stoga, brzina korozije željeza u smješi PEG-a i vode zavisi od sadržaja PEG-a, dostižući maksimalnu vrijednost u smješi sa 20% PEG-a. Sa povećanjem sadržaja PEG-a smanjuje se brzina korozije i u smješi sa 70% PEG-a ima

zanemarljivo malu vrijednost. Adsorpcijom PEG-a na površini željeza formira se zaštitni film koji sprječava pojavu piting korozije [173].

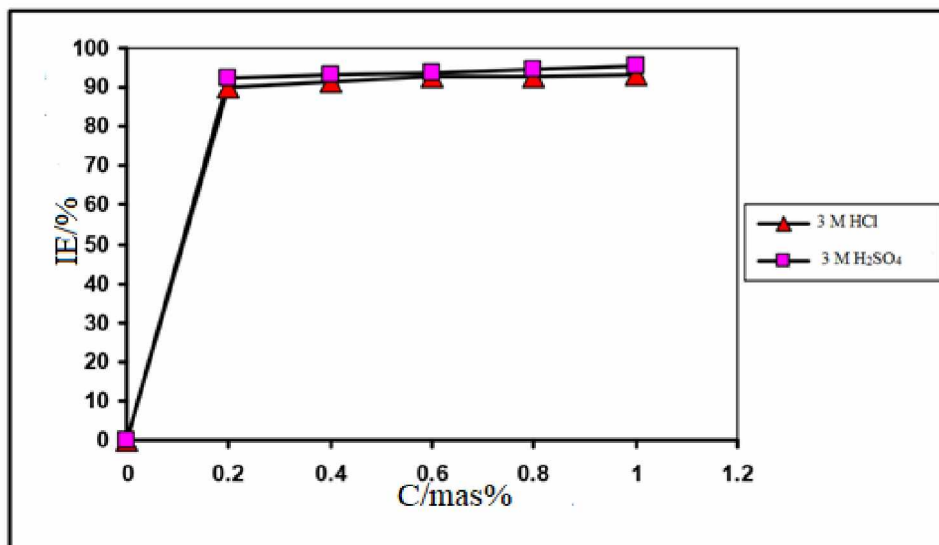
Deyab i Rehim su u svom radu dokazali da je polietilen glikol efikasan inhibitor korozije ugljeničnog čelika u rastvoru buterne kiseline. Konstatovano je da inhibiciona efikasnost raste sa povećanjem koncentracije (Slika 2.18.) i molarne mase polietilen glikola, i da opada sa porastom temperature. Inhibiciono dejstvo polietilen glikola je zasnovano na spontanoj adsorpciji molekula polimera na površini ugljeničnog čelika. Kvantnim hemijskim proračunima pokazano je da se adsorpcija polietilen glikola na površini metala zasniva na donorsko-akceptorskim interakcijama [174].



Slika 2.18. Nyquistov dijagram ugljeničnog čelika u 1 M rastvoru buterne kiseline u odsustvu i prisustvu različitih koncentracija PEG-a na temperaturi od 298 K [174].

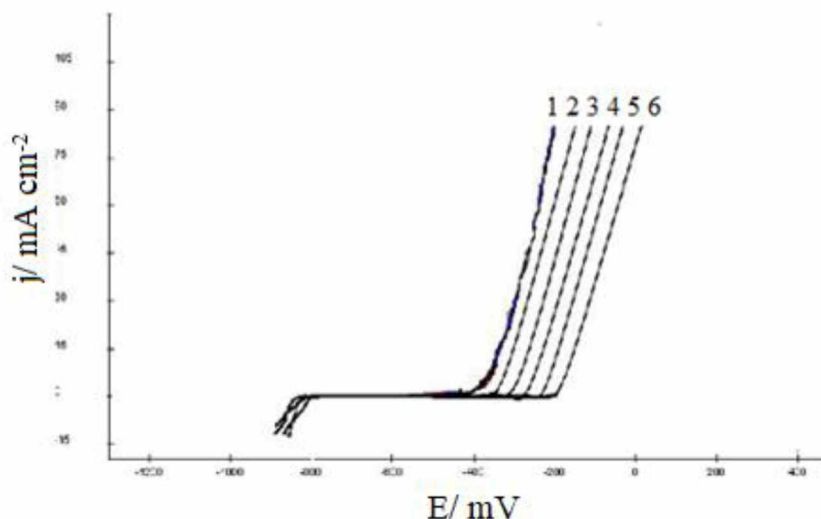
Poređenjem efikasnosti PEG-a kao inhibitora korozije nisko ugljeničnog čelika u različitim kiselim medijumima (3 i 4 M HCl; 3 i 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bavili su se Majeed i saradnici. Konstatovan je pozitivan uticaj povećanja koncentracije i prosječne molarne mase inhibitora, kao i porasta temperature i koncentracije kiseline na efikasnost dejstva PEG-a kao inhibitora korozije. Maksimalna inhibiciona efikasnost PEG-a iznosi 93,21% u 3 M rastvoru HCl i 95, 25% u 3 M rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na sobnoj temperaturi (20 °C) i pri koncentraciji PEG-a od 1 mas. % i prosječnom molarnom masom od 6000 g/mol u toku 2 h stajanja u inhibiranom rastvoru. Veću inhibicionu efikasnost PEG-a u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nego u

HCl (Slika 2.19.) autori su objasnili činjenicom da je  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dvobazna kiselina, pa je samim tim i brzina korozije ugljeničnog čelika u tom slučaju veća. Mikrostrukturalna ispitivanja su pokazala da je inhibicija korozije PEG-om posljedica formiranja zaštitnog filma adsorpcijom inhibitora na površini čelika [175].



Slika 2.19. Promjena inhibicione efikasnosti sa promjenom koncentracije polietilen glikola (PEG 6000) u rastvorima 3 M HCl i 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na temperaturi od 20 °C [175].

PEG se pokazao i kao efikasan inhibitor aluminijuma u 0,5 M rastvoru hloridne kiseline [176]. Efikasnost PEG-a zavisi od hemijske strukture, koncentracije inhibitora i temperature, tako da porast koncentracije i molekulske mase, kao i smanjenje temperature povećava efikasnost. Analogno čeliku i kod aluminijuma PEG svoje inhibitorsko dejstvo ostvaruje mehanizmom adsorpcije. Pomjeranje piting potencijala aluminijuma sa povećanjem koncentracije PEG-a u rastvoru HCl prema pozitivnijim vrijednostima (Slika 2.20.) ukazuje da PEG zapravo štiti Al od piting korozije koja je uzrokovana dejstvom agresivnih hloridnih jona.



Slika 2.20. Anodne polarizacione krive aluminijuma u 0.5 M HCl + 0.5 M NaCl rastvoru pri različitim koncentracijama PEG (1) 0.00 (2) 200 (3) 400 (4) 600 (5) 800 (6) 1000 ppm. Brzina skeniranja je iznosila 1 mV/s.

Zadovoljavajuće performanse PEG-a kao inhibitora korozije Al u kiseloj sredini potvrdili su Umoren i saradnici [177].

Shang i saradnici [178] u svom radu su pokazali da se pomoću PEG200 pri koncentraciji od 3 ml/l na 250 °C može postići efikasnost inhibicije legure magnezijuma AZ91 od 90,34% u 1% rastvoru NaCl. Formiranje kompaktnog filma na površini legure adsorpcijom PEG-a potvrđeno je SEM analizom.

## 2.8. SINERGIJSKO DEJSTVO INHIBITORA KOROZIJE METALNIH MATERIJALA

Novi izazovi u oblasti antikorozijske zaštite koji se odnose na slabu ili umjerenu efikasnost inhibitora korozije metalnih materijala, a često i njihove visoke cijene, doveli su do razvoja istraživanja u pravcu iznalaženja supstanci koje pokazuju sinergijski efekat kada se kombinuju sa inhibitorom. Iznalaženje i upotreba ovakvih supstanci rezultovalo bi smanjenjem neophodne količine skupog inhibitora ili povećanjem efikasnosti zaštite



od korozije metalnih materijala. U opštem smislu sinergizam se opisuje većim kombinovanim dejstvom supstanci od zbira njihovog pojedinačnog efekta. U sistemima antikorozijske zaštite sinergizam nastaje ili kao posljedica međusobne interakcije komponenata inhibitorske smješe ili zbog interakcije između inhibitora i vrsta prisutnih u vodenom rastvoru. Sinergizam je veoma efikasan način za poboljšanje efikasnosti inhibitora, smanjenje neophodne količine i mogućnosti veoma široke primjene inhibitora u različitim korozionim sredinama. Stoga je sinergijsko dejstvo inhibitora korozije metalnih materijala veoma važno, kako sa teorijskog aspekta, tako i sa aspekta njihove praktične primjene.

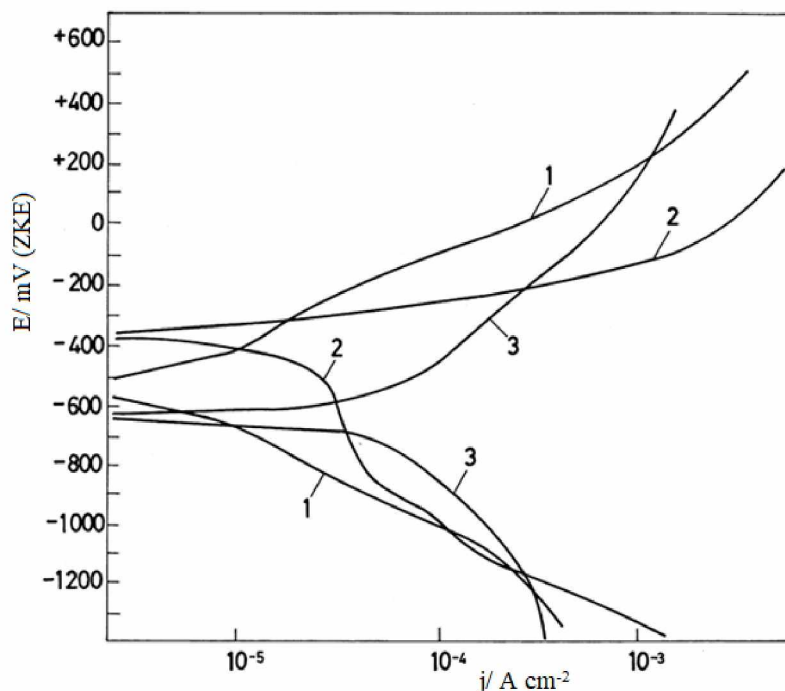
U današnjoj primjeni inhibitori korozije metalnih materijala se rijetko upotrebljavaju kao pojedinačna jedinjenja, već se najčešće kombinuju dva, tri ili više inhibitora i to iz više razloga. Jedan od tih razloga je taj što su pojedinačni inhibitori efikasni samo za ograničen broj metala, pa u tom slučaju zaštita višemetalnih sistema zahtijeva prisustvo više inhibitora. Pored toga, kao drugi razlog mogu se navesti pojedinačne prednosti katodnih i anodnih inhibitora. Taj učinak se ispoljava pri inhibiciji pitke vode smješom krečnog mlijeka sa polifosfatima ili vodenim staklom, kao i pri inhibiciji rashladne vode i vode za grijanje polifosfatima i vodenim staklom, boratima, hromatima i nitritima. U antifrizima se na osnovu glikola, alkohola i vode primjenjuju smješe nitrita i benzoata, odnosno boraksa, benzoata i organskih jedinjenja sa azotom i sumporom [179].

Industrijski rashladni rastvori, koji u sebi sadrže NaCl,  $MgCl_2$  i  $CaCl_2$  inhibiraju se smješama polifosfata i hromata, pri čemu je neophodna veća koncentracija inhibitora za veće sadržaje hlorida. Ponekad se dodaju i natrijum benzoat, nitriti, fosfati i silikati. Morska voda se inhibira fosfatima i nitritima. Inhibitorske smješe za maziva i goriva u sebi sadrže amine, nitrite i organska jedinjenja sa sumporom. To isto vrijedi i za sredstva za hlađenje i podmazivanje prilikom odvajanja čestica i plastičnoj deformaciji [180].

Primjer sinergijskog dejstva inhibitora je i uticaj benzoatriazola (BTA) i fenil-amino-triazin-ditiola (PTD) na inhibiciju korozije bakra u vodi [180]. Sinergijska inhibicija korozije bakra u 1 M rastvoru natrijum-hlorida može se ostvariti politriazolom (TTA) i benzotriazolom (BTA) [181].

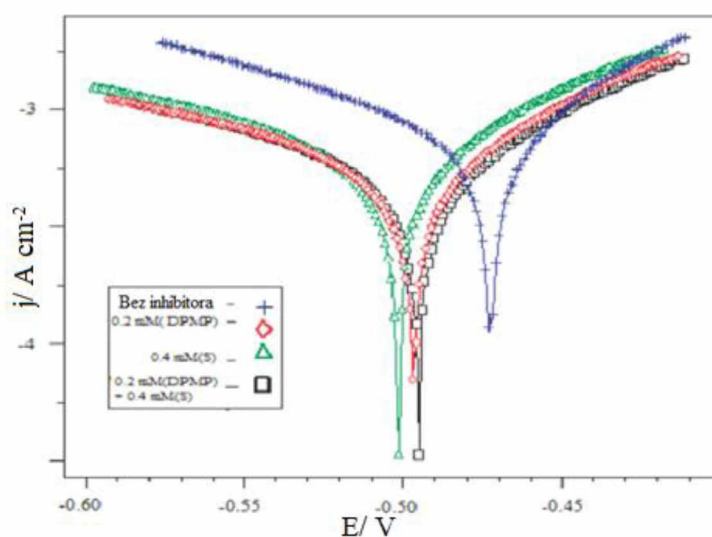
Šarc i Kapor [182] su ispitivali inhibiciju korozije ugljeničnog čelika u skoro neutralnom medijumu smješom tanina i kalcijum glukonata. Na osnovu ispitivanja metodom

potenciodinamičke polarizacije autori su konstatovali da rastvori smješe tanina i kalcijum glukonata pripremljeni u česmenoj vodi, kao i destilovanoj vodi pokazuju sinergijsko inhibiciono dejstvo (Slika 2.21.). Izraženije sinergijsko dejstvo u rastvoru pripremljenom sa destilovanom vodom, autori su objasnili činjenicom da se u rastvoru sa česmenskom vodom tanin vremenom taloži u obliku nerastvornog kalcijum tanata što smanjuje njegovu efektivnu koncentraciju. Rastvori čistog tanina snižavaju pH vrijednosti, čime se povećava rastvaranje željeza, što rezultuje formiranjem tamno plavog kompleksa željeznog tanata na površini metala. Da bi se formirao kompleks željeznog tanata na metalnoj površini, željezo se mora rastvoriti, pa u tom slučaju dolazi do povećanja brzine korozije. Dodatak kalcijum glukonata povećava pH vrijednost rastvora, čime se omogućava formiranje slabo rastvorljivog gvožđe/kalcijum kompleksa na površini metala, koji štiti metal od daljeg rastvaranja [182].



Slika 2.21. Polarizacione krive za ugljenični čelik u česmenoj vodi u prisustvu sljedećih inhibitora: 1) 1% (tanin i kalcijum glukonat 1:1), 2) 1% kalcijum glukonat, 3) 1% tanin [182].

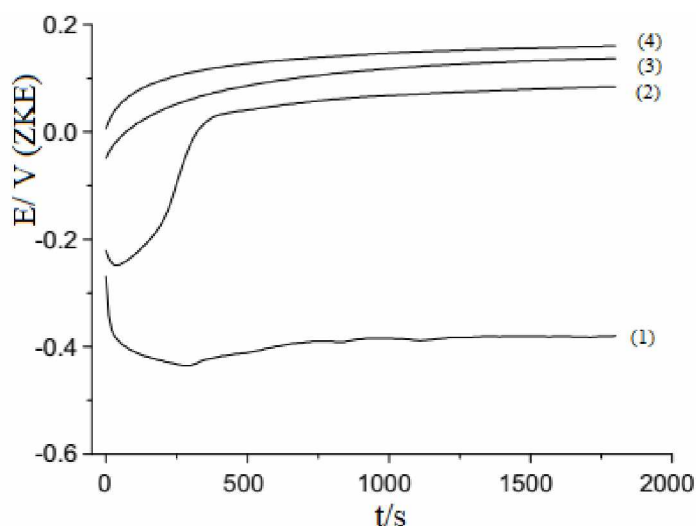
Sinergijski efekat skroba i 2,6 difenil-3-metilpiperidin-4-1 (DPMP) u odnosu 2:1 na inhibiciju korozije mekog čelika u kiselom medijumu dokazali su Brindha i saradnici. Uticaj DPMP-a na inhibitorsko dejstvo skroba dokazuje prirodu sinergizma, tako što ove dvije komponente zajedno formiraju zaštitni sloj na površini mekog čelika. Smješom ova dva inhibitora postignuta je efikasnost je  $\approx 72\%$  i veoma je stabilna pri višim temperaturama i niskim koncentracijama (0,4 mM skroba i 0,2 mM DPMP-a), čak i nakon 24 h izlaganja čelika rastvoru sa inhibitorima. Ovakvo ponašanje se može objasniti postojanjem jake interakcije između aktivnih grupa molekula skroba i DPMP-a i površine metala. Elektrohemijskim ispitivanjem (Slika 2.22.) pokazano je da smješa skroba i DPMP-a djeluje kao mješoviti tip inhibitora. FTIR spektri pokazuju da se skrob zajedno sa DPMP-om može koristiti kao potencijalni korozioni inhibitor za meki čelik u kiselom medijumu, dok je predviđena priroda adsorpcije dokazana kvantnim hemijskim ispitivanjima [183].



Slika 2.22. Potenciodinamičke polarizacione krive u rastvoru HCl u odsustvu i prisustvu inhibitora [183].

Autori (Rammelt, Koehler i Reinhard) su ispitivali sinergijski efekat benzoata i benzotriazola na pasivaciju mekog čelika. Na osnovu rezultata dobijenih metodama potencijala otvorenog kola (Slika 2.23.) i elektrohemijske impedansne spektroskopije autori su došli do zaključka da se pasivacija mekog čelika odvija pomoću kiseonika u

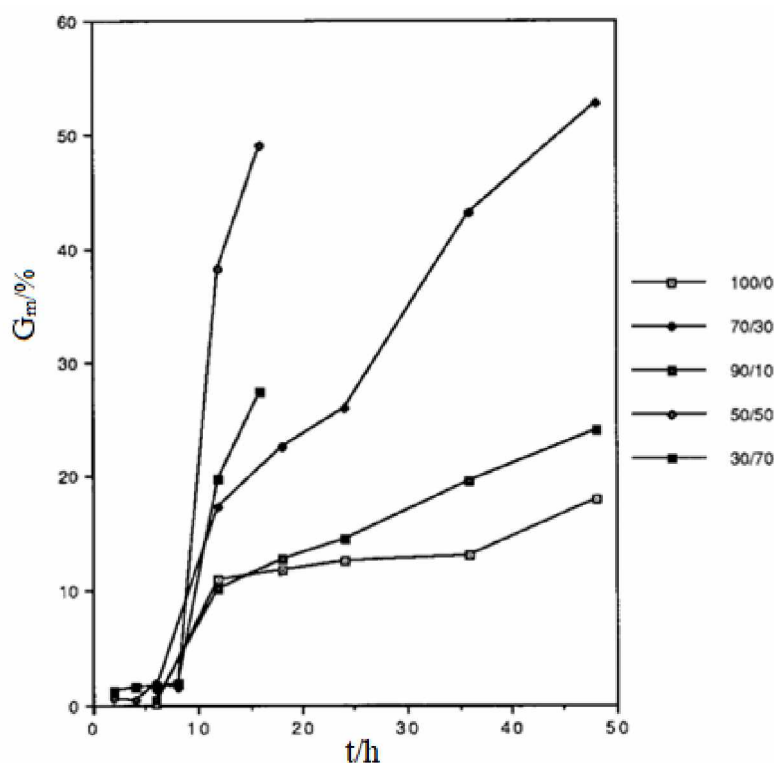
prisustvu benzoata preko kritične pH vrijednosti. Efikasnost benzoata u skoro neutralnom zasićenom rastvoru se povećava ukoliko je u rastvoru pored benzoata prisutan i benzotriazol. Dokazano je da benzoat primarno djeluje na brzinu rastvaranja željeza popunjavanjem pora u vazduhu formiranog oksidnog sloja sa nerastvornim kompleksima željeznog benzoata, dok je benzotriazol jako adsorbovan na oksidnom sloju. Sinergijski efekat u cilju zaštite od korozije se ispoljava u ovom slučaju boljom adsorpcijom benzotriazola u odnosu na benzoat. [184].



Slika 2.23. Krive zavisnosti potencijala otvorenog kola za meki čelik snimljene u rastvoru 0,1 M benzoata zasićenog vazduhom bez benzotriazola pri pH 5,8 (1) i pH 6,4 (2) i sa 0,1 M benzotriazolom pri pH 5,8 (3) i pH 6,4 (4) [184].

Autori (Sheth, Kumar, Davé, Gross i McCarthy) su vršili ispitivanje biorazgradljivih polimernih smjesa polietilen glikola (PEG-a) i polimljične kiseline kao inhibitora korozije različitih metala i legura. Ispitivanja su pokazala da polimljična kiselina i polietilen glikol (PEG) formiraju mješljive smješe kao i da obje komponente u smješi imaju sposobnost kristalizacije, pri čemu prisustvo PEG-a u smješi poboljšava kristalizaciju polimljične kiseline. Rezultati, dobijeni pomoću Dinamičko Mehaničke Analize dokazali su to da sve smješe pokazuju neki nivo plastifikacije zbog parcijalne mješljivosti, usljed čega dolazi do transformacije u širokom opsegu temperature. Pored toga je dokazano da za smješe polimljične kiseline i PEG-a zatezna čvrstoća svih

ispitivanih metala i legura raste sa povećanjem sadržaja PEG-a. U slučaju kada je sadržaj PEG-a u smješi 50% ili niži modul opada, pa se samim tim i izduženje povećava sa povećanjem sadržaja PEG-a. Kada je sadržaj PEG-a u smješi veći od 50% kristaliničnost smješe se povećava, što rezultuje povećanjem modula i drastičnim smanjenjem izduženja. Rezultati, dobijeni enzimskom razgradnjom pokazuju da je gubitak mase u slučaju primjene smješa ove dvije komponente veći nego u slučaju primjene čiste polimljične kiseline. U slučaju kada je sadržaj PEG-a 30% ili niži gubitak mase nastaje kao posljedica enzimske razgradnje polimljične kiseline. Kada je sadržaj PEG-a preko 30% gubitak mase nastaje kao posljedica razlaganja PEG-a. U slučaju hidrolitičkog rastvaranja, kada je sadržaj PEG-a 30% ili niži gubitak mase nastaje kao posljedica kombinacije razgradnje polimljične kiseline i razlaganja PEG-a (Slika 2.24.) [185].



Slika 2.24. Ukupni gubitak mase za smješu polimljična kiselina / PEG prilikom enzimske razgradnje u zavisnosti od odnosa polimljična kiselina / PEG [185].

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Priprema rastvora**

Ispitivanja su vršena u 0,51 M NaCl, dobijenom rastvaranjem čistog NaCl (Lachner, p.a.) u redestilovanoj vodi.

Kao inhibitori korišćeni su: prirodni propolis (Naturwaren- Niederrhein GmbH, Propolis Pulver) u koncentraciji od 100 ppm, tanin (Tanin Sevnica) u koncentraciji od 100 do 2000 ppm, natrijum benzoat (AGZ) u koncentraciji od 100 do 2000 ppm, polietilen glikol-PEG400 (Sigma Aldrich) u koncentraciji od 200 ppm i skrob (Gram Mol) u koncentraciji od 400 ppm.

Propolis u koncentraciji od 100 ppm (100 mg) je prije upotrebe rastvoren u 5 ml 70% etanola.

Mjerenja su obavljana u aerisanim rastvorima pod ambijentalnim uslovima.

Mjerenja su vršena nakon odabranog režima formiranja zaštitnog sloja na elektrodi ili LPR probi. Slojevi na elektrodi i pinovima LPR probe formirani su u 0,51 M NaCl bez inhibitora ili u rastvorima sa odabranim koncentracijama inhibitora. Nakon stajanja elektrode u rastvoru bez inhibitora formirao se sloj rđe (u daljem tekstu sloj rđe ili korozionih produkata), dok je u inhibiranom rastvoru nastao sloj rđe modifikovan inhibitorom (u daljem tekstu inhibitorom modifikovani sloj rđe ili korozionih produkata). U jednom eksperimentu s LPR probom, vršeno je mjerenje nakon formiranja sloja pri brzini miješanja rastvora od 80 o/min, kako bi se vidio uticaj miješanja na formiranje zaštitnog sloja, kao i zaštitne osobine tog sloja. Nakon formiranja slojeva, elektrode sa slojem premještene su u 0,51 M NaCl i takođe su ostavljene da stoje 24 h. Nakon toga su elektrode potopljene u novi rastvor 0,51 M NaCl i vršena su mjerenja u mirnom rastvoru, a u slučaju LPR probe i polarizacije i u rastvoru s miješanjem pri brzinama od 0 do 150 o/min, odnosno od 0 do 700 o/min. U slučaju LPR probe i polarizacije, vršena su i dugotrajna mjerenja sa slojem rđe, kao i sa slojem formiranim pod uticajem najefikasnije

smješe inhibitora u toku 10 dana kako u mirnom rastvoru, tako i u rastvoru s miješanjem pri brzinama od 80 do 150 o/min.

Na slici 3.1. prikazana je opšta šema mjerenja različitim tehnikama.

### **3.2. LPR proba**

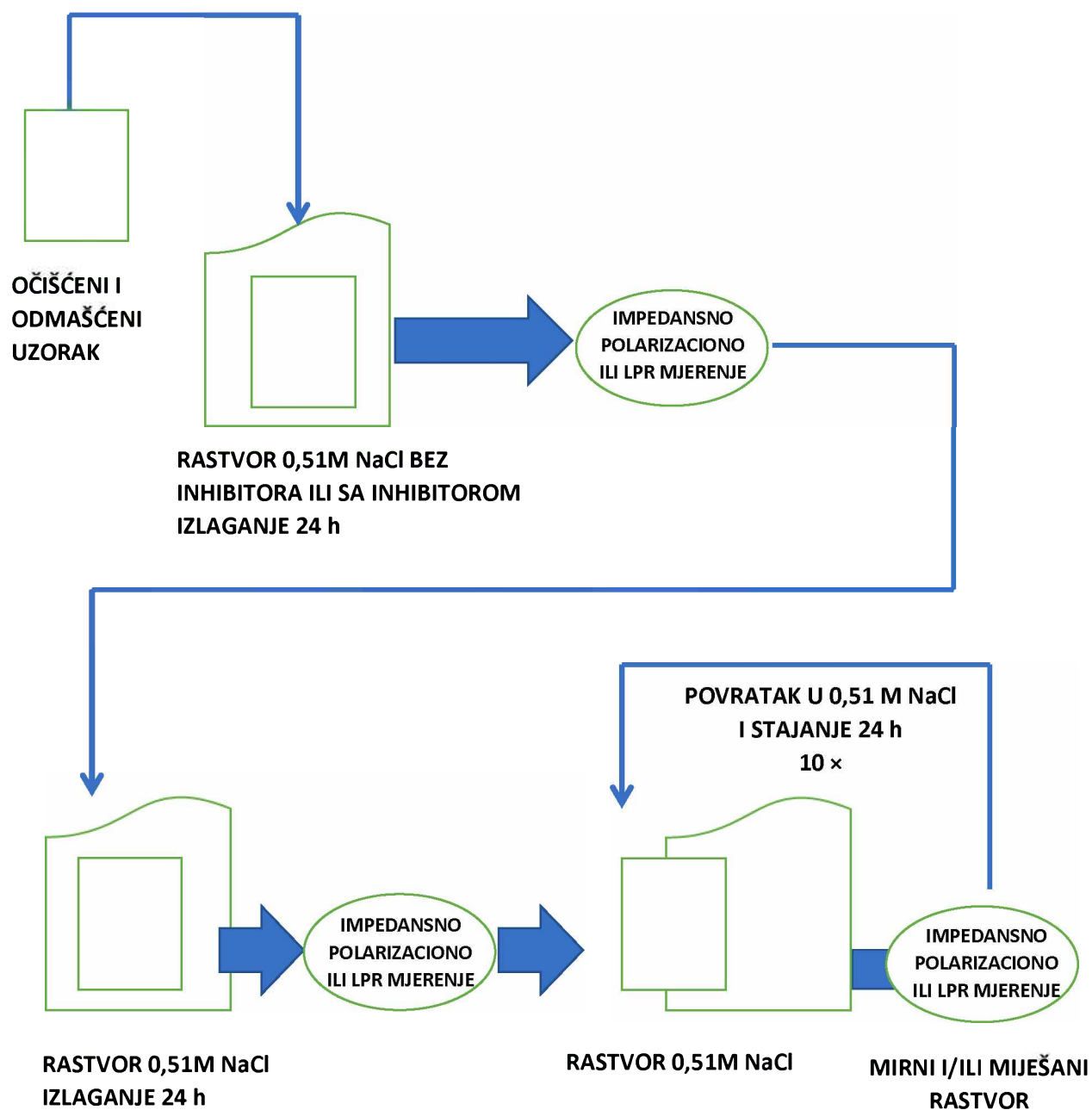
Za mjerenja brzine korozije iz linearnog polarizacionog otpora, korišćena je LPR proba proizvođača RCSL s prikupljačem podataka Model 2000, sastavljena od dva čelična pina, izgrađena od ugljeničnog čelika tipa C1010. Rezultati su obrađeni pomoću ručnog softvera MS1500L.

Prije upotrebe čelični pinovi su mehanički obrađeni brusnim papirom krupnoće 240, nakon čega su odmašćeni etanolom i isprani redestilovanom vodom.

LPR mjerenja vršena su: trenutno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, nakon formiranja sloja na površini elektrode u rastvoru bez inhibitora ili sa inhibitorom, nakon dodatnog stajanja elektrode u 0,51 M NaCl bez inhibitora tokom 24 sata i nakon premještanja u novi rastvor 0,51 M NaCl. Mjerenja u novom rastvoru rađena su bez miješanja kao i sa miješanjem pri brzinama od 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 i 150 o/min. LPR mjerenja su ponavljana tokom 10 dana na istoj elektrodi sa slojem rđe, kao i sa slojem rđe modifikovane inhibitorima kako bi se utvrdila postojanost slojeva.

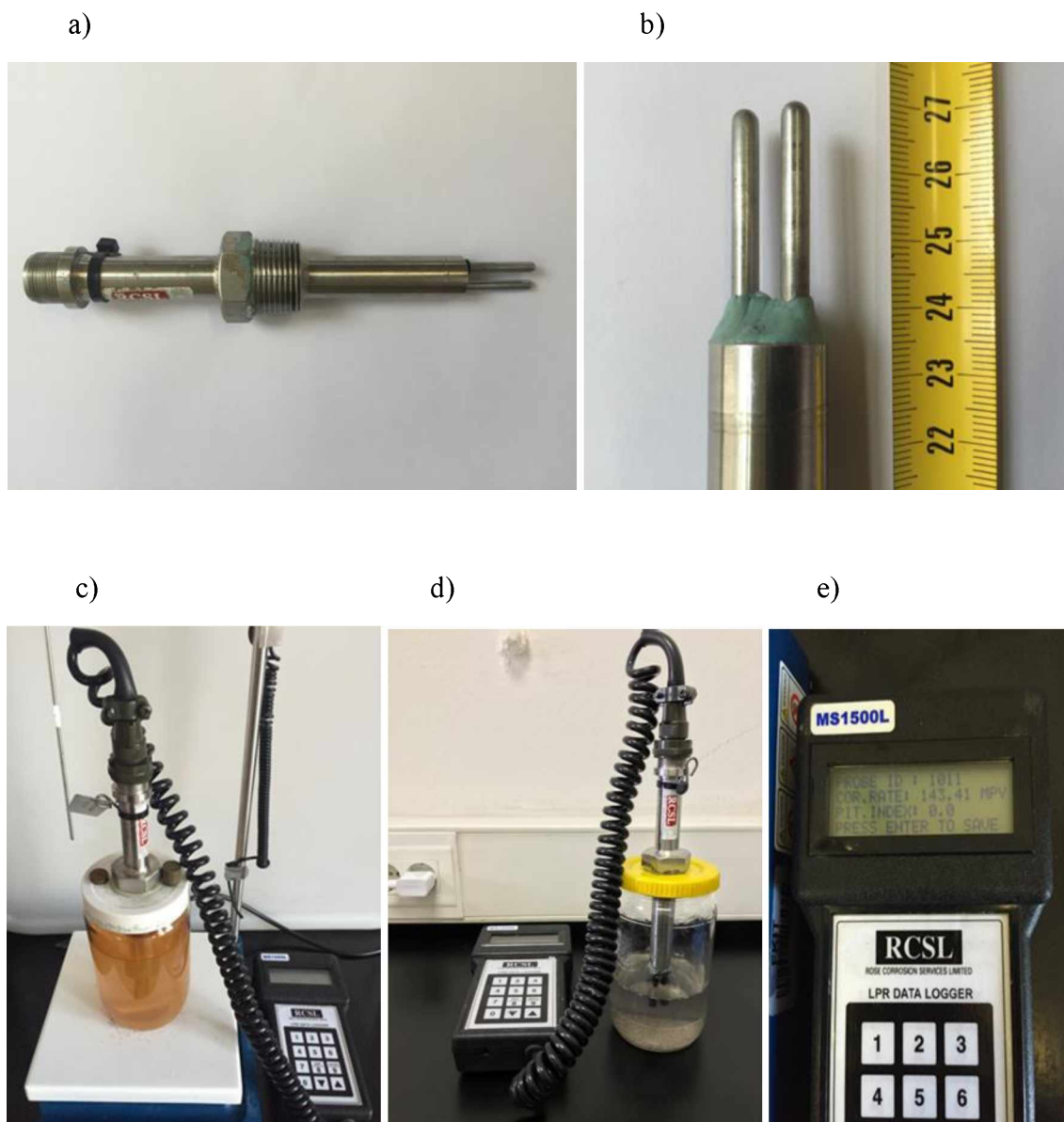
Izgled LPR probe, cjelokupnog mjernog sklopa bez inhibitora i sa inhibitorom, pinova prije izlaganja i LPR prikupljača podataka, prikazan je na slici 3.2.

Takođe, na LPR probi su u odvojenom eksperimentu, nakon formiranja sloja rđe i inhibitorima modifikovanog sloja rđe, vršena mjerenja pri temperaturama od 35, 45, 55 i 65 °C pri brzini miješanja od 80 o/min.



Slika 3.1. Šema režima formiranja sloja i mjerenja različitim tehnikama.





Slika 3.2. Izgled: a) LPR probe, b) pinova prije izlaganja, mjernog sklopa c) bez i d) sa inhibitorom i e) LPR prikupljača podataka.

### 3.3. Linearna polarizaciona i elektrohemijska impedansna mjerenja

Za dalje ispitivanje sistema primijenjene su elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) i linearna polarizacija. Ispitivanja su vršena na Potenciostatu / Galvanostatu PalmSens 4.

Korišćen je troelektrodni sistem u kome je radna elektroda bila elektroda valjkastog uzorka niskolegiranog čelika, tipa X52.5L čiji je kružni presjek bio izložen elektrolitu. Referentna elektroda bila je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna elektroda bila je grafitna elektroda. Eksperimentalni režim prikazan je na slici 3.3.

Elektrohemijska impendansna spektroskopija (EIS) mjerena je pri frekvencijama od 1 mHz do 50 kHz i s amplitudom od 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog kola, dok je linearna polarizacija mjerena u intervalu  $\pm 250$  mV u odnosu na potencijal otvorenog kola pri brzini skeniranja od 1 mV/s. Izgled softvera za mjerenje linearne polarizacije i elektrohemijske impendansne spektroskopije prikazan je na slici 3.4.

Elektrohemijska impendansna mjerenja vršena su: nakon formiranja sloja na površini elektrode u rastvoru bez inhibitora ili sa inhibitorom i nakon dodatnog stajanja elektrode u 0,51 M NaCl bez inhibitora tokom 24 sata i premještanja u novi rastvor 0,51 M NaCl. Mjerenja su rađena u mirnim rastvorima.

Polarizaciona mjerenja vršena su: nakon formiranja slojeva na površini elektrode i dodatnog stajanja elektrode u 0,51 M NaCl tokom 24 sata i nakon premještanja u novi rastvor 0,51 M NaCl. Mjerenja linearne polarizacije rađena su u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru s miješanjem pri brzinama od 100, 250, 450 i 700 o/min. Mjerenja su ponavljana tokom 10 dana na istoj elektrodi sa slojem rđe, kao i sa slojem rđe modifikovane inhibitorima kako bi se utvrdila postojanost slojeva.

Osim čelika, pomoću polarizacionih mjerenja su ispitivani i drugi metali: bakar, aluminijum, cink i kalaj.

a)

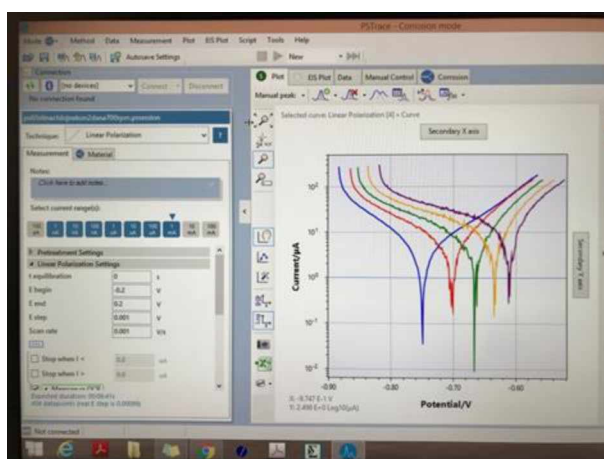


b)

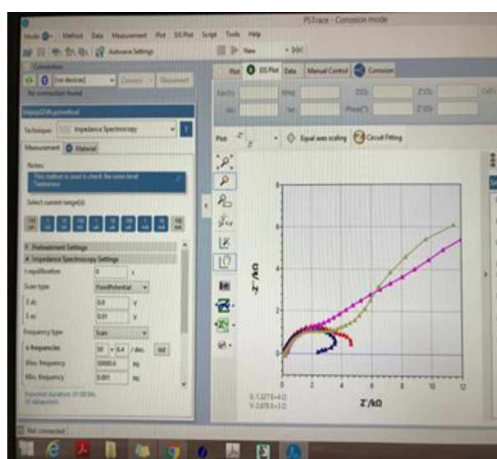


Slika 3.3. Izgled: a) troelektrodnog sistema za mjerenje impedanse i linearne polarizacije, b) izgled elektrode u sistemu bez inhibitora.

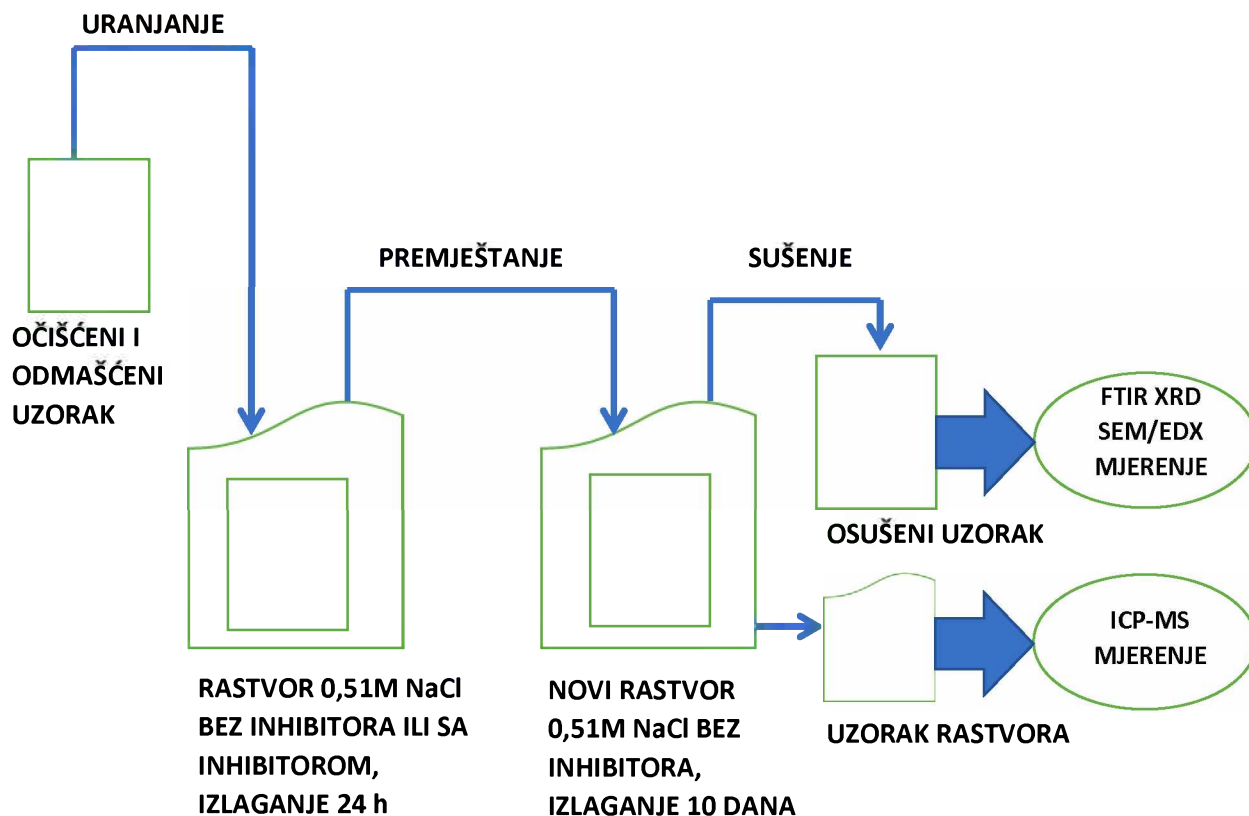
a)



b)



Slika 3.4. Izgled softvera za mjerenje: a) linearne polarizacije i b) elektrohemijske impedansne spektroskopije.



Slika 3.5. Šema pripreme uzoraka za FTIR, SEM/EDX, XRD i ICP-MS mjerenja.

### 3.4. Fourierova transformaciona infra crvena spektroskopija (FTIR)

Kao FTIR spektrometar korišćen je Perkin Elemer Spectrum One, pomoću koga su snimani spektri. Spektri su snimani u opsegu od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  pri rezoluciji skeniranja od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Za snimanje FTIR spektrometrom korišćene su pločice od niskolegiranog čelika API X52.5L, dimenzija 30 mm  $\times$  40 mm  $\times$  3 mm, koje su prije upotrebe mehanički obrađene brusnim papirom krupnoće 240, 600 i 800, respektivno, a zatim odmašćene etanolom i isprane redestilovanom vodom. Na pločicama su formirani slojevi tokom 24 h izlaganja 0,51 M NaCl bez inhibitora ili sa inhibitorima, kao i u slučaju elektroda kod elektrohemijskih mjerenja u skladu sa šemom na slici 3.5. Nakon toga pločice sa formiranim slojevima prebačene su u rastvor 0,51 M NaCl u kome su stajale 10 dana, nakon čega su izvađene i osušene. Peleti za snimanje FTIR-a pripremljeni su struganjem

uzoraka sa pločica, koji su nakon toga pomiješani sa 350 mg KBr, nakon čega su presovani u hidrauličnoj presi prečnika 13 mm i snimani u spektrometru. Pripremanje peleta je vršeno prema standardu ASTM E1252:2007.

Na slici 3.4 prikazana je šema pripreme uzoraka za FTIR mjerenja. Izgled eksperimentalnog režima za pripremu pločica prikazan je na slici 3.6.



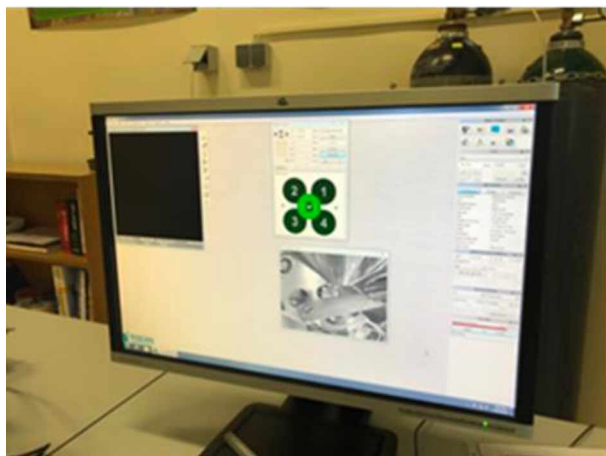
Slika 3.6. Izgled eksperimentalnog režima za FTIR, XRD i ICP-MS mjerenja.

### **3.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona X-Ray (EDX) analiza**

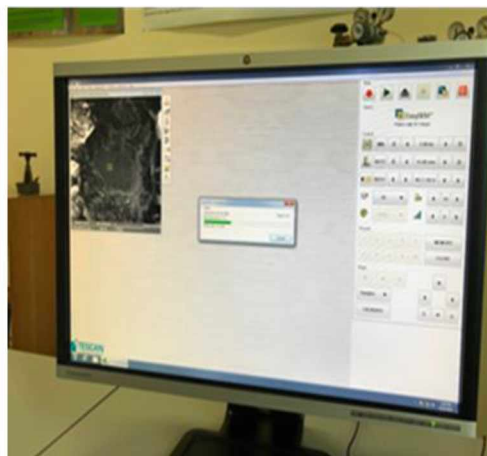
Pločice od čelika C1010, proizvođača RCSL Group, dimenzija 75 mm × 25 mm × 2 mm s pjeskarenom pripremljenom površinom podvrgnute su formiranju slojeva postupkom kao i u slučaju FTIR mjerenja, u skladu sa šemom na slici 3.5. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom su rađena optička ispitivanja površine, a pomoću EDX analize utvrđen je sadržaj elemenata na površini pločice koji je potom izražen u masenim procentima. SEM i EDX analize sprovedene su na Tescan Vega III SBU Easy Probe mikroskopu sa ubrzavajućim naponom snopa elektrona od 15 kV pri različitim uvećanjima.



a)



b)



Slika 3.7. Mjerenje a) na SEM-u i b) EDX-u.

### 3.6. XRD metoda

Za ispitivanja XRD metodom korišćene su iste pločice kao i u slučaju FTIR-a, na kojima su slojevi pripremljeni na isti način, u skladu sa šemom na slici 3.5.

Određivanje mineralošskog sastava vršeno je metodom X-Ray Difrakcije (XRD) korišćenjem Shimatsu XRD 6000 difraktometra opremljenog Cu K $\alpha$  zračenjem ubrzavajućeg napona 40 kV i strujom jačine 30 mA. Mjerenja su vršena u opsegu 5-85° 2 $\Theta$  sa korakom veličine od 0,02° 2 $\Theta$  i vremenom zadržavanja od 0,6 s po koraku. Uzorci su postavljeni direktno u aparat bez držača.

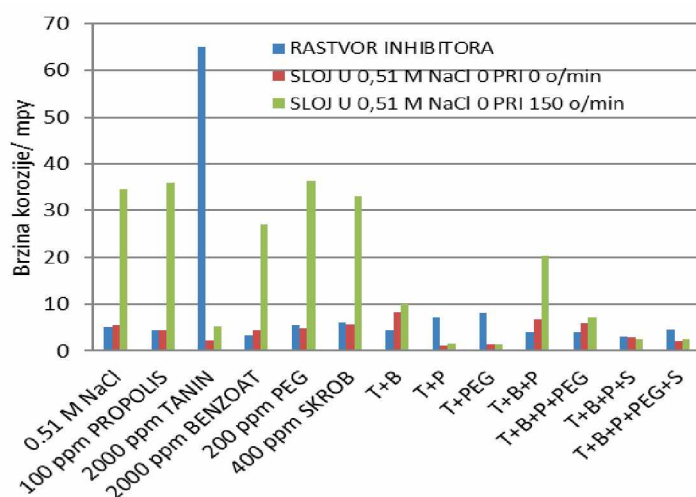
### 3.7. ICP-MS metoda

Za ispitivanja ICP-MS metodom poslužio je rastvor u kom su stajale pločice od niskolegiranog čelika API X52.5L, dimenzija 30 mm × 40 mm × 3 mm kao i u slučaju FTIR-a i XRD-a, na kojima su slojevi pripremljeni u skladu sa šemom na slici 3.5.

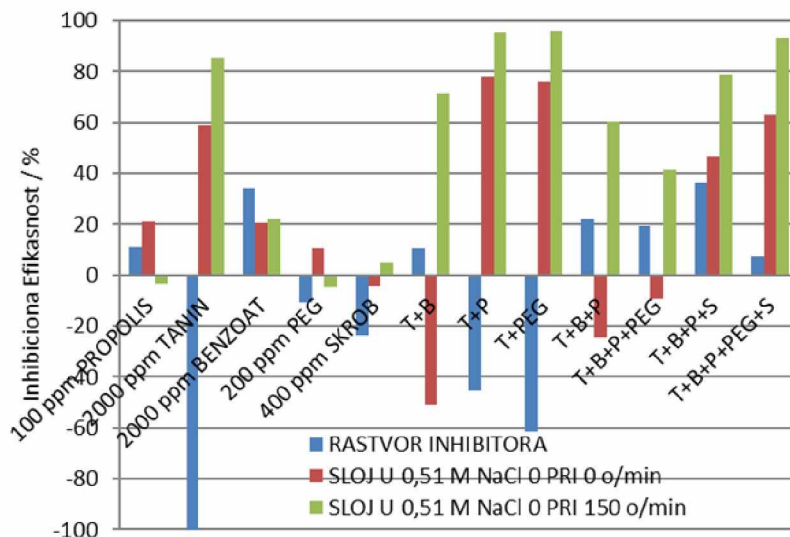
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Mjerenja na LPR probi

Na slikama 4.1. i 4.2. prikazane su izmjerene brzine korozije pomoću LPR probe na elektrodama sa slojem rđe i sa modificovanim slojem rđe pod uticajem različitih inhibitora, kao i smješa inhibitora. Brzine su mjerene nakon stajanja elektrode 24 h u rastvorima za formiranje slojeva, kao i još 24 h u mirnom rastvoru 0,51 M NaCl. Osim tanina, sve pojedinačne komponente pokazuju inhibicionu efikasnost <30% i u rastvoru sa inhibitorom i u mirnom rastvoru 0,51 M NaCl sa formiranim slojem. Poznato je da tanin djeluje kao helatni agens [186], pri čemu značajno povećava brzinu korozije do 1,6 mm/god, ali istovremeno pruža najveću zaštitu modificovanim slojem rđe, tako što smanjuje brzinu korozije u 0,51 M NaCl do 0,06 mm/god. Dodatkom benzoata u rastvor tanina smanjuje se brzina korozije do 0,11 mm/god, ali u tom slučaju benzoat ometa formiranje zaštitnog, taninom modificovanog sloja rđe, povećavajući brzinu korozije u rastvoru 0,51 M NaCl do 0,2 mm/god. Naredna dodavanja propolisa i PEG-a smanjuju brzine korozije u mirnom rastvoru 0,51 M NaCl, dok dodavanje skroba smanjuje brzine korozije i u mirnom i u miješanom rastvoru 0,51 M NaCl. U slučaju upotrebe krajnje smješe inhibitora sve brzine korozije pokazuju vrijednosti ispod 0,1 mm/god.



Slika 4.1. Brzine korozije dobijene na osnovu mjerenja pomoću LPR probe nakon 24 h u rastvoru sa formiranim slojem i naredna 24 h u rastvoru 0,51 M NaCl pri brzinama od 0 o/min i 150 o/min.



Slika 4.2. Inhibicione efikasnosti dobijene na osnovu mjerenja pomoću LPR probe nakon 24 h u rastvoru sa formiranim slojem i naredna 24 h u rastvoru 0,51 M NaCl pri brzinama od 0 o/min i 150 o/min.

Mjerenja za svaki sistem su vršena u trostruko proširenoj mjernoj nesigurnosti, koja se može opisati pomoću sljedeće jednačine:  $U = (0,051 \times \text{brzina korozije} + 0,005) \text{ mm/god}$ , koja je izračunata iz dobijenih podataka [187].

Efikasnost inhibitora, koji su prisutni u rastvoru, kao i inhibitorom modifikovanog sloja rđe na površini, može se izračunati pomoću sljedeće jednačine:

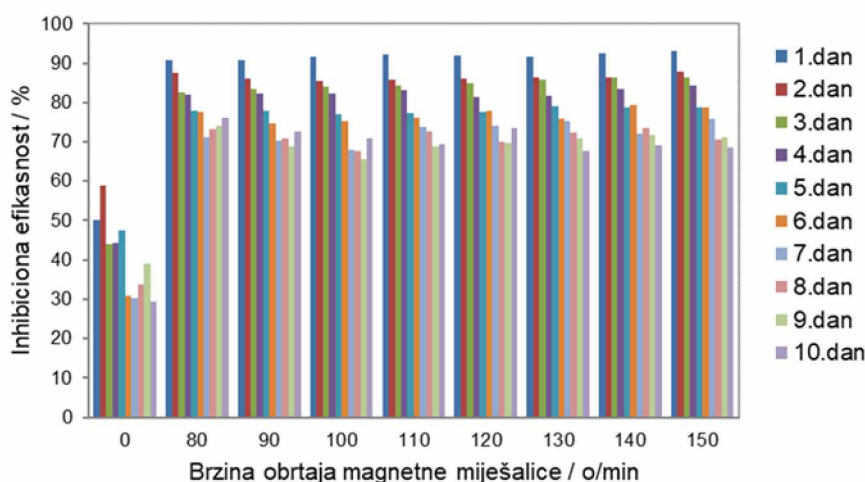
$$\frac{IE}{\%} = (CR_0 - CR) / CR_0 \quad (30)$$

gdje je  $CR_0$  brzina korozije za sistem bez inhibitora ili sa slojem rđe, dok je  $CR$  brzina korozije sa inhibitorom ili sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe.



U poređenju sa brzinama korozije, efikasnosti inhibitorских slojeva su prikazane na slici 4.2. Tanin pokazuje veoma negativnu efikasnost od -1200% kada je prisutan u rastvoru dok u slučaju formiranja zaštitno modifikovanog sloja rđe pokazuje efikasnost od  $\approx 60\%$  u mirnom i  $\approx 84\%$  u miješanom rastvoru 0,51 M NaCl. Benzoat neutrališe štetno rastvaranje željeza taninom, ali smanjuje efikasnost inhibitorски modifikovanog sloja ispod efikasnosti sloja čiste rđe. Dodatkom propolisa, PEG-a i skroba postepeno se "oporavlja" sloj, pa samim tim se uspješno neutrališe štetno rastvaranje željeza taninom. Iako je interpretacija mješovitog mehanizma djelovanja različitih komponenti komplikovana, poređenje dejstva pojedinačnog inhibitora sa njihovim mješovitim efektom je otkrilo da skrob djeluje u sinergiji sa smješom tanina, benzoata i propolisa, formirajući na taj način sloj, koji se pokazao efikasnim i u mirnom i u miješanom rastvoru 0,51 M NaCl.

Slika 4.3. prikazuje efikasnosti inhibitora na LPR probi sa inhibitorom modifikovanim slojem formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S, mjerene u mirnom rastvoru 0,51 M NaCl, kao i u istom rastvoru, miješanom pri različitim brzinama miješanja. Ista mjerenja su ponavljana 10 dana u cilju procjene stabilnosti inhibitorски modifikovanog sloja rđe.



Slika 4.3. Inhibicione efikasnosti na LPR probi sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S, mjerene u mirnom i miješanom 0,51 M rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja.

Povećanjem brzine miješanja povećava se i inhibiciona efikasnost. Povećanje nije značajno uočljivo između mirnog sistema i sistema sa najmanjom brzinom miješanja od 80 o/min. Ovo povećanje efikasnosti može se objasniti povećanjem transporta kiseonika do elektrode prouzrokovanog miješanjem, čime se povećava brzina korozije [188, 189], ali povećanje brzine korozije je veće na elektrodi prekrivenoj slojem rđe nego na elektrodi prekrivenoj inhibitorom modifikovanim slojem rđe. Međutim, inhibiciona efikasnost ostaje gotovo nepromijenjena sa daljim povećanjem brzine miješanja u elektrolitu. Razumljivo je pretpostaviti da snabdijevanje kiseonikom pomoću miješanja suzbija uticaj difuzije, pri čemu efikasnost postaje skoro konstantna sa brzinom miješanja.

Podaci takođe pokazuju postepeni gubitak efikasnosti sa vremenom. Nakon 10 dana izlaganja sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe efikasnost pri brzini miješanja od 150 o/min je  $\approx 70\%$  i brzina korozije je u tom slučaju još uvijek ispod 0,2 mm/god za razliku od sistema bez inhibitora u kome je brzina korozije pri brzini miješanja od 150 o/min skoro 0,875 mm/god. Koncept poboljšanja korozione otpornosti čelika formiranjem sloja na površinu efikasno blokira korozione komponente iz okolnog medijuma, što je i dokazano za koroziju čelika u kapljici tople vode [190, 191].

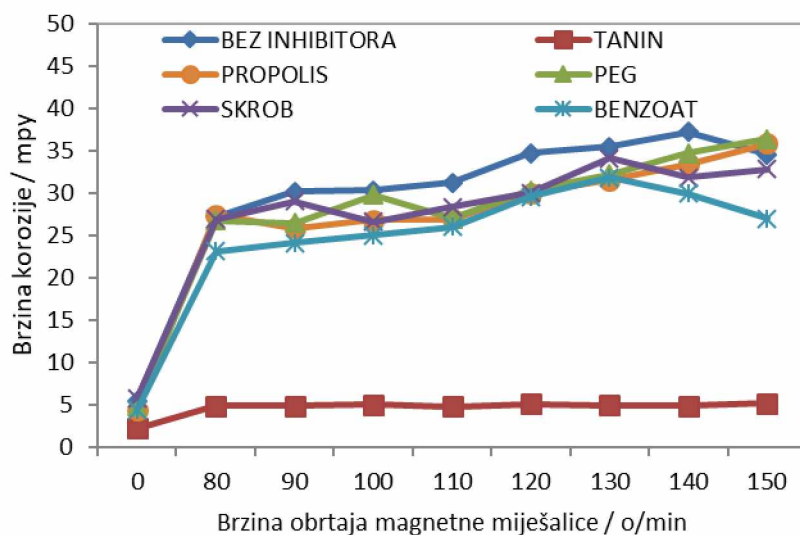
Kafeno- narandžasta boja rđe u sistemu bez inhibitora ukazuje na to da je glavna komponenta lepidokrokit ( $\gamma$ - FeOOH) [192]. Na inhibitorom zaštićenoj elektrodi je primjetan tamno ljubičasti sloj, koji dokazuje formiranje željeznog tanata [193]. Znatno manje količine korozionih produkata su zapažene u rastvoru sa elektrodama, na kojima se nalazi inhibitorom modifikovani sloj rđe, što ukazuje na to da ovaj sloj pruža bolju zaštitu u odnosu na zaštitu, koju pruža sloj čiste rđe.

Tabela 4.1. prikazuje početne, krajnje i prosječne brzine korozije i prosječne inhibicione efikasnosti za pojedinačna jedinjenja i smješe jedinjenja tokom 24 h formiranja sloja rđe u 0,51 M NaCl. Očigledno je da neka jedinjenja inhibiraju, a neka ubrzavaju koroziju čelika. Posebno treba napomenuti da tanin djeluje kao helatni agens i slaba organska kiselina, što značajno povećava brzinu korozije čelika [194]. Ovaj ubrzani efekat na koroziju čelika je prisutan preko kompleksiranja željeza sa vrstama tanina na površini i u rastvoru. Inhibicioni efekat je prisutan taloženjem željeznog tanata.

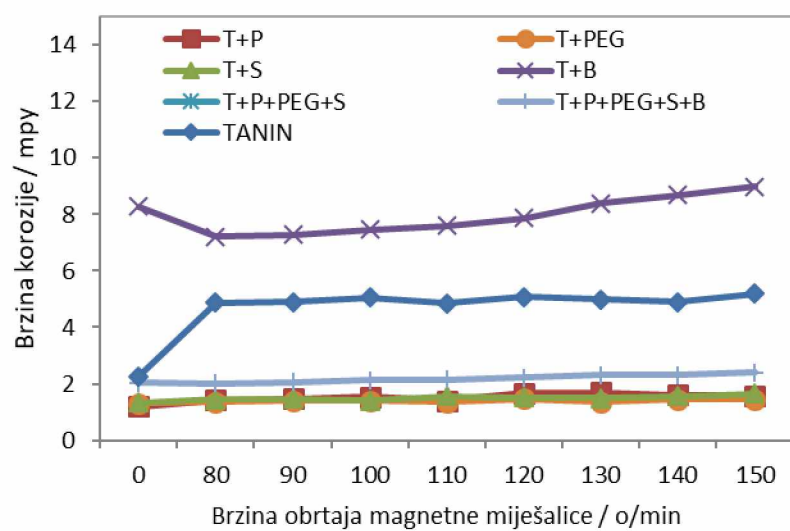
Takođe, inhibitorom modifikovani sloj rđe nakon prebacivanja LPR probe u svježi 0,51 M rastvor NaCl i nakon 24 h izlaganja pokazuje inhibitorski efekat. Slika 4.4. prikazuje

LPR rezultate za elektrode sa čistim ili inhibitorom modifikovanim slojevima rđe u slučaju pojedinačnih jedinjenja inhibitora ili smješe inhibitora u mirnom rastvoru bez ili sa miješanjem pri brzinama od 80 do 150 o/min. Uticaj je veoma slab za sva pojedinačna jedinjenja osim za tanin, što se može zaključiti sa slike 4.5.

Potpuno različita slika dobija se za smješe jedinjenja. Odlično sinergijsko ponašanje je uočljivo na slici 4.5. u slučaju kombinacija tanina i propolisa, tanina i PEG-a i tanina i skroba. Međutim, iste smješe pokazuju značajno negativni efekat prilikom formiranja sloja rđe. Smješa tanina i benzoata značajno smanjuje koroziju prilikom formiranja sloja rđe, dajući manje odgovarajuće rezultate u slučaju kada dođe do zaštitnih osobina modifikovanog sloja rđe. Neželjeno dejstvo benzoata na osobinama zaštitnog sloja rđe je različito u odnosu na dodavanje ostalih komponenata smješe. Konačna smješa tanina, propolisa, benzoata, PEG-a i skroba daje prihvatljive brzine korozije tokom formiranja sloja rđe 24 h, kao i nakon narednog izlaganja 0,51 M NaCl, pri čemu dostiže prosječne vrijednosti od 12,11 mpy ili 0,302 mm/god i 2,5 mpy ili 0,0625 mm/god, respektivno.



Slika 4.4. LPR rezultati brzine korozije za elektrode s čistim i inhibitorom modifikovanim slojevima rđe u slučaju pojedinačnih jedinjenja inhibitora, dobijeni nakon 24 h izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



Slika 4.5. LPR rezultati brzine korozije za elektrode s čistim i inhibitorom modifikovanim slojevima rđe u slučaju smješe jedinjenja inhibitora, dobijeni nakon 24 h izlaganja pri različitim brzinama miješanja.

Tabela 4.1. Brzine korozije i inhibicione efikasnosti za pojedinačna jedinjenja i smješe jedinjenja tokom 24 h formiranja sloja rđe u 0,51 M rastvoru NaCl bez ili sa inhibitorima.

Inhibitor	Trenutna brzina korozije / mpy	Brzina korozije nakon 24 h / mpy	Prosječna brzina korozije / mpy	Inhibiciona efikasnost / %
0,51 M NaCl	13,52	7,47	10,49	-
2000 ppm tanina	36,06	65,05	50,56	-381,98
100 ppm propolisa	11,82	4,45	8,13	22,50
200 ppm PEG-a	11,50	5,54	8,52	18,78
Skrob (400 ppm)	13,31	6,19	9,75	7,05
Benzoat (2000 ppm)	6,59	3,30	4,94	52,91
T+P	25,05	7,27	16,16	-54,05
T+PEG	28,79	8,08	18,43	-75,69
T+S	26,89	8,61	17,75	-69,21
T+B	17,44	4,47	10,95	-4,39
T+P+PEG+S	27,34	10,90	19,12	-82,27
T+P+PEG+S+B	19,59	4,64	12,11	-15,44

Nakon prebacivanja LPR probe sa slojem rđe i slojem rđe modifikovane smješom inhibitora T+P+PEG+S+B u novopripremljeni, neinhibirani rastvor 0,51 M NaCl i nakon stajanja 24 h u tom rastvoru dobijeni su rezultati, koji su prikazani u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Rezultati, dobijeni nakon prebacivanja LPR probe sa slojem rđe i slojem rđe modificovane smješom inhibitora T+P+PEG+S+B u rastvor 0,51 M NaCl bez inhibitora i nakon 24 h stajanja u tom rastvoru.

	Brzina korozije pri brzini miješanja od 0 o/min, izražena u mpy	Brzina korozije pri brzini miješanja od 150 o/min, izražena u mpy	Inhibiciona efikasnost pri brzini miješanja od 0 o/min / %	Inhibiciona efikasnost pri brzini miješanja od 150 o/min / %
Sloj rđe modifikovane smješom inhibitora T+P+PEG+S+B u 0,51 M NaCl bez inhibitora	2,03	2,39	62,96	93,07
Sloj rđe u 0,51 M NaCl bez inhibitora	5,48	34,5	-	-

Na osnovu rezultata iz tabele 4.2. vidimo da se nakon prebacivanja LPR probe sa slojem smješe inhibitora T+P+PEG+S+B u neinhibirani rastvor 0,51 M NaCl i nakon stajanja 24 h dobijaju visoke efikasnosti i u mirnom i u miješanom rastvoru, s tim što se veća efikasnost postiže u miješanom rastvoru.

Zavisnost brzine korozije od brzine miješanja pokazuje da je inhibitorom modificovani sloj rđe veoma otporan na velike stresove, koje potiču od hidrodinamičkog protoka [195].

Ispitivani sinergijski i antagonistički efekat binarnih smješa može se opisati primjenom jednačine, koju su ustanovili Aramaki i Hakerman [196]:

$$S = (1 - \theta_a - \theta_b + \theta_a\theta_b)/(1 - \theta_{ab}) \quad (31)$$

gdje je  $\Theta_a$  pokrivenost površine prvim jedinjenjem,  $\Theta_b$  pokrivenost površine drugim jedinjenjem i  $\Theta_{ab}$  je pokrivenost u smješi jedinjenja. Pokrivenost površine može se izračunati pomoću sljedeće jednačine:

$$\Theta = (CR_0 - CR)/CR_0 \quad (32)$$

Tabela 4.3. prikazuje sinergijske koeficijente izračunate za mirne i binarne miješane rastvore smješe komponenata inhibitora na osnovu brzina korozije, prikazanih na slici 4.5.

Parametar  $S$  je jednak jedinici u slučaju kada ne postoji interakcija između jedinjenja inhibitora, dok je  $S > 1$  ukoliko je riječ o sinergijskom efektu, a ukoliko je riječ o antagonističkom efektu onda je  $S < 1$ .

Rezultati ukazuju na značajnu sinergiju u slučaju smješa tanina i propolisa, tanina i PEG-a i tanina i skroba, kao i značajan antagonizam u slučaju smješe tanina i benzoata. Postignuti sinergijski koeficijent je veći u miješanom nego u mirnom sistemu zbog povećanog uticaja konvektivnog prenosa kiseonika do elektrode na korozionu reakciju.

Tabela 4.3. Sinergijski koeficijenti izračunati za mirne i miješane binarne rastvore komponenata smješe inhibitora.

<b>Sinergijski koeficijent (<math>S</math>)</b>									
<b>Sistem</b>	<b>Brzina miješanja</b>								
	0	80	90	100	110	120	130	140	150
$S(T+P)$	1.488	3.462	2.837	2.909	2.955	2.635	2.606	2.730	3.402
$S(T+PEG)$	1.558	3.533	3.066	3.552	3.078	3.043	3.357	3.149	3.764
$S(T+S)$	1.760	3.353	3.184	3.171	2.813	2.914	3.197	2.667	2.982
$S(T+B)$	0.216	0.575	0.537	0.560	0.531	0.552	0.533	0.454	0.452

Na slikama 4.6. i 4.7. prikazani su izgledi pinova LPR probe sa slojem čiste rđe i inhibitorom modifikovanog sloja rđe.



Slika 4.6. Izgled pinova LPR probe sa slojem čiste rđe.



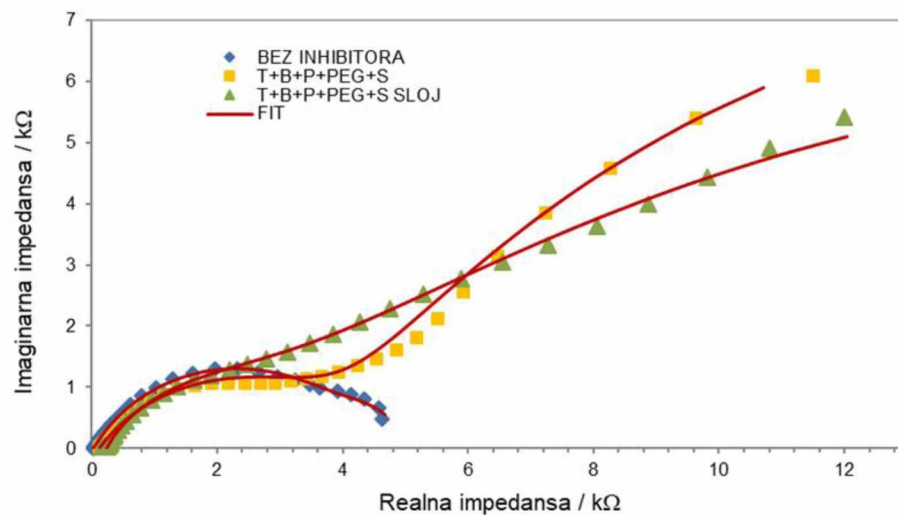
Slika 4.7. Izgled pinova LPR probe sa slojem inhibitorom modifikovanog sloja rđe.

## 4.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

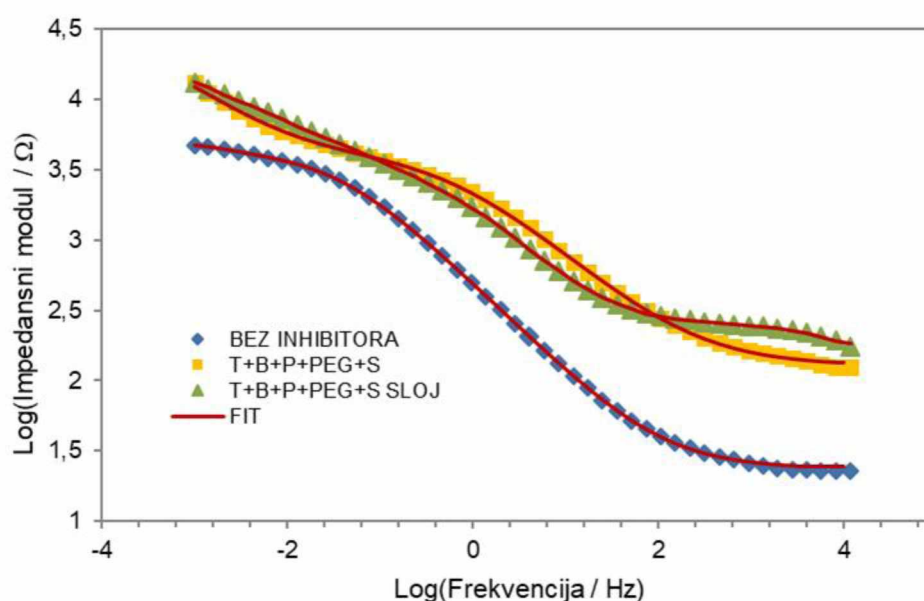
Slike 4.8. do 4.10. prikazuju rezultate elektrohemijske impedansne spektroskopije sa slojevima formiranim bez i sa smješom inhibitora tanina, benzoata, propolisa, PEG-a i skroba. U poređenju zaštitnog efekta prisutnih inhibitora u rastvoru, vršena su mjerenja u



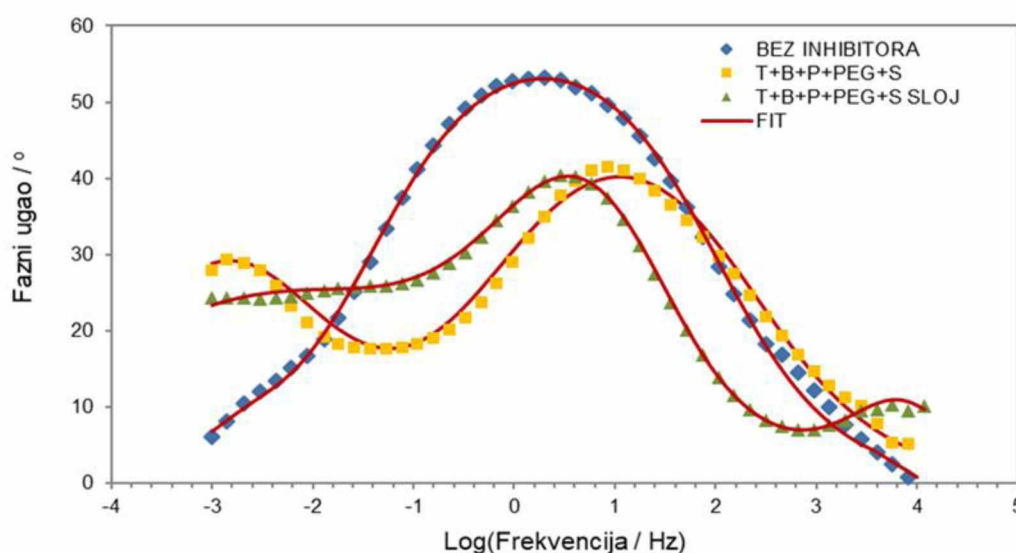
rastvoru prilikom formiranja sloja prije prebacivanja elektrode sa formiranim slojem u svježe pripremljeni 0,51 M rastvor NaCl.



Slika 4.8. Nyquistov dijagram čelične elektrode nakon 24 h stajanja u rastvoru sa inhibitorima, kao i nakon narednih 24 h stajanja u 0,51 M NaCl sa nemodifikovanim i inhibitorom modifikovanim slojem rđe.



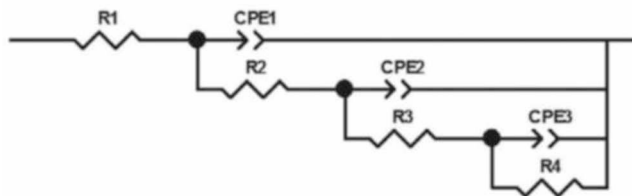
Slika 4.9. Bodeov dijagram apsolutne vrijenosti impedanse čelične elektrode nakon 24 h stajanja u rastvoru sa inhibitorima, kao i nakon narednih 24 h stajanja u 0,51 M NaCl sa nemodifikovanim i inhibitorom modifikovanim slojem rđe.



Slika 4.10. Bodeov dijagram faznog ugla čelične elektrode nakon 24 h stajanja u rastvoru sa inhibitorima, kao i nakon narednih 24 h uranjanja u 0,51 M NaCl sa nemodifikovanim i inhibitorom modifikovanim slojem rđe.

Slika 4.11. prikazuje ekvivalentno kolo, koje se primjenjuje za obradu podataka elektrohemijske impedansne spektroskopije. Dva paralelna ukrštena RC kola su korišćena za model spektra EIS kod elektrode sa slojem rđe i spektra EIS kod elektrode u rastvoru

inhibitora. Tri paralelna ukrštena RC kola su korišćena za model spektra elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) kod elektrode sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe.



Slika 4.11. Ekvivalentno kolo korišćeno za obrađivanje podataka elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS).

Efikasnost rđe i inhibitorom modifikovanog sloja rđe može se izračunati pomoću sljedeće jednačine:

$$\frac{IE}{\%} = (R - R_0)/R \quad (33)$$

gdje  $R$  označava  $R_2 + R_3 + R_4$  iz tabele 4.4., izračunate za sistem bez inhibitora ( $R$ ) i sistem sa inhibitorom ili inhibitorom modifikovanim slojem rđe ( $R_0$ ). Dobijena je relativno visoka efikasnost inhibitorom modifikovanog sloja rđe koja je iznad 80%. Visoko frekvencioni otpor nezaštićene elektrode  $R_1$  je vjerovatno posljedica otpornosti rastvora, dok otpor zaštićenih elektroda  $R_1$  može biti interpretiran kao suma otpornosti rastvora i otpornosti, koje su nastale usljed osobina parcijalnih barijera, koje predstavljaju površinska jedinjenja [196]. Otpornost  $R_1$  je zanemarena u izračunavanju efikasnosti, jer je ta vrijednost beznačajno mala u odnosu na otpornost inhibitorom modifikovanog sloja rđe. Inhibitorom modifikovani sloj rđe štiti elektrodu, što pokazuje i opadanje parametra  $n_2$  do 0,5, kao i tipičan oblik Nyquistovih dijagrama [197], koji ukazuje na to da inhibitorom modifikovani sloj rđe predstavlja barijeru za difuziju kiseonika, što je i prethodno zaključeno mjerenjima na LPR probi.

Dva niskofrekventna kola vjerovatno  $R_3C_2$  i  $R_4C_3$ , vjerovatno odgovaraju otporu i kapacitetu sloja rđe, kao i otporu i kapacitetu granice faza dok kolo  $R_2C_1$  na srednjim frekvencijama vjerovatno označava ojačanje sloja rđe formiranog u prisustvu inhibitorske

smješe. Vidi se da inhibitor značajno povećava otpor granice faza što ukazuje na adsorpciju i najveće djelovanje je upravo u tom dijelu sistema.

Tabela 4.4. Rezultati obrade podataka elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) pomoću ekvivalentnog kola, prikazanog na slici 4.11.

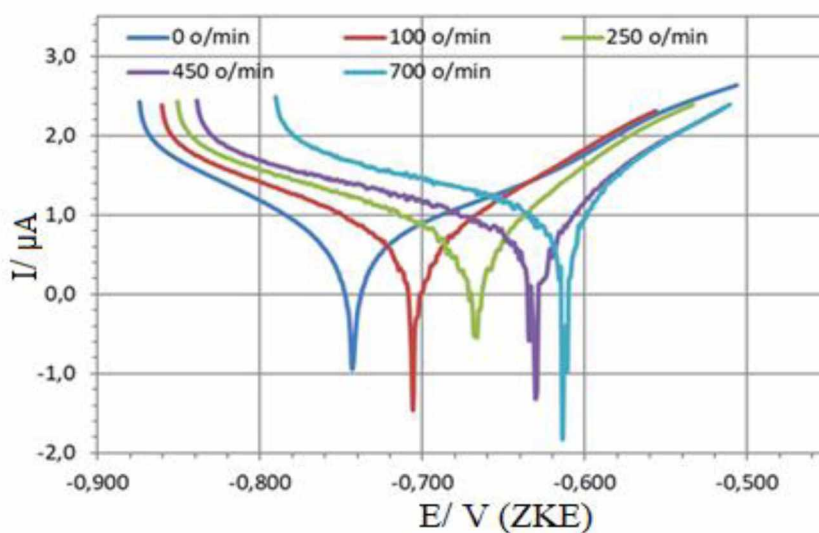
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>1</sub>/</b> <b>μF</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>/</b> <b>Ω</b>	<b>C<sub>2</sub>/</b> <b>μF</b>	<b>n<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub>/</b> <b>Ω</b>	<b>C<sub>3</sub>/</b> <b>mF</b>	<b>n<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub>/</b> <b>Ω</b>	<b>IE<sub>s</sub>/</b> <b>%</b>
<b>Bez inhibitora</b>	23,5 ±2,1	-	-	-	951,7 ±47,5	0,66 ±0,04	4526 ±227	145,51 ±6,59	1 ±0,00	514 ±27	-
<b>T+B+P+PEG+S</b> <b>RASTVOR</b>	126,6 ±2,3	-	-	-	60,9 ±3,0	0,61 ±0,04	4197 ±211	20,57 ±0,80	0,632 ±0,03	26333 ±258	83,5
<b>T+B+P+PEG+S</b> <b>SLOJ</b>	160 ±5,6	0,345 ±0,07	0,89 ±0,05	91,6 ±7,3	79,6 ±4,6	0,74 ±0,05	2268 ±135	27,69 ±0,19	0,407 ±0,03	39370 ±2134	87,9

### 4.3. Rezultati potenciodinamičke polarizacije

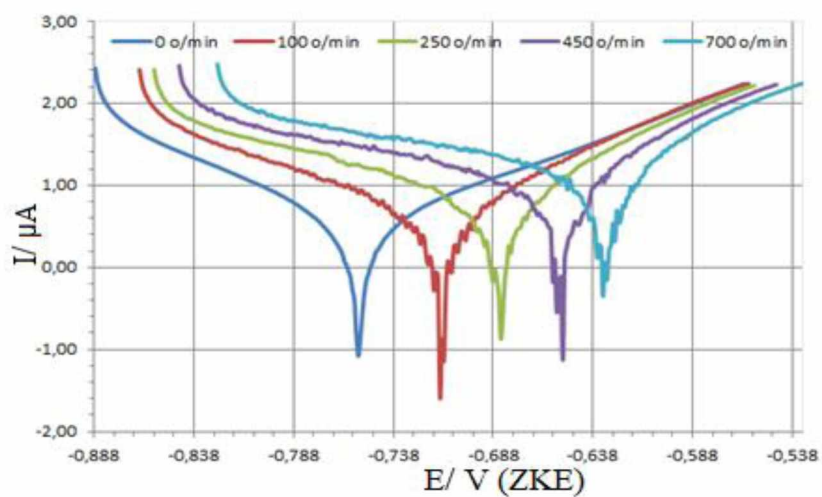
Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije su vršena na zardalnoj elektrodi i na elektrodi sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe tokom perioda od 10 dana u rastvoru 0,51 M NaCl. Svaki put su mjerenja vršena u mirnom rastvoru i u rastvorima sa miješanjem pri brzinama od 100, 250, 450 i 700 o/min. Uzimajući u proračun geometriju ćelije, nađeno je da navedene brzine miješanja korespondiraju linearnim brzinama fluida od 0,21, 0,52, 0,954 i 1,47 m/s. To su zaista interesantne brzine fluida, pošto je za ugljenični i nisko legirani čelik poznato da podnose brzine do 1 m/s, bez prekomjerne korozije izazvane strujanjem [198]. Brzina od 0,9 m/s je predložena kao optimalna za obični čelik u morskoj vodi, kako bi se izbjeglo onečišćenje i korozija pod uticajem protoka [199].

Slike 4.12. do 4.19. prikazuju rezultate polarizacije za elektrode sa slojem rđe i inhibitorom modifikovanim slojem rđe dobijenim nakon jednog, četiri, sedam i deset dana izlaganja, snimanih pri različitim brzinama miješanja elektrolita.

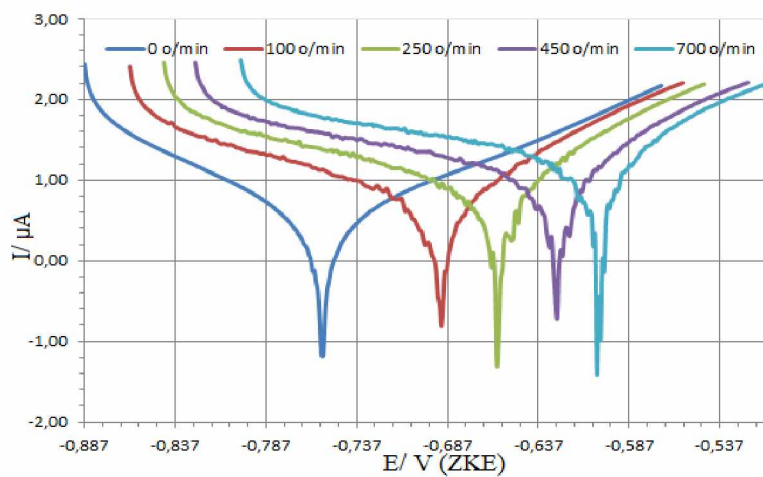
Uopšteno, miješanje povećava brzinu korozije, naročito povećanjem katodne struje istovremeno dolazi do pomjeranja korozionog potencijala ka većim pozitivnijim vrijednostima. Ovaj uticaj je primijećen u sljedećem redosljedu: nakon deset dana izlaganja sloja rđe > nakon jednog dana izlaganja sloja rđe > nakon deset dana izlaganja inhibitorom modifikovanog sloja rđe > nakon jednog dana izlaganja inhibitorom modifikovanog sloja rđe. Miješanje takođe povećava katodni Tafelov nagib, dok anodni Tafelov nagib smanjuje. Ovakvo ponašanje može se objasniti činjenicom da miješanje rastvora povećava transport kiseonika do površine metala, što prouzrokuje povećanje katodne struje i korozionog potencijala [200, 201]. Katodna reakcija u mirnom 3,5% NaCl na nisko- ugljeničnom čeliku je opisivana pod mješovitom kontrolom transfera mase (redukcije kiseonika) i razmjene naelektrisanja (redukcije vode). Veća brzina miješanja elektrolita povećava graničnu struju redukcije kiseonika [202], pa u tom slučaju difuziono kontrolisana redukcija kiseonika postaje dominantna katodna reakcija. U tom slučaju je dakle prisutno i povećanje katodnog Tafelovog nagiba.



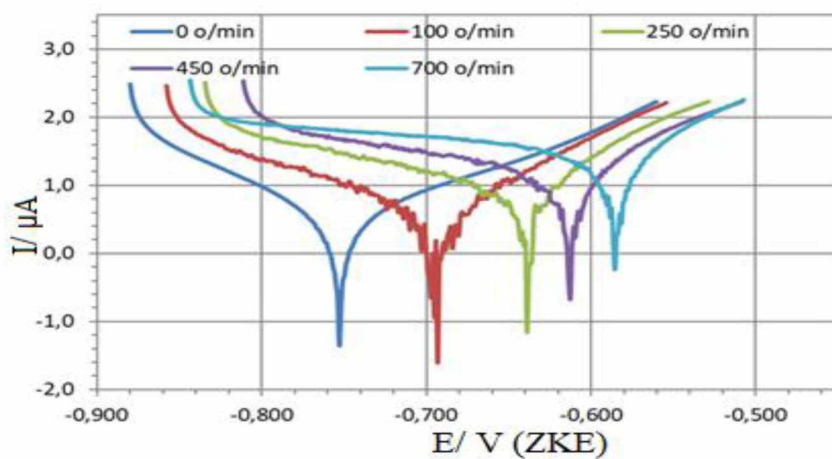
Slika 4.12. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa čistim slojem rđe dobijenim nakon jednog dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



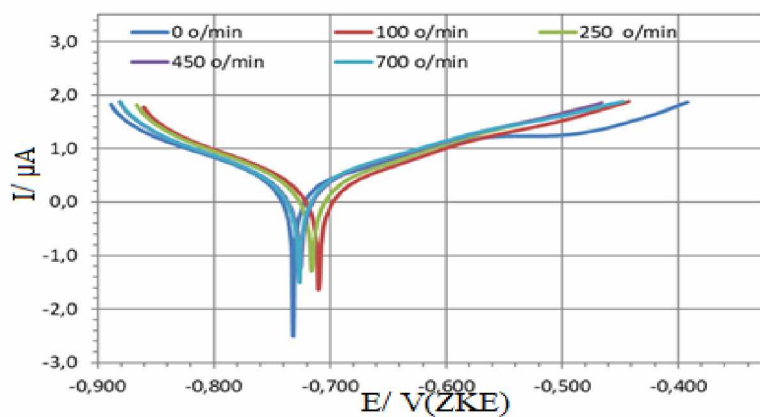
Slika 4.13. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa čistim slojem rđe dobijenim nakon četiri dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



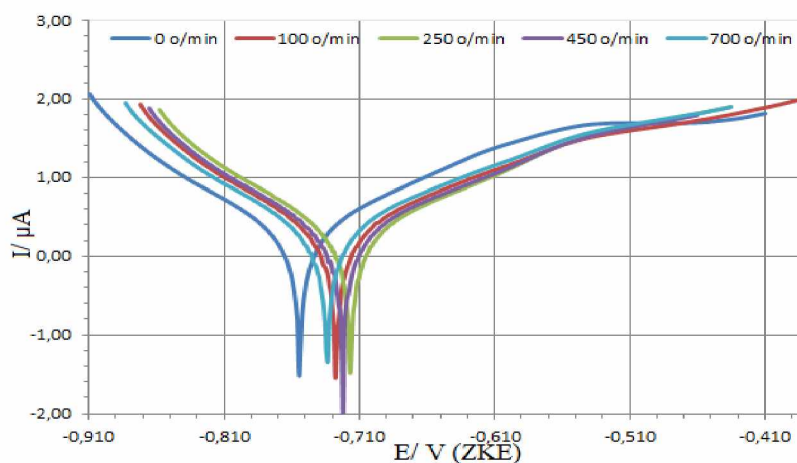
Slika 4.14. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa čistim slojem rđe dobijenim nakon sedam dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



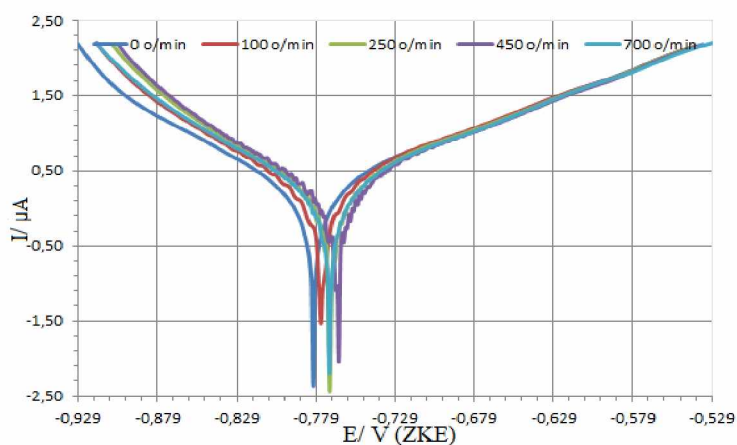
Slika 4.15. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa čistim slojem rđe dobijenim nakon deset dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



Slika 4.16. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe dobijenim nakon jednog dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.

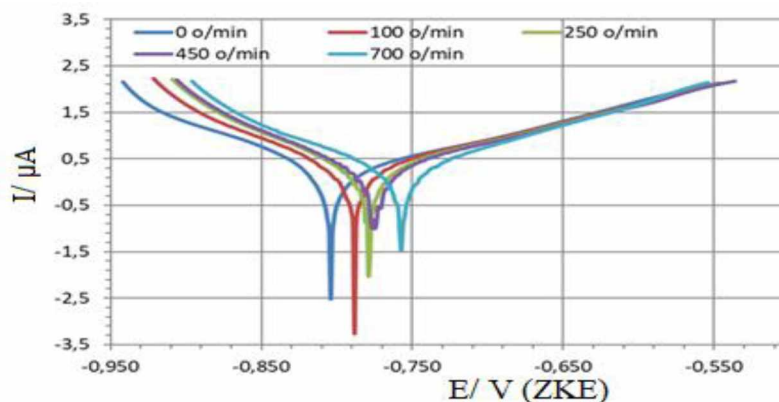


Slika 4.17. Rezultati eksperimenta potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe dobijenim nakon četiri dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



Slika 4.18. Rezultati eksperimenta potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe dobijenim nakon sedam dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.



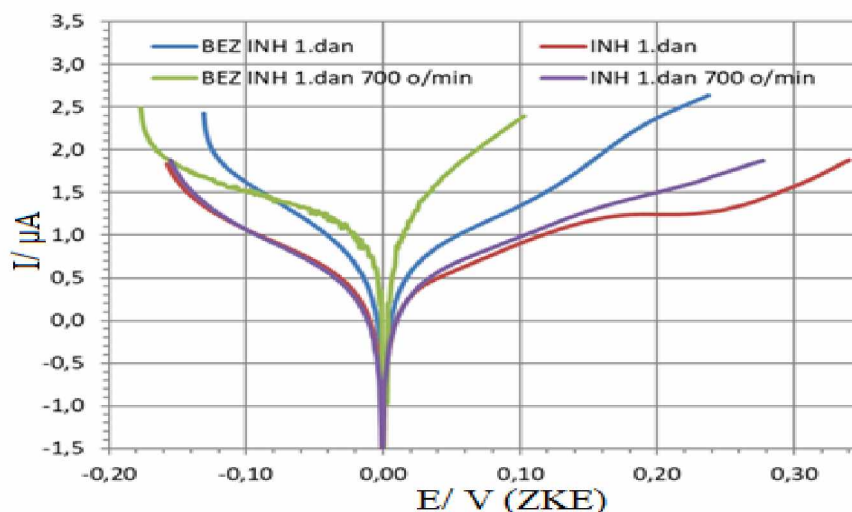


Slika 4.19. Rezultati eksperimenata potenciodinamičke polarizacije za elektrode sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe dobijenim nakon deset dana izlaganja pri različitim brzinama miješanja.

Sa slika od 4.12. do 4.19. vidljivo je da miješanje ne utiče značajno na povećanje struje rastvaranja željeza. Međutim, vidljivo je da se anodni Tafelov nagib smanjuje sa povećanjem brzine miješanja, što znači da miješanje utiče na kinetiku anodnog rastvaranja vjerovatno zbog povećanog transporta rastvorenih jona željeza sa površine metala u rastvor [201].

Slabljenje čistog sloja rđe sa vremenom može se objasniti nestabilnošću površinskih oksida na jako površinsko naprezanje, koji je prouzrokovan hidrodinamičkim protokom [195], dok očuvanje zaštitnih osobina inhibitorom modifikovanog sloja rđe sa vremenom može se objasniti stabilnošću tog sloja na jako površinsko naprezanje.

Slika 4.16. prikazuje uticaj inhibitorom modifikovanog sloja rđe na polarizaciono ponašanje nakon jednog dana izlaganja elektroda u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i u rastvoru s miješanjem pri brzini od 700 o/min. Ovo ponašanje je karakteristično za sve dane izlaganja i brzine miješanja.



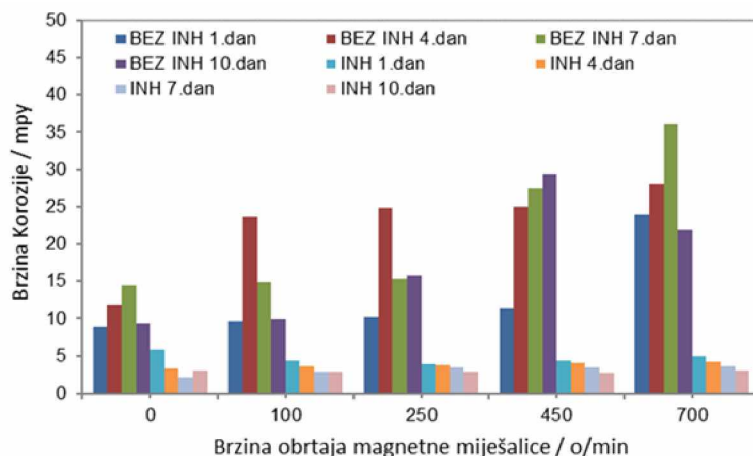
Slika 4.20. Poređenje polarizacionih krivih na elektrodama sa čistom rđom i inhibitorom modificovanim slojem rđe nakon jednog dana izlaganja u 0,51 M NaCl pri miješanju elektrolita pri brzinama 0 o/min. i 700 o/min.

Za uporedne krive, struja je prikazana kao funkcija polarizacije, npr. elektrodni potencijal odstupa od korozionog potencijala. Obje struje, i katodna i anodna su niže u slučaju inhibitorom modificovanog sloja rđe, što ukazuje na to da inhibitorom modificovani sloj rđe djeluje kao barijera difuziji kiseonika [203], ali takođe predstavlja zaštitu površine metala od napada agresivnih hloridnih jona [204].

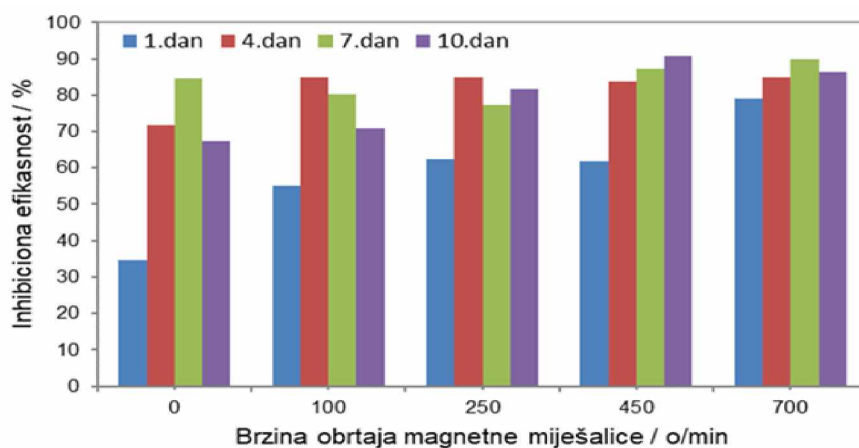
Brzine korozije izračunate iz polarizacionih podataka metodom Tafelove ekstrapolacije prikazane su na slici 4.21. Efikasnost inhibitorom modificovanog sloja rđe može se izračunati pomoću sljedeće jednačine:

$$\frac{IE}{\%} = (CR_0 - CR) / CR_0 \quad (34)$$

gdje  $CR_0$  predstavlja brzinu korozije za sistem sa slojem čiste rđe, dok  $CR$  predstavlja brzinu korozije za sistem sa inhibitorom modificovanim slojem rđe. Slika 4.21. prikazuje efikasnost nakon jednog, četiri, sedam i deset dana izlaganja elektrode sa formiranim slojevima u mirnim i miješanim rastvorima 0,51 M NaCl.



Slika 4.21. Histogram brzina korozije izračunatih iz polarizacionih podataka metodom Tafelove ekstrapolacije pri različitim vremenima izlaganja u 0,51 M NaCl i pri različitim brzinama miješanja elektrolita.



Slika 4.22. Histogram efikasnosti modificiranog sloja rđe pri različitim vremenima izlaganja u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja elektrolita.

Brzine korozije su slične kao one, koje su dobijene na LPR eksperimentima. Sa slika 4.21. i 4.22. možemo zaključiti da je inhibiciona efikasnost veća u protočnom nego u mirnom sistemu, vjerovatno zbog blokiranja transporta kiseonika do površine metala, koje je povećano usljed povećanja brzine miješanja elektrolita [205]. I povećanje i smanjenje brzine korozije je uočljivo za čelik sa vremenom u inhibiranim, kao i u neinhibiranim rastvorima NaCl [195, 206]. Brzina korozije prikazana na slici 4.21. se mijenja sa

vremenom izlaganja i brzinom miješanja za čisti sloj rđe, vjerovatno zbog postepenog dostizanja prekrivenosti cijele površine elektrode rđom i narednim porastom sloja rđe sa vremenom. Za inhibitorom modificovani sloj rđe, brzina korozije kontinualno opada sa vremenom izlaganja i postaje zavisna od miješanja elektrolita, vjerovatno zbog efikasnosti dobrog zaštitnog sloja, koji sprječava difuziju kiseonika i sa tokom vremena se popunjava dodatnim rđanjem unutar pora sloja. Ovaj zaključak se poklapa sa prethodnim objavljenim podacima impendanse [207], gdje je za isti sistem prikazano da inhibitorom modificovani sloj rđe ima nisku frekvenciju parametra konstantnog faznog elementa  $n$  blizu 0,5, što je i prikazano pomoću oblika Nyquistovih dijagrama [208], što ukazuje na uticaj difuzije u porama sloja površine.

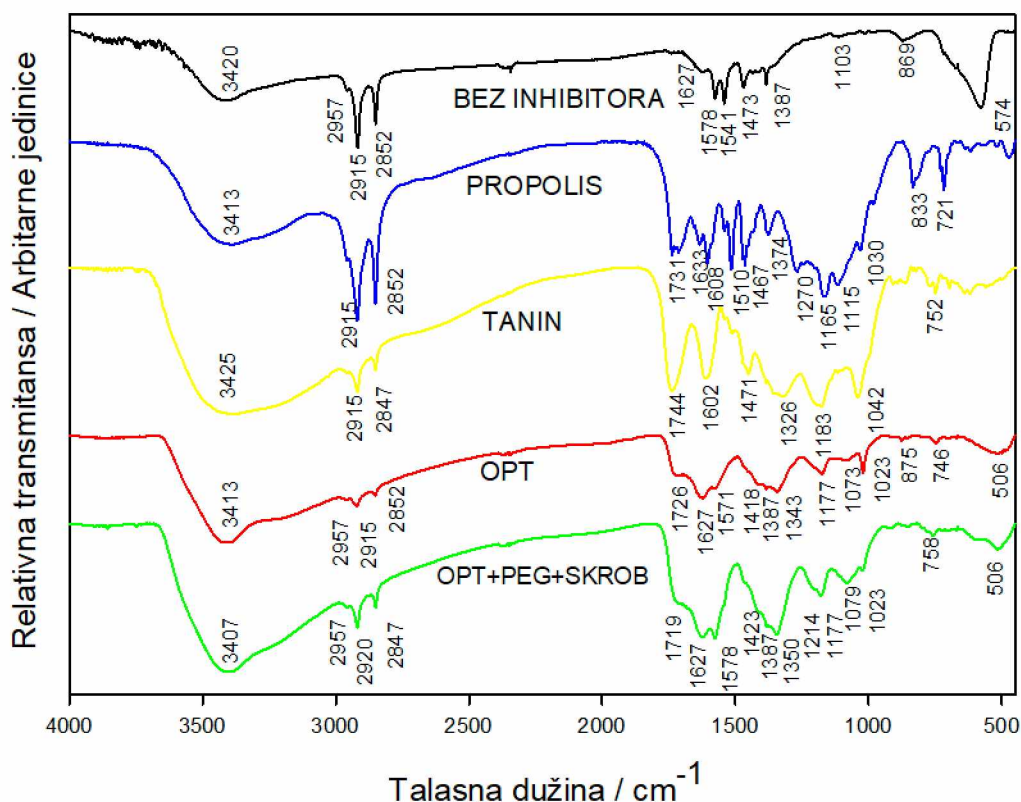
#### **4.4. Fourierova transformaciona infra crvena spektroskopija (FTIR)**

Slika 4.23. prikazuje FTIR spektre propolisa i tanina i slojeva formiranih na čeličnim elektrodama u neinhibiranom rastvoru, kao i u rastvorima T+B+P, odnosno T+B+P+PEG+S. Spektar sloja rđe iz neinhibiranog rastvora ukazuje na prisustvo smješe  $\text{FeCl}_3$  (spektar ID= 8ns2iWUHtq7, [209]),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (spektar ID= 8ns2iWUHtq7, [210]) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (spektar ID= AVGw5xAY59X, [211]). Naročito, grupa na  $574\text{ cm}^{-1}$  odgovara Fe-O vibracijama magnetita [212], grupe oko  $750$  i  $870\text{ cm}^{-1}$  pokazuju prisustvo goetita, dok grupe na  $1023$  i  $1177\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na prisustvo lepidokrokita. Region otiska prsta FTIR spektra između  $400$  i  $1800\text{ cm}^{-1}$  tanina, propolisa i sloja T+B+P je sličan između tri uzorka i takođe je sličan referentnom spektru tanina (spektar ID= KPLVhGlArJg, [213]). Tamno ljubičasta obojenost sloja površine elektrode, koji se u potpunosti razvija kroz period od 24 h, potvrđuje prisustvo tanina u obliku željeznog tanata [214].

Naročito, grupa na  $1326\text{ cm}^{-1}$  u spektru tanina je karakteristika grupisanja vibracije O-C u fenolnoj hidroksilnoj grupi [215]. Interakcija između jona željeza i fenolnih hidroksilnih grupa pomjera O-C vezu vibracija istezanja prema većim talasnim dužinama, u konkretnom slučaju od  $1343$  do  $1350\text{ cm}^{-1}$  u slojevima T+B+P i T+B+P+PEG+S, respektivno. Grupa tanina na  $1744\text{ cm}^{-1}$  odgovara C=O vezi, pri čemu dolazi do

pomjeranja polifenola ka manjim talasnim dužinama [215], npr.  $1726\text{ cm}^{-1}$  u slučaju sloja T+B+P pomjera se do  $1719\text{ cm}^{-1}$  u slučaju sloja T+B+P+PEG+S. Vrhovi na  $1417\text{ cm}^{-1}$  i  $1423\text{ cm}^{-1}$  u slojevima T+B+P i T+B+P+PEG+S, respektivno mogu biti pripisani adsorpciji vrha polifenolne C=O vibracije [216].

Najznačajnija razlika između FTIR spektra rđe i inhibitorom modificiranog sloja rđe je gubitak intenziteta i pomjeranje vrha magnetita sa  $574\text{ cm}^{-1}$  u slučaju sloja rđe do  $506\text{ cm}^{-1}$  u slučaju inhibitorom modificiranog sloja rđe, vjerovatno zbog procesa konverzije rđe do željeznog tanata [215]. FTIR spektri pokazuju dominantnu ulogu vrsta flavanoida, prisutnih u taninu i propolisu na formiranje inhibitorom modificiranog sloja rđe.

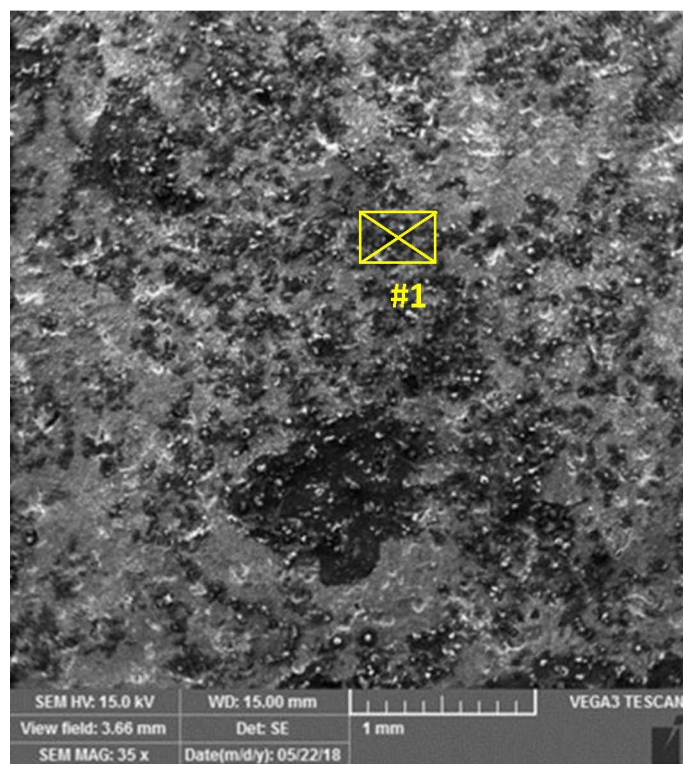


Slika 4.23. FTIR spektri propolisa i tanina i formiranih slojeva na elektrodama čelika X52 5 L u rastvoru čistog 0,51 M NaCl, rastvoru T+B+P i rastvoru T+B+P+PEG+S.

#### 4.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i EDX analiza

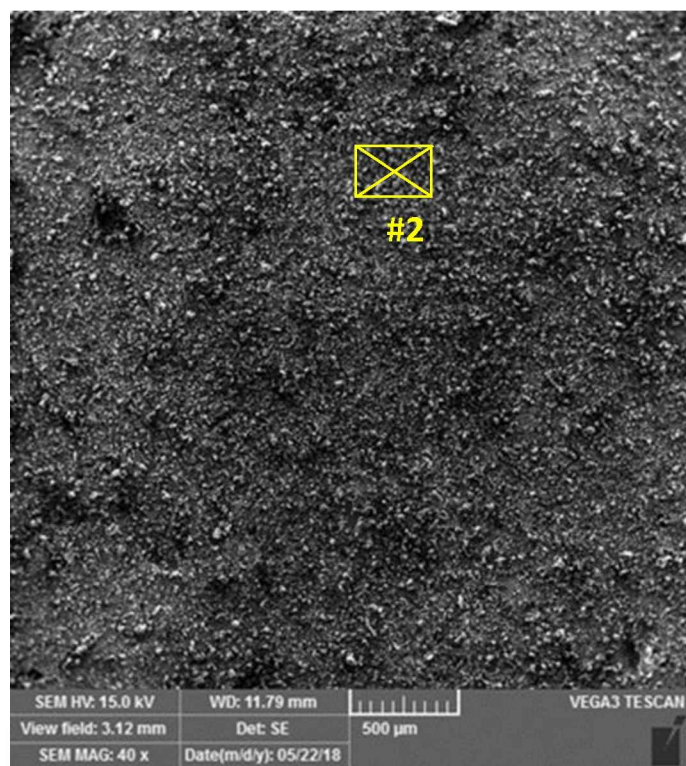
Prije skeniranja elektronskom mikroskopijom slabo držeći dio sloja je raznesen u struji gasa azota, tako da je ostao samo dobro držeći dio sloja. Slike 4.24, 4.26. i 4.28. prikazuju

površinu metala sa slojem rđe, dok slike 4.25, 4.27. i 4.29. prikazuju površinu metala sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe iz rastvora T+B+P+PEG+S.

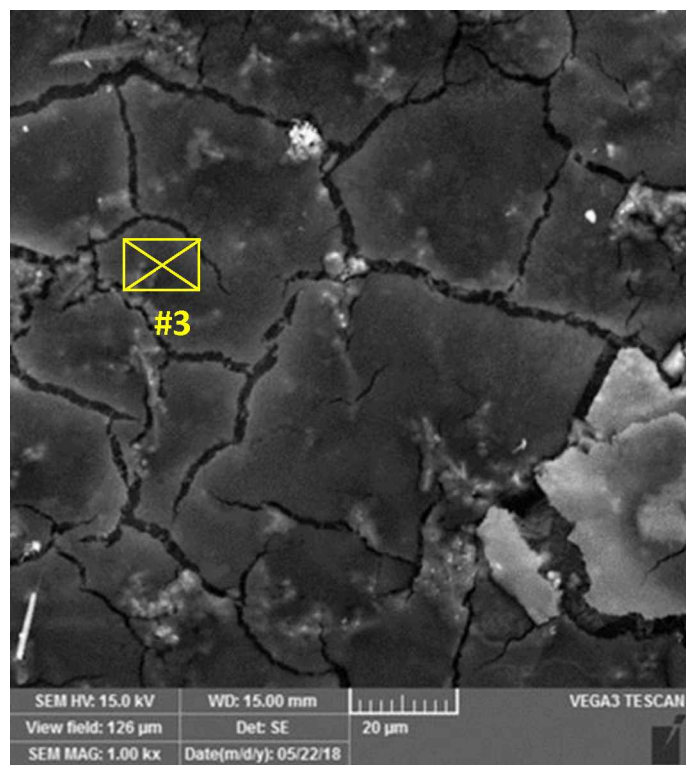


Slika 4.24. Površina metala sa slojem rđe pri uvećanju od 35×.

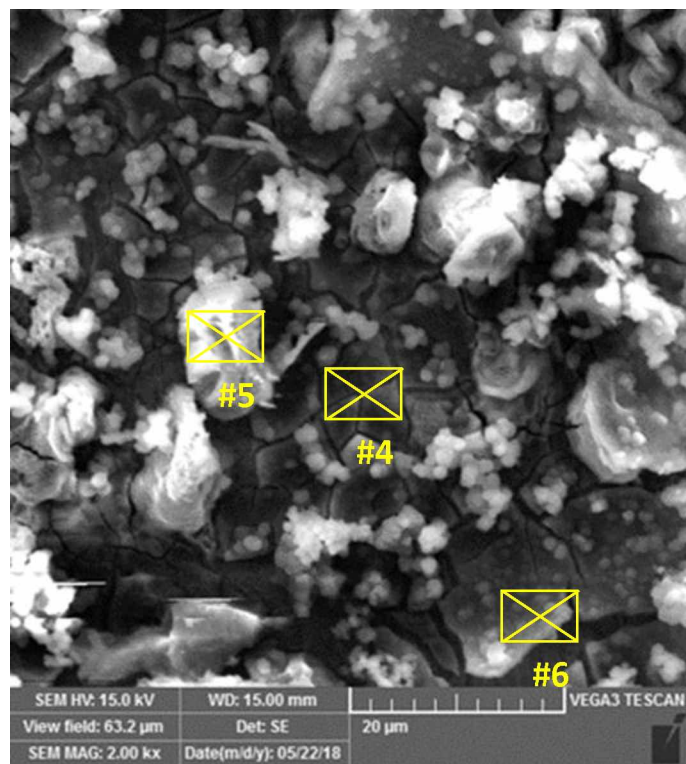




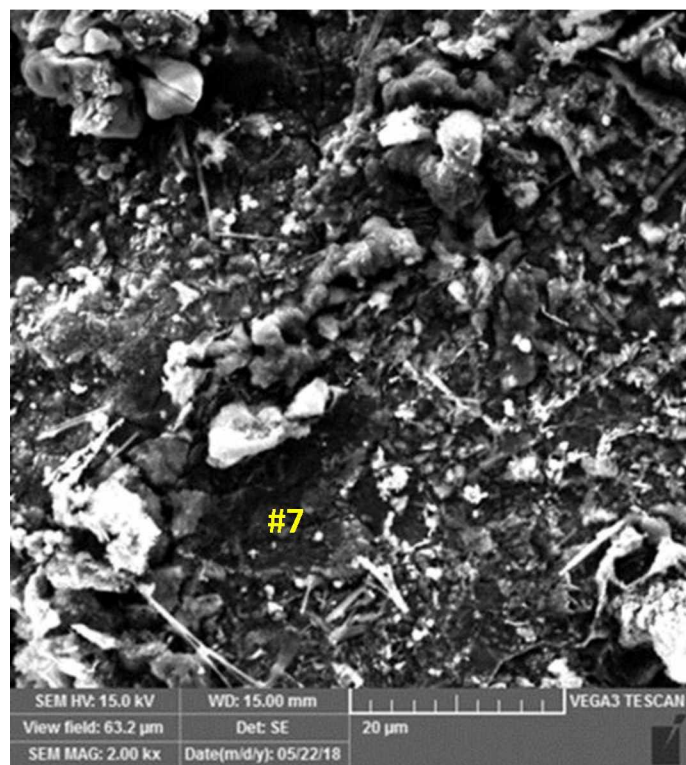
Slika 4.25. Površina metala sa inhibitorom modificovanim slojem rđe iz rastvora  
T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 40×.



Slika 4.26. Površina metala sa slojem rđe pri uvećanju od 1000×.

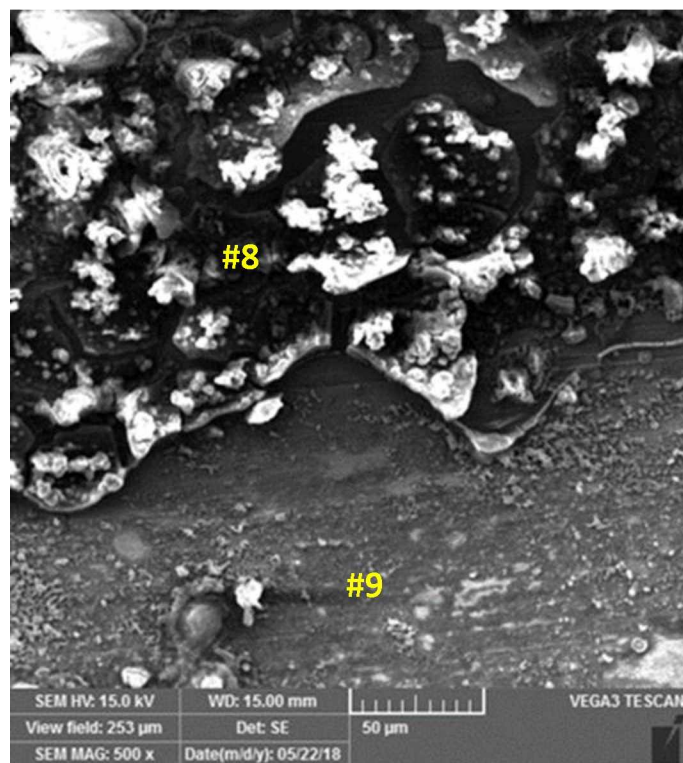


Slika 4.27. Površina metala sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe pri uvećanju od 2000 $\times$ .



Slika 4.28. Površina metala sa slojem rđe pri uvećanju od 2000 $\times$ .





Slika 4.29. Površina metala sa inhibitorom modifikovanim slojem rđe iz rastvora T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 500×.

EDX rezultati za mjerenja pozicija od #1 do #9 su prikazani u tabeli 4.5.

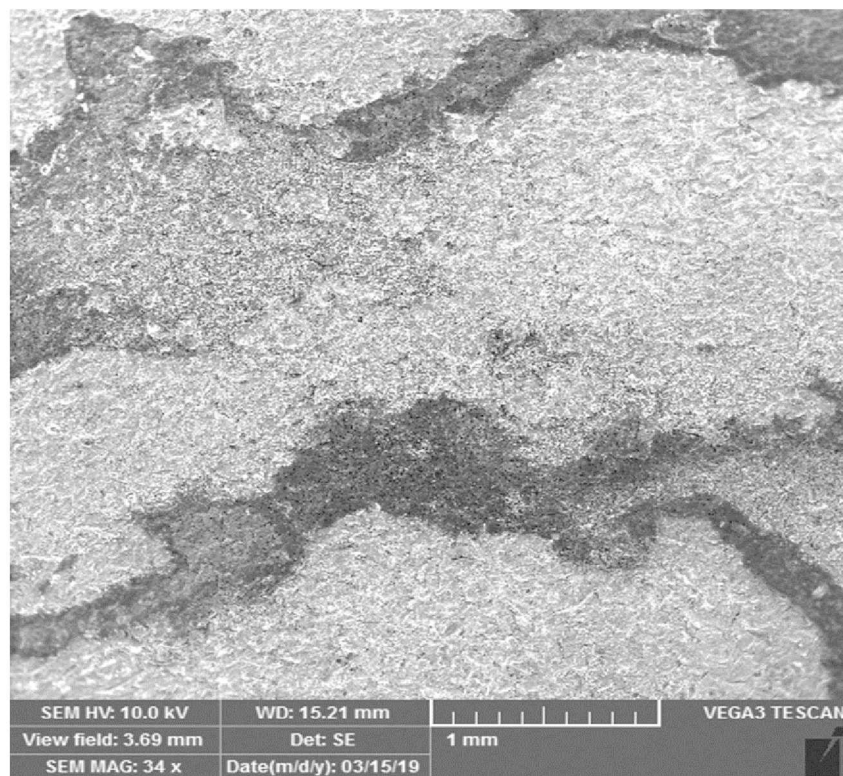
Tabela 4.5. Rezultati elementarnih analiza u masenim % za mjerenje pozicija sa slika od 4.24. do 4.29.

Element	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
<b>Fe</b>	68,7	46,9	57,4	40,6	40,4	66,5	79,0	41,7	66,5
<b>O</b>	25,9	31,7	34,8	29,1	33,2	26,2	19,2	27,8	26,2
<b>C</b>	4,2	16,5	4,6	25,9	21,4	5,6	1,8	25,7	5,6
<b>Na</b>	1,2	3,6	3,2	3,9	3,1	1,7	-	4,8	1,7
<b>Cl</b>	-	1,3	-	0,5	1,8	-	-	-	-

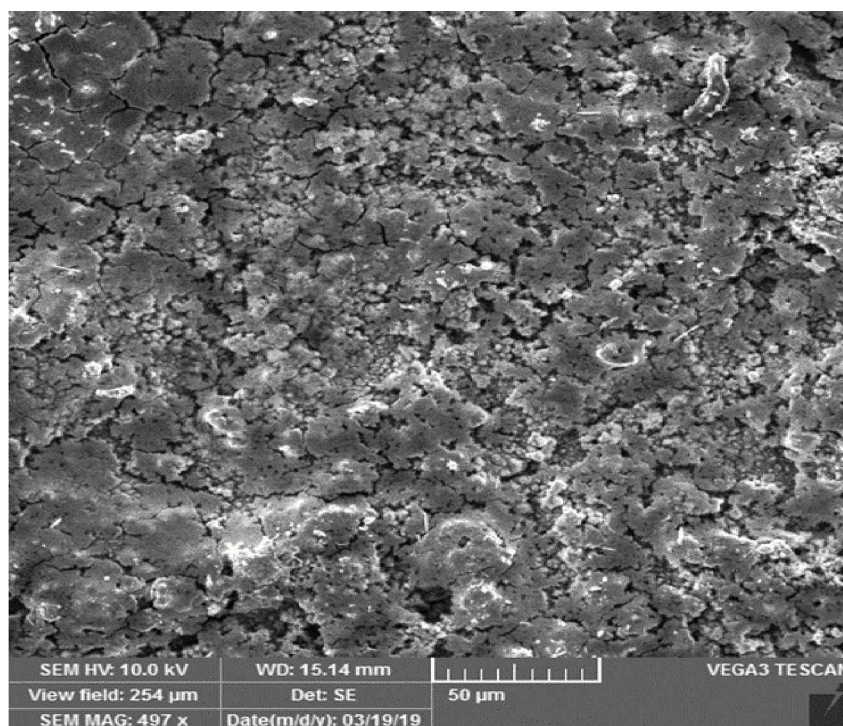
Kiseonik i ugljenik pronađeni u sloju rđe u višku u odnosu na supstrat, vjerovatno potiču od površinskih oksida i karbonata, koji su formirani u neutralnom rastvoru pri kontaktu sa vazduhom [217]. Fina zrnasta struktura dobijena u oba slučaja je takođe vjerovatno zbog površinskih oksida i karbonata. Inhibitorom modificovani sloj rđe je znatno gušći i uniforman u mikrografu, prikazanom na slici 4.25. od sloja rđe, prikazanom na slici 4.24. Korozioni defekti u formi plitkih jama su vidljivi samo u slučaju sloja rđe. Morfologija sloja tanata je slična onoj, koja je nedavno objavljena za taninsku kiselinu na Q235 ugljeničnom čeliku u 3,5% NaCl [194]. Slično, zbog prisustva inhibitora sadržaj ugljenika je mnogo veći u inhibitorom modificovanom sloju rđe na lokacijama #2, #4, #5 i #8 (16-25 masenih %) nego u sloju rđe na lokacijama #1, #3 i #7 (< 6 masenih %). Niski sadržaj ugljenika je takođe dobijen na lokaciji pukotine u inhibitorskom sloju izbačenom prema metalnoj površini na lokaciji #6 i u području oštećenog sloja, gdje je supstrat čisto vidljiv na lokaciji #9.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je rađena i na kuponima od ugljeničnog čelika, dimenzija 75 mm × 2 mm 5 × 2 mm, koji su stajali 24 h uronjeni u rastvoru 0,51 M NaCl bez inhibitora, kao i u istom rastvoru sa smješom inhibitora T+B+P i smješom inhibitora T+B+P+PEG+S. Potom su sa formiranim slojevima prebačeni u neinhibirani 0,51 M NaCl, gdje su takođe stajali 24 h. Nakon toga su izvađeni iz rastvora i osušeni, a zatim je vršena analiza skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), kao i EDX analiza.

Na slici 4.30. prikazan je pri najmanjem povećanju izgled kupona sa slojem rđe, formiranim nakon 24 h stajanja u neinhibiranom rastvoru 0,51 M NaCl. Na kuponu se vide svijetla područja na kojima je izložena čista površina metala i tamna područja na kojima je nakupljena rđa. Na većim povećanjima, na slikama od 4.31. do 4.36. posmatrana su odvojeno čista i zardala područja.

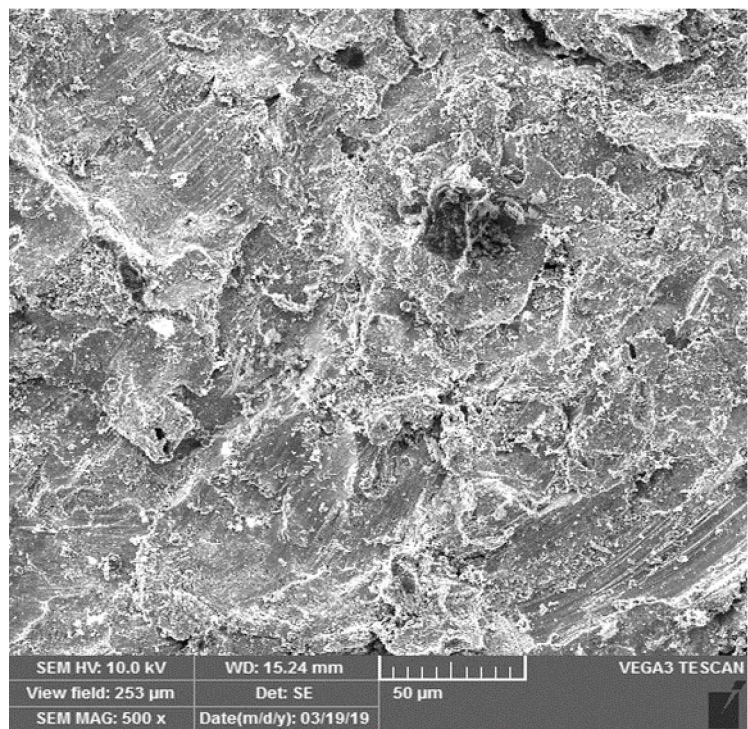


Slika 4.30. Površina uzorka sa slojem rđe pri minimalnom uvećanju od 35 $\times$ .

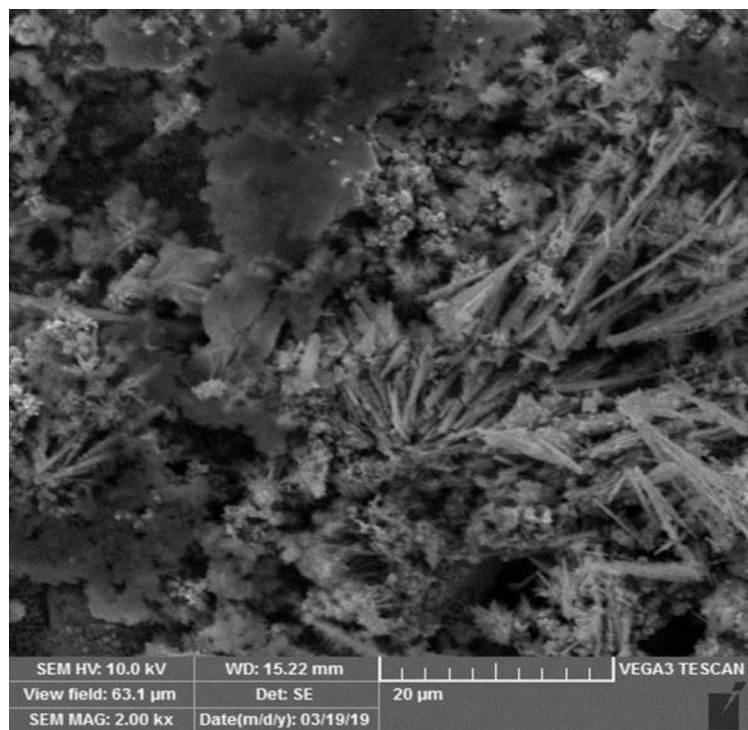


Slika 4.31. Površina uzorka bez inhibitora sa slojem rđe pri uvećanju od 500 $\times$ .

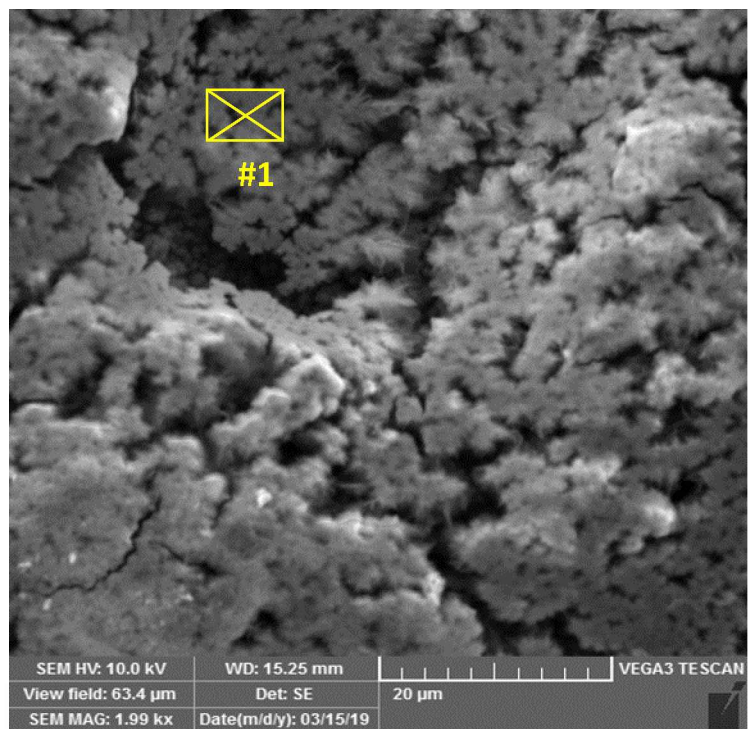




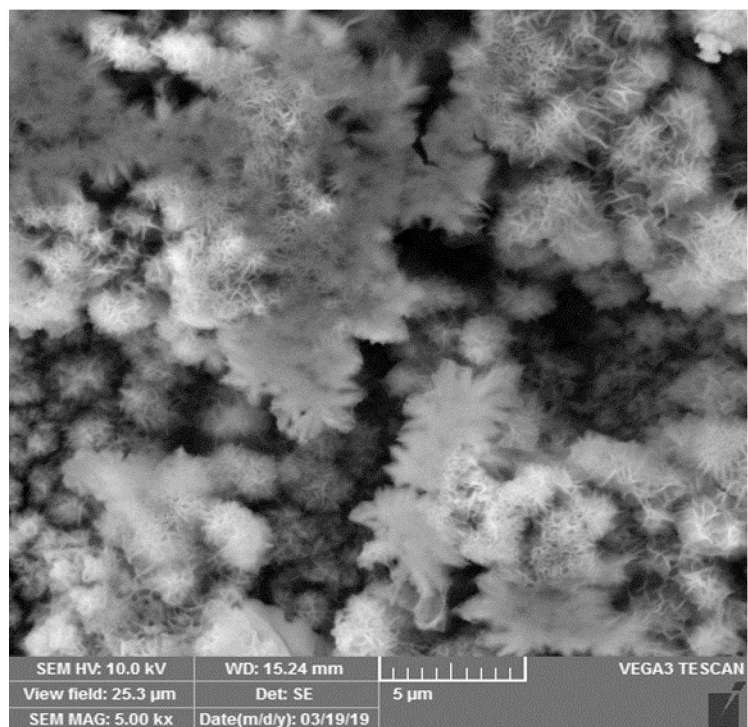
Slika 4.32. Površina uzorka bez inhibitora bez sloja rđe pri uvećanju od 500 $\times$ .



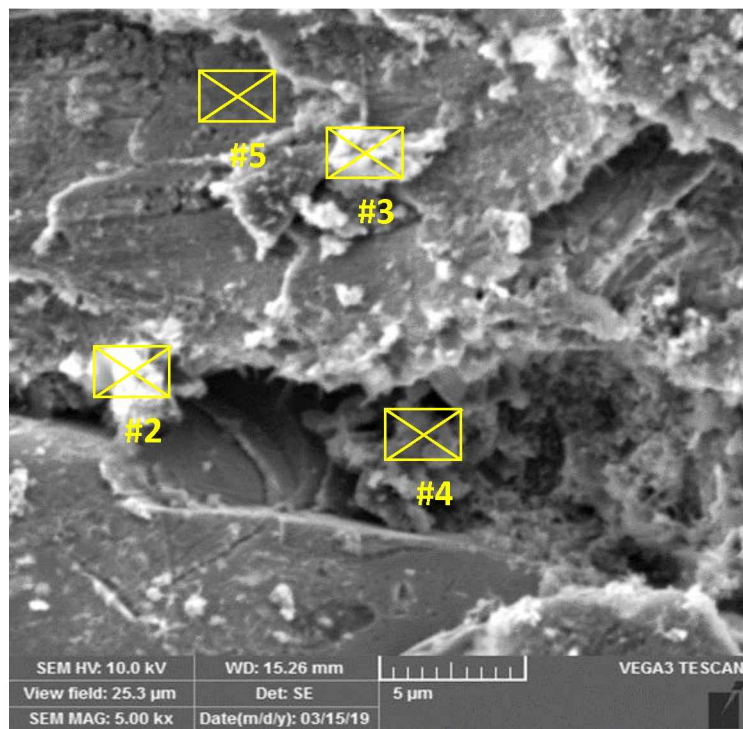
Slika 4.33. Površina uzorka bez inhibitora sa slojem rđe pri uvećanju od 2000 $\times$ .



Slika 4.34. Površina uzorka bez inhibitora sa slojem rđe pri uvećanju od 2000×



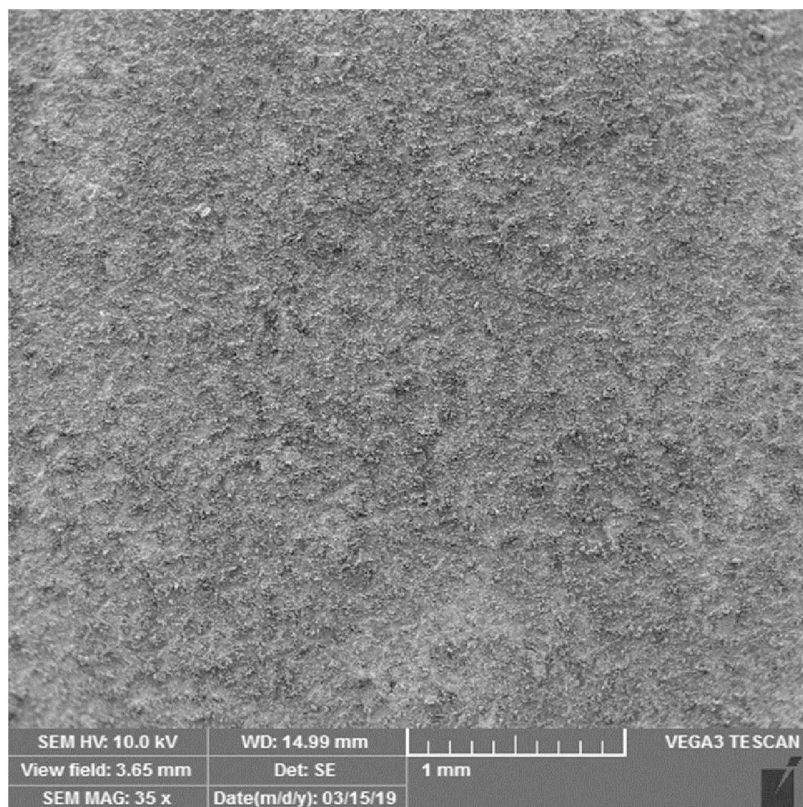
Slika 4.35. Površina uzorka bez inhibitora bez sloja rđe pri uvećanju od 5000×



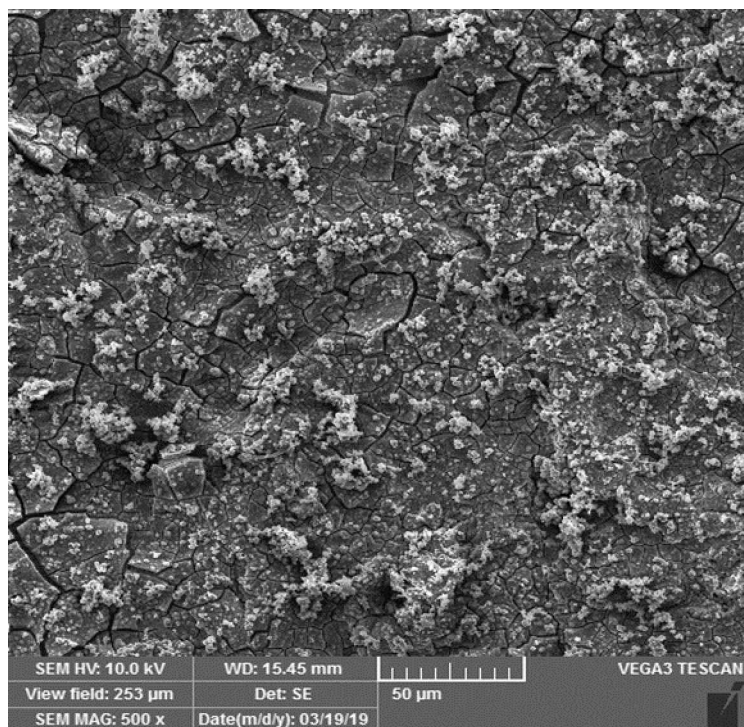
Slika 4.36. Površina uzorka bez inhibitora sa slojem rđe pri uvećanju od 5000 $\times$ .

Na slici 4.37. prikazan je pri najmanjem povećanju izgled kupona sa slojem formiranim nakon 24 h stajanja u rastvoru 0,51 M NaCl sa smješom inhibitora T+B+P. Na kuponu se vidi ravnomjerni sloj inhibitorom modificovanih korozionih produkata. Sloj je proučavan na većim povećanjima, na slikama od 4.38. do 4.41.

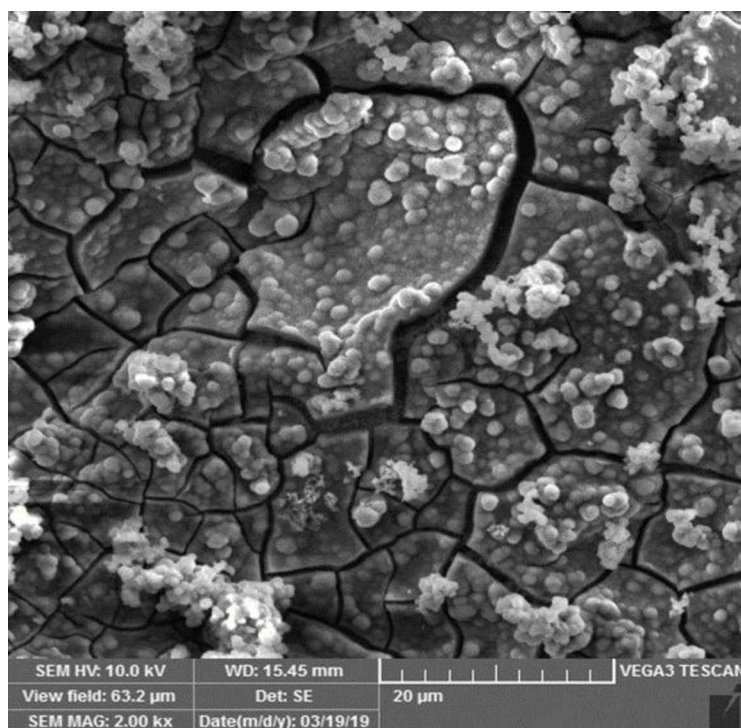




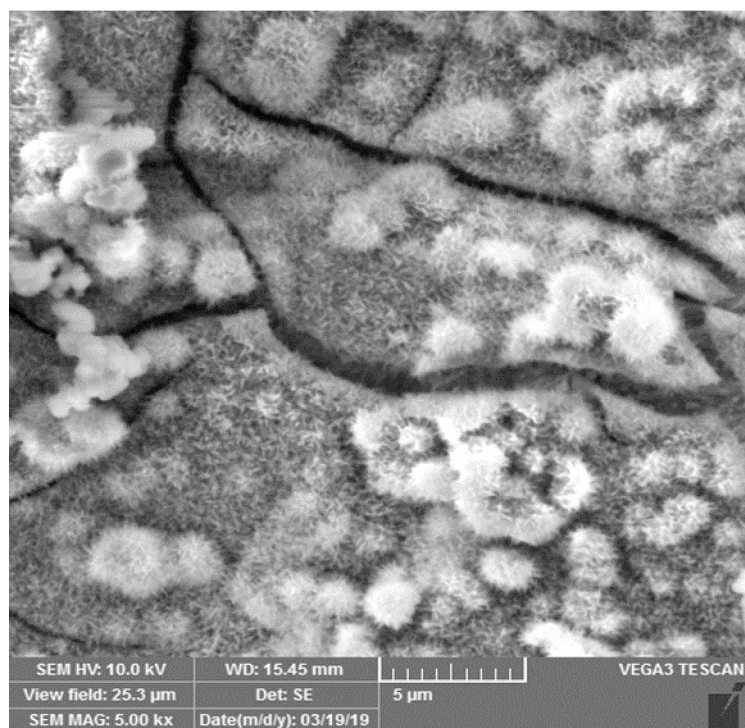
Slika 4.37. Površina uzorka sa slojem T+B+P pri minimalnom uvećanju od 35 $\times$ .



Slika 4.38. Površina uzorka sa slojem T+B+P pri uvećanju od 500 $\times$ .

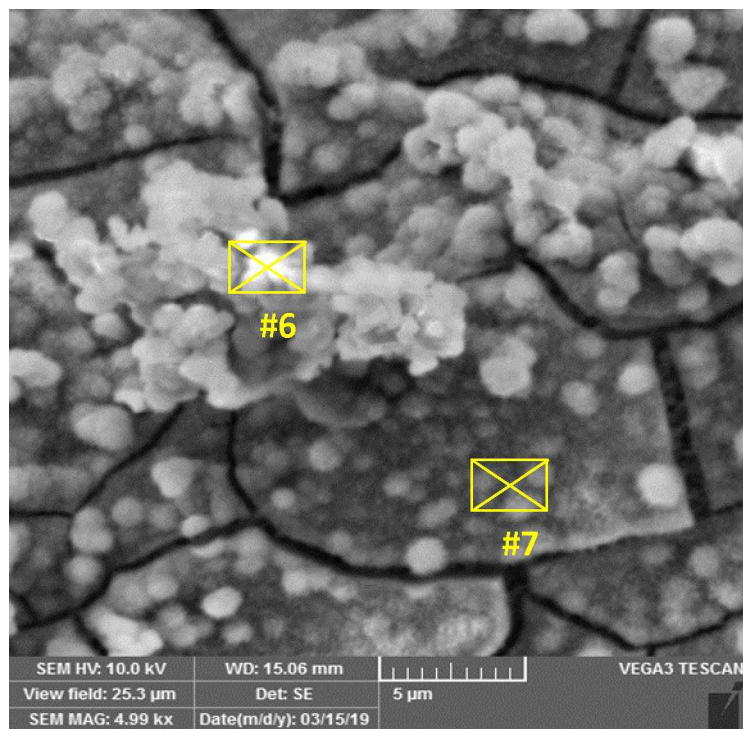


Slika 4.39. Površina uzorka sa slojem T+B+P pri uvećanju od 2000×.



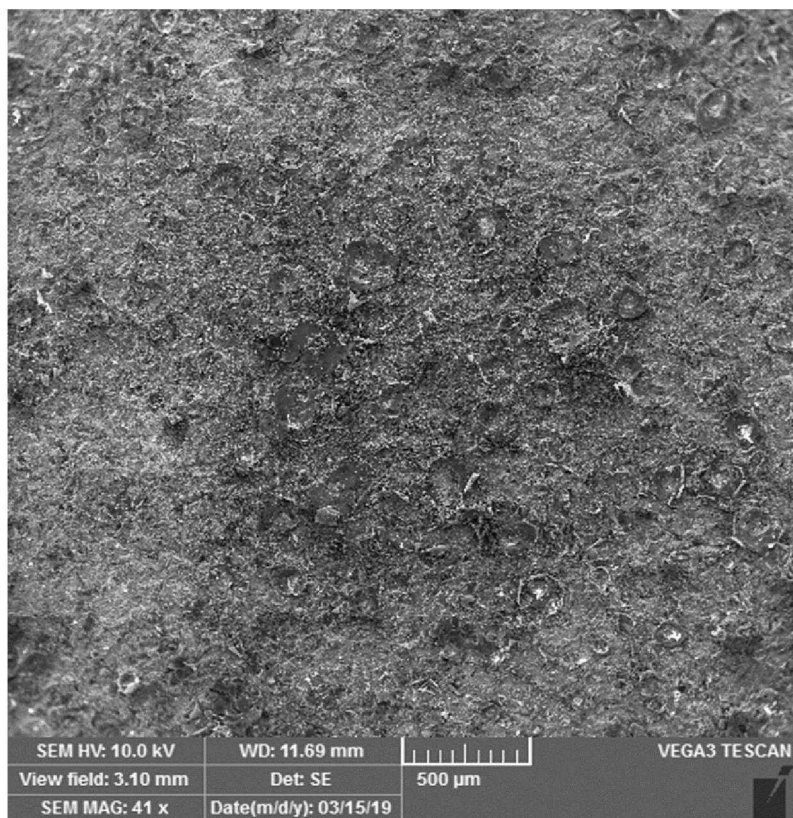
Slika 4.40. Površina uzorka sa slojem T+B+P pri uvećanju od 5000×.



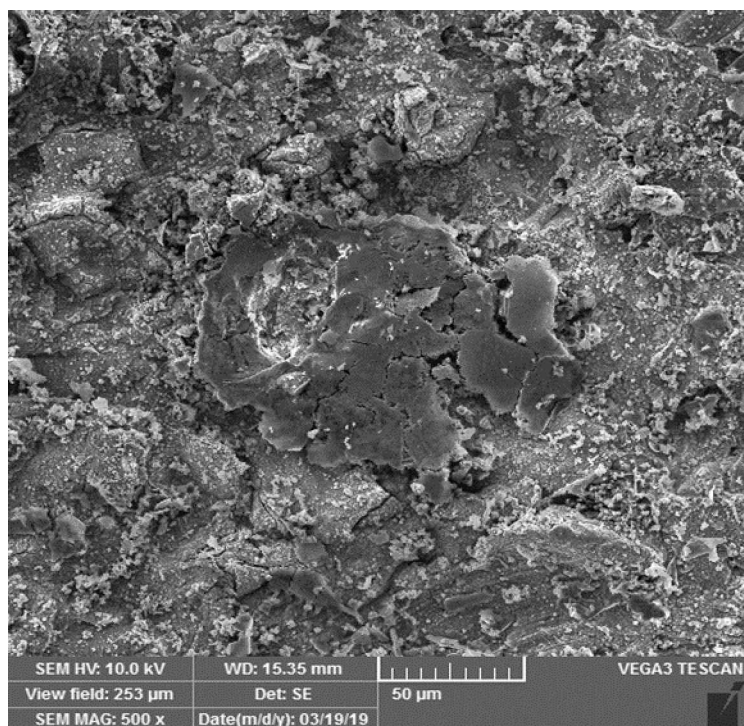


Slika 4.41. Površina uzorka sa slojem T+B+P pri uvećanju od 5000 $\times$ .

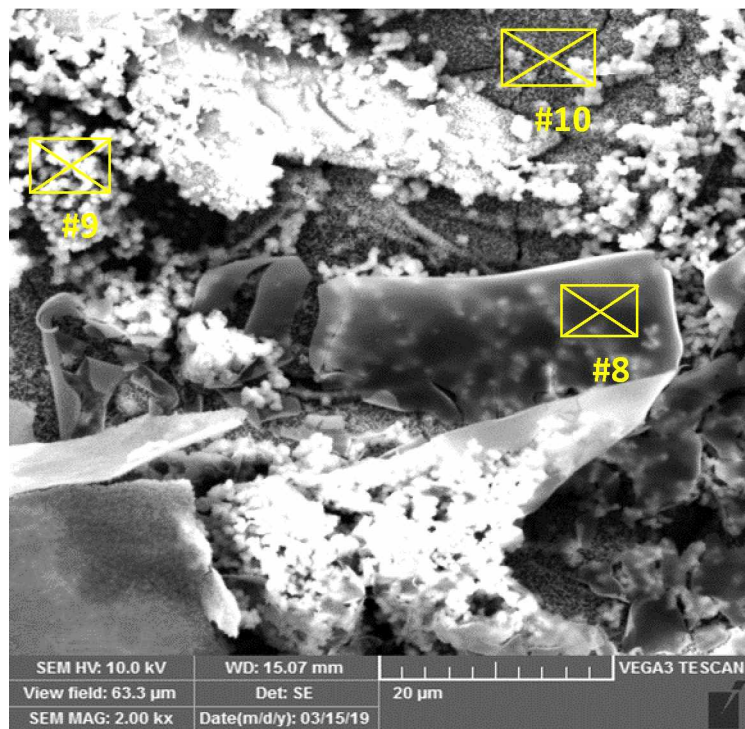
Na slici 4.42. prikazan je pri najmanjem povećanju izgled kupona sa slojem formiranim nakon 24 h stajanja u rastvoru 0,51 M NaCl sa smješom inhibitora T+B+P+PEG+S. Na kuponu se takođe vidi ravnomjerni sloj inhibitorom modifikovanih korozionih produkata. Sloj je proučavan na većim povećanjima, na slikama od 4.43. do 4.46.



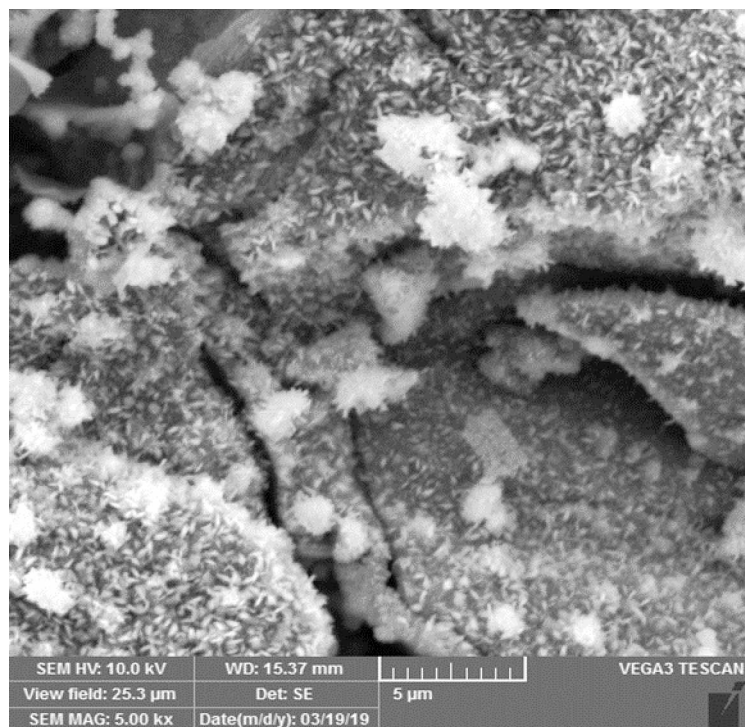
Slika 4.42. Površina uzorka sa slojem T+B+P+PEG+S pri minimalnom uvećanju od 35×.



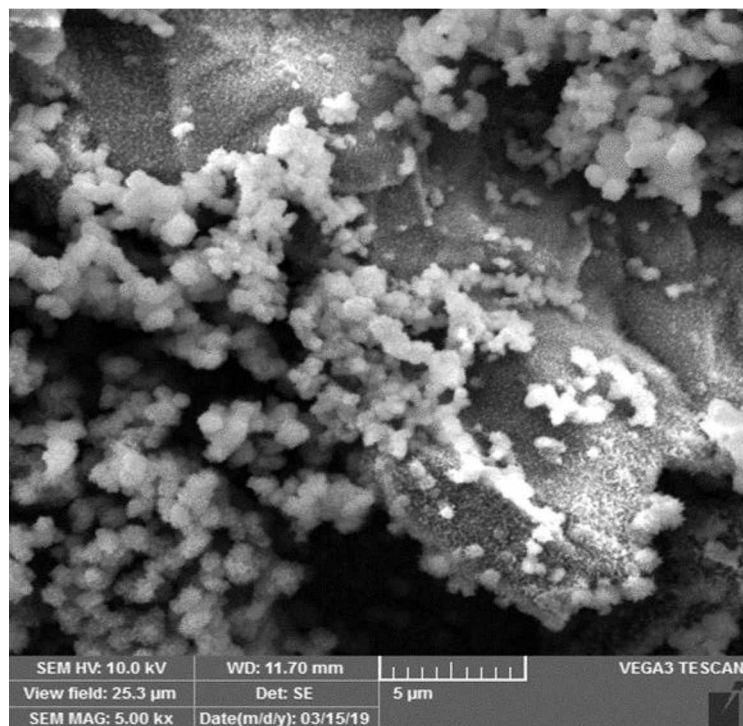
Slika 4.43. Površina uzorka sa slojem T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 500×.



Slika 4.44. Površina uzorka sa slojem T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 2000×.



Slika 4.45. Površina uzorka sa slojem T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 5000×.



Slika 4.46. Površina uzorka sa slojem T+B+P+PEG+S pri uvećanju od 5000×.

U tabeli 4.6. prikazani su rezultati dobijeni EDX metodom za ispitivane površine kupona na svim označenim lokacijama.

Tabela 4.6. Rezultati elementarne analize EDX metodom za ispitivane površine na lokacijama od #1 do #10, izraženi u masenim %.

Element	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
Fe	64,9	42,6	64,9	95,5	92,8	33,3	32,8	44,6	40,2	55,6
O	24,6	28,6	31,2	4,5	7,2	38,6	39,8	32,2	40,0	33,8
C	1,7	4,6	2,3	-	-	22,1	22,1	18,0	15,2	6,8
Na	8,2	15,1	1,6	-	-	4,5	4,6	3,5	2,6	2,7
Cl	0,6	9,1	-	-	-	1,5	0,7	1,7	2,0	1,1

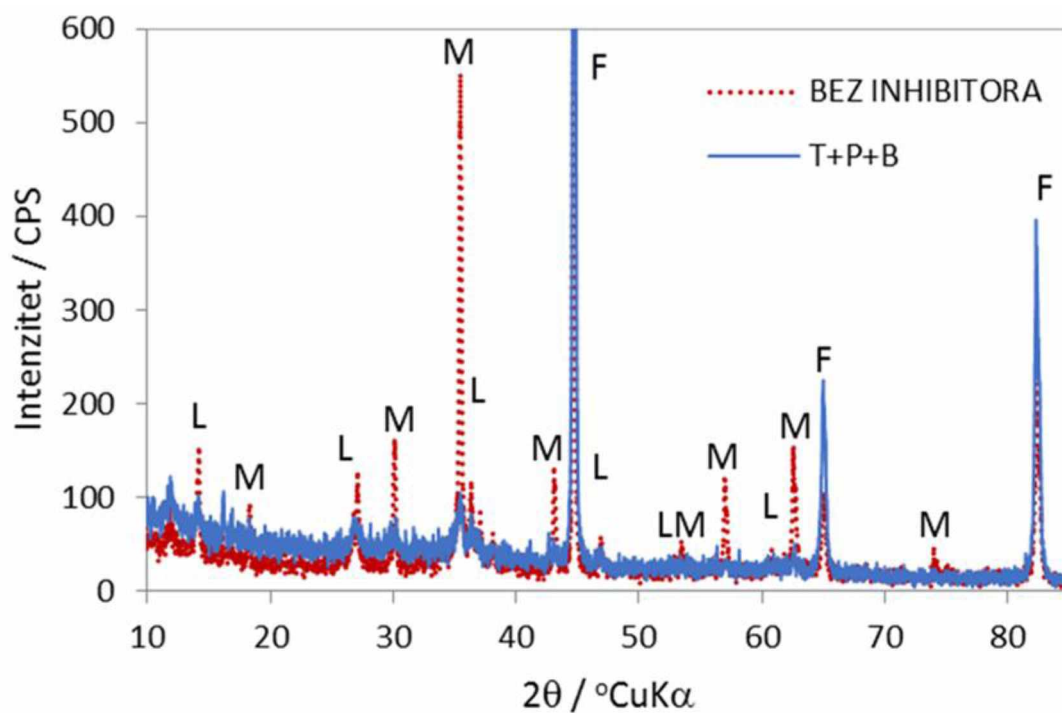
Na osnovu rezultata iz tabele 4.6. može se zaključiti da je na lokacijama, na kojima se nalazi sloj rđe od #1 do #5, prisutan najveći procenat željeza, dok je na lokacijama sa

inhibitorom modificovanim slojevima rđe od #6 do #10 prisutan manji procenat željeza, a veći kiseonika i ugljenika. Najveći sadržaj ugljenika prisutan je na lokacijama sa slojem rđe modificovane smješom inhibitora T+B+P #6 i #7, nešto manji na lokacijama sa slojem rđe modificovane smješom inhibitora T+B+P+PEG+S od #8 do #10, dok je najmanji sadržaj ugljenika prisutan na lokacijama sa slojem nemodificovane rđe od #1 do #5. Pad željeza prati porast kiseonika i ugljenika, i obrnuto, što ukazuje na vjerovatnu prisutnost organskih jedinjenja u inhibitorskim smješama modificovanoj rđi.

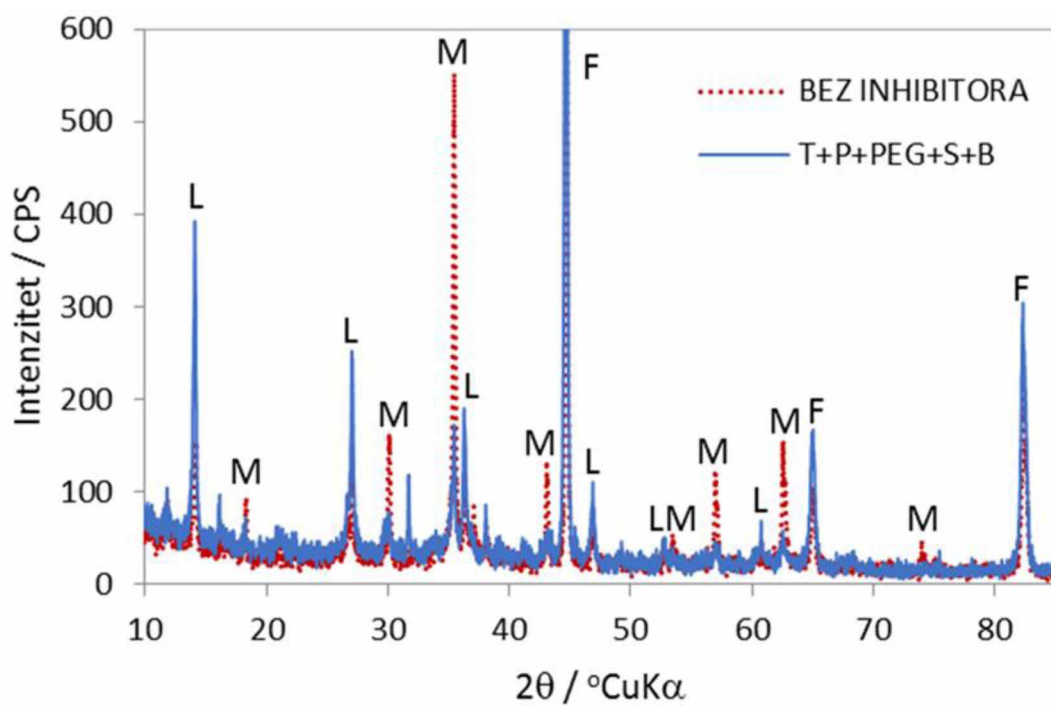
#### **4.6. XRD mjerenja**

Rezultati XRD mjerenja prikazani su na slici 4.48. i 4.49. Ferit ( $\alpha$ -Fe, ICDD PDF No.65-4899), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICDD PDF No. 19-629), lepidokrokit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ , ICDD PDF No. 70-714), akageneit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ , ICDD PDF No. 34-1266) su identifikovani na površini uzoraka čelika i u slučaju rđe i u slučaju inhibitorom modificovanog sloja rđe. Halit ( $\text{NaCl}$ , ICDD PDF No. 5-628) i gvožđe hlorid tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) su identifikovani samo u inhibitorom modificovanom sloju rđe. Osim feritnog vrha (F) koji odslikava prisustvo supstrata, najvidljiviji vrhovi su oni na kojima se nalaze magnetit (M) i lepidokrokit (L), koji su prethodno opaženi u prisustvu tanina [218-220]. Vrste tanata, koje su prethodno dokazane FTIR-om [207] su čisto vidljive, jer sadrže duboko tamno-plavu boju, što se nije moglo detektovati zbog njihove amorfne prirode.





Slika 4.48. Rentgenski difraktogram inhibitorom T+P+B inhibitorskom smješom modifikovanog sloja rđe na ploči od čelika X52 5L.



Slika 4.49. Rentgenski difraktogram T+P +B+PEG+S inhibitorskom smješom modifikovanog sloja rđe na ploči od čelika X52 5L.

Na slici 4.48. i 4.49. istaknuti su samo označeni pikovi glavnih faza, F- ferit, M- magnetit, L- lepidokrokit.

U literaturi je pronađeno [221] da, modifikacija sloja rđe isparljivim korozionim inhibitorima (VCI inhibitorima) u 3,5% NaCl povećava sadržaj lepidokrokita za razliku od magnetita, čiji je sadržaj povećan u slučaju formiranja sloja rđe. Takođe, za prikazane analizirane uzorke, intenzitet XRD pikova ukazuje na to da je u sloju rđe bez inhibitora prisutno više magnetita nego lepidokrokita, kao i to da se u inhibitorom modifikovanom sloju rđe nalazi veća količina lepidokrokita nego magnetita. Formiranje magnetita je, prema nekim literaturnim referencama [222], opisano u slučaju više agresivnih sredina u kojima je proces oksidacije brži.

Šrerova jednačina [216]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (35)$$

omogućava izračunavanje prosječne veličine kristalita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formiranog u rđi, u odsustvu i prisustvu smješe inhibitora. Veličina čestice u nanometrima označena je s  $D_{hkl}$ , širina pika na polovini maksimalnog intenziteta podešena za instrumentalno proširenje označena je simbolom  $\beta$ , talasna dužina radijacije označena simbolom  $\lambda$  iznosi 0,15406 nm, dok je za faktor oblika  $k$  uzeta vrijednost 0,89. Računanje je vršeno za (311) ravan kubične inverzne spinalne strukture  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , koja je nastala pri vrijednosti Bregovog ugla  $\Theta$  od 35,42°.

Prosječno izračunata veličina kristalita sloja rđe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  iznosi 103 nm i kristalita inhibitorom modifikovanog sloja rđe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  iznosi 52 nm. Smanjenje veličine kristalita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je prethodno opaženo kod sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /taninska kiselina, ali nije praćeno sa značajnim smanjenjem intenziteta pikova [216]. Smanjenje veličine kristala, nezavisno od širenja pika, takođe prouzrokuje određeno smanjenje intenziteta pika. Međutim, u prikazanom slučaju u uzorku tretiranim sa smješom inhibitora smanjuje se intenzitet pikova magnetita, što odgovara promjeni količine magnetita. Stoga se sa sigurnošću može zaključiti da je kristaliničnost  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  izmijenjena u prisustvu smješe inhibitora.

#### 4.7. Rezultati dobijeni ICP-MS metodom

Pomoću ICP-MS metode su ispitivani kuponi od ugljeničnog čelika dimenzija 75 mm × 25 mm × 2 mm, koji su uronjeni u rastvor 0,51 M NaCl bez inhibitora, kao i u istom rastvoru sa inhibitorom T+B+P i sa inhibitorom T+B+P+PEG+S. U ovim rastvorima, pločice su stajale 24 h, nakon čega su pločice sa formiranim slojevima prebačene u neinhibirani 0,51 M NaCl u kome su stajale 24 h. Poslije toga vršeno je određivanje koncentracije željeza u tom elektrolitu pomoću ICP-MS metode. Na osnovu ICP-MS metode dobijeni su rezultati, prikazani u tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Sadržaj željeza u 0,51 M rastvoru NaCl nakon 24 h izlaganja elektrode s formiranim slojem rđe ili inhibitorom modifikovane rđe, izražen u mg /l.

Rastvor	Sadržaj Fe, mg /l
Sloj rđe u 0,51 M NaCl bez inhibitora	4,1
Sloj T+B+P u 0,51 M NaCl bez inhibitora	0,8
Sloj T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl bez inhibitora	1,04

Nakon preračunavanja sadržaja željeza u brzinu korozije dobijeni su sljedeći rezultati, koji su prikazani u tabeli 4.8.



Tabela 4.8. Brzine korozije dobijene nakon preračunavanja sadržaja željeza u elektrolitu dobijenog ICP-MS metodom.

<b>Rastvor</b>	<b>Brzina korozije, mpy</b>
Sloj rđe u 0,51 M NaCl bez inhibitora	1,32
Sloj T+B+P u 0,51 M NaCl bez inhibitora	0,256
Sloj T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl bez inhibitora	0,336

Na osnovu rezultata iz tabele 4.7. i tabele 4.8. uočeno je da rastvor T+B+P sadrži najmanju koncentraciju željeza, a samim tim u tom rastvoru je zabilježena i najmanja brzina korozije, dok je u 0,51 M rastvoru NaCl zabilježena najveća koncentracija željeza, kao i najveća brzina korozije.

Na slici 4.50. prikazani su kuponi od ugljeničnog čelika C1010 s formiranim slojem rđe ili inhibitorom modifikovane rđe.



Slika 4.50. S lijeva na desno, kupon sa slojem rđe, kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S, respektivno.

Na slici 4.51. prikazan je kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P, dok je na slici 4.52. prikazan kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S.



Slika 4.51. Kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P.



Slika 4.52. Kupon sa slojem, formiranim pod uticajem smješe inhibitora  
T+B+P+PEG+S.

Sa slika 4.50., 4.51. i 4.52. možemo zaključiti da smješa inhibitora T+B+P stvara najpravnomjerniji sloj koji vjerovatno najefikasnije inhibira koroziju, što je i potvrđeno rezultatima dobijenim pomoću ICP-MS metode.

Pored toga, vršeno je i ispitivanje ICP-MS metodom na pločicama od ugljeničnog čelika API X52 5L dimenzija 30 mm × 40 mm × 3 mm. Pločice su prije uranjanja u rastvor mehanički obrađene brusnim papirom krupnoće 240, zatim odmašćene u ultrazvučnoj kadi sa etanolom i isprane redestilovanom vodom. Pripremljene pločice su stajale uronjene 24 h u neinhibiranom rastvoru 0,51 M NaCl, kao i u istom rastvoru sa smješom inhibitora T+B+P i smješom inhibitora T+B+P+PEG+S. Nakon 24 h na pločici uronjenoj u neinhibirani rastvor 0,51 M NaCl formiran je sloj rđe, dok su na pločicama sa smješom inhibitora T+B+P, odnosno T+B+P+PEG+S formirani slojevi pod uticajem smješe inhibitora. Potom su pločice sa formiranim slojevima prebačene u svježi, neinhibirani rastvor 0,51 M NaCl u kome su ostavljene da stoje 7 dana. Nakon toga, pločice su izvađene iz rastvora, dok su rastvori, u kojima su stajale pločice korišćeni za analizu pomoću metode ICP-MS spektrofotometrije.

Na osnovu ispitivanja ICP-MS metodom dobijeni su rezultati, koji su prikazani u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Sadržaj željeza u 0,51 M rastvoru NaCl nakon 7 dana izlaganja elektrode s formiranim slojem rđe ili inhibitorom modifikovane rđe, izražen u mg /l.

<b>Rastvor</b>	<b>Sadržaj Fe, mg/l</b>
Sloj rđe u 0,51 M NaCl bez inhibitora	18,2
Sloj T+B+P u 0,51 M NaCl bez inhibitora	1,88
Sloj T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl bez inhibitora	4,40

Nakon preračunavanja sadržaja željeza, izraženog u mg/l u brzinu korozije, izraženu u mpy, dobijeni su rezultati, prikazani u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Brzine korozije dobijene nakon preračunavanja sadržaja željeza u elektrolitu dobijenog ICP-MS metodom.

Rastvor	Brzina korozije, mpy
Sloj rđe u 0,51 M NaCl bez inhibitora	1,708
Sloj T+B+P u 0,51 M NaCl bez inhibitora	0,176
Sloj T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl bez inhibitora	0,412

Na osnovu rezultata, prikazanih u tabelama 4.9. i 4.10. može se zaključiti da uzorak sa slojem smješe inhibitora T+B+P, koji je stajao 7 dana uronjen u rastvor 0,51 M NaCl sadrži najmanje željeza, pa samim tim bilježi i najmanju brzinu korozije, dok uzorak sa slojem rđe, koji je takođe stajao 7 dana u istom rastvoru sadrži najviše željeza, pa samim tim bilježi i najveću brzinu korozije.

Na osnovu toga možemo zaključiti da se rezultati ova dva ispitivana uzorka različitih dimenzija i materijala poklapaju, što samim tim ukazuje na efikasnu primjenu ove metode i tačno utvrđen redosljed efikasnosti.

#### 4.8. Rezultati LPR probe sa temperaturom

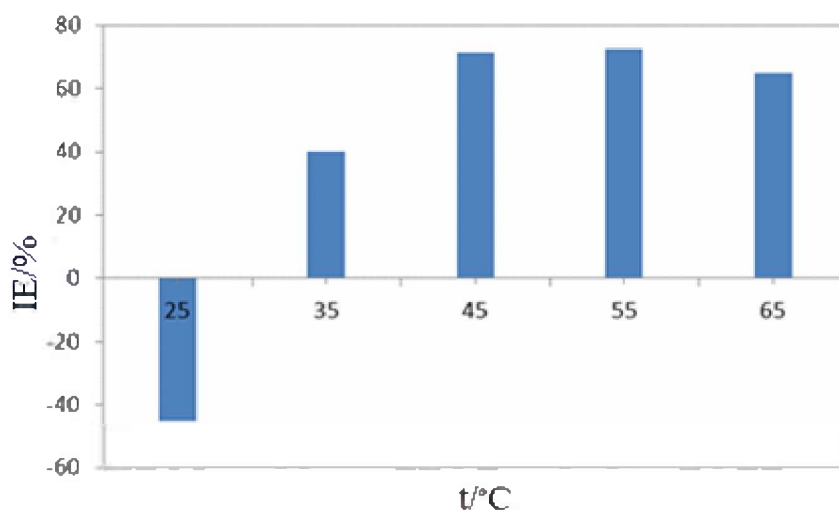
Na LPR probi su vršena mjerenja na sobnoj temperaturi (25 °C), kao i pri povišenim temperaturama od 35°C, 45°C, 55°C i 65°C pri brzini miješanja od 80 o/min. u rastvoru 0,51 M NaCl bez inhibitora, kao i u rastvoru sa smješom inhibitora T+B+P+PEG+S.

Rezultati, dobijeni na LPR probi sa promjenom temperature, prikazani su u tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Rezultati na LPR probi sa promjenom temperature, pri brzini miješanja od 80 o/min, u rastvoru sa čistim 0,51 M NaCl i u inhibiranom rastvoru 0,51 M NaCl sa najefikasnijom smješom inhibitora.

<b>Rastvor</b>	<b>Brzina korozije na 25°C  / mpy</b>	<b>Brzina korozije na 35°C  / mpy</b>	<b>Brzina korozije na 45°C  / mpy</b>	<b>Brzina korozije na 55°C  / mpy</b>	<b>Brzina korozije na 65°C  / mpy</b>
0,51 M NaCl bez inhibitora	13,52	32,70	65,62	80,37	76,84
0,51 M NaCl sa P+B+T+PEG+S smješom inhibitora	19,59	19,58	18,94	22,27	27,07

Na osnovu dobijenih rezultata iz tabele 4.11. može se zaključiti da se brzina korozije povećava sa povišenjem temperature, kao i to da je povećanje brzine korozije jače sa povišenjem temperature u rastvoru 0,51 M NaCl bez inhibitora nego u rastvoru 0,51 M NaCl sa najefikasnijom smješom inhibitora.



Slika 4.53. Dijagram efikasnosti inhibitora pri temperaturama od 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C i 65 °C pri brzini miješanja od 80 o/min. u rastvoru 0,51 M NaCl.

Na slici 4.53. prikazan je dijagram efikasnosti inhibitora na sobnoj temperaturi (25°C), kao i pri povišenim temperaturama od 35°C, 45°C, 55°C i 65°C u rastvoru 0,51 M NaCl bez inhibitora, kao i u istom rastvoru sa najefikasnijom smješom inhibitora pri brzini miješanja od 80 o/min.

Kao što je i prethodno uočeno, efikasnost u rastvoru smješe inhibitora pri 25 °C je negativna. Pri višim temperaturama smjesa počinje inhibirati koroziju i njena efikasnost postiže maksimum od 72% pri 55°C. Efikasna inhibicija pri višim temperaturama vjerovatno je posljedica jačeg rastvaranja željeza i bržeg stvaranja tanatnog sloja koji prekriva površinu elektrode i štiti od dalje korozije.

#### 4.9. Potenciodinamička polarizacija bakra, aluminijuma, cinka i kalaja

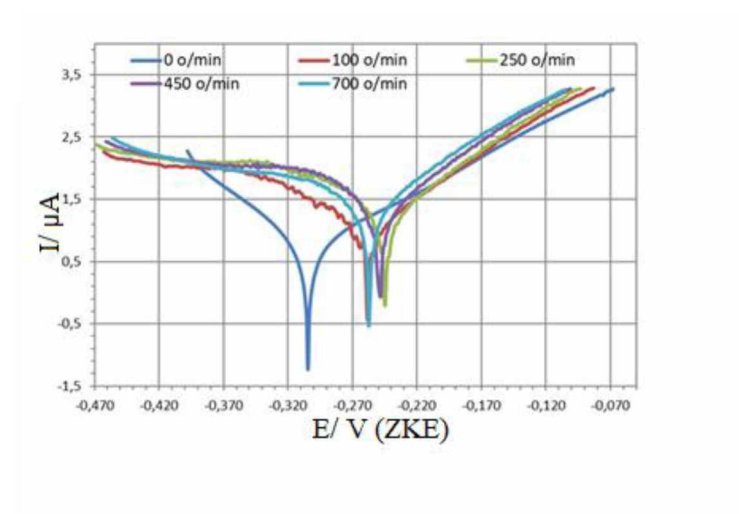
Mjerenje potenciodinamičke polarizacije vršeno je i na elektrodama od bakra, aluminijuma, cinka i kalaja. Elektrode od navedenih metala su ostavljene da stoje 24 h u neinhibiranom rastvoru 0,51 M NaCl, kao i u istom rastvoru sa najefikasnijom smješom inhibitora P+T+B+PEG+S. Nakon 24 h stajanja u rastvoru neinhibiranog 0,51 M NaCl

na elektrodama se formirao sloj korozionih produkata, dok se nakon stajanja 24 h u istom rastvoru sa najefikasnijom smjesom inhibitora formirao sloj, koji je nastao pod uticajem najefikasnije smješe inhibitora. Elektrode sa formiranim slojevima su nakon toga prebačene u svježi, novopripremljeni rastvor 0,51 M NaCl bez inhibitora, u kome su takođe ostavljene da stoje 24 h. Nakon toga su vršena mjerenja linearne polarizacije u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru s miješanjem pri brzinama od 100 o/min, 250 o/min, 450 o/min i 700 o/min.

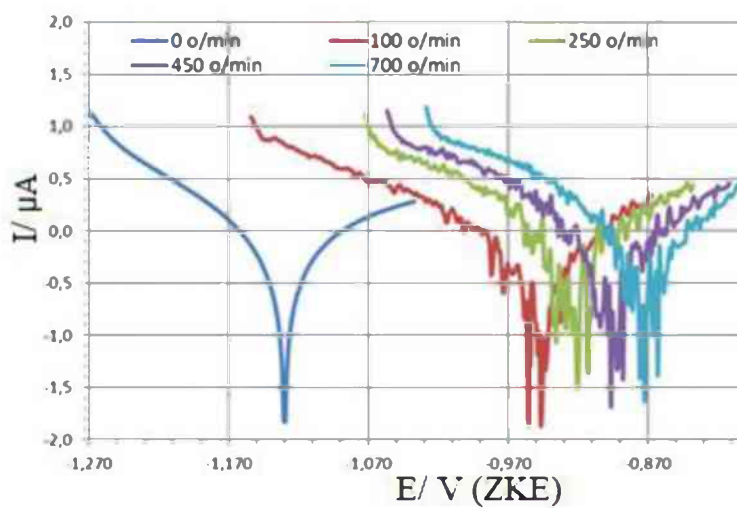
Na slikama od 4.54. do 4.57. prikazane su polarizacione krive, dobijene nakon snimanja metala sa slojem korozionih produkata u 0,51 M NaCl bez inhibitora pri brzinama od 0 o/min, 100 o/min, 250 o/min, 450 o/min. i 700 o/min, dok su na slikama od 4.58. do 4.61. prikazane polarizacione krive, dobijene nakon snimanja metala sa slojem, nastalim pod uticajem najefikasnije smješe inhibitora u 0,51 M NaCl pri istim brzinama miješanja.

Na slikama od 4.62. do 4.65. prikazano je upoređivanje polarizacionih krivih za bakar, aluminijum, cink i kalaj sa slojem korozionih produkata i korozionih produkata modifikovanih smjesom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i pri najvećoj brzini miješanja.

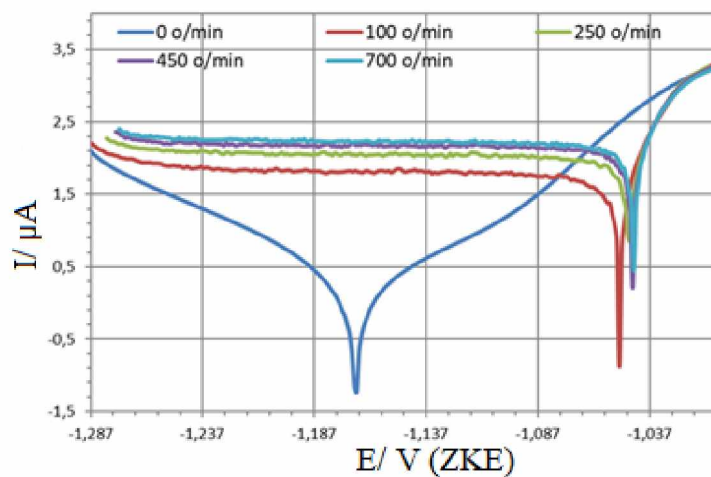




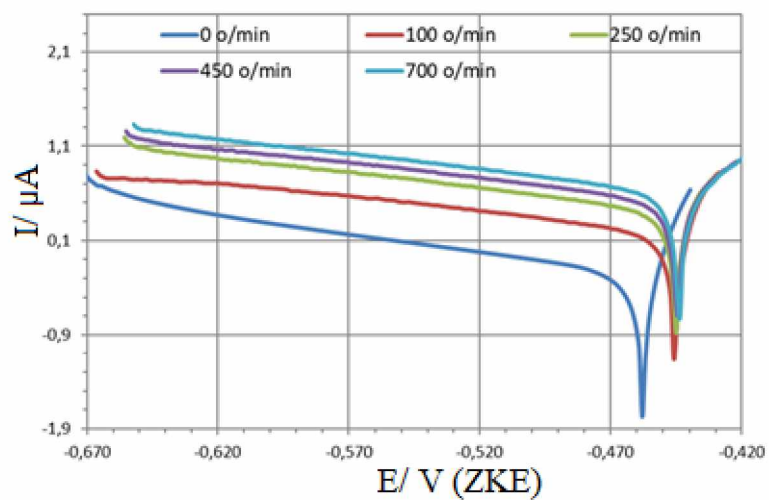
Slika 4.54. Polarizacione krive za bakar sa slojem korozionih produkata u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



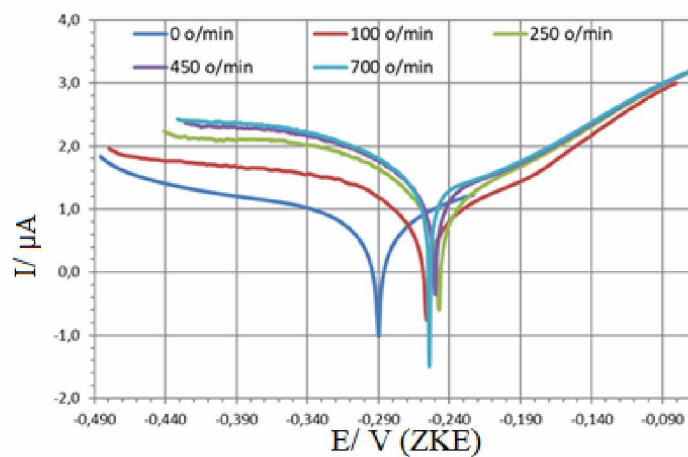
Slika 4.55. Polarizacione krive za aluminijum sa slojem korozionih produkata u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



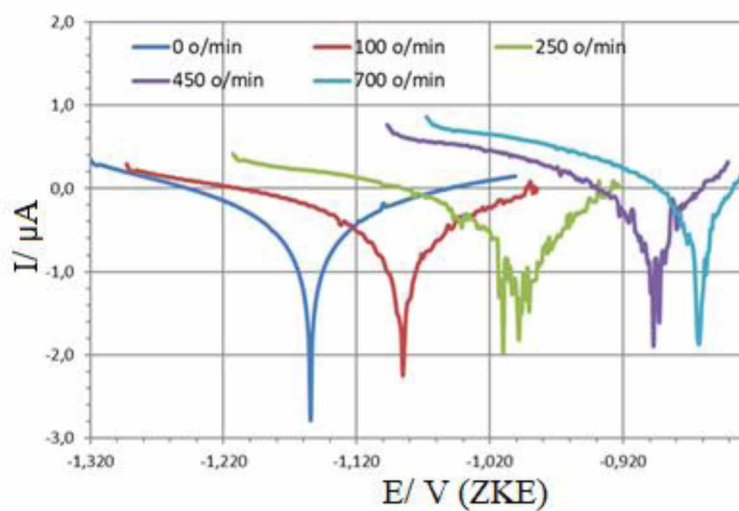
Slika 4.56. Polarizacione krive za cink sa slojem korozionih produkata u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



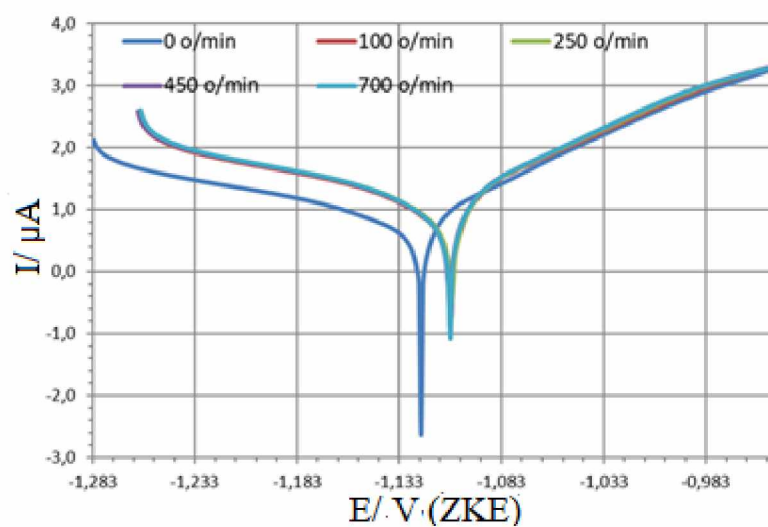
Slika 4.57. Polarizacione krive za kalaj sa slojem korozionih produkata u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



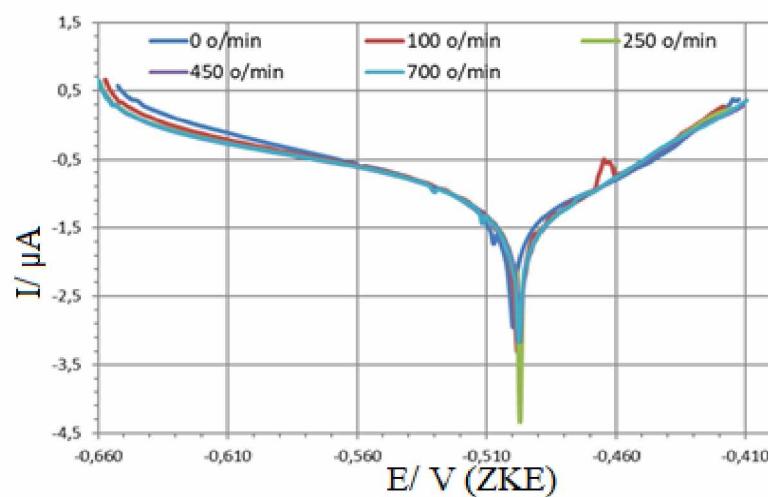
Slika 4.58. Polarizacione krive za bakar sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



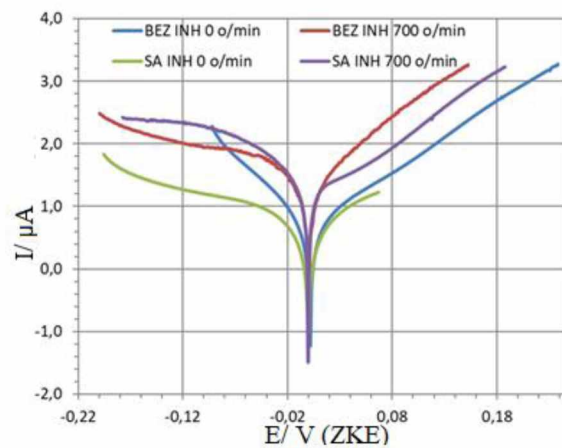
Slika 4.59. Polarizacione krive za aluminijum sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



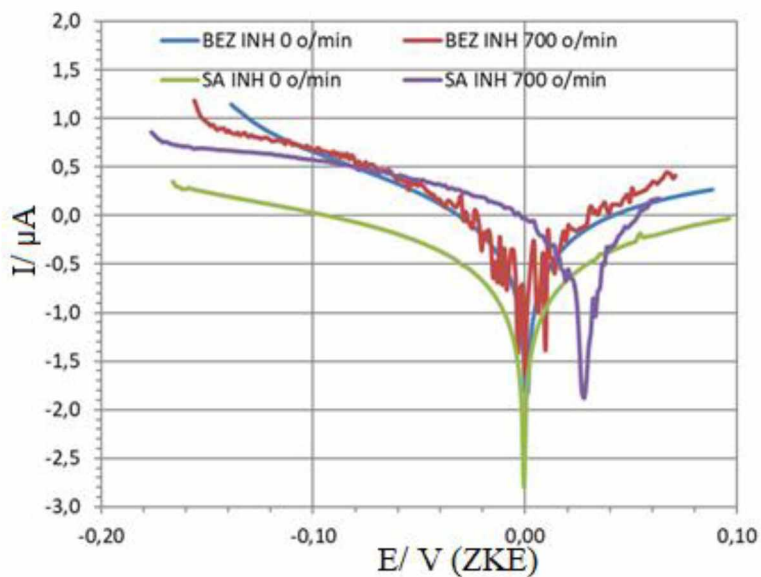
Slika 4.60. Polarizacione krive za cink sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



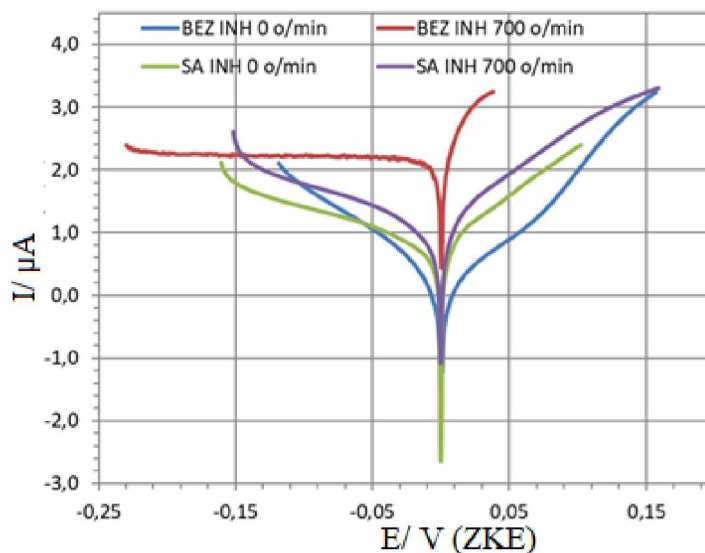
Slika 4.61. Polarizacione krive za kalaj sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl pri različitim brzinama miješanja.



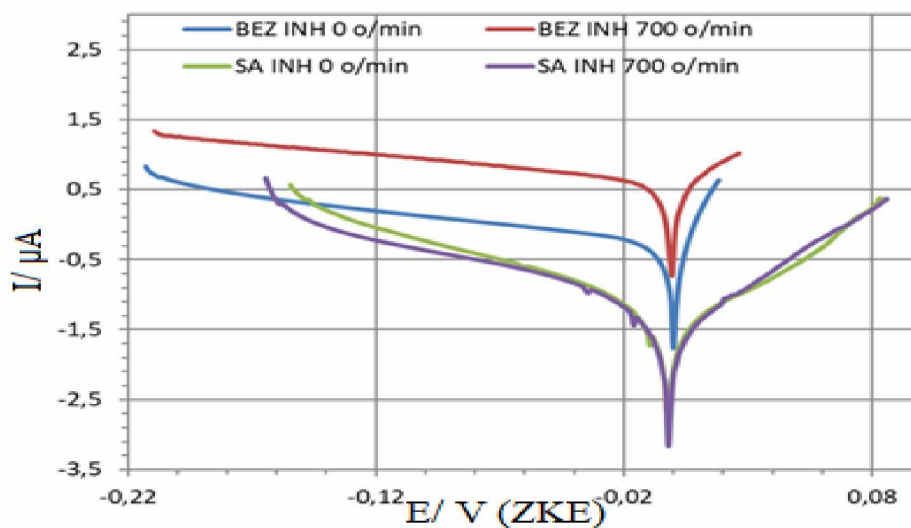
Slika 4.62. Poređenje polarizacionih krivih za bakar sa slojem korozionih produkata i korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i pri najvećoj brzini miješanja.



Slika 4.63. Poređenje polarizacionih krivih za cink sa slojem korozionih produkata i korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i pri najvećoj brzini miješanja.



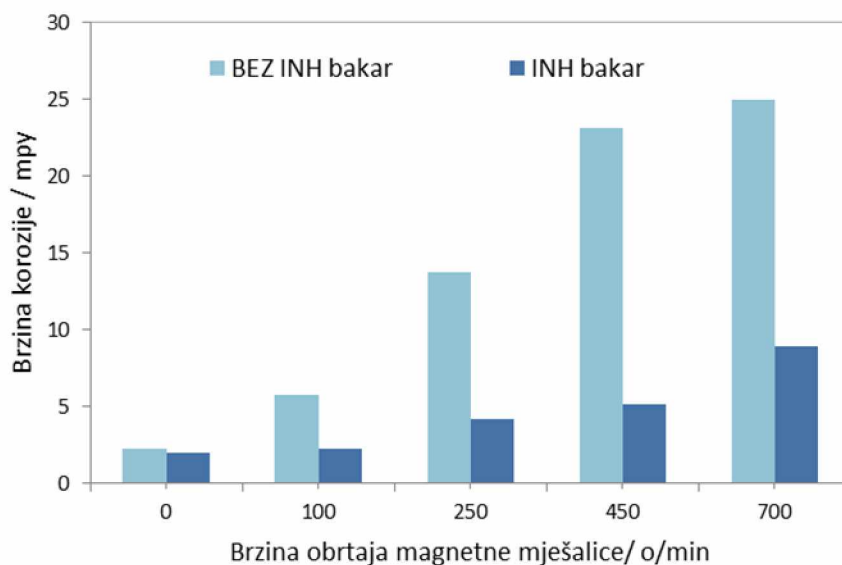
Slika 4.64. Poređenje polarizacionih krivih za aluminijum sa slojem korozionih produkata i korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i pri najvećoj brzini miješanja.



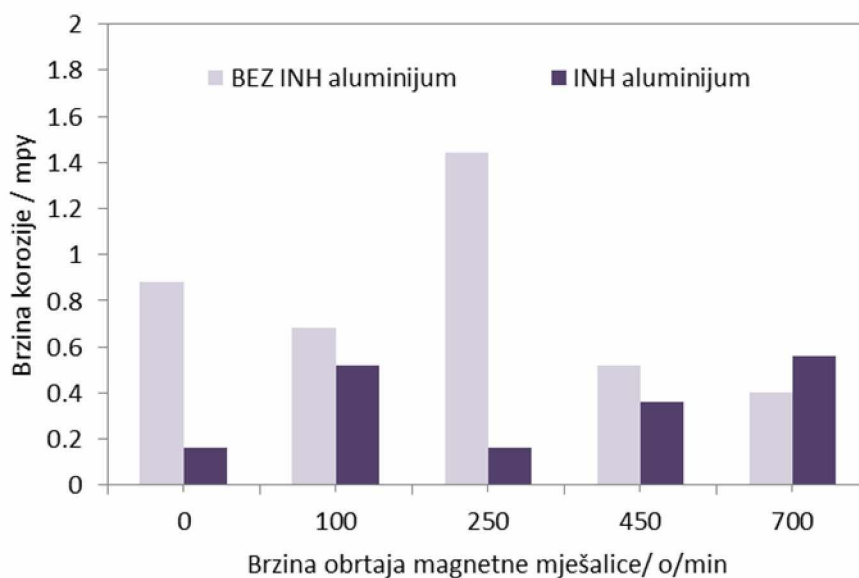
Slika 4.65. Poređenje polarizacionih krivih za kalaj sa slojem korozionih produkata i korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S u 0,51 M NaCl u mirnom rastvoru i pri najvećoj brzini miješanja.

Na slikama 4.66. do 4.69., prikazane su brzine korozije za bakar, aluminijum, cink i kalaj sa slojem korozionih produkata i sa slojem korozionih produkata modifikovanim P+B+T+PEG+S inhibitorskom smješom. Na slici 4.70. prikazane su efikasnosti sloja

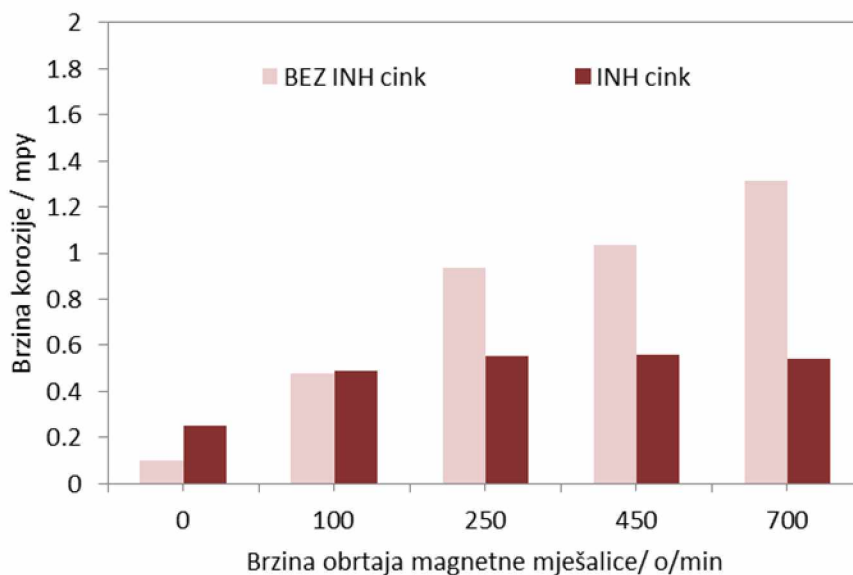
korozionih produkata na istim metalima pri različitim brzinama miješanja rastvora 0,51 M NaCl.



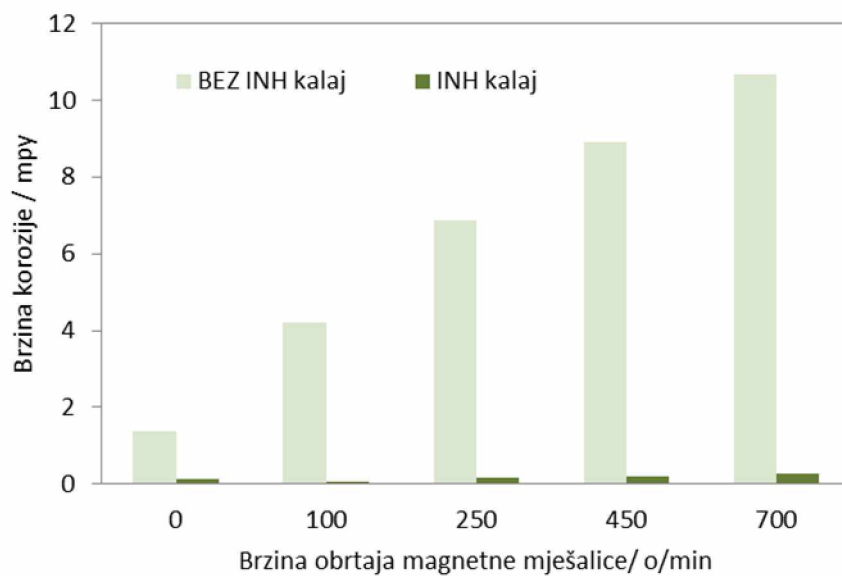
Slika 4.66. Brzine korozije za bakar sa slojem korozionih produkata i P+B+T+PEG+S inhibitorskom smješom modificovanim slojem korozionih produkata.



Slika 4.67. Brzine korozije za aluminijum sa slojem korozionih produkata i P+B+T+PEG+S inhibitorskom smješom modificovanim slojem korozionih produkata.

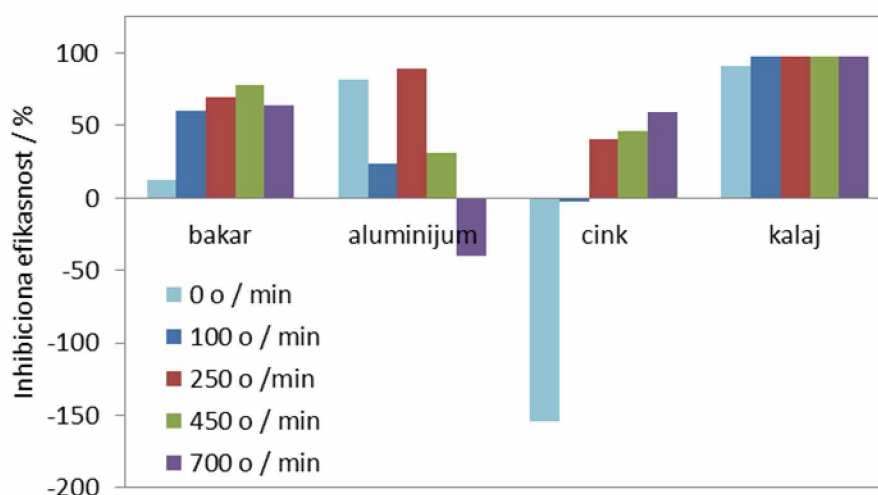


Slika 4.68. Brzine korozije za cink sa slojem korozionih produkata i P+B+T+PEG+S inhibitorskom smjesom modifikovanim slojem korozionih produkata.



Slika 4.69. Brzine korozije za kalaj sa slojem korozionih produkata i P+B+T+PEG+S inhibitorskom smjesom modifikovanim slojem korozionih produkata.





Slika 4.70. Efikasnosti sloja korozionih produkata stvorenog pod uticajem inhibitorске smješe P+B+T+PEG+S na bakru, aluminijumu, cinku i kalaju pri različitim brzinama miješanja rastvora 0,51 M NaCl.

Na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na slikama 4.54. do 4.61. i uporednih krivih prikazanih na slikama 4.62. do 4.65. uočljivo je da se na tri elektrode sa slojem korozionih produkata, bakarnoj i cinkovoj i elektrodi od kalaja, anodna i katodna struja povećavaju sa povećanjem brzine miješanja.

Kod aluminijuma se uočava nepravilnost, odnosno vrlo slaba zavisnost brzine korozije s porastom brzine miješanja što se može objasniti stvaranjem i narušavanjem pasivnog sloja na aluminijumu [223].

Porast anodne struje s brzinom miješanja može se objasniti činjenicom da se sa povećanjem brzine miješanja povećava rastvaranje metala, odnosno difuzija metalnih jona, koja se odvija preko Nernstovog difuzionog sloja. Povećanjem brzine miješanja smanjuje se debljina difuzionog sloja, čime se povećava difuzija metalnih jona, što dovodi do povećanja korozione struje, pa se samim tim povećava i brzina korozije [223, 224]. Porast katodne struje se može objasniti time što povećanje brzine miješanja poboljšava razmjenu kiseonika, što dovodi do povećanja dostupnosti kiseonika na površini aluminijuma, pa samim tim dolazi i do rastvaranja aluminijuma [225].

Vidljivo je da su na elektrodama od bakra i kalaja sa slojem nastalim pod uticajem najefikasnije smješe inhibitora brzine korozije uvijek manje u odnosu na brzine korozije sa slojem korozionih produkata, kao i to da te brzine korozije rastu značajno sporije sa povećanjem brzine miješanja rastvora od onih u sistemu bez uticaja inhibitora. Efikasnosti inhibicije za ta dva metala su uvijek pozitivne i rastu s brzinom miješanja, kao što se vidi na slici 4.70.

Porast efikasnosti inhibicije s brzinom miješanja se može objasniti činjenicom da smješa inhibitora adsorpcijom na površini metala formira zaštitni sloj, koji smanjuje rastvaranje metala i predstavlja prepreku difuziji kiseonika na površinu metala, čime se smanjuje koroziona struja, a samim tim i brzina korozije [223]. Na osnovu toga, može se zaključiti da sloj, koji je formiran pod uticajem smješe inhibitora P+B+T+PEG+S sprječava povećano rastvaranje metala i difuziju kiseonika, koji nastaju povećanjem brzine miješanja, pa u tom slučaju miješanje ne utiče značajno na brzinu korozije.

U slučaju cinka i aluminijuma uočava se i ubrzanje i usporenje brzine korozije, što ukazuje na nepouzdanost inhibicije kod ova dva metala.

#### **4.10. Izgled kupona od čelika, bakra, aluminijuma, cinka i pokalajisanog bakra pod mikroskopom**

Na slikama od 4.71. do 4.100. prikazani su kuponi od ispitivanih metala sa slojem korozionih produkata, i slojem korozionih produkata nastalim pod uticajem smješa inhibitora T+B+P i T+B+P+PEG+S. Kuponi su stajali 24 h uronjeni u rastvor 0,51 M NaCl bez inhibitora, kao i istom rastvoru sa smješom inhibitora T+B+P, kao i smješom inhibitora T+B+P+PEG+S. Nakon toga kuponi su sa slojevima, formiranim na površini prebačeni u novopripremljeni, neinhibirani rastvor 0,51 M NaCl u kome su takođe stajali 24 h. Potom su izvađeni iz rastvora, osušeni i snimljeni pod mikroskopom.

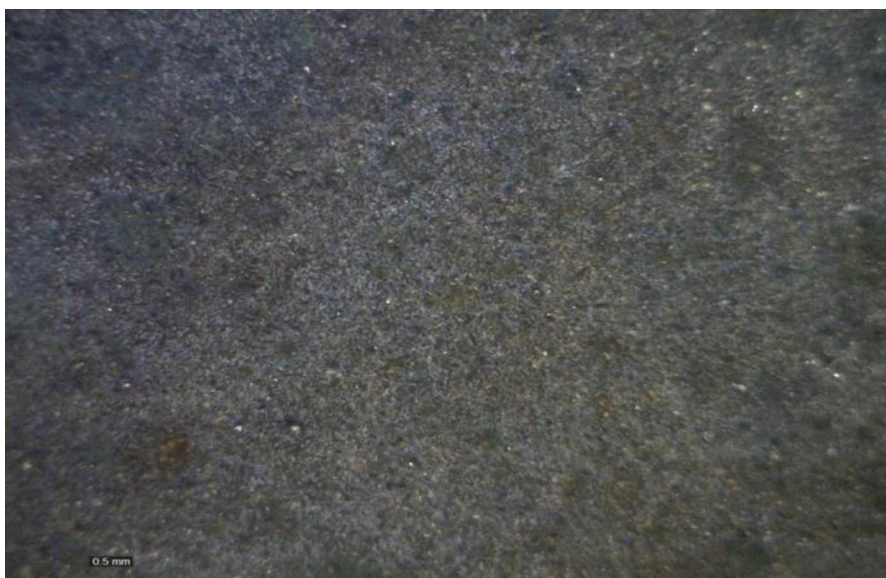
Na slikama od 4.71. do 4.76. prikazani su kuponi od čelika sa slojem rđe, i slojem korozionih produkata nastalim pod uticajem smješa inhibitora T+B+P i T+B+P+PEG+S. Sa prikazanih slika je uočljivo da je na površini kupona od čelika sa slojem rđe, prisutan diskontinuirani sloj rđe. Na površini sa slojem nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P, prisutan je crni ravnomjerni sloj koji potiče od tanata, dok je na površini sa slojem nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S uočeno prisustvo diskontinuiteta u obliku krugova, koji otkrivaju podlogu.



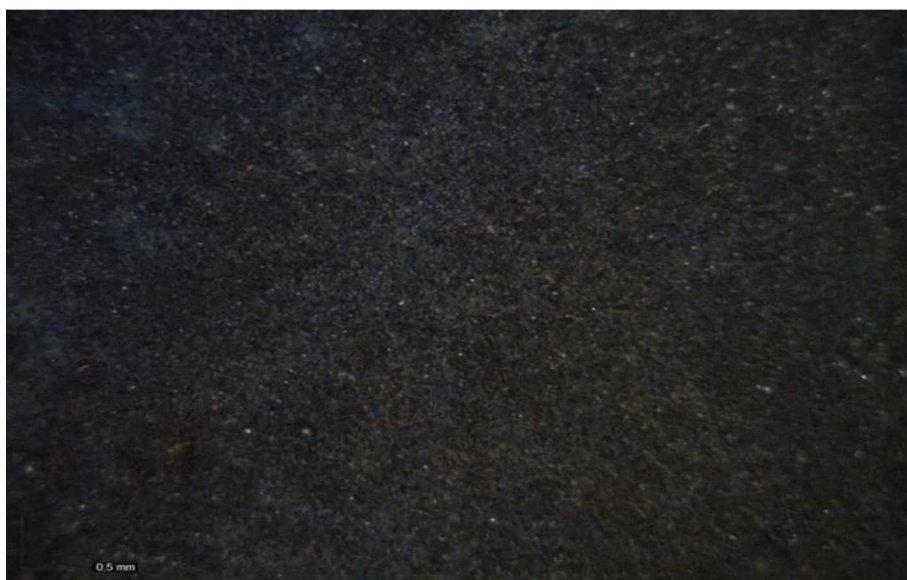
Slika 4.71. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od  $60\times$ .



Slika 4.72. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od  $60\times$  s polarizacionim filterom.

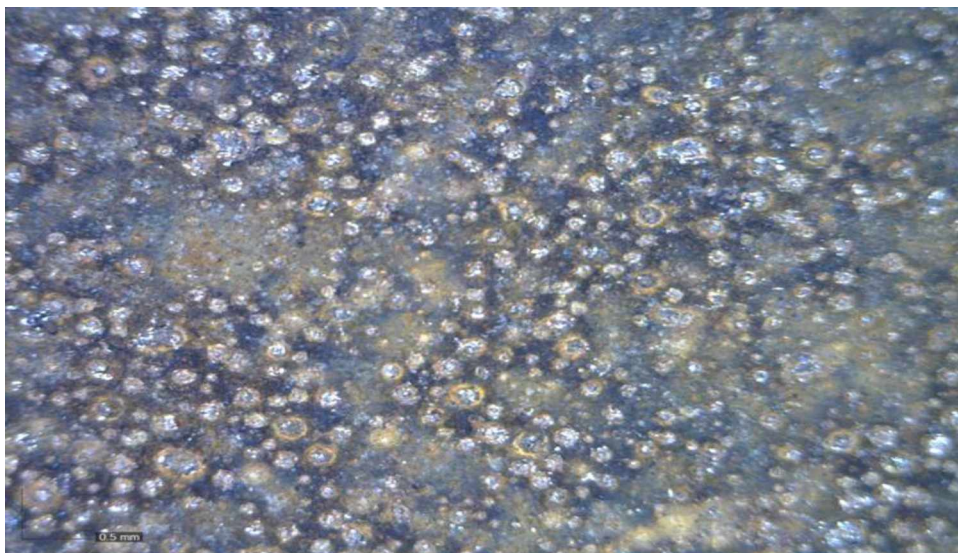


Slika 4.73. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata modificovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .

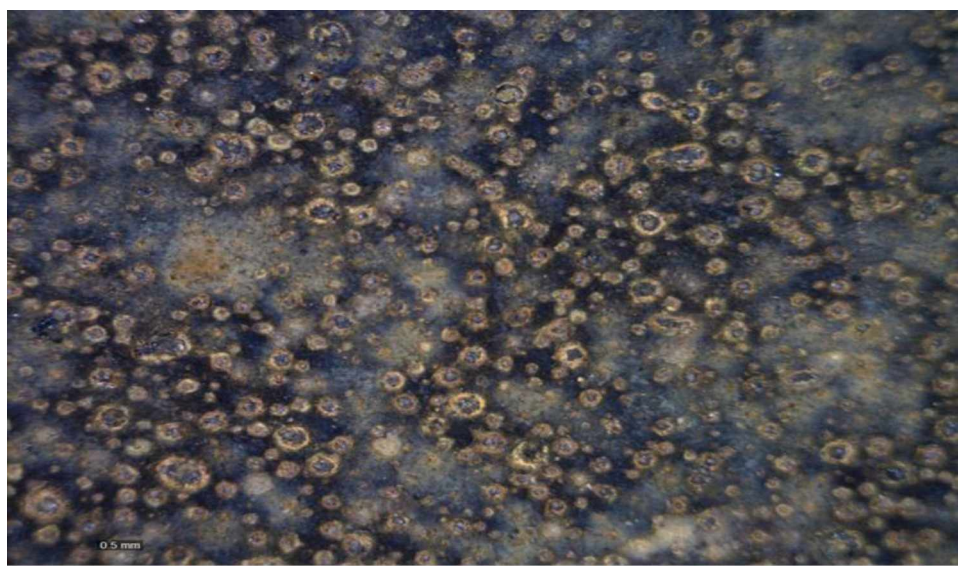


Slika 4.74. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata modificovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.

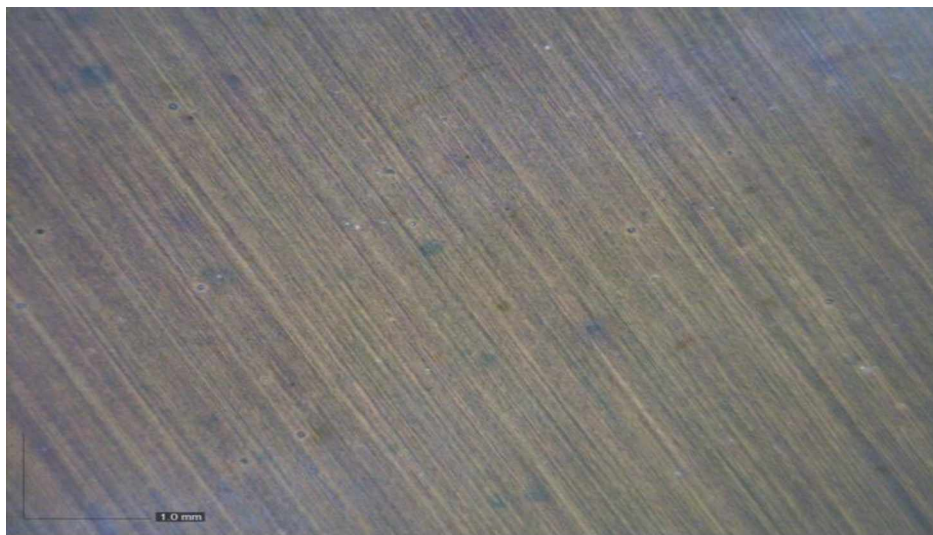




Slika 4.75. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.76. Površina kupona od čelika sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.



Slika 4.77. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.78. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.





Slika 4.79. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od  $60\times$ .

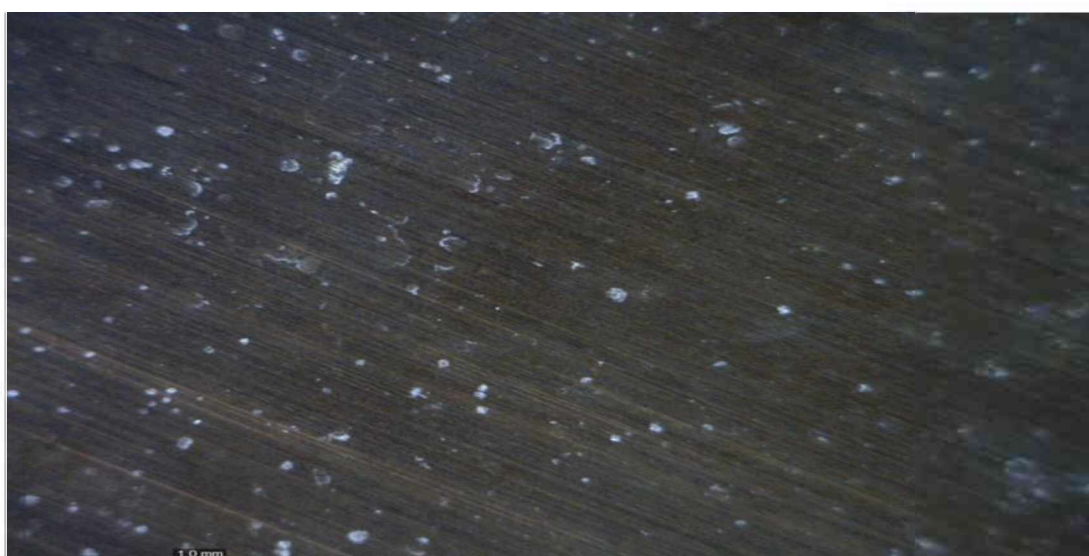


Slika 4.80. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od  $60\times$  s polarizacionim filterom.





Slika 4.81. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.82. Površina kupona od bakra sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.

Na slikama od 4.77. do 4.82. prikazane su površine kupona od bakra sa slojem korozionih produkata, slojem nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i slojem nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S.

Na osnovu slika kupona za bakar vidljivo je da na površini postoji sloj zelenkastih korozionih produkata, kao i talozi natrijum hlorida. Na uzoku koji je bio izložen 0,51 M NaCl bez inhibitora uočava se tačkasta korozija dok se kod ostalih uzoraka koji su bili izloženi rastvorima smješa inhibitora vidi nešto jače taloženje natrijum hlorida. Može se zaključiti da inhibitorske smješe sprečavaju tačkastu koroziju bakra.

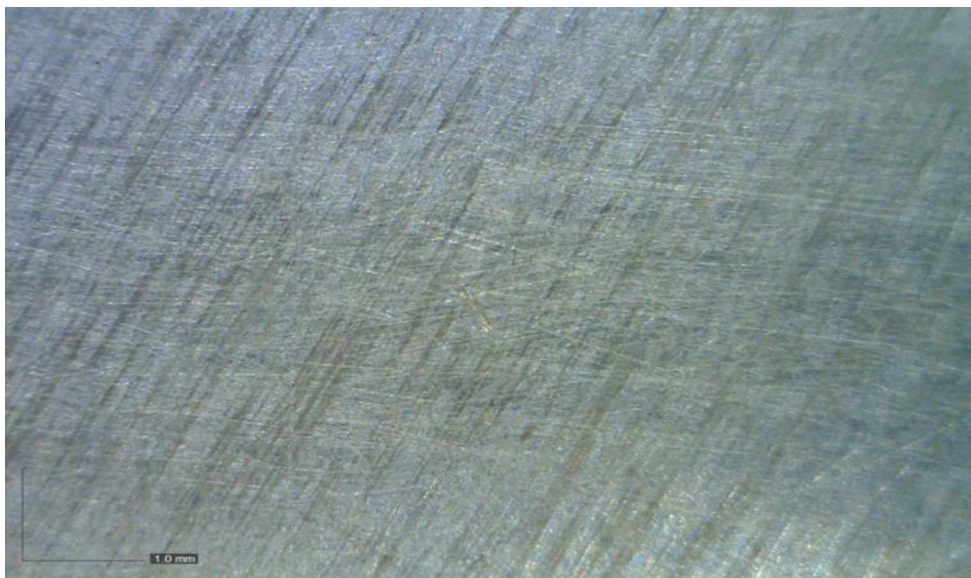
Na slikama od 4.83. do 4.88. prikazane su površine kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata, slojem nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i slojem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S. Vidi se pojačana jamičasta korozija na kuponu na kojem je sloj korozionih produkata bio stvaran pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i vrlo intenzivna jamičasta korozija na kuponu na kojem je sloj korozionih produkata nastao pod uticajem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S. Može se zaključiti da inhibitorske smješe djeluju štetno na aluminijum.

Na slikama od 4.89. do 4.94. prikazane su površine kupona od cinka sa slojem korozionih produkata, slojem korozionih produkata nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i slojem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S. Vidi se da je kupon iz rastvora 0,51 M NaCl prekriven slojem bijele rđe. Na kuponima s modifikovanim slojem korozionih produkata vidi se adsorbovani debeli smeđi sloj tanina koji puca i ljušti se, ali se ispod nalazi neoštećena površina cinka. Može se zaključiti da inhibitorske smješe sprječavaju nastajanje bijele rđe, ali ne stvaraju kompaktan sloj modifikovanih korozionih produkata.

Na slikama od 4.95. do 4.100. prikazane su površine kupona od kalaja sa slojem korozionih produkata, slojem korozionih produkata nastalim pod uticajem smješe inhibitora T+B+P i slojem smješe inhibitora T+B+P+PEG+S. Vidi se da je kupon iz

rastvora 0,51 M NaCl prekriven slojem bijelih korozionih produkata. Na kuponima s modifikovanim slojem korozionih produkata vidi se adsorbovani debeli sloj inhibitora koji puca. Može se zaključiti da inhibitorske smješe sprječavaju stvaranje ravnomjernog sloja korozionih produkata, koji može imati dobra inhibiciona svojstva.

Vizuelna opažanja pod mikroskopom ukazuju na moguću efikasnost inhibicionih smješa na čeliku, bakru i kalaju, koja je prethodno utvrđena polarizacionim mjerenjima. I vizuelna opažanja i polarizaciona mjerenja ukazuju na nepouzdanost inhibicije na aluminijumu i cinku.

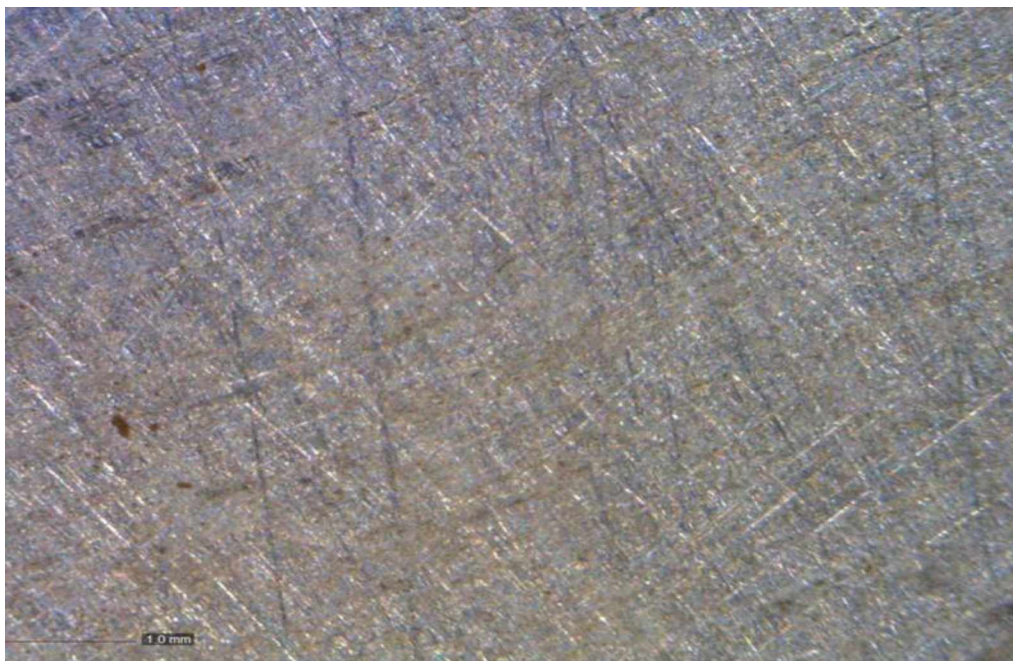


Slika 4.83. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .

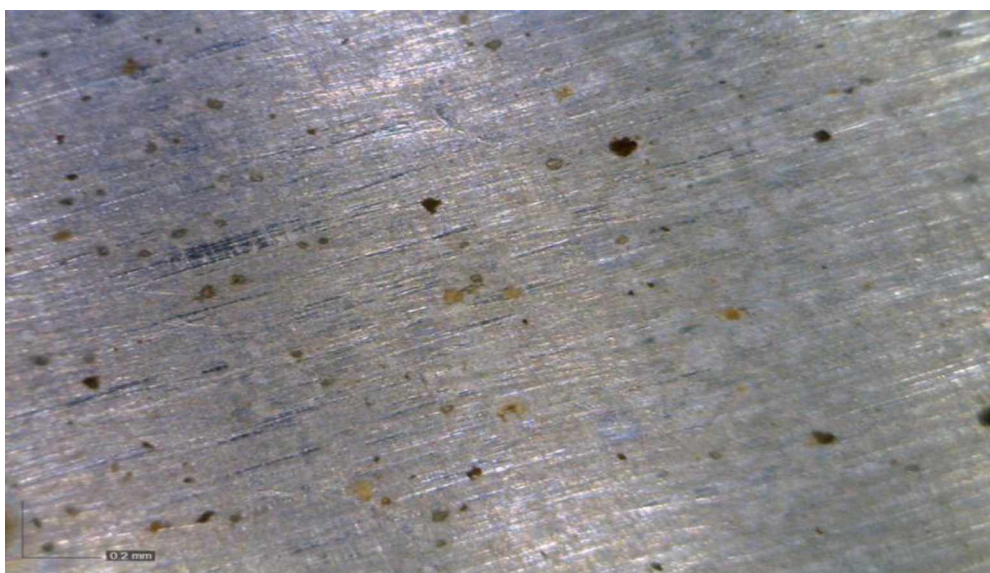


Slika 4.84. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.

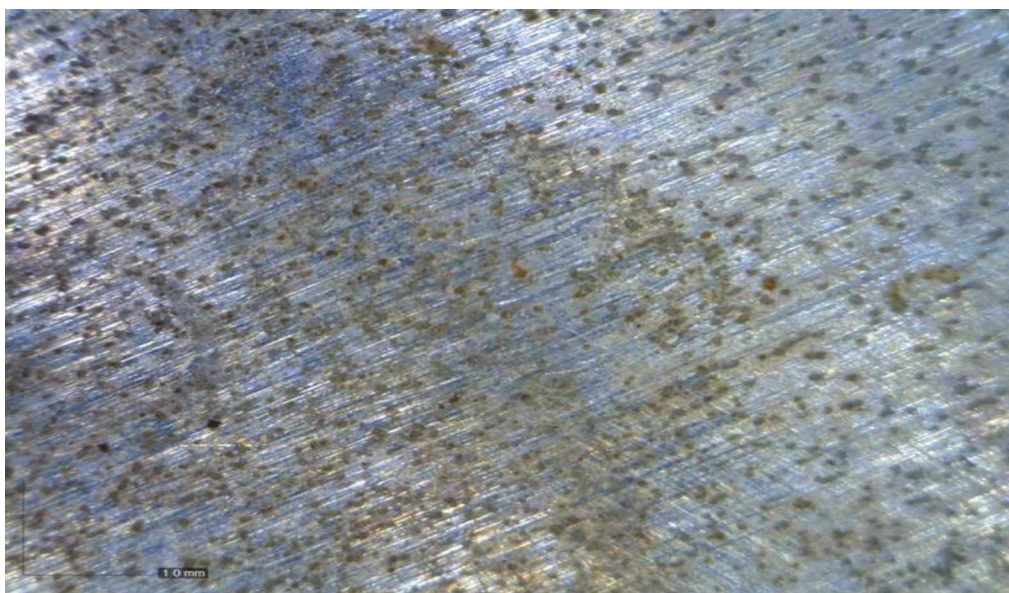




Slika 4.85. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.86. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.



Slika 4.87. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata modifikovanih smjesom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .

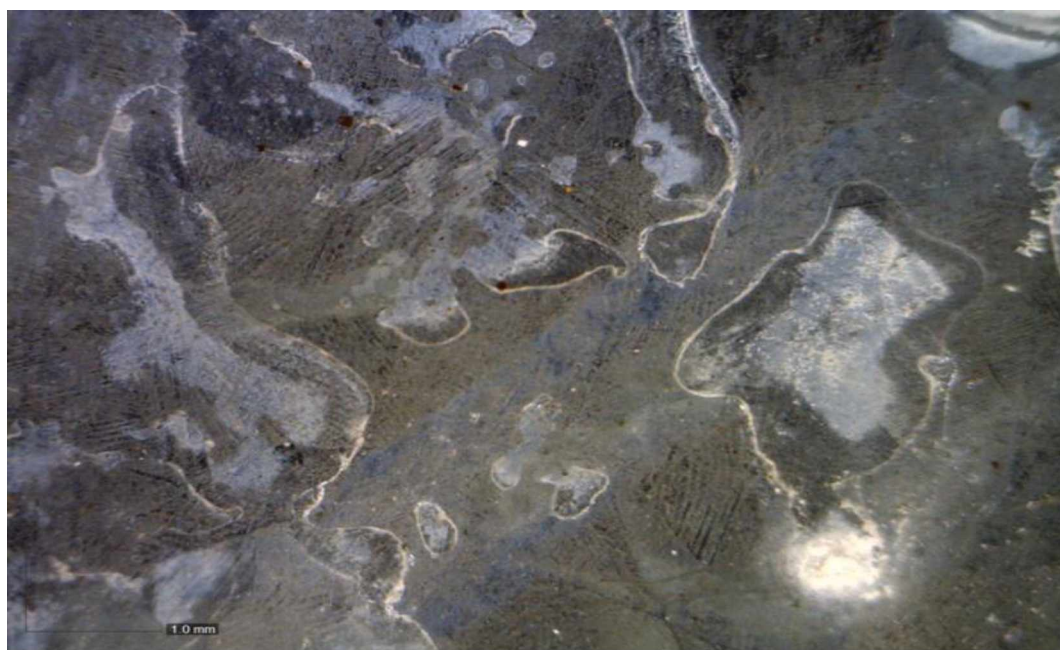


Slika 4.88. Površina kupona od aluminijuma sa slojem korozionih produkata modifikovanih smjesom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.





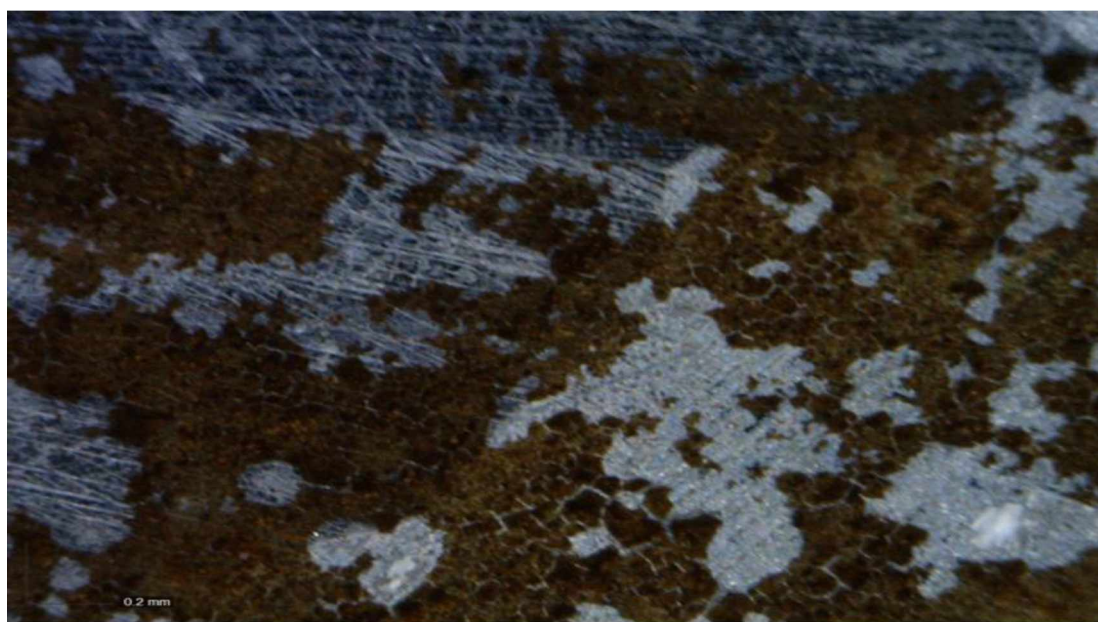
Slika 4.89. Površina kupona od cinka sa slojem korozivnih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.90. Površina kupona od cinka sa slojem korozivnih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.



Slika 4.91. Površina kupona od cinka sa slojem korozionih produkata modificovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.92. Površina kupona od cinka sa slojem korozionih produkata modificovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.





Slika 4.93. Površina kupona od cinka sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.94. Površina kupona od cinka nakon izlaganja rastvoru smješe inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.95. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima sa slojem korozivnih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.96. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima sa slojem korozivnih produkata snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.





Slika 4.97. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.98. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima sa slojem korozionih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P snimana pod povećanjem od 60 $\times$  s polarizacionim filterom.



Slika 4.99. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima sa slojem korozivnih produkata modifikovanih smješom inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .



Slika 4.100. Površina kupona od pokalajisanog čeličnog lima nakon izlaganja rastvoru smješe inhibitora T+B+P+PEG+S snimana pod povećanjem od 60 $\times$ .

## 5. ZAKLJUČAK

- Sloj rđe, dobijen nakon izlaganja površine čelika u 0,51 M rastvoru NaCl, koji sadrži smjesu netoksičnih, ekološki prihvatljivih jedinjenja (propolis, tanin, benzoat, PEG400 i skrob) pokazao je bolje zaštitne karakteristike od sloja rđe, formiranog u rastvoru bez inhibitora.
- Na osnovu mjerenja, izvedenih na LPR probi i vrijednosti parametara elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS), dobijenih u mirnom rastvoru može se zaključiti da inhibitorom modificovani sloj rđe predstavlja barijeru za difuziju kiseonika.
- Sinergijski efekat je dokazan za skrob kao komponentu smješe na osnovu podataka, dobijenih mjerenjima izvršenim na LPR probi.
- Inhibitorom modificovani sloj rđe pokazuje stabilnost u miješanom rastvoru. Efikasnost inhibitorom modificovanog sloja rđe mjerena pomoću LPR probe nakon 24 h izlaganja 0,51 M NaCl je niža u mirnom rastvoru i iznosi 62,96%, dok je u miješanom rastvoru viša i iznosi 93,07%.
- Vizuelna posmatranja i podaci, dobijeni pomoću Fourierove transformacione infra crvene spektroskopije (FTIR) potvrđuju formiranje željeznog tanata u inhibitorom modificovanom sloju rđe, dok podaci dobijeni pomoću SEM/EDX analize pokazuju povećanje sadržaja ugljenika u inhibitorom modificovanom sloju rđe, koje je manifestovano formiranjem fine zrnaste strukture, koja je ravnomjernija i gušća u odnosu na strukturu, dobijenu sa slojem rđe.
- Istraživanjima je takođe dokazano da je potencijal korišćenja ekološki prihvatljivih jedinjenja za dobijanje zaštitnog, inhibitorom modificovanog sloja rđe u neutralnom rastvoru 0,51 M NaCl zasnovan na taninu.
- Zaštitni efekat je dokazan osim mjerenjima na LPR probi i metodom potenciodinamičke polarizacije u mirnom rastvoru, kao i u rastvorima sa miješanjem za smjesu propolisa, tanina, PEG-a, skroba i benzoata. Naročito treba pomenuti da je kombinacija sinergijskih i antagonističkih uticaja pojedinačnih komponenata smješe korišćena za smanjenje brzine korozije tokom formiranja inhibitorom modificovanog sloja rđe, kao i njegovih zaštitnih funkcija.

- Dobijeni rezultati ukazuju na dugotrajnu stabilnost sloja kombinovanu sa otpornošću na jaki stres, koji je prouzrokovan hidrodinamičkim protokom u elektrolitu 0,51 M NaCl linearne brzine od oko 1,5 m/s.
- Mjerenjima na LPR probi je takođe dokazano da inhibitorom modifikovani sloj rđe omogućava efikasnu zaštitu od korozije, čak i na višim temperaturama za razliku od sloja čiste rđe.
- XRD analizom su potvrđeni rezultati dobijeni FTIR-om, tj. prisustvo željeznog tanata u inhibitorom modifikovanom sloju rđe, kao i to da je u sloju čiste rđe prisutno više magnetita nego lepidokrokita, dok je u inhibitorom modifikovanom sloju rđe prisutno više lepidokrokita.
- ICP-MS metodom je dokazana pouzdanost njene primjene tako što su na dva različita uzorka dobijeni isti rezultati. Ovom metodom je dokazano da sloj smješe inhibitora T+B+P sadži najmanje željeza, dok sloj rđe sadrži najviše željeza.
- Primjena metode potenciodinamičke polarizacije na ostalim metalima (bakru, aluminijumu, cinku i kalaju) pokazala je da inhibitorom modifikovani sloj rđe djeluje efikasno i u mirnom rastvoru i u rastvoru s miješanjem pri svim brzinama za bakar i kalaj, dok za aluminijum i cink ne djeluje efikasno pri svim brzinama. To znači da inhibitorom modifikovani sloj rđe se u ovom slučaju može primjenjivati za bakar i kalaj u cilju inhibicije korozije, dok za njegovu primjenu u cilju inhibicije korozije aluminijuma i cinka ne možemo biti u potpunosti sigurni.
- Na osnovu površina snimljenih pod mikroskopom može se zaključiti da inhibitorom modifikovani sloj rđe dobro sprječava koroziju na čeliku, bakru i kalaju, dok na aluminijumu i cinku pokazuje slabu inhibiciju korozije, čime su potvrđeni rezultati dobijeni polarizacionim mjerenjima.
- Takođe na osnovu svega ovoga, može se zaključiti da smješa inhibitora propolisa, tanina, benzoata, PEG-a i skroba u koncentracijama od 100 ppm, 2000 ppm, 2000 ppm, 200 ppm i 400 ppm, respektivno, efikasno smanjuje brzinu korozije u 0,51 M NaCl, kao i to da zadržava efikasnost čak i nakon 10 dana stajanja u neinhibiranom 0,51 M NaCl, što je i dokazano mjerenjima na LPR probi i metodom potenciodinamičke polarizacije na čeliku.

- Efikasnost ispitivane smješe inhibitora je dokazana ispitivanjem metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije na čeliku, kao metodama: FTIR, SEM/EDX, XRD, ICP-MS.
- Na čeliku, bakru i kalaju smješa inhibitora je pokazala veću efikasnost u miješanom nego u mirnom rastvoru, dok je na aluminijumu i cinku pokazala promjenljivu efikasnost sa povećanjem brzine miješanja.
- Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da efikasnost ispitivane smješe kao inhibitora metalnih materijala opada u nizu: čelik > kalaj > bakar > aluminijum > cink.
- Stabilnost inhibitorom modifikovanog sloja rđe je od velikog tehnološkog značaja zbog velike primjene inhibitora, samim tim što povećanje protoka poboljšava korozionu otpornost i produžava zaštitu i omogućava prihvatljive vrijednosti brzina korozije.
- Predviđeni koncept postizanja ovih pogodnih uticaja preko inhibitorom modifikovane rđe različitim mehanizmima dejstva nije puno primjenjivan u naučne svrhe, pa je samim tim dostojno posvetiti se tome u narednim istraživanjima.
- Dalja istraživanja trebalo bi posvetiti primjeni strategije eksperimentalnog ispitivanja smanjenja koncentracija komponenata smješe inhibitora, kao i pronalaženju novih formulacija od velikog broja rasprostranjenih prirodnih i ekološki prihvatljivih jedinjenja, koja su već ispitivana kao pojedinačni inhibitori korozije za čelik.



## 6. LITERATURA

1. T. Huiwen, L. Weihua, A. Liua, X. Gaoa, P. Hana, R. Dinga, C. Yanga, D. Wang, Controlled delivery of multi-substituted triazole by metal-organic framework for efficient inhibition of mild steel corrosion in neutral chloride solution, *Corros. Sci.*, **2017**, *131*, 1-16.
2. M. El-S. Sherif, A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron and X-65 Steel in 4.0 wt % Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals, *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, *19*, 9962-9974.
3. H. Hassan, A. Ismaila, S. Ahmada, C. F. Soon, Super-Hydrophobic Green Corrosion Inhibitor on Carbon Steel, *IOP Conference of Material and Science Engineering*, **2017**, *215*, 12- 23.
4. E. Stupnisek-Lisac, *Korozija i zastita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
5. M. Ramezanzadeha, Z. Sanaeia, G. Bahlakehb, B. Ramezanzadeha, Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations, *J. Mol. Liq.*, **2017**.
6. E. E. Oguzie, Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of J-fibiscetts Sabdariffa extract on mild steel in acidic media, *Port. Electrochim. Acta*, **2008**, *26*, 303-314.
7. A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II.C-steel in high saline water, *Corros. Sci.*, **2000**, *42*, 731-738.
8. A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.*, **2006**, *48*, 2765-2779.
9. S. Martinez, L. Valek, I. Stipanović, Adsorption of Organic Anions on Low-Carbon Steel in Saturated Ca (OH)<sub>2</sub> and the HSAB Principle, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, 11; 671-677.
10. S. Martinez, I. Štagljar, Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *640*, 167-174.
11. P. Kern, D. Landolt, Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance, *Electrochim. Acta*. **2001**, *47*, 589-598.
12. O. D. Alessandro, G. J. Selmi, C. Deya', A. D. Sarli, R. Romagnoli, Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum "Tannate" for Steel Temporary Protection, *J. Mater. Perform. Eng.*, **2018**, *27*, 687-704.



13. L. M. P. Dolabella, J. G. Oliveira, Ethanol extract of propolis as a protective coating for mild steel in chloride media, *J. Coat. Technol. Res.*, **2016**, *13*, 543–555.
14. L. Vrsalović, S. Gudić, D. Gracić, I. Smoljko, I. Ivanić, M. Kliškić, E. E. Oguzie, Corrosion Protection of Copper in Sodium Chloride Solution using Propolis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, *13*, 1; 2102-2117.
15. L. Kubiliene, V. Laugaliene, A. Pavilonis, A. Maruska, D. Majiene, K. Barauskaite, R. Kubilius, G. Kasparaviciene, A. Savickas, Alternative preparation of propolis extracts: comparison of their composition and biological activities, *BMC Complementary and Alternative Medica*, **2015**, *15*: 156.
16. W. Yang, Z. Wu, ZY. Huang, X. Miao, Preservation of orange juice using propolis, *J. Food Sci. Technol.*, **2017**, *54*, 3375-3383.
17. H. M. Boudelloua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, Comparison Between the Inhibition Efficiencies of Two Modification Processes with PEG–Ceria Based Layers Against Corrosion of Mild Steel in Chloride and Sulfate Media, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2017**, *26*, 4402.
18. S. Martinez, I. Štern, Ferric-Tannate Formation and Anticorrosive Properties of Mimosa Tannin in Acidic Solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **1999**, *13*, 4; 191-199.
19. W. Xua, E. H. Hana, Z. Wanga, Preservation of orange juice using propolis, *J. Food Sci. Technol.*, **2017**, *54*, 3375-3383.
20. The 2015 UKM FST Postgraduate Colloquium, Faculty of Science and Technology, **2015**, Postgraduate Colloquium, Conference Paper, Malaysia.
21. F. Wormwell, A. D. Mercer, Sodium benzoate and other metal benzoates as corrosion-inhibitors in water and in aqueous solutions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1952**, *2*, 150-160.
22. A. Shaban, I. Felhosi, J. Telegdi, Laboratory assessment of inhibition efficiency and mechanism of inhibitor blend (P22SU) on mild steel corrosion in high chloride containing water, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2017**, *6*, 262-275.
23. J. Jin, M. L. Shenzhen, Y. Guan, Mixture design of an environmentally friendly scale and corrosion inhibitor in reclaimed wastewater for cooling systems, *J. Desalin. Water Treat.*, **2016**, *57*, 23556-23570.
24. A.P.I. Popoola, O. Sanni, C.A. Lotoa, O.M. Popoolac, Corrosion Inhibition: Synergistic Influence of Gluconates on Mild Steel in Different Corrosive Environments, Synergetic Interactions of Corrosion Inhibition Tendency of Two Different Gluconates on Mild Steel in Different Corrosive Environments, *Port. Electrochim. Acta*, **2015**, *33*, 353-370.
25. E. Asghari, H. A. Sorkhabi, M. Ahangari, R. Bagheri, Optimization of a Three-Component Green Corrosion Inhibitor Mixture for Using in Cooling Water by Experimental Design, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2016**, *25*, 1416–1425.

26. R. T. Loto, C. A. Loto, Synergistic Combination Effect of Green Organic Derivatives on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Simulated Seawater, *Orient. J. Chem.*, **2018**, *34*(4).
27. V. M. Ledovs'kykh, Y. P. Vyshnevs'ka, I. V. Brazhnyk, S. V. Levchenko, Development and Optimization of Synergistic Compositions for the Corrosion Protection of Steel in Neutral and Acid Media, *Mater. Sci.*, **2017**, *52*, 634-642.
28. E. Mascheroni, A. Figoli, A. Musatti, S. Limbo, E. Drioli, R. Suevo, S. Talarico, M. Rollini, An alternative encapsulation approach for production of active chitosan–propolisbeads, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **2014**, *49*, 1401-1407.
29. Mohamed Ali Ahmed Ali, Inhibition of mild steel corrosion in cooling systems by low- and nontoxic corrosion inhibitors, A Thesis Submitted to the University of Manchester, 2016.
30. D. Amoako, J. M. Awika, Polyphenol interaction with food carbohydrates and consequences on availability of dietary glucose, *Curr. Opin. Food Sci.*, **2016**, *8*, 14-18.
31. H. Liang, Y. Pei, J. Li, W. Xiong, Y. He, S. Liu, Y. Liac, B. Li, pH-Degradable antioxidant nanoparticles based on hydrogen-bonded tannic acid assembly, *RSC Adventure*, **2016**, *6*, 31374–31385.
32. R. Marino, S. Giovando, D. Gabriele, Effect of Tannin Addition on the Rheological Properties of Starch-based Adhesives, *Appl. Rheol.*, **2014**, *24*, 1-10.
33. V. Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, **2015**.
34. ASM Volume 13A: Corrosion, fundamentals, testing and protection, ASM International, **2003**.
35. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, **1990**.
36. I. Esih: Osnove površinske zaštite, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, **2003**.
37. I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, **2012**.
38. B. Knežević, Kinetika i termodinamika procesa korozije čelika u rastvoru NaCl u prisustvu pčelinjih proizvoda kao ekološki prihvatljivih inhibitora, Magistarski rad, Podgorica, **2017**.
39. B. Kraut, Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb, **1988**.
40. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0474d208-9108-4927-ace8-4ac5445c5df8/World+Steel+in+Figures+2017.pdf>
41. [http://www.efunda.com/Materials/alloys/alloy\\_home/steels\\_properties.cfm](http://www.efunda.com/Materials/alloys/alloy_home/steels_properties.cfm)
42. <http://www.differencebetween.com/difference-between-mild-steel-and-vs-stainless-steel/>

43. <https://www.galvanizing.org.uk/metal-corrosion/>
44. L. Afia, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, B. Hammouti, S. S. A. Deyab, A. Chakir, L. Bazzi, Inhibitive Action of Argan Press Cake Extract on the Corrosion of Steel in Acidic Media. *Port. Electrochim. Acta*, **2012**, *30*, 267-279.
45. K. S. Akshay, V. K. Swami, Effect of Acid Extract of Different Parts of Tephrosia Purpuria on Corrosion of Iron in Acid, *Int. J. Chem. Sci.*, **2011**, *9*, 131-138.
46. E. E. Stansburz, R. A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM, International, Ohio, **2000**.
47. K. Barton, *Protection Against Atmospheric Corrosion* (New York, NY: John Willey and Sons, **1973**), p.32.
48. P. Sarin, V. L. Snoeyink, D. A. Lytle, W. M. Kriven, *Iron Corrosion Scales: Model for Scale Growth, Iron Release and Colored Water Formation*, *J. Environ. Eng.*, American Society of Civil Engineers, **2004**, *130*, 364-373.
49. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third Edition. John Willey and Sons, Inc New York, **1996**.
50. V. N. R. Ognjanović, *Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika*, Doktorska disertacija.
51. S. Musić, M. Gotić, S. Popović, X-Ray Diffraction and Fourier Transform- Infra Red Analysis of the Rust Formed by Corrosion of Steel in Aqueous Solutions, *J. Mater. Sci.*, **1993**, *28*, 5744-5752.
52. U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection* (London, UK: Arnold, **1946**).
53. T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama, Electrochemical Behaviour of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions, *Corros. Sci.*, **2000**, *56*, 935-941.
54. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsude, H. Nagano, T. Misawa, The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corros. Sci.*, **1994**, *36*, 283-299.
55. G. Gunasekaran, R. Natarajan, N. Palaniswamy, The role of tartrate ions in the phosphonate based inhibitor system, *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, 1615-1626.
56. V. S. Muralidharan, M. Veerashanmugamani, Electrochemical behaviour of pure iron in concentrated sodium hydroxide solutions at different temperatures: a triangular potential sweep voltammetric study, *J. Appl. Electrochem.*, **1985**, *15*, 675-683.
57. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review, *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 2737-2749.
58. J. Nakomčić, *Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola*, Doktorska disertacija, Doktorska disertacija, Novi Sad, **2016**.

59. C. Whitman, M. M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo, T. Omstead, Ultralarge scale integrated metallization and interconnects, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1999**, *17*, 1893-1897.
60. M. A. C. Campos, A. K. Trilling, M. Yang, M. Giesbers, J. Beekwilder, J. M. J. Paulusse, H. Zuilhof, Self- assembled functional organic monolayers on oxide-free copper, *Langmuir*, **2011**, *27*, 8126-8133.
61. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media- a critical review, *Corros. Sci.*, **2004**, *46*, 109-135.
62. X. Liao, F. Cao, L. Zheng, W. Liu, A. Chen, J. Zhang, C. Cao, Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer, *Corros. Sci.*, **2011**, *53*, 3289-3298.
63. F. H. Latief, E. S. M. Sherif, A. A. Almajid, H. Junaedi, Fabrication of exfoliated graphite nanoplatelets-reinforced aluminium composites and evaluating their mechanical properties and corrosion behaviour, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *92*, 485-492.
64. G. M. Pinto, J. Nayak, A. N. Shetty, Corrosion behaviour of 6061 Al-15 vol. pct. SiC (p) composite and its base alloy in a mixture of sulphuric acid and hydrochloric acid by 4-(N, N-dimethyl amino) benzaldehyde, **2009**, *4*, 1452-1468.
65. T. Choh, T. Oki, Wettability of SiC to aluminium and aluminium alloys, *Mater. Sci. Technol.*, **1987**, *3*, 378-385.
66. X. Lei, J. Ma, Y. Sun, Effects of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Particle Size of Al Anode Material for Lithium Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 537-580.
67. E. M. Sherif, H. R. Ammar, K. A. Khalil, A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Microcrystalline and Nanocrystalline Aluminium in Natural Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2015**, *10*, 775-785.
68. E. S. M. Sherif, M. S. Soliman, E. A. E. Danaf, A. A. Almajid, Effect of Equal-Channel Angular Pressing Passes on the Corrosion Behaviour of 1050 Aluminium Alloy in Natural Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 1103-1116.
69. E. S. M. Sherif, A. A. Almajid, F. H. Latif, H. Junaedi, Effects of Graphite on the Corrosion Behaviour of Aluminium-Graphite Composite in Sodium Chloride Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 1085-1099.
70. E. S. M. Sherif, E. A. E. Danaf, M. S. Soliman, A. A. Almajid, Corrosion Passivation in Natural Sewater of Aluminium Alloy 1050 Proccesed by Equal- Channel- Angular Press, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 2846-2859.
71. K. F. Khaled, Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminium in molar nitric acid using some sulphur-containing amines, *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 2905-2916.

72. E. M. Sherif, S. M. Park, Effects of 1,5-Naphtalenediol on Aluminium Corrosion as a Corrosion Inhibitor in 0,50 M NaCl, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, B205-B211.
73. S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoglu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, **2012**, *54*, 251-259.
74. E. M. Sherif, S. M. Park, Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminium corrosion in 0,50 M sodium chloride solutions, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1313-1321.
75. G. Y. Elewady, I. A. E. Said, A. S. Fouda, Anion Surfactants as Corrosion Inhibitors for Aluminium Dissolution in HCl solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2008**, *3*, 177-190.
76. E. S. M. Sherif, Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminium by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**, *1251*, 1-6.
77. J. Radošević, *Procesi galvanotehnike, Skripta za internu upotrebu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu*, 2007.
78. M. Mouanga, P. Berçot, J. Y. Rauch, Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and NaOH solutions; Part I: Corrosion layer characterization, *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 3984-3992.
79. Q. Qu, L. Li, W. Bai, C. Yan, C. N. Cao, Effects of NaCl and NH<sub>4</sub>Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc, *Corros. Sci.*, **2005**, *47*, 2832-2840.
80. P. Kalinauskas, I. Valsiunas, M. Samuleviciene, E. Juzeliunas, Zinc photo-corrosion in neutral solutions, *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, 2083-2092.
81. Z. Y. Chen, D. Persson, C. Leygraf, Initial NaCl- particle induced atmospheric corrosion of zinc- Effect of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 111-123.
82. X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press (Eds.), New York and London, **1996**.
83. K. Aramaki, Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0,5 M NaCl solution, *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, 1985-2000.
84. M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot, Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition, *J. Appl. Electrochem.*, **2007**, *37*, 283-289.
85. N. Boshkov, Galvanic Zn-Mn alloys- electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, *172*, 217-226.
86. N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability, *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, *157*, 171-178.
87. <http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/kositar.pdf>

88. X. Zhong, G. Zhang, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, C. Fu, The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride, *Corros. Sci.*, **2013**, *66*, 14-25.
89. H. Li, H. Yu, T. Zhou, B. Yin, S. Yin, Y. Zhang, Effect of tin on the corrosion behaviour of sea-water corrosion-resisting steel, *Mater. Design*, **2015**, *84*, 1-9.
90. D. Li, P. P. Conway, C. Liu, Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3,5 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 995-1004.
91. N. D. Nam, M. J. Kim, Y. W. Jang, J. G. Kim, Effect of tin on the corrosion behaviour of low-alloy steel in an acid chloride solution, *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 14-20.
92. C. H. Lee, B. Nam, W. K. Choi, Mn: SiO<sub>2</sub> ceramics as p-type oxide semiconductor, *Mater. Lett.*, **2011**, *65*, 722-725.
93. M. Doherty, J. M. Sykes, A quantitative study of blister growth on lacquered food cans by scanning acoustic microscopy, *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 2755-2772.
94. O. L. Riggs, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, **1973**, 11.
95. S. Papavinasam, *Classification of inhibitors*, CANMET Materials Technology, Ontario, Canada, **1999**, 1089-1105.
96. M. G. Noack, *Selected Physicochemical Methods in Evaluating a New Oxygen Scavenger*, *Mater. Perform.*, **1982**, *21*, 26.
97. A. Frignani, G. Trabanelli, F. Zucchi, M. Zucchini, *Proceedings of 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, **1980**, 1185.
98. V. S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, J. Willey, New York, **1998**, 39.
99. S. A. Levin, S. A. Gintzberg, I. S. Dinner, V. N. Kuchinsky, *Proceedings of Second European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, **1965**, 765.
100. D. Bertelli, G. Papotti, L. Bartolloti, G. L. Marcazzan, M. Plessi, H-NMR simultaneous identification of health-relevant compounds in propolis extracts, *Phytochem. Anal.*, **2012**, *23*, 260-266.
101. H. Hachelef, A. Benmoussat, A. Khelifa, D. Athmani, D. Bochuareb, Study of corrosion inhibition by Electrochemical Impedance Spectroscopy method of 5083 aluminium alloy in 1 M HCl solution containing propolis extract, *J. Mater. Environ. Sci.*, **2016**, *7*, 1751-1758.
102. I. Kosalec, M. Bakmaz, S. Pepeljnjak, S. V. Knežević, Quantitative analysis of the flavonoids in raw propolis from northern Croatia, *Acta Pharm.*, **2004**, *54*, 65-72.
103. T. P. Kushnie, A. J. Lamb, Antimicrobial activity of flavonoids, *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2005**, *26*, 343-356.
104. K. T. No, T. Nakajima, T. Shoji, O. Nakagawasai, F. Nhjima, M. Ishikawa, Y. Endo, T. Sato, S. Satoh, T. Tadano, Anti-inflammatory Effect of Propolis through

- Inhibition of Nitric Oxide Production on Carrageenin-Induced Mouse Paw Edema, *Biol. Pharm. Bull.*, **2006**, *29*, 96-99.
105. A. H. Banskota, Y. Tezuka, S. Kadota, Recent progress in pharmacological research of propolis, *Phytother. Res.*, **2001**, *15*, 561-571.
  106. N. Oršolić, D. Štajcar, I. Bašić, Propolis and its flavonoid compounds cause cytotoxicity on human urinary bladder transitional cell carcinoma in primary culture, **2009**, *111*, 113-121.
  107. I. Kosalec, S. Pepeljnjak, M. Bakmaz, S. V. Knežević, Flavonoid analysis and antimicrobial activity of commercially available propolis products, *Acta Pharm.*, **2005**, *55*, 423-430.
  108. V. Katalinić, S. Radić, D. Ropac, R. Mulić, A. Katalinić, Antioxidative activity of propolis from Dalmatia, *Acta Med. Croatica*, **2004**, *58*, 373-376.
  109. L. Vrsalović, S. Gudić, D. Gracić, I. Smoljko, I. Ivanić, M. Kliškić, E. E. Oguzie, Corrosion Protection of Copper in Sodium Chloride Solution using Propolis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, *13*, 2102-2117.
  110. V. Grudić, I. Bošković, A. Gezović, Inhibition of Copper Corrosion in NaCl solution by Propolis Extract, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **2018**, *32*, 299-305.
  111. H. Hachelef, A. Benmoussat, A. Khelifa, M. Meziane, Study of the Propolis Extract as a Corrosion Inhibitor of Copper Alloy in Ethylene Glycol/Water 0.1 M NaCl, *J. Fundam. Appl. Sci.*, **2017**, *9*, 650-668.
  112. H. Hachelef, A. Benmoussat, A. Khelifa, M. Meziane, Study of the Propolis Extract as a Corrosion Inhibitor of Copper Alloy in Ethylene Glycol/Water 0.1 M NaCl, *J. Fundam. Appl. Sci.*, **2017**, *9*, 650-668.
  113. S. Varvara, R. Bostan, O. Bobis, L. Găina, F. Popa, V. Mena, R. M. Souto, Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *426*, 1100-1112.
  114. A. S. Fouda, A. H. Badr, Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, **2013**, *7*, 350-359.
  115. F. Gapsari, R. Soenoko, A. Suprpto, W. Suprpto, Bee Wax Propolis Extract as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for 304SS in Sulfuric Acid, *Int. J. Corrosion*, **2015**, *2015*, 1-10.
  116. V. Grudić, I. Bošković, S. Martinez, B. Knežević, Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in NaCl Solution by propolis extract, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, **2018**, *2*, 203-213.
  117. G. T. Hefter, N. A. North, S. H. Tan, Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions; Part 1 — Inhibition of Steel, Copper, and Aluminum by Straight Chain Carboxylates, *Corros. Eng.*, **1997**, *53*, 657-667.



118. M. Yamaguchi, H. Nishihara, K. Aramaki, The Inhibition of Passive Film Breakdown on Iron in a Borate Buffer Solution Containing Chloride Ions by Organic Anion Inhibitors, *Corros. Sci.*, **1994**, *36*, 241-258.
119. A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, **2008**, *50*, 1546-1550.
120. A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, R. Adnan, M. S. Ibrahim, Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.*, **2007**, *49*, 402-417.
121. A. A. Rahim, M. J. Kassim, E. Rocca, J. Steinmetz, Mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannins: An ecofriendly rust converter, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **2011**, *46*, 425-431.
122. W. B. W. Nik, O. Sulaiman, S. G. E. Giap, R. Rosliza, Evaluation of Inhibitive Action of Sodium Benzoate on Corrosion Behaviour of AA6063 in Seawater, *Int. J. Technol.*, **2010**, *1*, 20-28.
123. S. Zor, The Effects of Benzoic Acid in Chloride Solutions on the Corrosion of Iron and Aluminium, *Turk. J. Chem.*, **2002**, *26*, 403-408.
124. R. U. Din, Q. A. Shafqat, M. Shahzad, E. Ahmad, Z. Asghar, N. Rafiq, A. H. Qureshi, W. A. Syed, R. A. Pasha, Inhibitor effects of sodium benzoate on corrosion resistance of Al6061-B4C composites in NaCl and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solutions, *Mater. Res. Express*, **2016**, *3*, 1-12.
125. R. Kahraman, Inhibition of Atmospheric Corrosion of Mild Steel by Sodium Benzoate Treatment, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2002**, *11*, 46.
126. K. Aramaki, Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution, *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, 1985-2000.
127. S. Banerjee, A. Mishra, M. M. Singh, B. Maiti, B. Ray, P. Maiti, Highly efficient polyurethane ionomer corrosion inhibitor: the effect of chain structure, *RSC Advances*, **2011**, *1*, 199-210.
128. S. Rajendran, S. P. Sridevi, N. U. Anthony, A. J. Amalraj, Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol, *Anti-Corros. Method Mater.*, **2005**, *52*, 102-107.
129. M. Abdallah, Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid solutions, *Port. Electrochim. Acta*, **2004**, *22*, 161-175.
130. L. Zhu, Y. F. Wang, B. X. Xu, Synthesis, Anticorrosion and Antiscaling Properties of Oxidized Phosphated Starch, *Corros. Prot.*, **2001**, *22*, 426.
131. C. H. Yi, X. Q. Qiu, D. J. Yang, H. M. Lou, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Corrosion Inhibition of Modified Lignosulphonate for Carbon Steel, *J. Chem. Ind. Eng.*, **2009**, *60*, 959.

132. X. J. Wang, X. F. Wang, S. W. Huang, Clinical characteristics of children with influenza A virus infection requiring hospitalization, *Mater. Prot.*, **2003**, *36*, 45.
133. S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe, E. E. Ebenso, Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 1998-2006.
134. E. Bayol, A. A. Gürten, M. Dursun, K. Kayakirilmaz, Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2008**, *24*, 2236-2243.
135. M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, A. P. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 1317-1325.
136. T. Sugama, Pectin copolymers with organosiloxane grafts as corrosion-protective coatings for aluminum, *Mater. Lett.*, **1995**, *25*, 291.
137. B. P. Charitha, R. Padmalatha, Starch as ecofriendly green inhibitor for corrosion control of 6061-Al alloy, *J. Mater. Environ. Sci.*, **2017**, *8*, 78-89.
138. R. Rosliza, W. B. W. Nik, Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater, *Curr. Appl. Phys.*, **2010**, *10*, 221-229.
139. S. C. Nwanonenyi, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, Protection of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Environment Using Wheat Starch, *Int. J. Eng. Technol.*, **2017**, *10*, 11-21.
140. M. Mobin, M. A. Khan, M. Parveen, Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Medium Using Starch and Surfactant Additives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *121*, 1558-1565.
141. X. Li, S. Deng, Cassava starch graft copolymer as an eco-friendly corrosion inhibitor for steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Korean J. Chem. Eng.*, **2015**, *32*, 2347-2354.
142. R. H. M. J. Lemmens, N. W. Soetjijto, *Plant Resources of South-East Asia no. 3: Dye and Tannin-Procucing Plants*, Pudoc Wageningen, 1991.
143. J. Oszmianski, A. Wojdylo, E. L. Zarawska, K. Swiader, Antioxidant tannins from Rosaceae plant roots, *Food. Chem.*, **2007**, *100*, 579.
144. J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, A. Albizane, S. Tahiri, Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions, *Corr. Sci.*, **2004**, *46*, 1833-1847.
145. A. R. S. Ross, M. G. Ikononou, K. J. Orians, Characterization of dissolved tannins and their metal-ion complexes by electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *411*, 91-102.
146. L. Sommer, M. Bartusek, *Folia Univ. Purkyne Brno.*, **1966**, pp. 1-19; 46-61.

147. A. J. Seavell, Anticorrosive properties of mimosa (wattle) tannin, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **1978**, *61*, 439-462.
148. A. R. Afidah, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, R. Adnan, M. S. Ibrahim, Study of mangrove tannin and flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corros Sci.*, **2007**, *49*, 402-417.
149. S. Martinez, I. Štern, Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, 973-978.
150. S. Martinez, I. Štern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, *9149*, 1 -7.
151. O. Makanjuola, C. Ebitei, A. Collins, K. O. Tambari, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid by Tannins from *Rhizophora Racemosa* 593 Magnesium 0.53%, *Mater. Sci. Appl.*, **2011**, *2*, 592-595.
152. A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, R. Adnan, M. S. Ibrahim, Mangrove tannins and their flavonoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.*, **2007**, *49*, 402-417.
153. A. M. Shah, A. A. Rahim, S. A. Hamid, S. Yahya, Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 2140-2153.
154. S. Yahya, A. A. RAHIM, A. M. Shah, R. Adnan, Inhibitive Behaviour of Corrosion of Aluminium Alloy in NaCl by Mangrove Tannin, *Sains Malaysiana*, **2011**, *40*, 953-957.
155. O. R. Pardini, J. I. Amalvy, D. A. R. Sarli, R. Romagnoli, V. F. Vetere, Formulation and testing of a waterborne primer containing chestnut tannin, *J. Coat. Technol.*, **2001**, *73*, 99-111.
156. US5587109: B. Greaves, S. C. Poole, S., C. M. Hwa, J. C. Fan, 1996.
157. S. Martinez, I. Štalgar, Correlation between the molecular structure and the corrosion efficiency of chestnut tannin in acidic solutions, *J. Mol. Struct., (THEOCHEM)* **2003**, *640*, 167-174.
158. US5868820: W. J. Claffey, 1999.
159. US20026805756: W. J. Claffey, J. F. M. Intyre, L. M. Beck, 2002.
160. S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modelling and substitutional adsorption isotherms, *Mat. Chem. Phys.*, **2002**, *77*, 97-102.
161. S. Martinez, I. Štern, Ferric-tannate formation and anticorrosive properties of mimosa tannins in acid solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **1999**, *13*, 191-199.
162. US20036531223: D. D. Rota, L. Madigan, E. C. Bell, R. A. Martuch, 2003.

163. A. R. Afidah, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 1546-1550.
164. J. Gust, J. Suwalski, Use of Mossbauer Spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds, *Corros. Sci.*, **1994**, *50*, 355-365.
165. A. A. Rahim, M. J. Kassim, E. Rocca, J. Steinmetz, Mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannins: an eco-friendly rust converter, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **2011**, *46*, 425.
166. T. K. Ross, R. A. Francis, The treatment of rusted steel with mimosa tannin, *Corros. Sci.*, **1978**, *18*, 351-361.
167. R. S. Peres, E. Cassel, D. S. Azambuja, Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor, *ISRN Corros.*, **2012**, *2012*, 1-9.
168. D. Grattan, R. Clarke, C. Pearson, Conservation of Marine Archaeological Objects, Butterworths, London, 1987, p. 164.
169. H. A. Sorkhabi, N. G. Jeddi, Inhibition effect of Polyethylene Glycol on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, *92*, 480-486.
170. H. A. Sorkhabi, N. G. Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani, Corrosion inhibition of carbon steel in Hydrochloric Acid by some Polyethylene Glycols, *Electrochim. Acta*, 2006, *51*, 3848-3854.
171. S. Salimi, M. N. Esfahani, S. A. Umoren, E. Saebnoori, Complexes of imidazole with Poly (ethylene glycol) as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2015**, *24*, 4696-4709.
172. H. Boudelloua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, Effects of Polyethylene Glycol (PEG) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Cerium Nitrate in Chloride Solution, *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *12*, 1-59.
173. E. Guilminot, F. Dalard, C. Degrigny, Mechanism of iron corrosion in water-polyethylene glycol (PEG400) mixtures, *Corros. Sci.*, **2002**, *44*, 2199-2208.
174. M. A. Deyab, S. S. A. E. Rehim, Influence of Polyethylene Glycols on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Butyric Acid Solution: Weight Loss, EIS and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 12613-12627.
175. J. G. Majeed, B. A. Sadkhan, Comparison of the Corrosion Inhibition Efficiencies of Low Carbon Steel in Different Acidic Mediums Using Some Polyethylene Glycols, *J. Eng. Dev.*, **2013**, *17*, 165-181.
176. M. Abdallah, H. E. Megahed, M. A. Radwan, E. Abdfattah, Polyethylene Glycol Compounds as Corrosion Inhibitors for Aluminium in 0.5M Hydrochloric Acid Solutions, *Am. J. Sci.*, **2012**, *8*, 49-55.

177. A. Umoren, O. Ogbobe, P. C. Okafor, E. E. Ebenso, Polyethylene Glycol and Polyvinyl Alcohol as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Acidic Medium, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2007**, *105*, 3363-3370.
178. W. Shang, Z. Yin, Y. Wen, X. Wang, Corrosion inhibition of polyethylene glycol for magnesium alloy AZ91 at different temperatures, *Adv. Mat. Res.*, **2014**, *1015*, 692-695.
179. G. Pačarek, Diplomski rad sveučilišnog diplomskog studija, Slavonski Brod, **2014**.
180. I. Esih, Osnove površinske zaštite, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, **2003**, 222.
181. Z. G. Ding, T. Natoya, The Effect of Benzotriazole and Phenyl-amino-triazine-dithiol on Corrosion Inhibition of Copper in Low-conductivity Water, *Corros. Eng.*, **1990**, *39*, 361-365.
182. O. L. Šarc, F. Kapor, Corrosion Inhibition of carbon steel in the near neutral media by blends of tannin and calcium gluconate, *Mater. Corros.*, **2002**, *53*, 264-268.
183. T. Brindha, J. Mallika, V. M. Sathyanarayana, Synergistic effect between Starch and Substituted Piperidin-4-one on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium, *J. Mater. Environ. Sci.*, **2015**, *6*, 191-200.
184. U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Synergistic effects of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel, *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 1659-1663.
185. M. Sheth, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy, Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Poly(ethylene glycol), *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *66*, 1495-1505.
186. W. Xu, E. H. Han, Z. Wang, Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2019**, *35*, 64-75.
187. B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. E. Krysell, Nordtest, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2nd edition, Nordtest, 2004.
188. J. M. Q. Slaimana, B. O. Hasan, Study on corrosion rate of carbon steel pipe under turbulent flow conditions, *Can. J. Chem. Eng.*, **2010**, *88*, 1114-1120.
189. P. V. Seheers, The effects of flow velocity and pH on the corrosion rate of mild steel in a synthetic minewater, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, **1992**, *92*, 275-281.
190. G. S. Vasyliiev, The influence of flow rate on corrosion of mild steel in hot tap water, *Corros. Sci.*, **2015**, *98*, 33-39.
191. S. E. Kaskah , M. Pfeiffer , H. Klock , H. Bergen, G. Ehrenhaft, P. Ferreira , J. Gollnick, C. B. Fischer, Surface protection of low carbon steel with N-acyl sarcosine derivatives as green corrosion inhibitors, *Surf. and Interfac.*, **2017**, *9*, 70-78.

192. J. Argo, A qualitative test for iron corrosion products, *Stud. Conserv.*, **1981**, *26*, 140–142.
193. S. Martinez, I. Štern, Ferric-tannate formation and anticorrosive properties of mimosa tannin in acid solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **1999**, *13*, 191–199.
194. W. Xua, E. H. Hana, Z. Wanga, Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2019**, *35*, 64-75.
195. K. S. Bokati, C. Dehghanian, S. Yari, Corrosion inhibition of copper, mild steel and galvanically coupled coppermild steel in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate, *Corros. Sci.*, **2017**, *126*, 272-284.
196. A. A. Razin, B. Ramezanzadeh, H. Yari, Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, *92*, 95-109.
197. S. Y. Cai, L. Wen, Y. Jin, A comparative study on corrosion kinetic parameter estimation methods for the early stage corrosion of Q345B steel in 3.5wt% NaCl solution, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **2017**, *24*, 1112-1124.
198. H. R. Copson, Effects of velocity on corrosion, *Corros. Sci.*, **1960**, *16*, 86-92.
199. J. Nesta, C. A. Bennett, Fouling mitigation by design, ECI Symposium Series, Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities, H. M. Steinhagen, M. R. Malayeri, A. P. Watkinson, Engineering Conferences International, Kloster Irsee, Germany, June 5 - 10, (2005).
200. A. H. Sorkhabi, E. Asghari, Influence of flow on the corrosion inhibition of St52-3 type steel by potassium hydrogen-phosphate, *Corros. Sci.*, **2009**, *51*, 1828-1835.
201. A. H. Sorkhabi, E. Asghari, Effect of Solution Hydrodynamics on Corrosion Inhibition Performance of Zinc Sulfate in Neutral Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*, C1-C7.
202. L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera, Determination of electrochemical parameters and corrosion rate of carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model, *Corros. Sci.*, **2007**, *49*, 3168-3184.
203. K. Aramaki, Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0,5 M NaCl, *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, 1573.
204. E. S. M. Sherif, A comparative study on the electrochemical corrosion behavior of iron and X-65 steel in 4.0 wt% sodium chloride solution after different exposure intervals, *J. Mol.*, **2014**, *19*, 9962-9974.
205. D. M. O. Toledo, J. G. G. Rodriguez, M. Casales, A. Cacerez, L. Martinez, Hydrodynamic effects on the CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by carboxyethyl-imidazoline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 778-792.

206. Y. Zou, J. Wanga, Y. Y. Zheng, Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater, *Corros. Sci.*, **2011**, *53*, 208-216.
207. S. Božović, S. Martinez, V. Grudić, A Novel Environmentally Friendly Synergistic Mixture for Steel Corrosion Inhibition in 0,51 M NaCl, *Acta Chim. Slov.*, **2019**, *66*, 112-122.
208. S. Y. Cai, L. Wen, Y. Jin, A comparative study on corrosion kinetic parameter estimation methods for the early stage corrosion of Q345B steel in 3,5wt% NaCl solution, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **2017**, *24*, 1112-1124.
209. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=BvsSOr0JLoz SpectraBase Spectrum ID=ESQ-8z2iupzm. (accessed Aug 18, 2018).
210. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase Compound ID=6sXm4f3qGO3, SpectraBase Spectrum ID=8ns2iWUHtq7. (accessed Aug 18, 2018).
211. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase Compound ID=Sahb89o6Tw, Spectrum ID=AVGw5xAY59X. (accessed Aug 18, 2018).
212. S. F. Merino, J. J. Caprari, L. V. Torres, L. F. Ramos, A. H. Girola, Inhibitive action of tara tannin in rust converter formulation, *Anti-Corros. Method M.*, **2017**, *64*, 136-147.
213. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase Compound ID=BT7y97K1oFp, SpectraBase Spectrum ID=KPLVhGlArJg. (accessed Aug 18, 2018).
214. H. M. Boudelloua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, Comparison Between the Inhibition Efficiencies of Two Modification Processes with PEG–Ceria Based Layers Against Corrosion of Mild Steel in Chloride and Sulfate Media, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2017**, *26*, 4402.
215. R. Zhang, L. Li, J. Liu, Synthesis and characterization of ferric tannate as a novel porous adsorptive-catalyst for nitrogen removal from wastewater, *Rsc. Adv.*, **2015**, *5*, 40785–40791.
216. F. M. A. Santos, J. A. L. Macedo, H. M. Chaves, M. Espinoza- Castañeda, A. Merkoçi, F. D. C. A. Lima, W. Cantanhêde, Field Sampling System for Determination of Cadmium and Nickel in Fresh Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2016**, *27*, 727–734.
217. H. Möller, E.T. Boshoff, H. Froneman, The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters, *J. South Afr. Inst. Min. Metall.*, **2006**, *106*, 585–592.
218. F. M. Anderson, L. Santos, A. J. Maced, H. M. Chavez, E. C. Marisol, M. Arben, A. C. D. F. Lima, C. Welter, Hybrid Self-Assembled Materials Constituted by Ferromagnetic Nanoparticles and Tannic Acid: a Theoretical and Experimental Investigation, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2016**, *27*, 727-734.



219. Y. M. Li, X. Miao, Z. G. Wei, J. Cui, S. Y. Li, R. M. Han, Y. Zhang, W. Wei, Iron-tannic acid nanocomplexes: facile synthesis and application for removal of methylene blue from aqueous solution, *Dig. J. Nanomater. Bios.*, **2016**, *11*, 1045-1061.
220. S. Yahya, A. M. Shah, A. A. Rahim, Phase Transformation of Rust in the Presence of Various Tannins, *J. Phys. Sci.*, **2008**, *19*, 31-41.
221. S. Martinez, B. Mikšić, I. Rogan, A. Ivanković, Inhibiting Corrosion in Transport Pipelines by VpCI Additives to Crude Oil, *Proceedings of EUROCORR*, Montpellier, Sept. 1-9, 2016.
222. R. A. Antunes, R. U. Ichikawa, L. G. Martinez, I. Costa, Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests, *Int. J. Corros.*, **2014**, *2014*, 1-9.
223. S. F. Merino, J. J. Caprari, L. V. Torres, L. F. Ramos, A. H. Girola, Inhibitive action of tara tannin in rust converter formulation, *Anti- Corros. Method. M.*, **2017**, *64*, 136-147.
224. G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, John Willey and Sons LTD, New York, USA, 366 pp.
225. A. A. Taha, H. H. A. Rahman, A. M. Ahmed, F. M. Abouzeid, A study of Factors Influencing on Dissolution Behaviour of Copper in Orthophosphoric Acid Using Rotating Cylinder Electrode (RCE) and Rotating Disc Electrode (RDE), *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2013**, *8*, 9041-9059.

## **Biografija autora**

Stojan Božović je rođen 11.10.1990. u Nikšiću, gdje je završio osnovnu školu i gimnaziju „Stojan Cerović”- prirodno-matematički smjer. Osnovne studije na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici upisao je akademske 2009/2010. godine na smjeru Hemijska tehnologija i iste završio 2012. godine. Specijalističke studije na istom fakultetu upisao je akademske 2012/2013. godine na Organskom usmjerenju i iste završio 2013. godine. Specijalistički rad na temu „Ispitivanje kinetike degradacije vitamina C metodom ciklične voltametrije” je radio pod mentorstvom dr. Veselinke Grudić. Pripravnički staž preko Programa Stručnog Osposobljavanja je odradio u P.Z.U. Apoteka “Lijek” Podgorica u periodu od 15.01. 2014. godine do 15.10.2014. godine. Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je studijske 2014/2015. godine na smjeru Hemijsko inženjerstvo i iste završio 2015. godine. Master rad na temu „Određivanje sile istiskivanja tablete iz blister pakovanja Al/Al i PVC/Al” je radio pod mentorstvom dr. Milorada Zrilića. Doktorske studije na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici upisao je studijske 2016/2017. godine na smjeru Hemijska tehnologija, oblast Elektrohemija-Korozija. Kao student doktorskih studija učestvovao je na razmjeni studenata na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu preko CEEPUS programa u ukupnom trajanju od 10 mjeseci. Ima objavljen naučni rad u časopisu sa SCI liste kao prvi autor, kao i više radova na kojima je bio autor i koautor na međunarodnim naučnim konferencijama.

Govori engleski i ruski jezik i služi se njemačkim jezikom.



## IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani/a **Božović Stojan**

Broj upisa **1/16**

### IZJAVLJUJEM

da je doktorska disertacija pod naslovom:

**Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hloridnom medijumu**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija ni u cjelini, ni u djelovima nije bila predložena za sticanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova i
- da nijesam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

*Božović Stojan*

U Podgorici,

25/02/2020

Izjava o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Stojan Božović  
Broj indeksa/upisa 1116  
Studijski program Hemijska tehnologija  
Naslov rada Sinergijski efekt ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hibridnom medijumu  
Mentor dr. Veseljka Gručić  
Potpisani/a Stojan Božović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore.

Istovremeno izjavljujem da dozvoljavam objavljivanje mojih ličnih podataka u vezi sa dobijanjem akademskog naziva doktora nauka, odnosno zvanja doktora umjetnosti, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja, naziv disertacije i datum odbrane rada.

Potpis doktoranda

U Podgorici, 03.07.2020.

Božović Stojan

### IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore pohrani moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

"Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metaličkih materijala u hloridnom medijumu"

koja je moje autorsko djelo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
- ☒ 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

U Podgorici, 03.07.2020.

Potpis doktoranda

Božović Stjepan