

Ispitivanje sinergističkog djelovanja smjesa netoksičnih korozivskih inhibitora

Gvozdanović, Tena

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:150244>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tena Gvozdanić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tena Gvozdanović

Ispitivanje sinergističkog djelovanja smjesa netoksičnih korozivnih inhibitora

Testing of synergistic effects of non-toxic corrosive inhibitors

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Sanja Martinez
2. Prof. dr. sc. Ante Jukić
3. Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, listopad 2018.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Ovim putem želim se zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez što mi je omogućila izradu ovog rada te na pomoći, strpljenju i ugodnoj atmosferi.

Želim se zahvaliti i mag.chem.ing. Stojanu Božoviću koji mi je puno pomogao tokom izrade diplomskog rada.

SAŽETAK RADA

Cilj ovog rada bio je ispitati djelovanje smjese netoksičnih korozijskih inhibitora na koroziju čelika. Kao korozijski inhibitori upotrijebljeni su propolis, tanin, škrob, natrij benzoat i polietilen glikol (PEG400) i heksamin. Djelovanje je ispitivano monitoringom korozijske brzine na LPR probi te elektrokemijskom metodom linearne polarizacije. Također, su izmjereni FTIR spektri čisti tvari i sloja s elektrode te su napravljeni pregled površine elektroda SEM-om i EDX analiza. Korozija je ispitivana u otopini 0,5 M NaCl na elektrodama LPR probe izrađenim od čelika AISI 1090 i na elektrodi od čelika X52 5L korištenoj za polarizacijska mjerenja. Nakon 24 sata u otopini inhibitora na elektrodama se stvara kompaktni zaštitni sloj, koji se zadržava i nakon premještanja u otopinu 0,5 M NaCl. Prethodno razvijena smjesa inhibitora koja sadrži 100 ppm propolisa, 2000 ppm tanina, 2000 ppm natrij benzoata modificirana je dodatkom 200 ppm PEG i 400 ppm škroba. U sustavu bez inhibitora, sa formiranim slojem hrđe, brzina korozije iznosi 5,48 mpy u mirnom elektrolitu i 30,18 mpy pri brzini miješanja na magnetskoj miješalici od 90 rpm, dok sustav inhibitora sa formiranim zaštitnim inhibitora daje brzinu korozije od 2,03 mpy u mirnom elektrolitu i od 2,07 mpy pri brzini miješanja od 90 rpm. Miješanjem se povećava efekt djelovanja smjese te formirani zaštitni sloj primarno predstavlja barijeru difuziji kisika. Polarizacijskim mjerenjima utvrđeno je da se dodatkom heksamina, mehanizam inhibicije mijenja iz katodnog u anodni, ali nije zamijećeno značajno povećanje djelotvornosti.

Ključne riječi: sinergističko djelovanje, propolis, tanin, škrob, natrij benzoat, polietilen-glikol, heksamin, čelik

SUMMARY

The aim of this study was to investigate the effect of non-toxic corrosion inhibitor mixture on steel corrosion. The investigated corrosion inhibitors included: propolis, tannin, starch, sodium benzoate, polyethylene glycol (PEG400) and hexamine. The effect was investigated by monitoring the corrosion rate on the LPR probe and by the use of electrochemical linear polarization method. Also, FTIR spectra of pure substances and the electrode layer was measured followed by SEM electrode surface examination and EDX analysis. Corrosion was tested in 0.5 M NaCl solution on LPR electrode electrodes made of AISI 1090 steel and on X52 5L steel electrode used for polarization measurements. After 24 hours in a solution of inhibitors, a compact protective layer is formed on the LPR electrodes, which is retained even after transfer to a solution of 0.5 M NaCl. The previously developed mixture of inhibitors containing 100 ppm of propolis, 2000 ppm of tannin, 2000 ppm of sodium benzoate was modified by addition of 200 ppm PEG and 400 ppm starch. In the inhibitor-free system, with a rust layer formed, the corrosion rate is 5.48 mpy in a still electrolyte and 30.18 mpy in a mixed electrolyte at a stirring rate of magnetic stirrer equal to 90 rp. In the inhibited system a corrosion rate of 2.03 mpy is obtained in a quiet electrolyte and 2.07 mpy at a stirring rate of 90 rpm. By mixing the electrolyte, the effect of the inhibitor mixture action is increased and the formed protective layer primarily presents a barrier to oxygen diffusion. By polarization measurements it was determined that with the addition of hexamine, the inhibition mechanism changed from cathodic to anodic, but no significant increase in efficacy was observed.

Key words: synergistic effect, propolis, tannin, starch, sodium benzoate, polyethylene glycol, hexamine, steel

Sadržaj

1. UVOD	3
2. OPĆI DIO	6
2.1. Čelik	7
2.2. Korozija materijala	9
2.2.1. Klasifikacija korozije	10
2.2.2. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja	10
2.3. Zaštita od korozije pomoću obnovljivih izvora	12
2.4. Propolis.....	13
2.5. Tanin.....	13
2.6. Natrij benzoat	15
2.7. Polietilen-glikol (PEG).....	15
2.8. Škrob	16
2.9. Heksamin.....	17
2.10. Korozijski monitoring na LPR probi	18
2.11. Određivanje brzine elektrokemijske korozije.....	19
2.11.1. Tafelova ekstrapolacija.....	19
2.11.2. ODREĐIVANJE POLARIZACIJSKOG OTPORA (METODA LINEARNE POLARIZACIJE).....	21
2.12. FTIR spektroskopija	23
2.13. SEM.....	24
2.14. EDX analiza	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Priprema otopina	28
3.2. LPR proba.....	29
3.3. Linearna polarizacija	30
3.4. Fourierova infra crvena spektroskopija (FTIR).....	32
3.5. SEM i EDX analiza	32
4. REZULTATI	33
4.1. REZULTATI DOBIVENI LPR PROBOM.....	34
4.2. REZULTATI DOBIVENI METODOM LINEARNE POLARIZACIJE.....	37
4.3. FTIR SPEKTRI	47
4.4. SEM i EDX analiza	50
5. RASPRAVA	51

5.1. LPR PROBA	52
5.2. LINEARNA POLARIZACIJA	53
5.3. FTIR	54
5.4. SEM i EDX analiza	54
6. ZAKLJUČAK.....	55
7. POPIS SIMBOLA	57
8. LITERATURA	59
9. ŽIVOTOPIS.....	62

1. UVOD

¹ Čelik ima široku primjenu zahvaljujući velikoj čvrstoći, tvrdoći, toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji te magnetskoj permeabilnosti. Navedena svojstva nemaju drugi jednako pristupačni i razmjerno jeftini materijali što su presudni čimbenici zbog kojih je godišnja svjetska proizvodnja čelika dvadeset puta veća u odnosu na proizvodnju svih ostalih metala zajedno. Da bi se spriječile ekološke katastrofe i smanjila ubrzana korozijska aktivnost čelika, važno je naći pouzdane metode za očuvanje materijala. To je moguće jedino kada se razvije razumijevanje korozijskog mehanizma.² Nekoliko istraživanja o ugljičnom čeliku bila su zabrinjavajuća zbog otkrića njegovog korozijskog mehanizma u neutralnom mediju koji sadrži kloridne ione. U usporedbi sa čistim željezom, autori su primijetili niži korozijski otpor ispitivanog čelika zbog dodatka legirajućih elemenata i heterogenosti materijala.

Zbog velikih globalnih promjena u zadnja dva desetljeća, od zagađenja okoliša do prekomjerne potrošnje energije, korozijski stručnjaci posvećeni su istraživanju i razvoju novih strategija zaštita od korozije. To se ponajviše odnosi na smanjenje prekomjernog iskorištavanja prirodno dostupnih materijala te razvoj ekološki prihvatljivih materijala. Razvijaju se tehnologije koje iskorištavaju obnovljive izvore.³ Obnovljivi materijali mogu se koristiti kao legure otporne na koroziju, korozijski otporni kompoziti, pigmenti, premazi, boje i inhibitori. Obnovljivi izvori pružaju jeftinije i obilne biološke sirovine sa brojnim prednostima kao što su troškovna učinkovitost, slaba toksičnost, biorazgradljivost i ekološka prihvatljivost. Ta svojstva doprinose raznolikosti materijala kroz kemijske transformacije te brojnim primjenama, posebice u borbi protiv korozije. Obzirom na brojne pozitivne doprinose netoksičnih korozijskih inhibitora, u ovom radu najviše pažnje je posvećeno smjesi propolisa, tanina i natrij benzoata uz dodatak škroba i polietilen glikola (PEG400) kao emulgatora.

Osim upotrebe u prehrani, med je prirodni materijal poznat kao dobar usporivač korozijske brzine bakra, legura od ugljičnog čelika i aluminijske u slanom okolišu. Zbog visoke cijene, med je neučinkovit za upotrebu kao inhibitor na industrijskoj skali. Zato se upotrebljava propolis kao inhibitor. Gapsari i suradnici⁴ u svojem radu dokazali su da je ekstrakt pčelinjeg propolisa ekološki prihvatljiv inhibitor korozije nehrđajućeg čelika 304SS u 0,5 M otopine sumporne kiseline. Upotrebom potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), rezultati su pokazali da inhibitor može usporiti brzinu korozije nehrđajućeg čelika 304SS u 0,5 M otopini sumporne kiseline što dokazuje optimalna učinkovitost inhibicije od 97,29% i 91,42% na 2000 ppm.

Hidrofobni i super-hidrofobni organski premazi pokazali su da daju dobru zaštitu od korozije zbog poboljšane sposobnosti usporenja transporta vode i iona kroz premaz. Tako je Hassan sa svojim suradnicima⁵ upotrijebio taninsku kiselinu, komercijalnu formu tanina, kao inhibitor u zaštiti od korozije ugljičnog čelika u kloridnom mediju. Time se otkrila mogućnost premazivanja čelika u zaštiti od korozijskog napada u morskoj vodi pri različitim trajanjima urona. Korozijska brzina ugljičnog čelika bez premaza bila je iznimno visoka u usporedbi sa čelikom s premazom.

Uloga inhibitora može biti posljedica adsorpcije faznih slojeva na površini metala ili interakcije sa jednim od nekoliko korozijskih produkata da bi se formirala nova zaštitna faza umjesto adsorpcije na metalnoj površini. Inhibitori kao natrij benzoat adsorbiraju na metalnoj površini i pružaju barijeru za ulazak agresivnih iona kao što su kloridi.⁶ To se potvrdilo studijom inhibicije atmosferske korozije mekog čelika tretiranjem natrijevim benzoatom. Benzoat je smanjio brzinu korozije čelika koji je bio izložen atmosferi Arapskog zaljeva.

⁷ Kao ekološki prihvatljiv inhibitor pokazao se i biopolimer škrob kod korozijske kontrole aluminijske legure 6061 u 0,1 M otopini HCl-a. Učinkovitost inhibicije škroba rasla je porastom koncentracije škroba i temperature.⁸ Osim u koroziji, škrob se koristi kao adheziv

u proizvodnji kartona te postaje sve interesantniji za upotrebu zato jer dolazi iz obnovljivih izvora. Uočeno je da se dodatkom tanina adhezivima na bazi škroba modificiraju tehnološka svojstva kao temperatura želatiniranja i viskoznost škroba te da postoji mogućnost prilagodbe tih karakteristika za specifične primjene.

Da bi adsorpcija organskih spojeva na metalnu površinu bila učinkovita, važna je prisutnost funkcionalnih skupina organskih molekula i gustoća distribucije elektrona u molekulama organskih spojeva. Bolja adsorpcija molekule daje bolju učinkovitost inhibicije.⁹ Aditivni polimer PEG dokazao je odličnu inhibicijsku djelotvornost korozije ugljičnog čelika u otopini butanske kiseline. Osim što nije štetan za okoliš, ima nisku toksičnost i jeftinu cijenu.

Cilj ovog rada bilo je ispitivanje djelovanja smjesa netoksičnih korozijskih inhibitora korozije na čelik u otopini 0,5 M NaCl. Sinergističko djelovanje ispitivano je pomoću elektrokemijske metode linearne polarizacije te korozijskim monitoringom na LPR probi. Korozija je ispitivana na elektrodama LPR probe izrađenim od čelika AISI 1090 i na elektrodi od čelika X52 5L korištenoj za polarizacijska mjerenja. Pokazano je da se ispitivanom smjesom postiže dobar inhibicijski učinak.

2. OPĆI DIO

2.1. Čelik

¹⁰ Čelik je slitina ili legura željeza i ugljika, danas najvažniji tehnološko-konstruktivski materijal na svijetu. Udio ugljika osnovni je čimbenik koji utječe na kvalitetu i obradivost čelika a kreće se od 0,05% do 2,06%. Čelik je odličan materijal, širokog spektra upotrebe. Moglo bi se reći da je digao upotrebljivost željeza do neslućenih visina.

Ugrubo razlikujmo slijedeće vrste čelika:

- ✚ ugljični čelici (niskougljični, srednjeugljični, visokougljični)
- ✚ legirani čelici (manganski, kromovi, krom-molibden, krom nikal)
- ✚ nehrđajući čelici (s udjelom od minimalno 10,5% kroma)
- ✚ alatni čelici
- ✚ specijalni čelici

Iz priloženog se vidi kako se podjela čelika uglavnom vrši po kemijskom sastavu i načinu primjene. Velika većina današnje proizvodnje odnosi se na ugljične čelike. To je ono što većinom danas zovemo čelikom ili željezom, a koristi se u brodogradnji, građevinskoj, automobilskoj i strojnoj i vojnoj industriji.

Nehrđajući čelici su materijali s kojima se svakodnevno susrećemo – žlice, vilice, noževi, medicinski pribor i instrumenti, nakit, škare... Ono su za razliku od čelika manje podložni hrđanju, lakše se čiste, održavaju i dezinficiraju. Alatni čelici su materijali koji se koriste za izradu alata i strojnih dijelova. Njihova karakteristika je veća tvrdoća i otpornost na habanje (trošenje). Specijalni čelici nastali su kao odgovor na posebne zahtjeve i želje.

Najveći svjetski proizvođači čelika su Kina, Europska unija, Japan, SAD, Indija i Rusija. U Europi, čelik je jedan od temeljnih stupova industrije. 2012. godine u EU proizvedeno je oko 170 miliona tona čelika, naspram 58 miliona plastičnih proizvoda ili samo 8,6 miliona aluminija. Iz tog je razloga konkurentnost i kvaliteta čelika bitan element za opstanak i razvoj europskog gospodarstva.

Čelik se koristi u automobilskoj industriji, građevinarstvu, zrakoplovnoj industriji, prehrambenoj, brodogradnji, strojarstvu, itd. Danas praktično ne postoji polje ljudskog rada koje u nekom obliku nije vezano uz čelik.

¹¹ Prema Europskoj normi EN 10 027-1 nelegirani željezni metali se dijele na ugljične čelike s $< 2\%$ ugljika i na željezne ljevove s $> 2\%$ ugljika. Radi poboljšanja korozivnog ponašanja ugljičnog čelika i željeznog lijeva provodi se legiranje kromom, niklom, manganom, molibdenom, silicijem, aluminijem itd. Time se ujedno poboljšavaju i mehanička svojstva čelika i ljevova.

Prema EN 10 020 čelici su naznačeni kao legirani ako imaju u rastaljenom stanju određeni iznos ukupnog sadržaja legirajućih komponenata. Niskolegirani čelici imaju ukupno do 5% dodataka, a visokolegirani čelici preko 5%. Među tehnički značajne visokolegirane čelike spadaju čelici s povišenom otpornosti prema koroziji, nehrđajući čelici, čiji je sadržaj ugljika $\leq 0,2\%$ kod kojih se potrebna čvrstoća i otpornost postiže dodatkom nikla, mangana, kroma, molibdena, titana i dr. Sadržaj kroma u nehrđajućim čelicima mora biti iznad granice pasivnosti ($> 12\% \text{ Cr}$). Glavna prednost nehrđajućih čelika u odnosu na ugljične čelike je mogućnost trajnog pasiviranja u mnogim sredinama zahvaljujući visokom sadržaju kroma.

Nehrđajući su čelici, dakle, značajna grupa visokolegiranih čelika koji su zahvaljujući legirajućim elementima (krom, nikal i molibden) korozivski otporni u brojnim

oksidirajućim medijima kao i u vlažnoj atmosferi, različitim vodenim otopinama soli, organskim i anorganskim kiselinama, lužinama i dr.

Klorovodična kiselina kao i sumporna kiselina srednjih koncentracija pri povišenim temperaturama depasiviraju nehrđajuće čelike što dovodi do opće korozije. Od potpune depasivacije mnogo je opasnija lokalna aktivacija nehrđajućih čelika koja uzrokuje opasne oblike mjestimične korozije kao što su pitting ili igličasta korozija i intekristalna korozija. Ove vrste mjestimične korozije nastaju obično u morskoj vodi i u drugim otopinama klorida.

Prema sastavu i strukturi nehrđajući čelici mogu biti feritni, perlitni, martenzitni i austenitni kao i feritno-austenitni čelici (duplex čelici). Feritni čelici sadrže manje od 0,10% ugljika i 13-17% kroma. Austenitni čelici su krom-nikal čelici koji također sadrže ugljik ispod 0,10%, a kroma 18% i nikla 8%. Neki austenitni čelici sadrže pored 18% kroma, 10% nikla i 2% molibdena.

Među nehrđajućim čelicima najzastupljeniji su austenitni čelici. Smanjenjem udjela ugljika i nečistoća dobivaju se čelici bolje otpornosti prema točkastoj (pitting), napetosnoj i interkristalnoj koroziji. Posebno se istražuju mogućnosti povišenja korozijske otpornosti prema H₂ i H₂S u industriji nafte i plina. Austenitni čelici sniženog sadržaja ugljika ispod 0,03% (Extra Low Carbon) imaju bolju otpornost prema intekristalnoj koroziji, zavarljivost i oblikovnost od klasičnih austenitnih čelika.

Novi duplex čelici s mikrostrukturom od oko 50% austenita i oko 50% ferita, pokazuju dobru otpornost prema napetosnoj koroziji, pittingu i morskoj vodi pa se primjenjuju u petrokemijskoj industriji (platforme).

Naziv „weathering steel“-WS („vremenski“ čelik, „izdržljivi“ čelik, „sporo korodirajući“ čelik) označava posebnu vrstu konstrukcijskih čelika visoke otpornosti prema atmosferskoj koroziji i dobrih mehaničkih svojstava. To su čelici koji sadrže male koncentracije legirajućih elemenata koji povećavaju otpornost čelika prema atmosferskoj koroziji. Sastav legure također značajno povećava i vlačnu čvrstoću čelika. „Cor-Ten“ (*Corrosion resistance – Tensile strenght*) je naziv američkih, patentom zaštićenih čelika, koji nose ASTM „weathering steel“ specifikaciju.

Kada je nezaštićeni čelik izložen vlažnoj atmosferi, on se prekriva tankim slojem netopljivih korozijskih produkata, često kompleksne strukture, FeO(OH) (željezo-III-oksihidroksid) koji vrlo dobro pirjanja na WS i usporava atmosfersku koroziju čelika. WS sadrži legirajuće elemente koji stabiliziraju oksihidroksidni film i povećavaju zaštitu. Već odavno je poznato da boja i struktura oksihidroksidnog filma stvorenog na nezaštićenom WS ovisi o brojnim uvjetima pri izlaganju čelika u atmosferi (vrijeme izlaganja, vlažnost, sunce, orijentacija površine i dr.) U otopinama, međutim, ovaj čelik ne tvori netopljive prijanjajuće filmove i korodira istom brzinom kao i običan čelik. Nezaštićeni WS ima veliku primjenu u arhitekturi (oblaganje zgrada) i kiparstvu (npr. skulptura Pabla Picassa: Glava žene).

Svojstva čelika se mogu modificirati i poboljšati i dodatnom hladnom obradom pri kojoj se čelik napreže preko granice razvlačenja i promjenama u strukturi ojačava. Kombinacijama poznatih mehanizama očvršćuća dobivaju se ultračvrsti čelici koji imaju najviše vrijednosti granice razvlačenja i čvrstoće. Materijali na bazi željeza su najčešće upotrebljavani konstrukcijski materijali (čelični lijev, opći konstrukcijski čelici, specijalni konstrukcijski čelici, alatni čelici).

Poteškoće u primjeni čelika kao konstrukcijskog materijala čini korozija, koja se javlja kao rezultat reakcije željeza s okolinom u kojoj se nalazi. Zbog toga se čelične

konstrukcije moraju štititi od korozije ili se moraju primijeniti skupi čelici otporni na koroziju.

2.2. Korozija materijala

¹¹ Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Prema ovoj općoj definiciji korozije, korodirati mogu ne samo metali, nego i drugi materijali kao keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Međutim, kada se govori o koroziji, a ne spominje posebno materijal, misli se na koroziju metala. Razlog da se korozija metala tretira posebno od razaranja drugih materijala je sposobnost velike električne vodljivosti metala, zbog čega je njihova korozija obično elektrokemijske prirode, dok je kemijsko propadanje električki nevodljivih materijala (plastike ili keramike) vođeno drugim fizikalno – kemijskim principima.

U današnje je vrijeme potrebno posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog:

- ✚ povećane uporabe metala u svim područjima tehnologije;
- ✚ upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije;
- ✚ upotrebe metala za specijalnu primjenu (npr. u području atomske energije) ili uporabe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtijeva posebne mjere opreza;
- ✚ pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla.

Najzastupljeniji metalni konstrukcijski materijal je čelik. Čelične su konstrukcije izložene rijekom eksploatacije različitim korozijskim sredinama kao: atmosferi, morskoj i slatkoj vodi, industrijskim vodama, raznim kemikalijama, plinovima i dr.

Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije, iznose u visokoindustrijaliziranim zemljama do 1000 dolara po stanovniku. Prema statistici švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44% ukupno proizvedenog željeza. Ovi podaci ne samo da nisu najnoviji nego su i necjeloviti budući da njima nisu obuhvaćene sekundarne štete nastale zbog korozije npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomeničke baštine i dr. Sredstva dodijeljena za istraživanje, razvoj i obrazovanje kadrova na području korozije sasvim su opravdana, i to ne samo zbog ekonomskih razloga.

Proučavanje korozije metala obuhvaća:

- ✚ pronalaženje uzroka korozije u različitim uvjetima,
- ✚ traženja postupaka koji povećavaju otpornost metalna koroziju,
- ✚ proučavanje mehanizma korozijskih procesa.

Korozija je spontan proces koji se ne može spriječiti, samo se može usporiti. Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Većina je metala u prirodi u vezanom stanju. Da bi se rude ili prirodni spojevi prerađili u metal moraju se podvrgnuti pirometalurškim procesima koji zahtijevaju dodavanje energije. Pri tome je metalno stanje ono koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze u stanje niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila korozije. Prema tome proces

korozije je ireverzibilan proces, suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reaguju s okolinom i prelaze u stabilnije stanje spojeva (oksidi i dr.) iz kojih su dobiveni.

Željezo je obilno zastupljeno u Zemljinoj kori, ali kao reaktivan metal, gotovo se nikad ne nalazi u elementarnom stanju. Stoga ne iznenađuje činjenica da čelične konstrukcije, izložene utjecaju prirodnih sila, nastoje prijeći u spojeve iz kojih je metal dobiven.

2.2.1. Klasifikacija korozije

Svako znanstveno područje zahtijeva određenu klasifikaciju. Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela, i to prema:

- + mehanizmu djelovanja
- + izgledu korozijskog napada
- + korozivnim sredinama

2.2.2. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

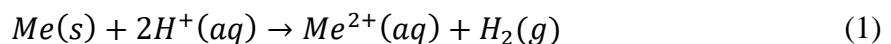
Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti:

- + kemijska i
- + elektrokemijska.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Više od 95% korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijsku prirodu korozije prvi je predložio De la Rive¹¹ 1830.g. Međutim, trebalo je nešto više od jednog stoljeća da se razjasni mehanizam korozijskog procesa.

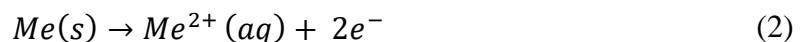
U elektrokemijskim korozijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu ali su međusobno povezane.

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:



Rastavi li se ova bruto reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

Anodni proces:



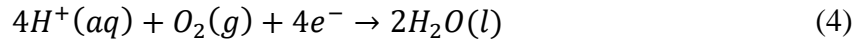
Katodni proces:

U kiselom mediju

a) Bez kisika:

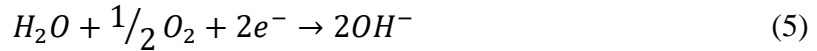


b) S kisikom:



c) U neutralnom mediju

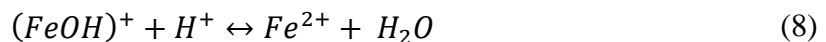
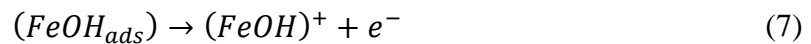
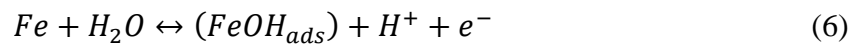
Katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika;



U jako kiselim otopinama utjecaj kisika na proces korozije metala nije velik, dok u neutralnim otopinama taj utjecaj prevladava. Bez kisika u neutralnim otopinama nije moguće odvijanje katodne reakcije. Kako anodna reakcija mora biti iste brzine kao i katodna, brzina korozije je prema tome neznatna.

Mnogo reakcijskih mehanizama je bilo predlagano i ispitivano za koroziju metala, a posebno željeza (Heusler, Lorentz, Bockris¹¹). U mehanizmu otapanja i taloženja željeza uočena je ključna uloga $(FeOH)_{ads}$ za koji se pretpostavljalo da djeluje kao katalizator (Heusler¹¹).

Bockris, Dražić i Despić¹¹ postavili su mehanizam prema kojem se otapanje željeza odvija u tri stupnja:

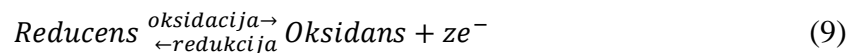


pri čemu je drugi stupanj, reakcija elektrokemijske desorpcije, najsporiji i određuje ukupnu brzinu reakcije otapanja.

Eksperimentalni podaci za navedeni mehanizam dobiveni su ispitivanjem procesa otapanja željeza otopinama sumporne kiseline u području pH vrijednosti između 1 i 5. Prednost ovog mehanizma otapanja željeza je, pored ostalog, i u tome što uključuje prijelaz samo po jednog elektrona u uzastopnim reakcijama.

Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. Svaki se redoks proces može objasniti dvjema usporednim parcijalnim elektrokemijskim reakcijama: oksidacije i redukcije. Oksidacija je proces kojom neka tvar otpušta elektrone, a redukcija je vezanje elektrona.

To su najčešće reverzibilni procesi pri kojima se brzo uspostavlja ravnoteža :



Ravnotežni elektrodni potencijal prema Nernstovoj jednadžbi je:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oks}}{a_{red}} \quad (10)$$

E^0 -standardni elektrodni potencijal
 a_{oks} -aktivnost oksidansa

T -termodinamička temperatura
 z -broj elektrona

a_{red} – aktivnost reducensa
 R -opća plinska konstanta

F - Faradayeva konstanta

Razlika elektrodnih potencijala može se termodinamički prikazati kao :

$$\Delta E = \frac{-\Delta G}{zF} \quad (11)$$

Mjera za afinitet elektrokemijske reakcije je negativna promjena slobodne entalpije. Korozijske proces moguć je uz uvjet:

$$\Delta G < 0 \quad (12)$$

Elektrokemijska korozija metala podsjeća na rad galvanskog članka u kojem se negativnija elektroda otapa kada je u kontaktu sa drugom, pozitivnijom elektrodom na kojoj se reduciraju ioni vodika. Elektrokemijska nehomogenost površine metala, naročito prisutnost stranih metala uzrokuje pojavu anodnih i katodnih mjesta na površini metala koji u prisutnosti elektrolita podliježe koroziji. Stupanj elektrokemijske nehomogenosti površine metala određen je razlikom potencijala katodnih i anodnih mjesta. Kao pokazatelj korozijske stabilnosti nekog metala često se uzima vrijednost standardnog elektrodnog potencijala.

Standardni elektrodni potencijal jest potencijal elektrode redoks-sustava, u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, kada su aktiviteti reduciranog i oksidiranog oblika redoks sustava jednaki jedinici, odnosno kada je kvocijent aktiviteta sudionika redoks-sustava jednak jedinici. Tada je prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^0 \quad (13)$$

Elementi su svrstani prema svojim standardnim elektrodnim potencijalima, u odnosu na vodik, u niz koji upućuje na težnju metala ka koroziji. Metal je „plemenitiji“ ako je njegov standardni potencijal pozitivniji.

2.3. Zaštita od korozije pomoću obnovljivih izvora

³ Korozija se općenito događa kada čelik stupi u kontakt sa kisikom i vodom. Prisutnost anodnih i katodnih strana na čeličnoj površini i njihova reakcija sa vodom i kisikom pretvara metalne (željezne) atome u ione, te konačno kroz seriju kemijskih reakcija, hidratizirani željezo (III) oksid formira hrđu. Kao primjer anaerobne korozije, mikrobiološka korozija može se pojaviti ako uvjeti pogoduju rastu i umnožavanju mikroba, bakterija i gljiva. Preliminarni koraci za redukciju, borbu i potpuno iskorjenjivanje korozije zahtijevaju eliminaciju ili suzbijanje kemijskih reakcija koje dovode do korozije upotrebom korozijskih inhibitora, pigmenta, katodnom zaštitom, premazima itd., pružajući tako svojstva barijere, odnosno adheziju substrata i stvorenog sloja, čime se smanjuje korozijska aktivnost i dobiva aktivan antikorozijski efekt. Učinkovitost premaza kao potencijalnih antikorozijskih agenasa ovisi o njihovom tipu, tipu substrata, korozijskom mediju kojemu su izloženi itd.

Za učinkovitu upotrebu, premazi bi trebali pružiti jako dobru adheziju na podloge rezultirajući niskom permeabilnošću (prema kisiku i vodi) i dobrom „mokrom“ adhezijom. Obnovljivi izvori ili prirodni biopolimeri kao što su lignin, škrob, celuloza, saharoza, kavena kiselina, mliječna kiselina, mliječna kiselina, taninska kiselina, furan, proteini, glicerol, i biljna ulja sadrže hidroksile, aldehide, ketone, karboksile, dvostruke veze, estere, etere i druge

funkcionalne skupine. Ove funkcionalne skupine pružaju dobru adheziju i korozivnu otpornost podlozi. Također, učinak se nadalje može poboljšati kemijskim transformacijama, upotrebom modifikatora (anorganskim pojačivačima, nanomaterijalima) i drugim metodama.

2.4. Propolis

¹² Propolis je smolasti produkt kojeg prikupljaju pčele iz pupoljaka ili sokova biljaka. Medicinska svojstva propolisa prepoznata su u antičko doba među nekoliko civilizacija te su zadnjem desetljeću dobila veliki interes. Propolis i njegovi sastojci pokazuju ogromnu raznolikost za brojne upotrebe. Sastav propolisa je kompleksan, uglavnom se sastoji od pčelinjeg voska i smole biljnog podrijetla. Među smolnim sastojcima nalaze se polifenoli kao što su flavonoidi, fenilpropanoidi i benzofenoni. Sastav smole propolisa ovisi o geografskoj lokaciji i podrijetlu biljke.

U radu Hachelefa i suradnika¹³ promatran je inhibitori učinak ekstrakta propolisa na koroziju bakra u otopini 0,1M NaCl etilen glikola (30%)/vode(70%). Učinkovitost inhibicije bakrene legure uronjene u ovu otopinu ispitana je elektrokemijskim tehnikama. Dobiveni rezultati ukazuju da povećanjem koncentracije ekstrakta propolisa se smanjuje gustoća korozivne struje. Također, polarizacijski otpor R_p raste povećanjem koncentracije propolisa. Učinkovitost inhibicije povećava se od 39,87% do 73,28% za koncentraciju od 1,25 g/L. Ovo povećanje može se objasniti fenomenom apsorpcije molekula propolisovog ekstrakta na površini bakrene legure, čime se smanjuje korozivna aktivnost.

2.5. Tanin

¹⁴ Taninska kiselina i tanini smatraju se ekološki prihvatljivim inhibitorima koji bi mogli zamijeniti komercijalizirane kromate. Tanini su ekstrahirani iz različitih dijelova određenih biljaka (kora, korijen, lišće i plodovi) te sadrže brojne fenolne grupe, kao što je vidljivo na slici 1. raspored fenolnih grupa u molekuli omogućava kompleksiranje metalnih iona, posebice željezovih iona da bi se formirali filmovi željezovog tanata čime se na metalnoj površini stvara zaštitni film. Ova reakcija se postiže bolje u prisutnosti fosforne kiseline. Tanini ekstrahirani iz brojnih drveća upotrebljavani su za zaštitu metala. Naupotrebljavajući tanini potječu iz sljedećih biljaka: bor, kesten, mimoza i tzv. „Quebracho“. Predlažu se novi tanini kao posljedica prekomjerne eksploatacije šume i drveća. Nađeno je da taninska kiselina inhibira koroziju čelika u kiselom mediju formirajući film željezovog tanata. Učinkovitost inhibicije taninske kiseline veća je od 89%. Pokazano je da su „Quebracho“ (Schinopsis sp.) i mimoza tanini mješoviti inhibitori jer utječu na obje reakcije, anodnu i katodnu. Kako se pH povećavao, aktivnost inhibicije ovih tanina se smanjivala. Zaštita metalne površine taninima negativno utječe na kloride što čini metalnu površinu aktivnijom. Pasivnost se ne može postići kada je koncentracija klorida povećana iznad 500 mg m⁻².

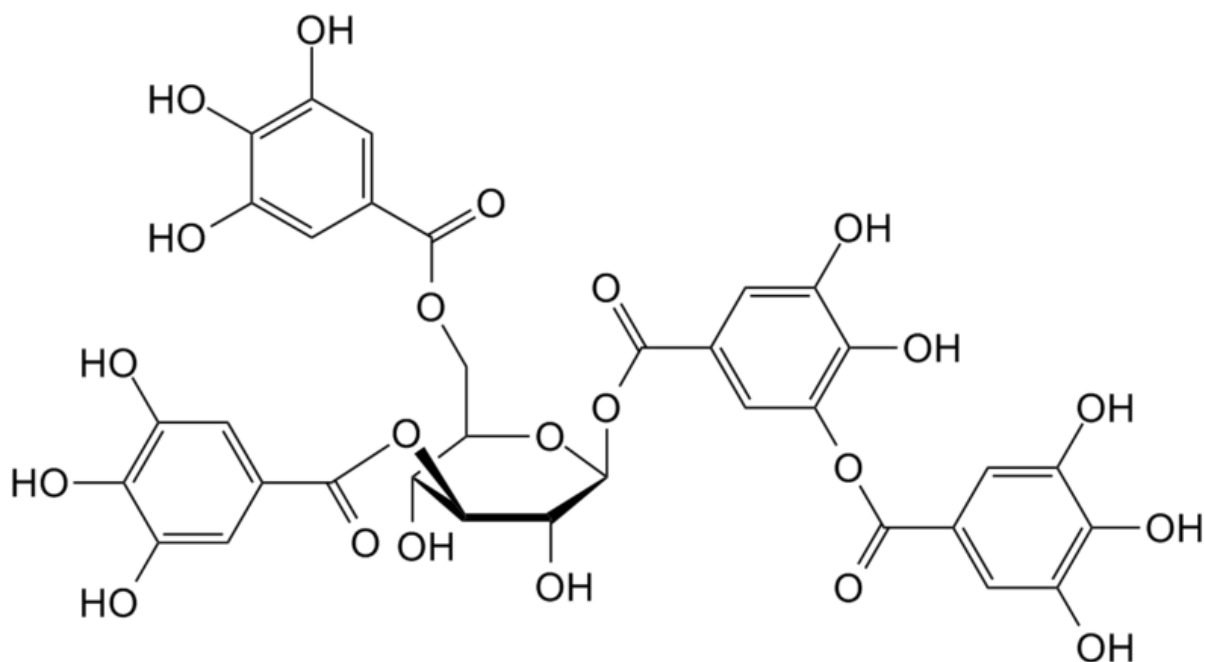
Postoji velika raznolikost komercijalnih proizvoda za koje se tvrdi da se stabiliziraju i / ili transformira sloj površinskog oksida. Kao trend, ti proizvodi sadrže tanine, ali predloženo je da oni nemaju isti anti-korozivno ponašanje kao klasični premaz koji sadrži kromate. Ovi proizvodi su dizajnirani da se primjenjuju na slabo pripremljena površinu za transformiranje slojnog oksidnog sloja. Pretvorbeni sloj je bio uglavnom sastavljen od magnetita čija se stehiometrija razlikuje od onog koji se obično nalazi. Upotrebljavanje tanina u formulacijama

koje se primjenjuju na korodiranim metalima nije dovelo do konačnih rezultata; no autori su otkrili da mogu poboljšati anti-korozijsku izvedba sustava u cjelini.

Taninski derivati, često nazivani tanati, s dokazanom anti-korozijskom učinkovitošću, razvijeni su i upotrijebljeni u anti-korozivnim bojama. Riječ tanat se odnosi na svaku sol ili ester taninske kiseline. Giúdice i suradnici¹⁴ objavili su pionirski rad o istraživanja o primjeni metalnih tanata u anti-korozivnim bojama s obećavajućim rezultatima. U novije vrijeme zabilježena je upotreba cinkovih tanata kao zaštitna učinkovitost.

Ovi tanati su dobiveni korištenjem "Tara" tanina. Cinkov tanat dobiven iz "Tara" tanina bio je djelotvoran pigment za morske premaze. "Tara" (*Caesalpinia spinosa*) je malo leguminozno stablo koje je bogato na peruanskim teritorijima i može se naći raspodijeljeno u cijelom svijetu. Galotanini su glavni sastojak "Tara" tanina (53%) i mogu biti dobiveni iz biljnog ekstrakta alkalnom hidrolizom.

Svrha istrage D'Alessandro i suradnika¹⁴ bila je formuliranje ekološki prihvatljivog premaza koji sadrži lantan tanat (LT) umjesto cink tetroksikromata. Cink tetroksikromat je otrovan i kancerogen dok je toksičnost LT niska. Smatra se da lantan tanat pripada tzv. četvrtoj generaciji pigmenata koji su korozijski inhibitori. Ova generacija pigmenata sastoji se od hibridnih organskih/anorganskih pigmenata koji su rezultat kombinacije organskog spoja s anorganskim vrstama. Postoji velika raznolikost organskih spojeva koji se koriste za razvoj ovih tipova inhibitora: surfaktanti, organski spojevi koji sadrže atome O, N, S, P i/ili elektrone; ugljikohidratni polimeri, biljni ekstrakti. Najčešće korištene anorganske vrste su: cinkov kation, lantanoid kationi, natrijev nitrit, kalij halidi itd. LT je sintetiziran u laboratoriju tretiranjem suspenzije "Tara" tanina sa lantanovim solima. Lantanski spojevi inhibiraju katodnu reakciju na različitim metalima precipitacijom slabo topivog hidroksida. Zaštitna ponašanje LT-a i premaza koja sadrži taj pigment procijenjena su elektrokemijskim tehnikama. Pokazano je da je zaštitna učinkovitost LT~94%; tako da se može upotrijebiti kao učinkovit inhibitor premazu kako bi se zamijenili kromati.



Slika 1. Struktura tanina¹⁵

2.6. Natrij benzoat

¹⁶ Natrij benzoat pronašao je značajnu primjenu kao inhibitor korozije pri niskim koncentracijama. Zabilježena je inhibicija korozije kod čelika, cinka, bakra, bakrenih legura, aluminija i aluminijevih legura. Analizirano je korozijsko ponašanje aluminijeve legure AA7618 u tropskoj morskoj vodi uz prisutnost natrijevog benzoata kao korozijskog inhibitora da bi se u budućnosti mogao primjenjivati u pomorskoj industriji.

Studija natrijevog benzoata kao korozijskog inhibitora za aluminijevu leguru AA7618 u tropskoj morskoj vodi provedena je upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te eksperimentom gubitka mase. Uzorci su uronjeni u dvije različite otopine koje sadrže samu morsku vodu te morsku vodu i natrijev benzoat koncentracije 200 mg/L. Uzorci su testirani svakih 5 dana za gubitak mase te svakih 10 dana a EIS eksperimentu, kako bi se izmjerile korozijske karakteristike. Uzorci morske vode prikupljeni su iz Južnokorejskog mora te su upotrijebljeni kao ispitne otopine. Period uranjanja za aluminijsku leguru bio je 60 dana. Pomoću testa uranjanja mjerio se gubitak mase, a iz gubitka mase računala se učinkovitost inhibitora te korozijska brzina.

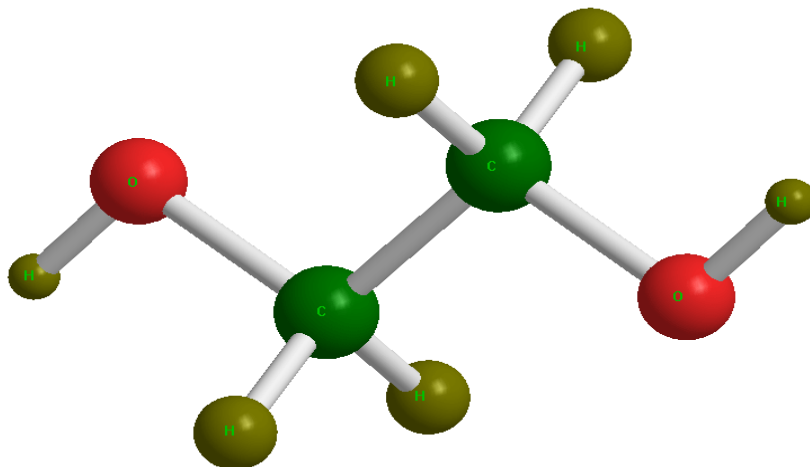
Dobiveni rezultati pokazuju da je gubitak mase veći u otopini same morske vode nego sa dodatkom inhibitora. Prvih 10 dana razlika u razlika u gubitku mase nije značajna zbog prisutnosti bakterija, no prolaskom vremena aktivnost bakterija se smanjuje zbog nemogućnosti preživljavanja u novoj okolini. Korozijska brzina se povećavala vremenom uranjanja u ispitnim otopinama. Upotrebom natrijevog benzoata smanjuje se korozijski efekt.

Iz EIS mjerenja, uočeno je da je polarizacijski otpor veći dodatkom inhibitora, što znači da će brzina korozije biti manja. Upotrebom potenciodinamičke polarizacije dobila se informacija o gustoći korozijske struje. Tokom perioda od 60 dana, gustoća korozijske struje se u oba slučaja povećavala. U odnosu na samu morsku vodu, dodatkom natrijeva benzoata gustoća korozijske struje se smanjila. Učinkovitost inhibitora natrij benzoata u periodu od 60 dana iznosila je 96,65% za gubitak mase, 84,65% polarizacijskom metodom te 95,42% EIS tehnikom. Iz ove studije uočeno je da se natrijev benzoat ponaša kao barijera koja usporava korozijski napad na aluminijevu leguru čime se smanjuje brzina korozije.

2.7. Polietilen glikol (PEG)

¹⁷ Mnogi organski spojevi se koriste kao izvrsni inhibitori α -mesinga jer sadrže donorske π -elektrone, dok se u drugim slučajevima doniranje elektrona može postići putem organskih spojeva iz ekstrakata. Upotreba prirodnih proizvoda i prirodnih organskih spojeva poznatih kao „zeleni inhibitori korozije“ podržana je zbog cijene, netoksičnosti i ekološke prihvatljivosti naspram sintetskih anorganskih i organskih inhibitora. Štoviše, oni su lako dostupni, jeftini i dobivaju se iz obnovljivih izvora materijala. Upotreba polimera kao korozijskih inhibitora nedavno je privukla znatnu pozornost. Polimeri korišteni kao inhibitori korozije bili su nedavno visoko razmatrani zbog sljedećih čimbenika: a) imaju niski trošak i stabilni su za metalni materijal u vodenim otopinama, b) imaju mogućnost adsorpcije na više mjesta u molekuli, c) neka istraživanja su zaključila da njihove funkcionalne grupe mogu tvoriti komplekse sa metalnim ionima na površini i time zaštititi površinu metala. Neki polimeri su deklarirani kao inhibitori korozije u različitim destruktivnim medijima. Jedan od tih polimera jest i polietilen glikol (PEG).

Kemijska formula PEG-a je : $(C_2H_4O)_{n+1}H_2O$. Struktura PEG-a prikazana je na slici 2.

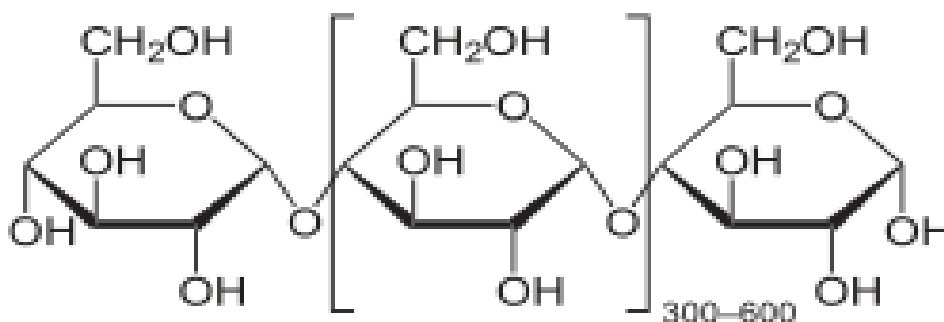


Slika 2. Struktura PEG-a¹⁸

¹⁷ Zaštitna snaga polimera, kao što je PEG, strukturno je povezana sa cikličkim prstenovima i heteroatomom. U dosadašnjim radovima, autori opisuju korozivnu aktivnost PEG-a koristeći elektrokemijske i ne-elektrokemijske testove koji potvrđuju da je PEG vrlo aktivan korozivni inhibitor za zaštitu mekog čelika, čime se želi povećati svijest o zaštiti okoliša. Adsorbirani PEG djeluje tako da koči aktivne centre za anodnu i katodnu reakciju. Drugim riječima, PEG smanjuje dostupnu površinu za anodno otapanje i reakciju redukcije kisika.

2.8. Škrob

³ Kao ugljikohidrat koji sadrži bezbroj glukoznih jedinica spojenih glikozidnom vezom, škrob je jeftin, obnovljiv i biorazgradiv prirodni polimer. Sadrži dva tipa molekula, amilozu (linearna molekula) i amilopektin (razgranati tip molekule), što je vidljivo na slici 3. Škrob predstavlja energentsku pohranu biljaka. Komercijalno rafinirane vrste škrobova su kukuruzni, pšenični, krumpirov škrob te tapioka. Industrijska upotreba ovog biopolimera uključuje farmaceutike, proizvodnju papira, tekstil i prehrambenu industriju.



Slika 3. Struktura škroba¹⁹

³ Škrob se upotrebljava kao prirodni korozijski inhibitor. Kada se koristi pri niskom pH, škrob pokazuje slabu topljivost u vodi kao i manju stabilnost. Zbog toga su nužne određene fizikalne i kemijske modifikacije za poboljšanu učinkovitost škroba. To uključuje reakcije njihovih hidroksilnih grupa sa funkcionalnim skupinama sintetskih polimera kao što su karboksilne kiseline, anhidridi, epoksidi, uretani, oksazolini i drugi. Druga alternativna metoda je polimerizacija otvaranjem prstena pomoću slobodnih radikala koja se događa između glukoznih prstenova i vinilnih monomera. Jedna od provedenih studija je priprema premaza poliorganosiloksana modificiranog škrobom za zaštitu aluminija od korozije. Protokol je uključivao modifikaciju krumpirovog škroba (potato starch-PS) N-[3-(trietoksisilil)propil]-4,5,-dihidroimidazol [TSPI]. Konstantna prijetnja zbog upotrebe PS je bila aktivni rast bakterija i gljiva, što je uzrokovalo smanjenje korozijskog otpora. Analizom pomoći pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a), uvidjelo se da je TSPI smanjio rast bakterija i gljiva u otopini PS-a. Cijepljenje organosiloksana dogodilo se otvaranjem glikozidnih prstenova. Svojstva premaza istraživana su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i testom u slanoj komori. PS/TSPI 85/15 i 90/10 omjeri u premazima pokazali su dobru zaštitu aluminija protiv korozije (test u slanoj komori-288 h, impedancija $>10^5 \Omega \text{ cm}^{-2}$).

Škrob tropske biljke manioke upotrijebljen je kao korozijski inhibitor ugljičnog čelika u lužnatoj otopini $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaCl}$ (kemijski sastav vode iz slavine) u kontaktu sa zrakom pri 25°C . Jedan inhibitor bio je škrob manioke modificiran putem želatiniranja i aktivacije (gelatinization and activation-GAS), a drugi karboksimetilirani škrob (CMS) sa različitim stupnjevima supstitucije (degrees of substitution-DS). Inhibitori su karakterizirani NMR spektroskopijom; provedena je i DS procjena, koja je bila otprilike $0,13 \pm 0,03$ ($\text{CMS}_{0,13}$) i $0,24 \pm 0,04$ ($\text{CMS}_{0,24}$). Korozijska istraživanja provedena su pomoći EIS metode sa rotirajućom disk elektrodom i brzinom rotacije od 1000 rpm -a. Vrijednosti polarizacijskog otpora prate slijed $\text{CMS}_{0,13} < \text{CMS}_{0,24} < \text{GAS}$. Istraživanja su dokazala škrob kao korozijski inhibitor ugljičnog čelika; veličina zaštite protiv korozije ovise o količini i tipu prisutnih aktivnih grupa (karboksi (-COO-) i alkoksi (-CO) grupe za CMS, te alkoksi (-CO-) grupe za GAS) te o DS.

2.9. Heksamin

²⁰ Heksametilentetramin, poznatiji i kao heksamin ili urotropin, formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, je bijeli granulirani materijal izrađen od amonijaka i formaldehida te je upotrijebljen u različitim industrijskim primjenama, uključujući:

- ✚ Stvrđnjavanje kod industrijskih fenolnih smola
- ✚ Kemijske sinteze
- ✚ Gumeni umreživač
- ✚ Za formuliranje antiseptičkog sredstva za stoku
- ✚ U minskim eksplozivima

Heksamin može pružiti različite prednosti za tvornice kao što su:

- ✚ Učinkovito umrežavanje bez oslobađanja vode
- ✚ Donor formaldehida kada se koristi u kiselom vodenom okolišu
- ✚ Razne vodene otopine heksamina dostupne u bubnjevima ili skupnim kamionima

²¹ Kada se heksamin upotrebljava kao učvršćivač u adhezivima za drvo na bazi tanina, uočava se neobično ponašanje. Pri korištenju heksamina kao učvršćivača u taninskim adhezivima, uočava se problem protočnosti tokom vrućeg stvrdnjavanja sustava adheziv/učvršćivač i njegove posljedice na ljepljivost. Rješenje problema tanin/heksamin dalo je jasnu teorijsku opravdanost primijenjenog postupka, a to je da heksamin nije pretežno formaldehidni spoj jer daje ekstremno niske emisije formaldehida u spojenim skupinama. ¹³C NMR dokazi prikazuju da mehanizam glavne razgradnje heksamina (i rekompozicije) nije izravno povezan sa formaldehidom, nego prolazi identificirane intermedijare, uglavnom kroz nastajanje reaktivnih imina umjesto metilenskih baza, eventualno formirajući malu količinu iminometilenskih baza. Ovo znači da bilo koja vrsta sa jako realnim ili nominalno negativnim nabojem pod alkalnim uvjetima, bilo da je to tanin, rezorcinol, visoko reaktivni fenoli, organski ili anorganski anion, imaju sposobnost reagirati sa intermedijarima formiranim razgradnjom ili rekompozicijom heksamina mnogo lakše nego sa formaldehidom, čime se objašnjava sposobnost adheziva za drvo na bazi heksamina da daju vezane ploče vrlo niske emisije formaldehida. Kada nije prisutna visoko reaktivna vrsta sa jakim stvarnim ili nominalnim negativnim nabojem, tada razgradnja heksamina brzo napreduje prema formiranju formaldehida, kao što je navedeno u prijašnjim literaturama.

2.10. Korozijski monitoring na LPR probi

Korozijski monitoring je praksa koja se provodi za procjenu i previđanje korozijskog ponašanja u pogonskim postrojenjima i opremi. Neki od ciljeva korozijskog monitoringa su:

- ✚ Pružiti informacije o stanju operativne opreme s namjerom izbjegavanja neplaniranih zatvaranja, nastalih zbog nepredviđenog pogoršanja postrojenja.
- ✚ Pružiti informacije o međusobnom odnosu korozijskog procesa i operativnih varijabli kako bi se omogućilo učinkovitije korištenje postrojenja.
- ✚ Pružiti informacije koje bi inspeksijske službe postrojenja mogle koristiti za sprječavanje sigurnosnih kvarova i potencijalnih katastrofa.
- ✚ Za procjenu razina kontaminacije procesnih tekućina.

Korozijski monitoring i tehnologija osiguravaju ekonomičnu metodu za procjenu stanja postrojenja i mehanizam kojim se troškovi životnog ciklusa mogu svesti na minimum. Jedna od tehnika korozijskog monitoringa, koja spada u elektrokemijske tehnike, jest LPR proba.

²² LPR (Linear Polarisation Resistance) proba pokušava odgovoriti na mikroskopskoj skali mikroskopskim korozijskim ćelijama koje postoje unutar postrojenja. LPR proba mjeri protjecanje korozijske struje između anodnih i katodnih polućelija. Mjerenja su rađena primjenom malog napona ($\approx 10-30$ mV) na korodirajuću metalnu elektrodu (slika 4.) te mjerenjem rezultirajuće struje koja protječe. Omjer napona prema struji- polarizacijskog otpora je obrnuto proporcionalan brzini korozije. Monitoring LPR probom pruža trenutna mjerenja brzine korozije i može biti upotrjebljeno npr. kao metoda za optimiranje injektiranja korozijskog inhibitora. LPR proba ograničenja je na vodene otopine i najbolji rezultati dobivaju se kod visoko vodljivih medija. Da bi se omogućila preciznija mjerenja u otopinama visoke otpornosti, projektirani su troelektrodni sustavi LPR proba.

LPR proba je osobito primjenjiva na sljedeća područja:

- a) Sustavi rashladnih voda
- b) Sustavi kemijske injekcije/inhibitora
- c) Postrojenja za desalinizaciju

- d) Sustavi otpadnih voda
- e) Kemijsko čišćenje

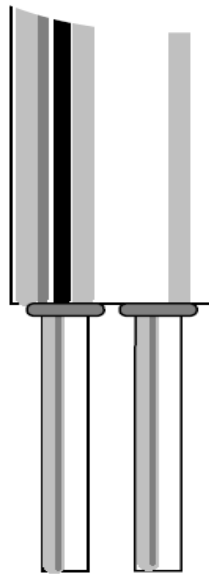
Kada je metal uronjen u korozivski medij i ostavljen da korodira, pretpostavlja se potencijal poznat kao korozivski potencijal, E_{kor} . Primijeni li se na metal dodatni napon koji ga ometa od korozivskog potencijala, struja će teći između metala i korozivskog medija. Ako je perturbacijski napon dovoljno mali (ΔE), veličina strujnog toka (ΔI) biti će proporcionalna primijenjenom perturbacijskom naponu, tako da:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \text{konstanta} \quad (14)$$

Konstanta ima dimenziju otpora i poznata je kao polarizacijski otpor, R_p .

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p \quad (15)$$

Stoga tehnika LPR probe proizlazi iz činjenice da postoji linearni odnos između polarizacije metala u dodiru sa korodirajućim medijem i struje inducirane protjecanjem primjenom polarizacije.



Slika 4. Projektirane elektrode za LPR probu²²

2.11. Određivanje brzine elektrokemijske korozije

2.11.1. Tafelova ekstrapolacija

¹¹ Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler- Volmerovoj jednačbi, temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (16)$$

j – gustoća struje F - Faradayeva konstanta, $F = 9,684 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
 j_0 – gustoća struje izmjene R -opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 η – prenapon, $\eta = E - E^0$ T - termodinamička temperatura (K)
 z – broj elektrona α -koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednačba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (17)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j \quad (18)$$

koji se može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j \text{ – Tafelova jednačba} \quad (19)$$

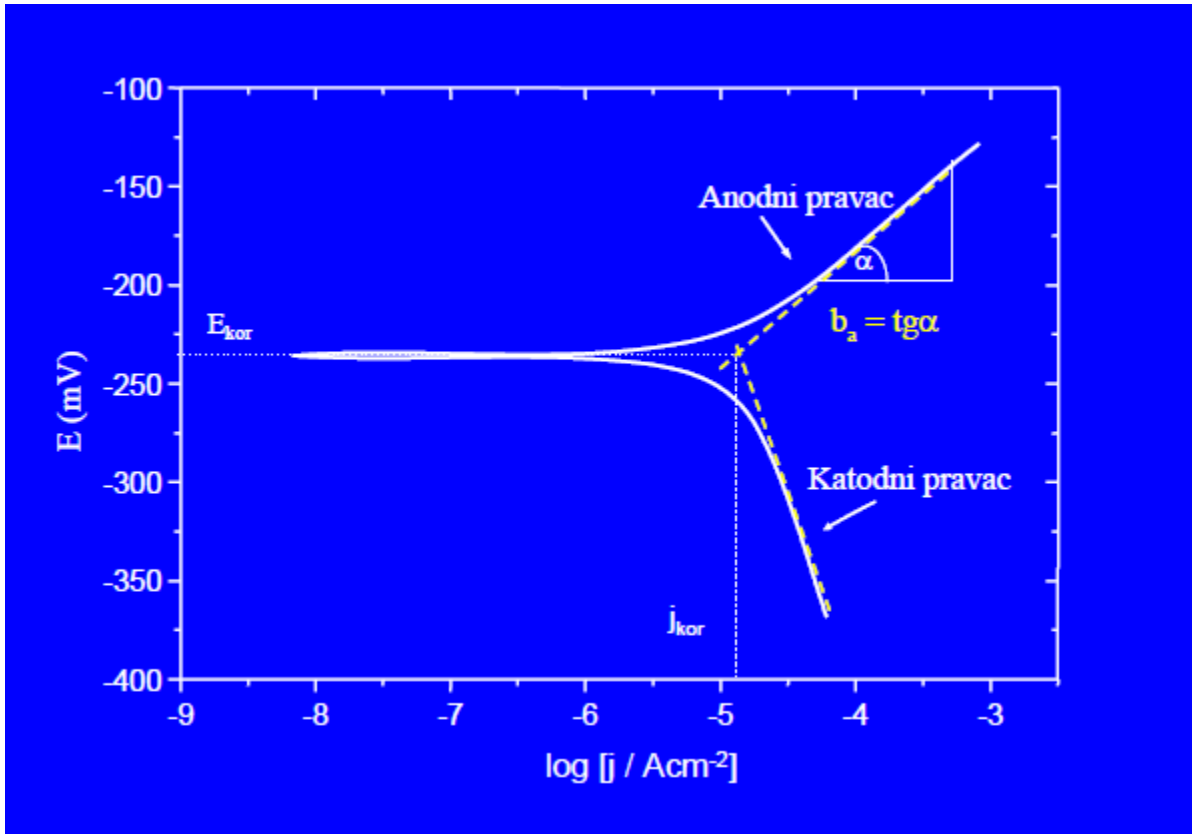
$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 \quad (20)$$

$$a_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (21)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \text{ nagib anodnog Tafelovog pravca} \quad (22)$$

$$b_k = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \text{ nagib katodnog Tafelovog pravca} \quad (23)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250mV$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala. Slika 5. prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



Slika 5. Princip Tafelove ekstrapolacije¹¹

2.11.2. ODREĐIVANJE POLARIZACIJSKOG OTPORA (METODA LINEARNE POLARIZACIJE)

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15mV$). Prema S. Mansfeldu¹¹, odnos struje i potencijala u tom je području linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora (R_p) određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I} \quad (24)$$

S-površina radne elektrode

Na temelju Wagner-Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (25)$$

I -jakost struje

I_{kor} - jakost korozijske struje

E -potencijal

E_{kor} -korozijski potencijal

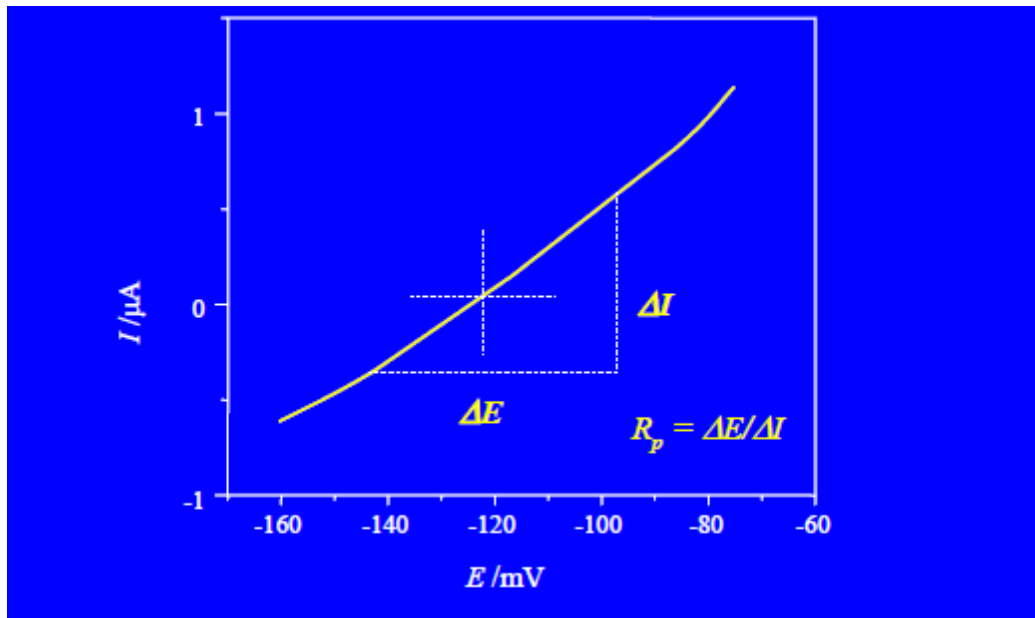
b_a i b_k –nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

M.Stern i A.L.Geary¹¹ postavili su jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (26)$$

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (27)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F.Mansfeldu prikazano je na slici 6.



Slika 6. Određivanje polarizacijskog otpora prema F.Mansfeldu¹¹

2.12. FTIR spektroskopija

²³ FTIR predstavlja Fourier Transformation InfraRed, preferiranu metodu infracrvene spektroskopije. Kod infracrvene spektroskopije, infracrveno (IR) zračenje prolazi kroz uzorak. Jedan dio zračenja apsorbira uzorak, a drugi prolazi kroz uzorak (transmisija). Dobiveni spektar predstavlja molekulska apsorpciju i transmisiju, stvarajući molekulske otiske uzorka. Poput otiska prsta, ne postoje dvije jedinstvene molekulske strukture koje mogu proizvesti isti IR spektar. To čini IR spektroskopiju korisnom za nekoliko vrsta analize.

Koje informacije može pružiti FTIR?

- a) Može identificirati nepoznate materijale.
- b) Može odrediti kvalitetu ili konzistenciju uzorka.
- c) Može odrediti količinu komponenti u smjesi.

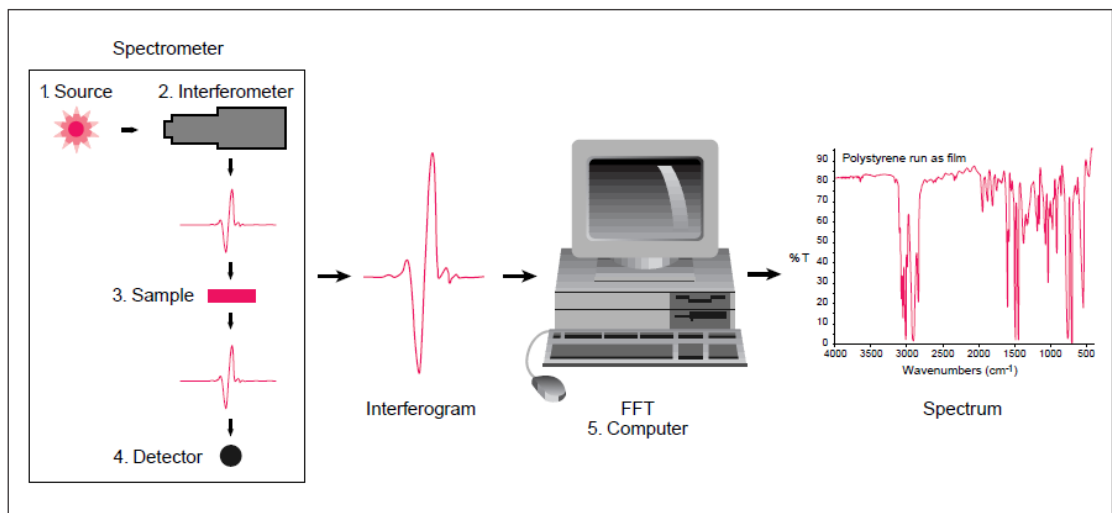
FTIR spektroskopija je preferirana metoda od drugih metoda IR spektralne analize iz nekoliko razloga:

- a) To je nedestruktivna tehnika.
- b) Omogućuje preciznu metodu mjerenja koja ne zahtijeva vanjsku kalibraciju.
- c) Može povećavati brzinu, prikupljajući skeniranje svake sekunde.
- d) Može se povećati osjetljivost.
- e) Ima veću optičku propusnost.
- f) Mehanički je jednostavna sa samo jednim pomičnim dijelom.

FTIR spektroskopija razvijena je kako bi se prevladala ograničenja povezana sa disperzivnim instrumentima. Glavna poteškoća je bio spor proces skeniranja. Bilo je potrebno razviti metodu za istovremeno mjerenje svih IR frekvencija. Razvijen je jednostavan optički uređaj nazvan interferometar. Interferometar proizvodi jedinstveni tip signala koji ima sve infracrvene frekvencije kodirane u sebi. Signal se može mjeriti vrlo brzo, obično u vremenu od jedne sekunde. Tako, vrijeme potrebno po uzorku se svodi na nekoliko sekundi, a ne na nekoliko minuta. Većina interferometara koristi snop svjetlosti koji prima dolaznu IR zraku i dijeli je u dvije optičke zrake. Jedna zraka reflektira od ravnog zrcala koji je fiksirano na mjestu. Druga zraka reflektira od ravnog zrcala na mehanizmu koje omogućuje da se zrcalo pomakne na vrlo kratkoj udaljenosti (obično nekoliko milimetara) od raspršivača zraka. Dvije se zrake reflektiraju od svojih odgovarajućih zrcala i rekombiniraju kada se susretnu na raspršivaču zraka. Obzirom da je duljina puta koje jedna zraka napravi stalna, a druga se konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferencije ovih dviju zraka međusobno. Dobiveni signal se zove interferogram koji ima jedinstveno svojstvo da svaka točka podatka (funkcija položaja pokretnog ogledala) koja čini signal, ima informaciju o svakoj IR frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači da kako se mjeri interferogram, mjere se sve frekvencije istovremeno. Uporaba interferometra rezultira brzim mjerenjima. Budući da analitičar zahtijeva frekvencijski spektar (graf intenziteta svake pojedine frekvencije) kako bi se napravila identifikacija, mjereni interferogramni signal ne može se tumačiti direktno. Potrebno je dekodiranje individualnih frekvencija. To se može postići putem poznate matematičke tehnike poznate kao Fourierova transformacija. Fourierovu transformaciju izvodi računalo, te zatim korisniku daje željenu spektralnu informaciju za analizu.

Normalni instrumentalni proces (slika 7.) je sljedeći:

- 1.) Izvor: IR energija se emitira iz sjajnog izvora crnog tijela. Zraka prolazi kroz otvor koji kontrolira količinu energije predstavljenu uzorku (i u konačnici, detektoru).
- 2.) Interferometar: Zraka ulazi u interferometar gdje se događa spektralno kodiranje. Rezultirajući signal interferograma izlazi iz interferometra.
- 3.) Uzorak: Zraka ulazi u odjeljak gdje se nalazi uzorak, ona se transmitira ili reflektira od površine uzorka, ovisno o vrsti analize koja se izvodi. Ovdje se apsorbiraju specifične frekvencije energije, koje su jedinstveno svojstvene uzorku.
- 4.) Detektor: Zraka konačno dolazi do detektora za konačno mjerenje. Upotrebljeni detektori su posebno dizajnirani za mjerenje specijalnog signala interferograma.
- 5.) Računalo: Mjereni signal je digitaliziran i poslan računalu gdje se obavlja Fourierova transformacija. Konačni IR spektar predstavljen je korisniku za interpretaciju i daljnu manipulaciju²³.



Slika 7. Prikaz FTIR instrumentalnog procesa²³

2.13. SEM

²⁴ Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka.

Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskom ili visokim vakuumom. Prilikom udara elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u.

Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- ✚ SE (engl. *Scndary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona,
- ✚ BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog raspršenja,
- ✚ EDS (engl. *Energy Disperssive Spectrometer*) - energijsko disperzivni spektrometar.

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*). Njih detektiramo pomoću BSE (engl. *Back Scatter Electron*) detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije.

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDS detektor (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa.

Prednosti SEM-a su:

- ✚ Rezolucija - sposobnost da se "vide" veoma mali objekti;
- ✚ Dubina polja - sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu;
- ✚ Mikroanaliza - sposobnost da se analizira sastav uzorka;
- ✚ Jednostavan je za upotrebu sa "user-friendly" interface-om;
- ✚ Većina aplikacija zahtijeva minimalnu pripremu uzorka;
- ✚ Generira podatke u digitalnom obliku što je od velike važnosti za prijenos i manipulaciju podataka.

Nedostaci SEM-a su:

- ✚ Uzorci moraju biti čvrsti i moraju stati u mikroskopsku komoru;
- ✚ Uzorak mora biti stabilan u vakuumu. Tekući uzorci i materijali koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati u konvencionalnom SEM-u. Za to se koriste specijalizirani SEM-ovi. Praškasti uzorci moraju se fiksirati na supstrat držača tako da ne zagade SEM komoru;
- ✚ Materijali koji nisu vodljivi moraju se montirati na vodljivi uzorak i prevući tankim vodljivim filmom kao npr. Au, Pt, Pd...;
- ✚ EDS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente (H, He i Li);
- ✚ Potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om;
- ✚ SEM se mora postaviti u prostoriju u kojoj je nema električnog i magnetskog djelovanja, te utjecaja vibracija;
- ✚ Mali rizik od izlaganja radijaciji;
- ✚ SEM je vrlo skup.

2.14. EDX analiza

²⁵ Energijski disperzivna spektrofotometrijska (EDX) analiza, često nazvana EDS ili EDAX, je spektrofotometrijska tehnika koja se upotrebljava za prepoznavanje elementarnog sastava materijala. Primjene uključuju materijale i istraživanje proizvoda, rješavanje problema, deformuliranje i još mnogo toga.

EDX sustavi su priključci na instrumente elektronske mikroskopije (Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) ili transmisijski elektronski mikroskop (TEM)) gdje sposobnost projiciranja mikroskopa identificira uzorak od interesa.

Podaci generirani EDX analizom sastoje se od spektra koji pokazuju vrhove koji odgovaraju elementima koji čine pravi sastav uzorka koji se analizira. Moguće je i elementarno mapiranje uzorka i analiza slike.

U multi-tehničkom pristupu EDX postaje vrlo moćan, posebno u analizi kontaminacije i industrijskim istraživanjima forenzičkih znanosti. Tehnika može biti kvalitativna, polukvantitativna, kvantitativna i također pružiti prostornu raspodjelu elemenata kroz mapiranje. EDX tehnika je nerazorna, a uzorci od interesa mogu se ispitati in situ s malo ili bez pripreme uzoraka.

U situacijama gdje su prikupljeni kombinirani mikroskopski i EDX podaci nedovoljni za prepoznavanje uzorka, dostupne su komplementarne tehnike, tipično mikroskopija infra-crvene spektroskopija (FTIR), RAMAN-mikroskopija, NMR spektroskopija i analiza površine (rendgenska fotoelektronska spektroskopija XPS) ili sekundarnom ionskom spektrometrijom mase (SIMS).

Prednosti EDX analize su:

- ✚ Poboljšana kontrola kvalitete i optimizacija procesa
- ✚ Brzo prepoznavanje zagađivača i izvora
- ✚ Potpuna kontrola okolišnih čimbenika, emisija itd.
- ✚ Povećanje proizvodnje
- ✚ Identificiranje izvora problema u procesnom lancu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema otopina

Za potrebe ispitivanja sinergističkog učinka smjese korozijskih inhibitora, pripremljene su sljedeće otopine:

- ✚ 0,5 M NaCl
- ✚ 100 ppm PROPOLIS
- ✚ 100 ppm PROPOLIS + 200 ppm PEG
- ✚ 100 ppm PROPOLIS + 400 ppm ŠKROB
- ✚ 100 ppm PROPOLIS + 200 ppm PEG + 400 ppm ŠKROB

Ispitivanja su vršena u 0,5 M NaCl, koji je dobiven otapanjem čistog NaCl (Lachner, p.a) u redestiliranoj vodi.

Korišten je prirodni propolis (Naturwaren-niederrhein, GmbH, Propolis Pulver) u koncentraciji 100 ppm, koji je prije dodavanja u otopinu 0,5 M NaCl otopljen u 5 ml 70% etanola (100 mg za 1L).

U ispitivanjima je također korišten kestenov tanin (Tanin Sevnica).

²⁶ Također korištena prethodno razvijena je tzv. PTB otopina u 0,5M NaCl koja se sastojala od 100 ppm propolisa, 2000 ppm tanina i 2000 ppm benzoata. Optimalnoj otopini pridruženi su 200 ppm PEG-a i i 400 ppm škroba kao emulgatori, pa su se testiranja radila i na sljedećim otopinama:

- ✚ PTB
- ✚ PTB+PEG
- ✚ PTB+ŠKROB
- ✚ PTB+PEG+ŠKROB

Pločice od ugljičnog čelika površine 23,6 cm² uronjene su u navedene smjese otopine inhibitora te ostavljene 24h da se na njima formira zaštitni sloj. Nakon 24h, pločice se prebacuju u 0,5M NaCl te se ostavlja 7 dana. Nakon 7 dana, pločice se izvade, posuše, te se kasnije upotrebljavaju za pripremu uzoraka za FTIR,SEM i EDX. Izgled pločica nakon vađenja iz otopina vidljiv je na slici 8.



Slika 8. Pločice ugljičnog čelika sa formiranim zaštitnim slojem nakon 7 dana stajanja u otopini 0,5M NaCl (1- 0,5M NaCl; 2- otopina propolisa; 3- propolis+PEG; 4-propolis+škrob; 5-propolis+PEG+škrob; 6-PTB; 7-PTB+PEG;8-PTB+ŠKROB; 9-PTB+PEG+ŠKROB).

3.2. LPR proba

Korozijski monitoring vršio se na LPR probi proizvođača RCSL s prikupljačem podataka model 2000 (slika 9.). Korištene su dvije čelične elektrode, koje su prije uranjanja u otopine mehanički obrađene brušenjem brusnim papirom krupnoće 240, nakon čega su odmašćene u etanolu te isprane redestiliranom vodom. Mjerenja su vršena potapanjem elektrodi u otopinu 0,5 M NaCl, kao i u navedene otopine inhibitora . Nakon 24h uranjanja elektroda u otopinu, stvoren je zaštitni sloj, za 0,5M otopinu NaCl to je bio sloj hrđe, a za otopine inhibitora to je bio sloj nastao utjecajem korozivskih inhibitora. Brzina korozije i faktor jamičaste korozije izmjereni su odmah nakon uranjanja elektroda u otopine te nakon 24h, kada se formirao zaštitni sloj. Potom su elektrode premještene u 0,5 M NaCl te ostavljene da stoje narednih 24h. Nakon 24h, mjerenje je provedeno u mirnoj otopini, kao i u otopini miješanoj na magnetskoj miješalici pri brzinama od 80,90,100,110,120,130,140 i 150 rpm.



Slika 9. Izgled aparature za korozijski monitoring LPR probom

3.3. Linearna polarizacija

Za elektrokemijsko ispitivanje metodom linearne polarizacije, korištena je radna elektroda valjkastog oblika od niskolegiranog čelika tipa X52 5L. Površina radne elektrode iznosila je $0,2 \text{ cm}^2$. Prije ispitivanja površina radne elektrode mehanički je obrađena brušenjem papirima različite krupnoće i to redom: 240,600 i 800. Nakon toga površina je odmašćena etanolom u ultrazvučnoj kupelji i isprana redestiliranom vodom.

Mjerenja su rađena u troelektrodnom sustavu: radna elektroda bila je od niskolegiranog čelika, referentna elektroda bila je zasićena kalomel elektroda, a grafitna elektroda poslužila je kao protuelektroda (slika 10.). Elektrokemijska mjerenja vršena su pomoću uređaja Palm Sens 3, koji je preko računala povezan sa softverom PS Trace 5.3 (slika 11.). Ispitivanja su vršena u otopini PTB+PEG+škrob te PTB+PEG+škrob+heksamin. Sadržaj heksamina bio je 5% mase tanina. Potencijal otvorenog kruga (E_{OCP}) izmjeren je u mirnoj otopini odmah nakon uranjanja elektroda u otopinu inhibitora u trajanju od 15 minuta.

Nakon formiranog sloja na površini elektrode, elektrodni sustav se prebacuje u otopinu 0,5 M NaCl da bi se ispitala dugotrajnost zaštite stvorenog sloja inhibitora. Tada se vrše mjerenja linearne polarizacije. Linearna polarizacija vrši se pri brzini scana od 1 mV/s u području potencijala -0,25 do 0,25 V.



Slika 10. Troelektrodni sustav



Slika 11. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja.

3.4. Fourierova infracrvena spektroskopija (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spektri snimljeni su pomoću PerkinElmer spektrometra Spectrum One, SAD. Spektri su dobiveni u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} , svaki spektar je prosjek od deset skenova s rezolucijom od 4 cm^{-1} . Za pripremu uzoraka, 350 mg spektroskopski čistog KBr protrljano na površinu čelične elektrode pokrivene primjenom prskanja i osušenom prevlakom. Uzorci koji nose KBr su zatim hidraulički prešani u odjeljku od nehrđajućeg čelika od 13 mm, a dobiveni peleti dalje su podvrgnuta FTIR mjerenju. Priprema peleta sukladna je standardu ASTM E1252: 2007.

3.5. SEM i EDX analiza

Analiza SEM i EDX zabilježena je pomoću Tescan Vega III, SBU EasyProbe skeniranog elektronskog mikroskopa s 10 kV napona za ubrzavanje elektronske zrake pri različitim povećanjima (od 10x do 5000x).

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI DOBIVENI LPR PROBOM

Tablica 1. Izmjerene pH vrijednosti otopina inhibitora

OTOPINA	pH
0,5 M NaCl	5,96
100 ppm PROPOLIS	6,06
100 ppm PROPOLIS + 200 ppm PEG	6,14
100 ppm PROPOLIS + 400 ppm ŠKROB	5,44
100 ppm PROPOLIS + 200 ppm PEG + 400 ppm ŠKROB	6,28
PTB	4,70
PTB + PEG	4,70
PTB + ŠKROB	4,63
PTB + PEG + ŠKROB	4,60

Tablica 2. Trenutačna brzina korozije i indeks jamičaste korozije na LPR probi u mirnoj otopini 0,51 M NaCl s pojedinačnim komponentama inhibitorске smjese.

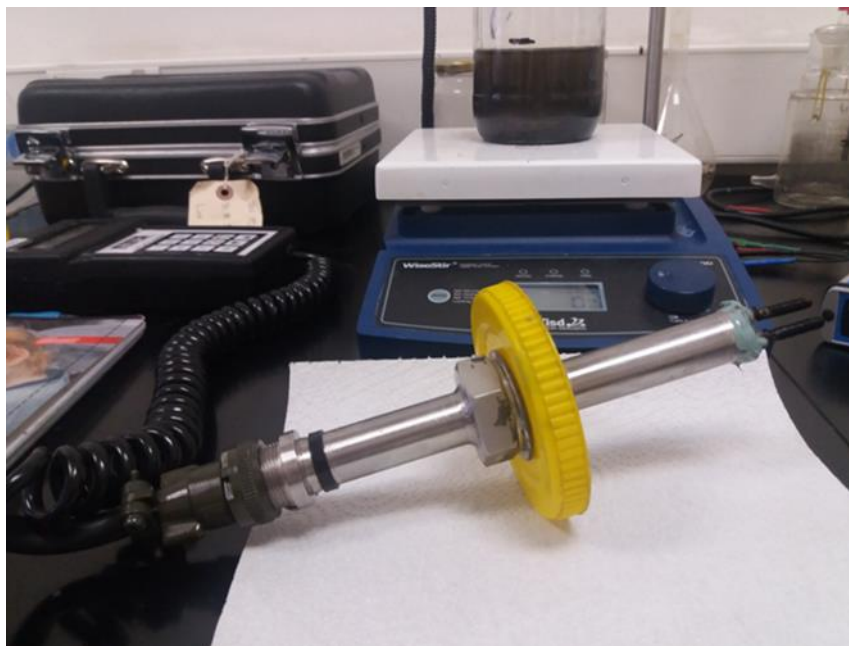
OTOPINA	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
0,5 M NaCl	13,52	0,338	1
100 ppm PROPOLIS	11,82	0,296	0,6
2000 ppm TANIN	36,06	0,902	0,0
2000 ppm BENZOAT	6,59	0,165	0,7
400 ppm ŠKROB	13,31	0,333	1,4
200 ppm PEG	11,50	0,288	1,7

Tablica 3. Trenutačna brzina korozije i indeks jamičaste korozije na LPR probi u mirnoj otopini 0,51 M NaCl s različitim inhibitorским smjesama.

OTOPINA	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
PTB	10,16	0,254	0,7
PTB+PEG	9,71	0,243	1,1
PTB+ŠKROB	10,70	0,267	1,0
PTB+PEG+ŠKROB	19,59	0,490	1,3

Tablica 4. Brzina korozije i indeks jamičaste korozije na LPR probi nakon 24 sata stajanja u mirnoj otopini 0,51 M NaCl s različitim inhibitorskim smjesama.

OTOPINA	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
PTB	3,89	0,097	1,0
PTB+PEG	4,03	0,101	0,9
PTB+ŠKROB	3,18	0,079	0,2
PTB+PEG+ŠKROB	4,64	0,116	1,1



Slika 12. Formirani inhibitorski sloj PTB+PEG+ŠKROB na elektrodama LPR probe

Tablica 5. Brzina korozije i indeks jamičaste korozije na LPR probi s formiranim inhibitorskim slojem, nakon 24 sata stajanja u 0,51 M NaCl.

OTOPINA	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
PTB	6,83	0,171	0,8
PTB+PEG	6,00	0,150	1,0
PTB+ŠKROB	2,94	0,073	0,9
PTB+PEG+ŠKROB	2,03	0,051	1,1

Tablica 6. Brzina korozije čelika i indeks jamičaste korozije na LPR, neposredno nakon uranjanja probe u otopinu, te nakon 24 sata i 48 sati stajanja u mirnoj otopini 0,51 M NaCl.

	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
Trenutačno mjerenje	7,47	0,186	0,2
Nakon 24h	5,00	0,125	0,9
Nakon 48h	5,48	0,137	0,9

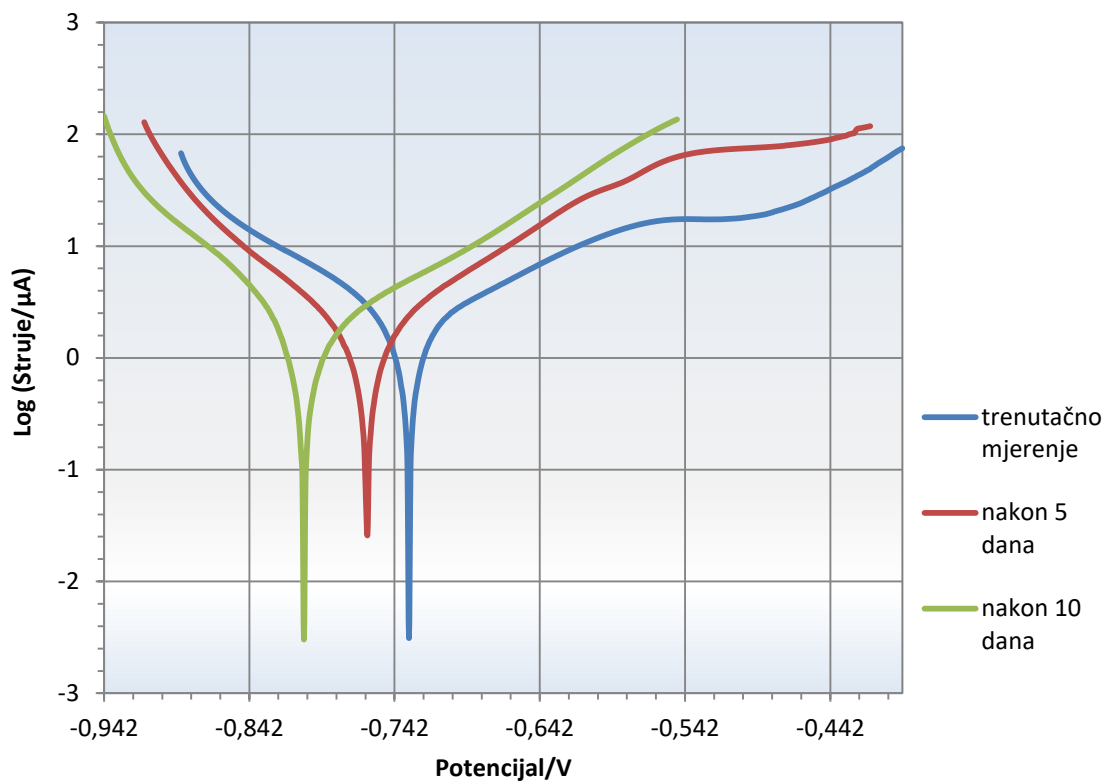


Slika 13. Formirani sloj hrđe na elektrodama LPR probe

Tablica 7. Brzina korozije i indeks jamičaste korozije na LPR probi nakon 48 sati stajanja u 0,51 M NaCl, mjereno pri različitim brzinama miješanja.

BRZINA MIJEŠANJA/ rpm	BRZINA/mpy	BRZINA/(mm god⁻¹)	FAKTOR JAMIČASTE KOROZIJE
80	27,19	0,680	1,1
90	30,18	0,754	1,5
100	30,27	0,757	1,0
110	31,21	0,780	0,7
120	34,65	0,866	0,8
130	35,45	0,866	0,7
140	37,15	0,929	0,8
150	34,50	0,862	0,7

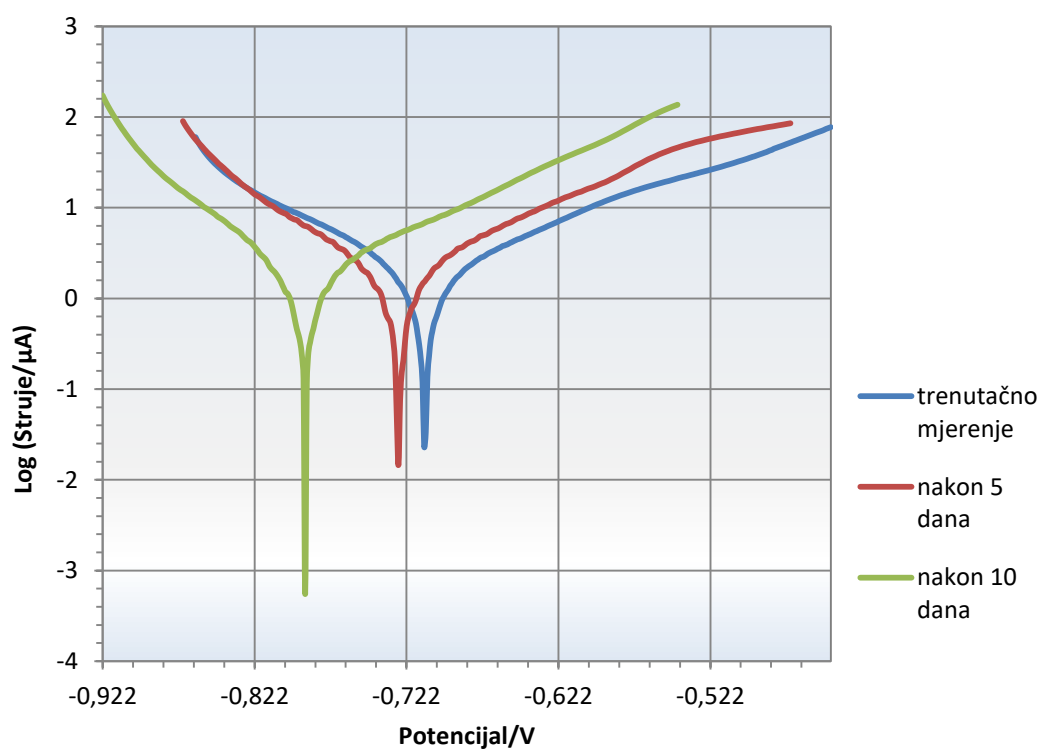
4.2. REZULTATI DOBIVENI METODOM LINEARNE POLARIZACIJE



Slika 14. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB u otopini bez miješanja, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 8. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u mirnoj otopini za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB.

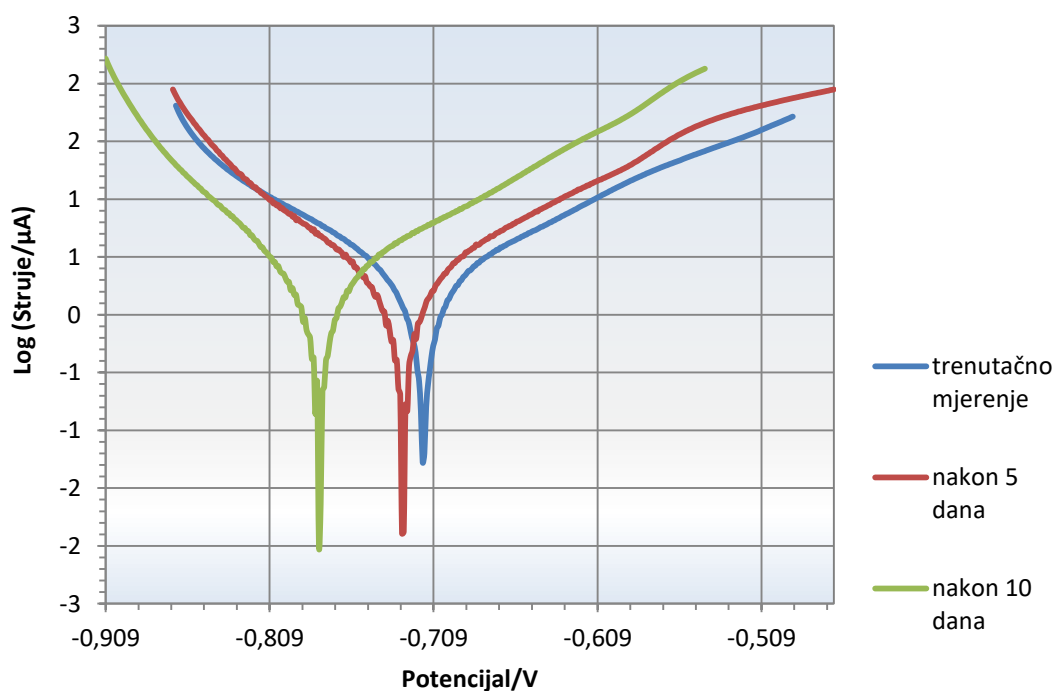
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 10 dana
E_{kor} , V	-0,729	-0,766	-0,799
I_{kor} , μA	3,446	1,409	1,849
j_{kor} , A/cm^2	$1,219 \times 10^{-5}$	$4,987 \times 10^{-6}$	$6,542 \times 10^{-6}$
R_p/Ω	$1,265 \times 10^4$	$1,578 \times 10^4$	$1,361 \times 10^4$
β_a , V/dec	0,230	0,119	0,145
β_k , V/dec	0,178	0,090	0,097
v_{kor} , mm/god	0,286	0.117	0.153



Slika 15. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB u otopini miješanoj pri brzini od 100 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 9. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 100 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB.

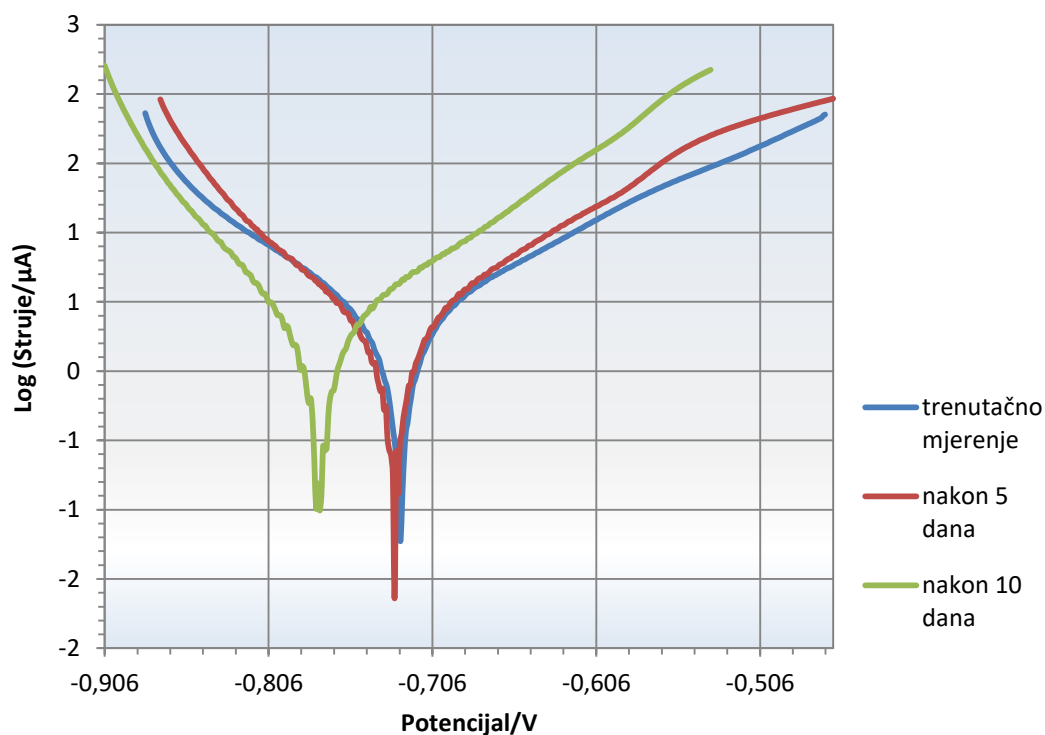
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 10 dana
E_{kor} , V	-0,711	-0,729	-0,788
I_{kor} , μA	2,640	2,376	1,706
j_{kor} , A/cm^2	$9,342 \times 10^{-6}$	$8,407 \times 10^{-6}$	$6,037 \times 10^{-6}$
R_p , $k\Omega$	$1,323 \times 10^4$	$1,221 \times 10^4$	$1,288 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,186	0,150	0,130
β_k , V/dek	0,142	0,120	0,083
v_{kor} , mm/god	0,219	0,197	0,141



Slika 16. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB u otopini miješanoj pri brzini od 250 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 10. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 250 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB.

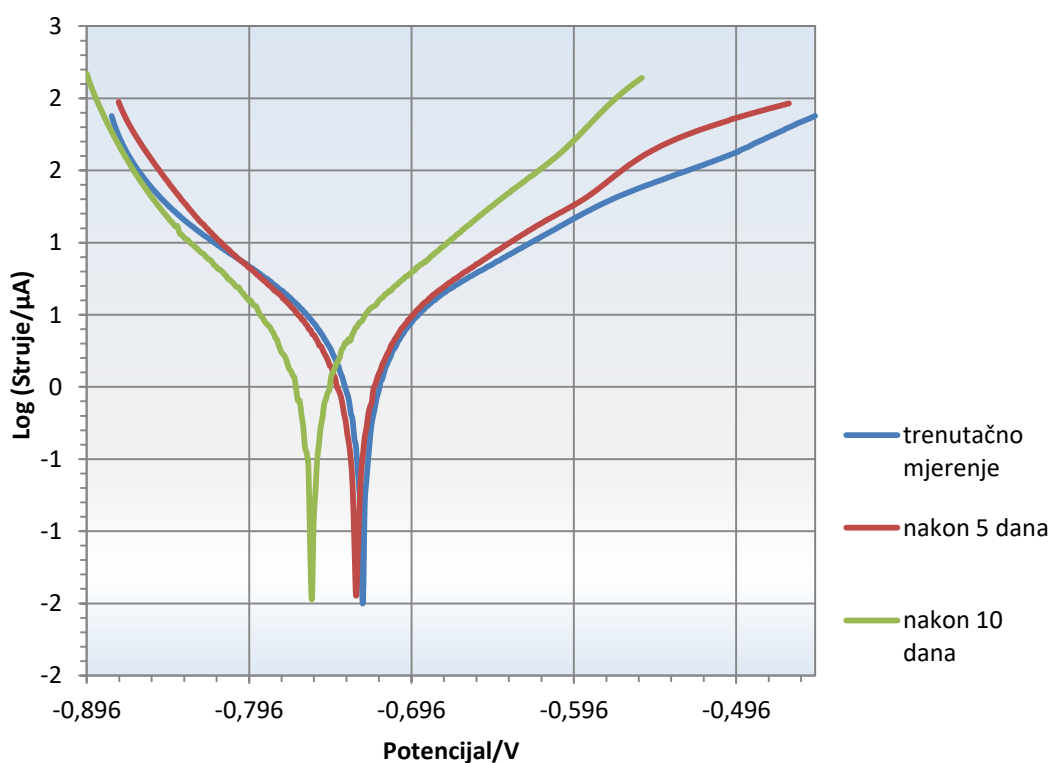
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 10 dana
E_{kor} , V	-0,718	-0,730	-0,780
I_{kor} , μA	2,271	2,391	1,718
j_{kor} , A/cm^2	$8,037 \times 10^{-6}$	$8,462 \times 10^{-6}$	$6,081 \times 10^{-6}$
R_p , $k\Omega$	$1,361 \times 10^4$	$1,228 \times 10^4$	$1,241 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,163	0,153	0,126
β_k , V/dek	0,127	0,121	0,080
v_{kor} , mm/god	0,188	0,198	0,142



Slika 17. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB u otopini miješanoj pri brzini od 450 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 11. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 450 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB.

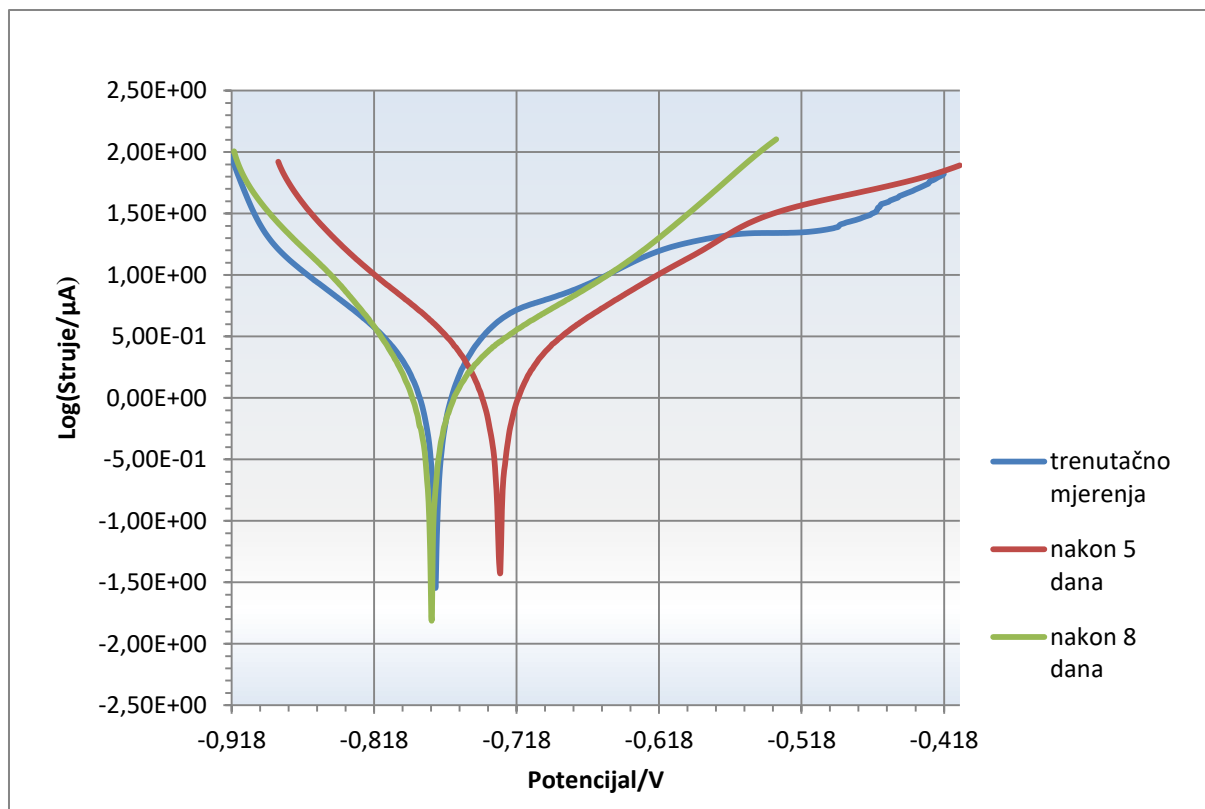
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 10 dana
E_{kor} , V	-0,731	-0,733	-0,777
I_{kor} , μA	2,409	2,148	1,659
j_{kor} , A/cm^2	$8,525 \times 10^{-6}$	$7,602 \times 10^{-6}$	$5,869 \times 10^{-6}$
R_p , $k\Omega$	$1,336 \times 10^4$	$1,263 \times 10^4$	$1,262 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,174	0,148	0,124
β_k , V/dek	0,129	0,108	0,079
v_{kor} , mm/god	0,200	0,178	0,138



Slika 18. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB u otopini miješanoj pri brzini od 700 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 12. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 700 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB.

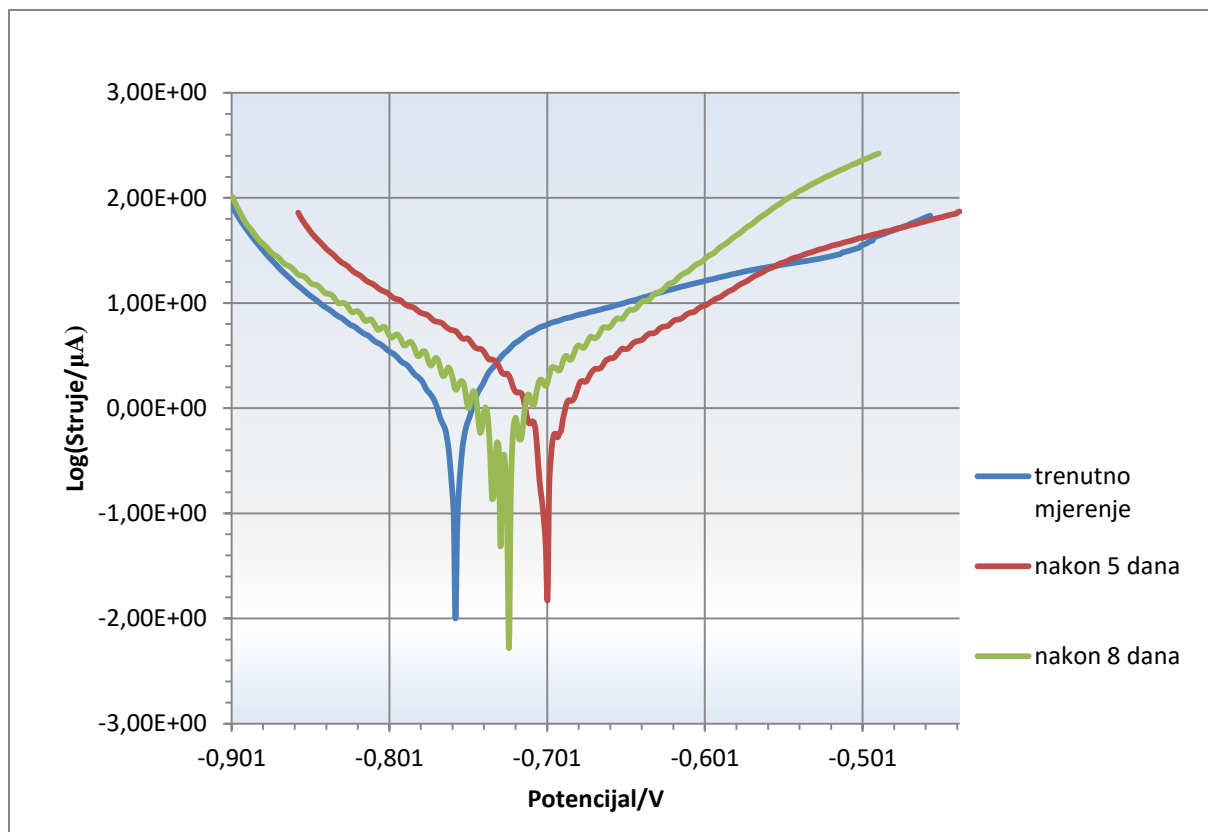
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 10 dana
E_{kor} , V	-0,729	-0,736	-0,760
I_{kor} , μA	3,128	2,086	1,830
j_{kor} , A/cm^2	$1,107 \times 10^{-5}$	$7,380 \times 10^{-6}$	$6,477 \times 10^{-6}$
R_p , $k\Omega$	$1,199 \times 10^4$	$1,286 \times 10^4$	$1,213 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,196	0,147	0,115
β_k , V/dek	0,154	0,105	0,092
v_{kor} , mm/god	0,259	0,173	0,152



Slika 19. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u otopini bez miješanja, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 8 dana stajanja u mirnoj otopini

Tablica 13. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u mirnoj otopini za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN.

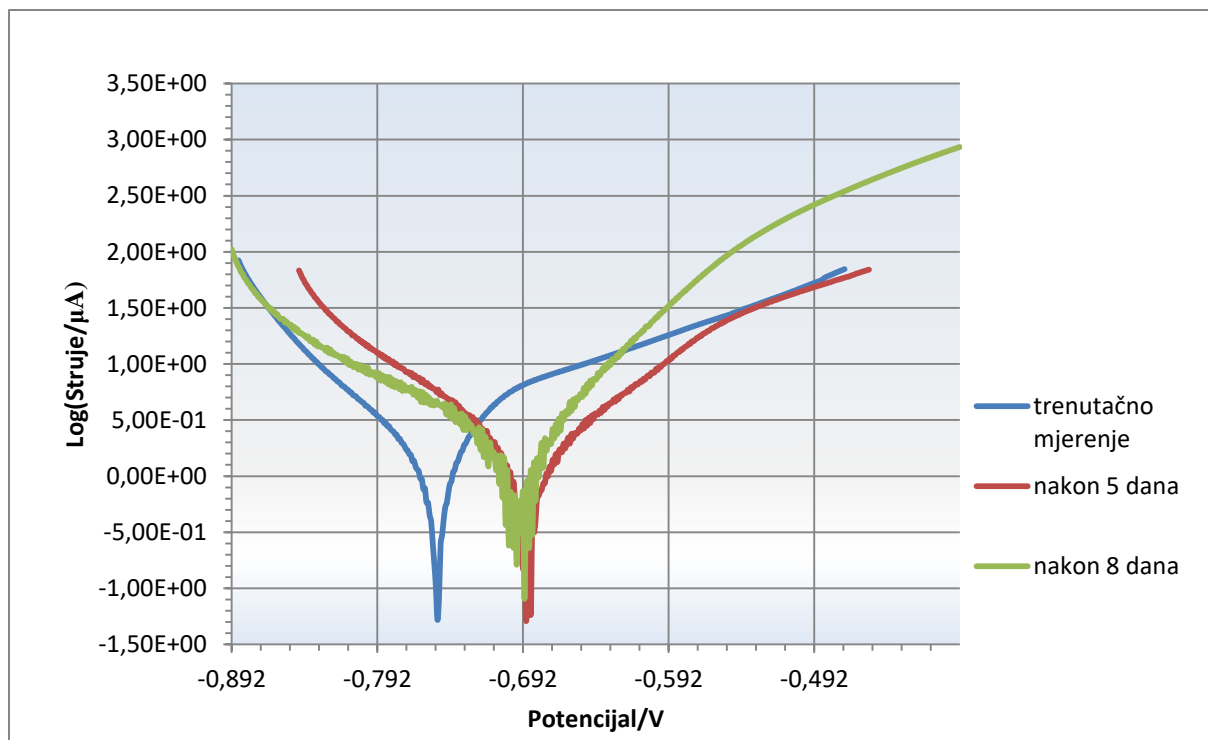
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 8 dana
E_{kor} , V	-0,775	-0,733	-0,778
I_{kor} , μA	12,21	1,826	1,655
j_{kor} , A/cm^2	$4,320 \times 10^{-5}$	$6,461 \times 10^{-6}$	$5,855 \times 10^{-6}$
R_p/Ω	$1,105 \times 10^4$	$1,509 \times 10^4$	$1,486 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,561	0,154	0,161
β_k , V/dek	0,697	0,108	0,087
v_{kor} , mm/god	1,012	0.151	0.137



Slika 20. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u otopini miješanoj pri brzini od 100 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 8 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 14. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 100 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN.

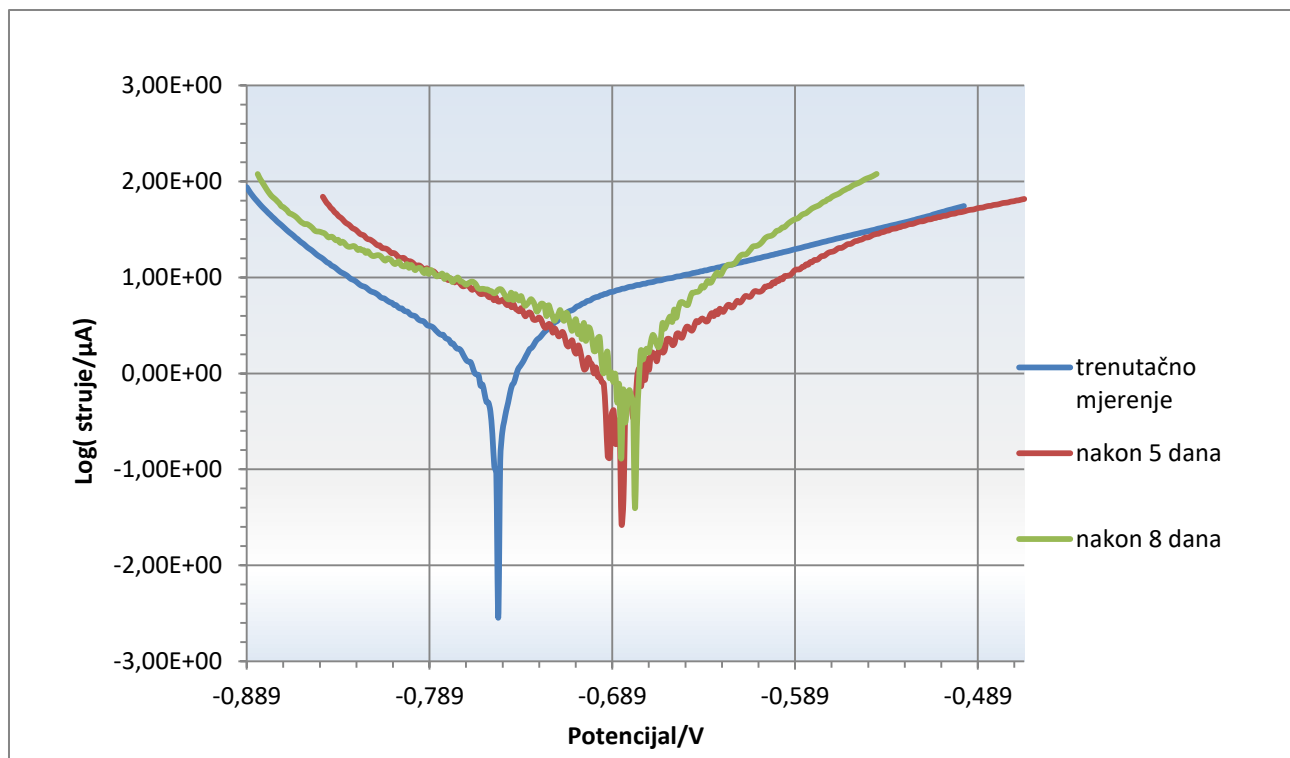
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 8 dana
E_{kor} , V	-0,764	-0,703	-0,732
I_{kor} , μA	7,051	1,698	1,142
j_{kor} , A/cm^2	$2,495 \times 10^{-5}$	$6,008 \times 10^{-6}$	$4,042 \times 10^{-6}$
R_p/Ω	$1,031 \times 10^4$	$1,542 \times 10^4$	$1,894 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,424	0,132	0,097
β_k , V/dek	0,277	0,111	0,103
v_{kor} , mm/god	0,585	0.141	0.095



Slika 21. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u otopini miješanoj pri brzini od 250 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 8 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 15. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 250 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN.

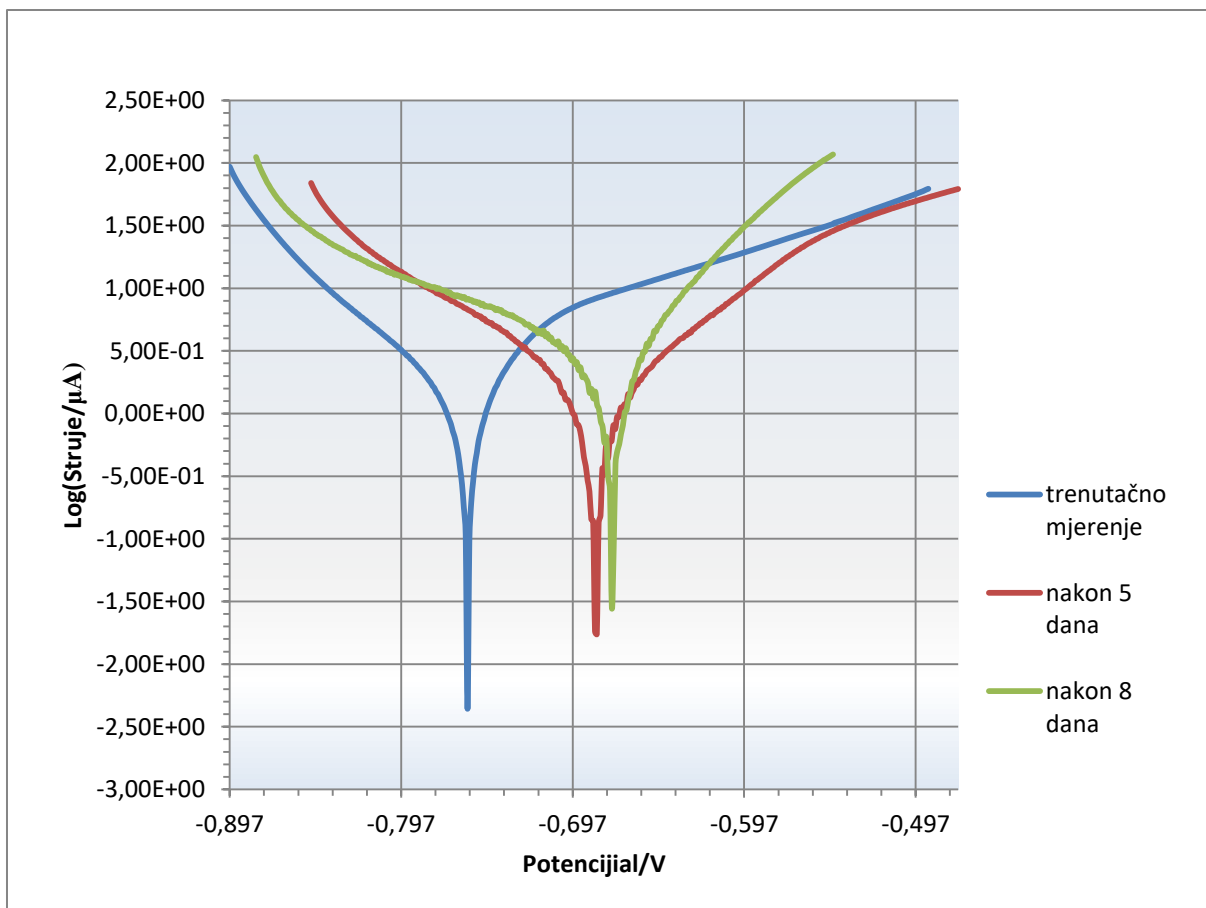
Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 8 dana
E_{kor} , V	-0,752	-0,688	-0,696
I_{kor} , μA	2,595	1,778	1,674
j_{kor} , A/cm^2	$9,182 \times 10^{-6}$	$6,293 \times 10^{-6}$	$5,924 \times 10^{-6}$
R_p/Ω	$1,121 \times 10^4$	$1,454 \times 10^4$	$1,332 \times 10^4$
β_a , V/dek	0,120	0,120	0,080
β_k , V/dek	0,152	0,118	0,140
v_{kor} , mm/god	0,215	0,147	0,139



Slika 22. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u otopini miješanoj pri brzini od 450 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 8 dana stajanja u mirnoj otopini.

Tablica 16. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 450 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN.

Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 8 dana
E_{kor} , V	-0,754	-0,685	-0,682
I_{kor} , μA	2,760	1,598	2,687
j_{kor} , A/cm^2	$9,767 \times 10^{-6}$	$5,654 \times 10^{-6}$	$9,509 \times 10^{-6}$
Rp/Ω	$1,104 \times 10^4$	$1,539 \times 10^4$	8505
β_a , V/dek	0,129	0,109	0,077
β_k , V/dek	0,154	0,118	0,169
v_{kor} , mm/god	0,229	0,132	0,223

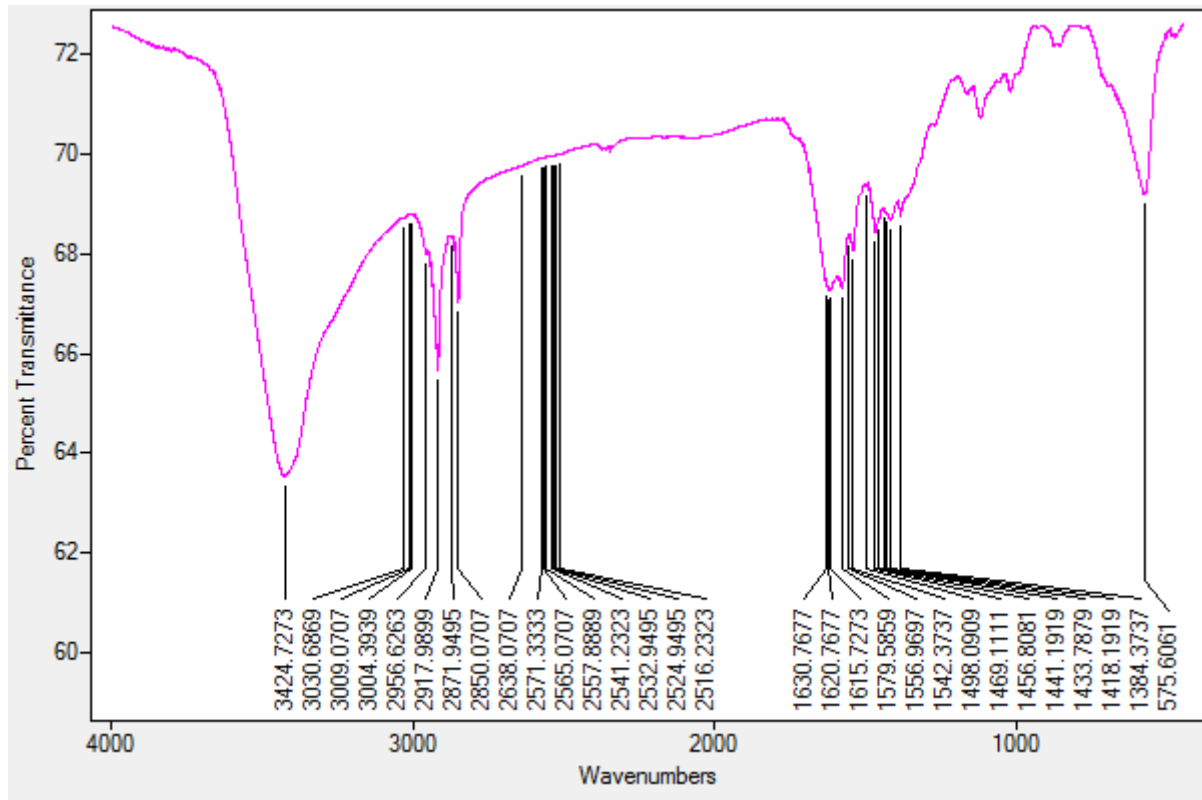


Slika 23. Polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u otopini miješanoj pri brzini od 700 rpm, neposredno nakon uranjanja elektrode u elektrolit, te nakon 5 i 8 dana stajanja u mirnoj otopini.

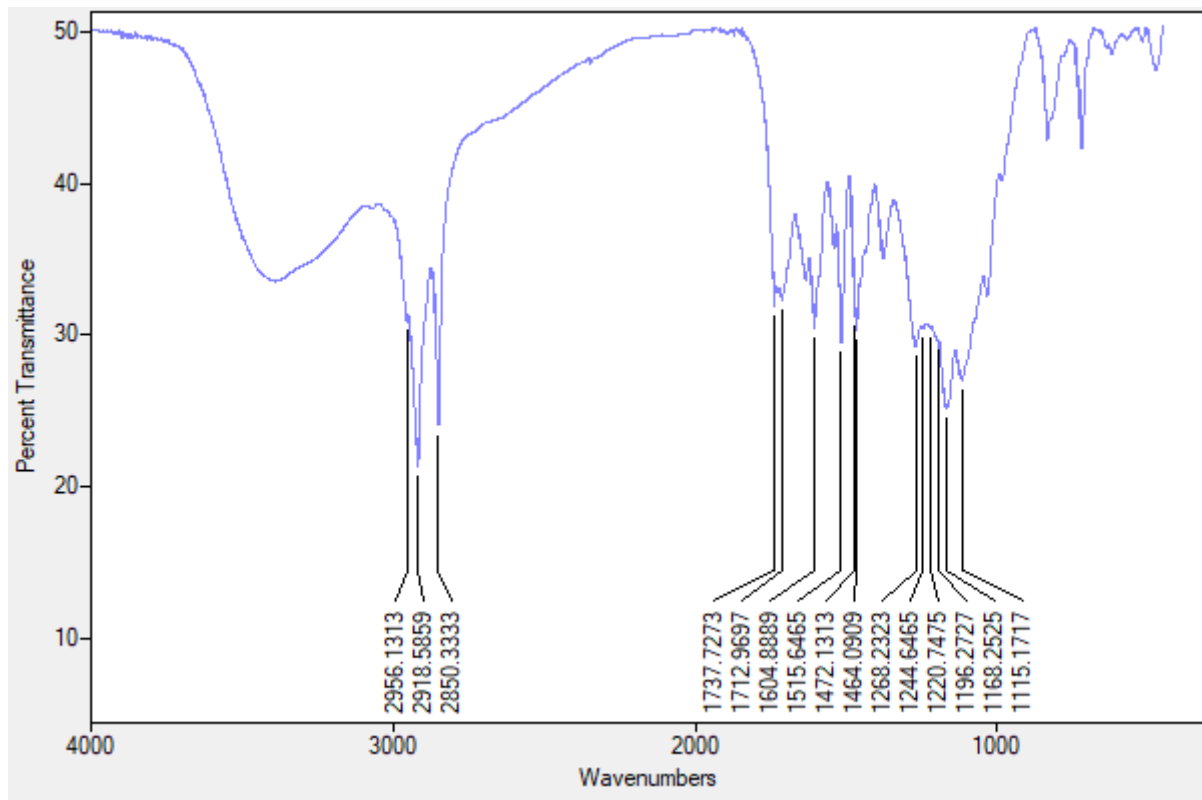
Tablica 17. Korozijski parametri očitani iz polarizacijskih krivulja snimljenih u otopini miješanoj pri brzini 700 rpm za sloj formiran u otopini PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN.

Vrijeme mjerenja	Trenutačno mjerenje	Nakon 5 dana	Nakon 8 dana
E_{kor} , V	-0,760	-0,686	-0,675
I_{kor} , μA	2,718	1,548	2,666
j_{kor} , A/cm^2	$9,616 \times 10^{-6}$	$5,479 \times 10^{-6}$	$9,433 \times 10^{-6}$
R_p/Ω	$1,116 \times 10^4$	$1,568 \times 10^4$	8282
β_a , V/dek	0,126	0,109	0,072
β_k , V/dek	0,156	0,115	0,175
v_{kor} , mm/god	0,225	0,128	0,221

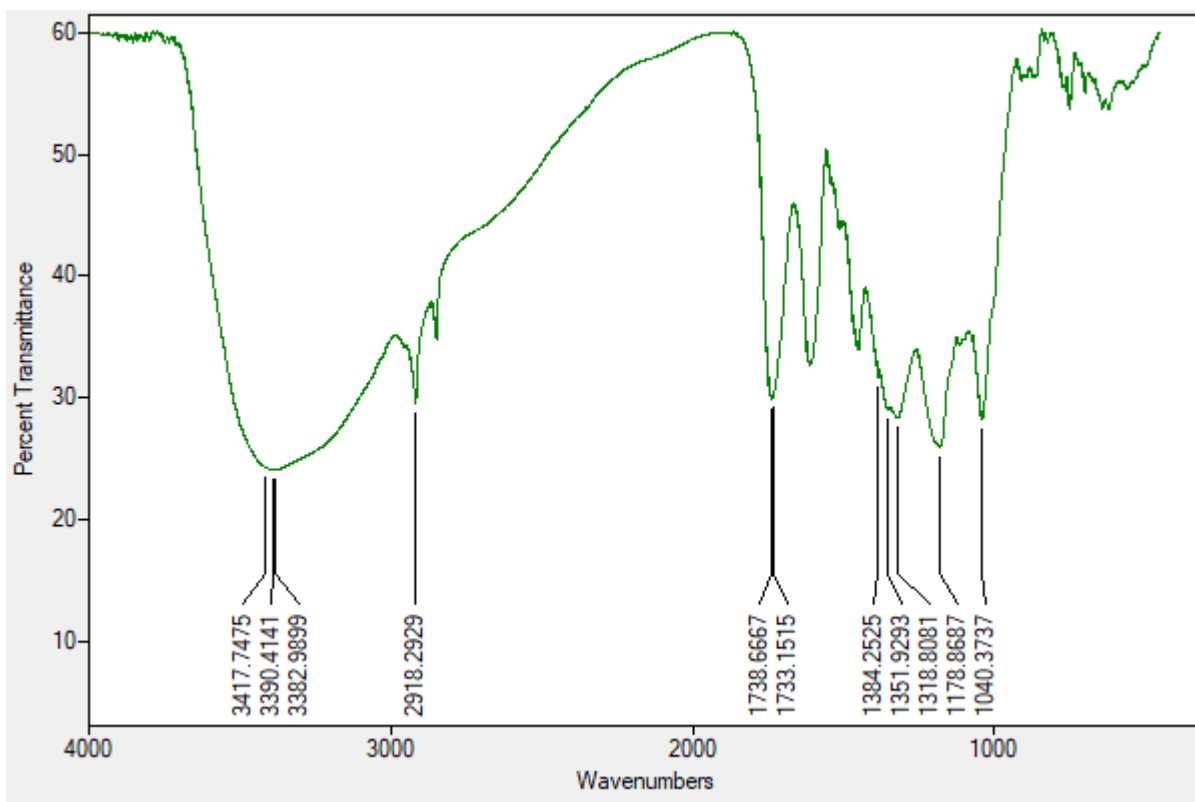
4.3. FTIR SPEKTRI



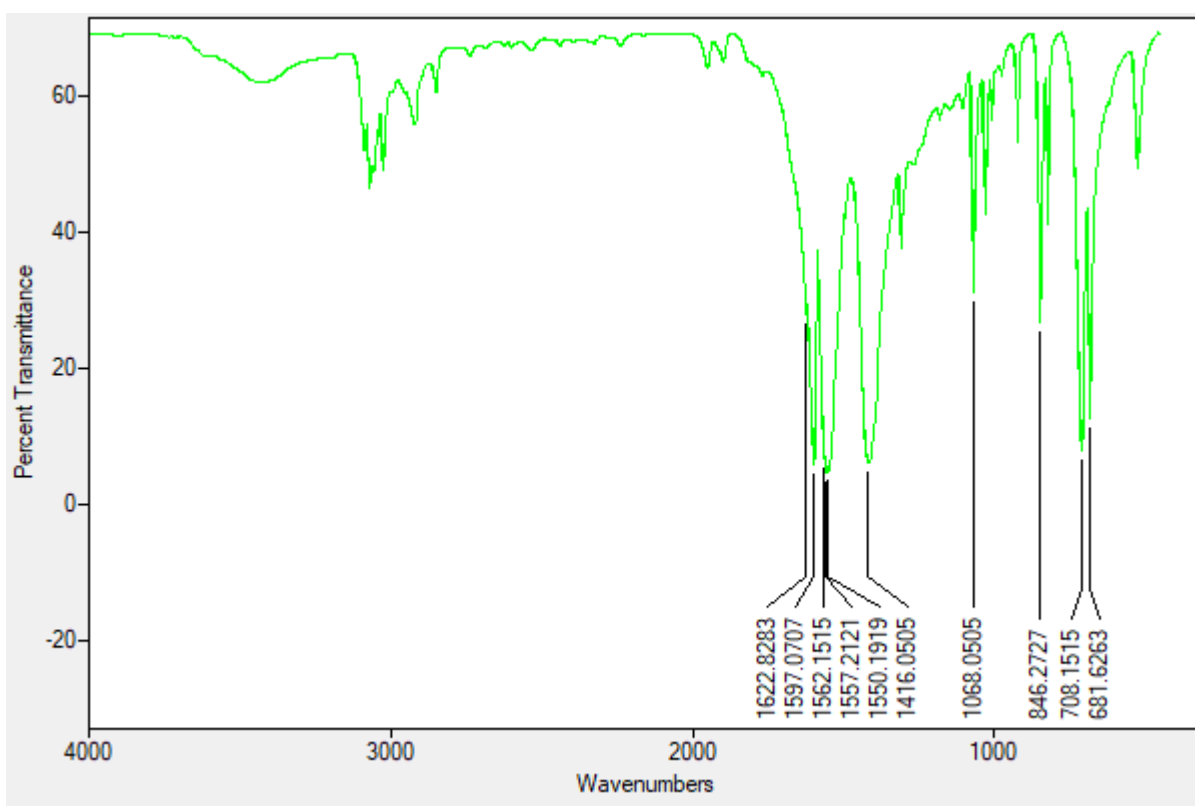
Slika 24. FTIR spektar 0,51 M NaCl



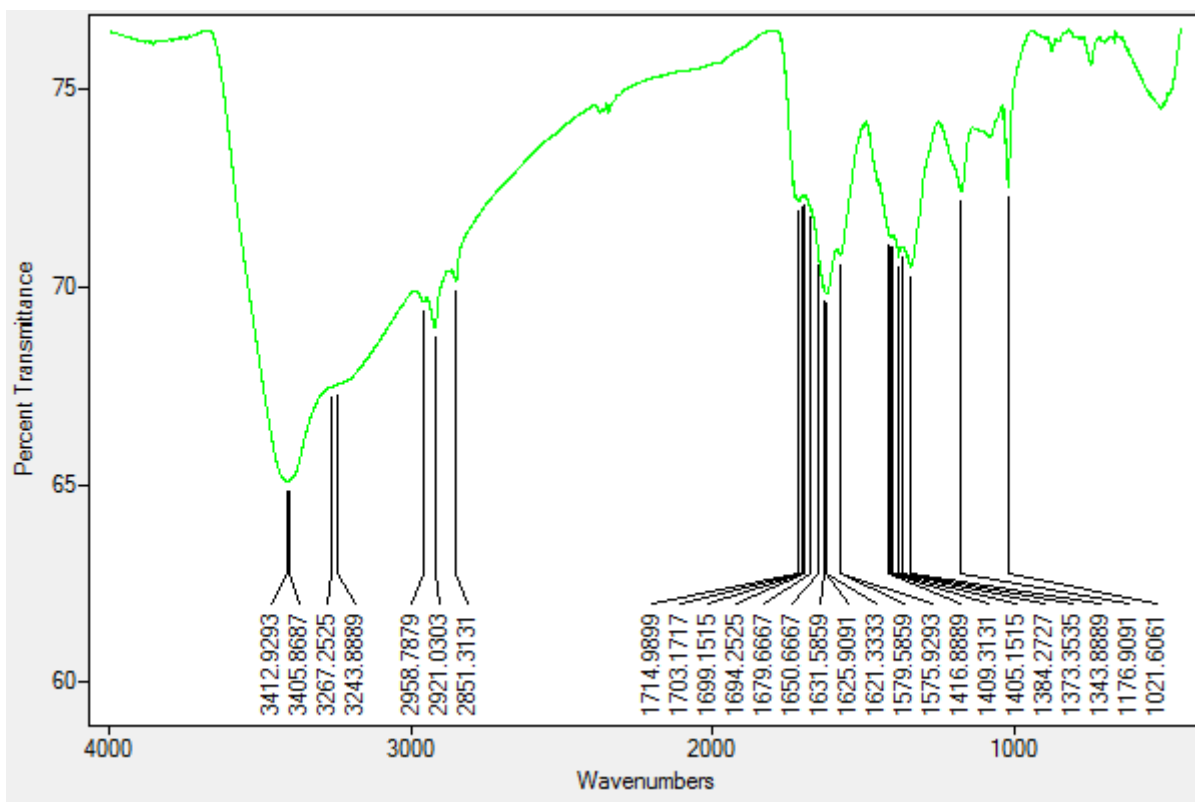
Slika 25. FTIR spektar 100 ppm propolisa



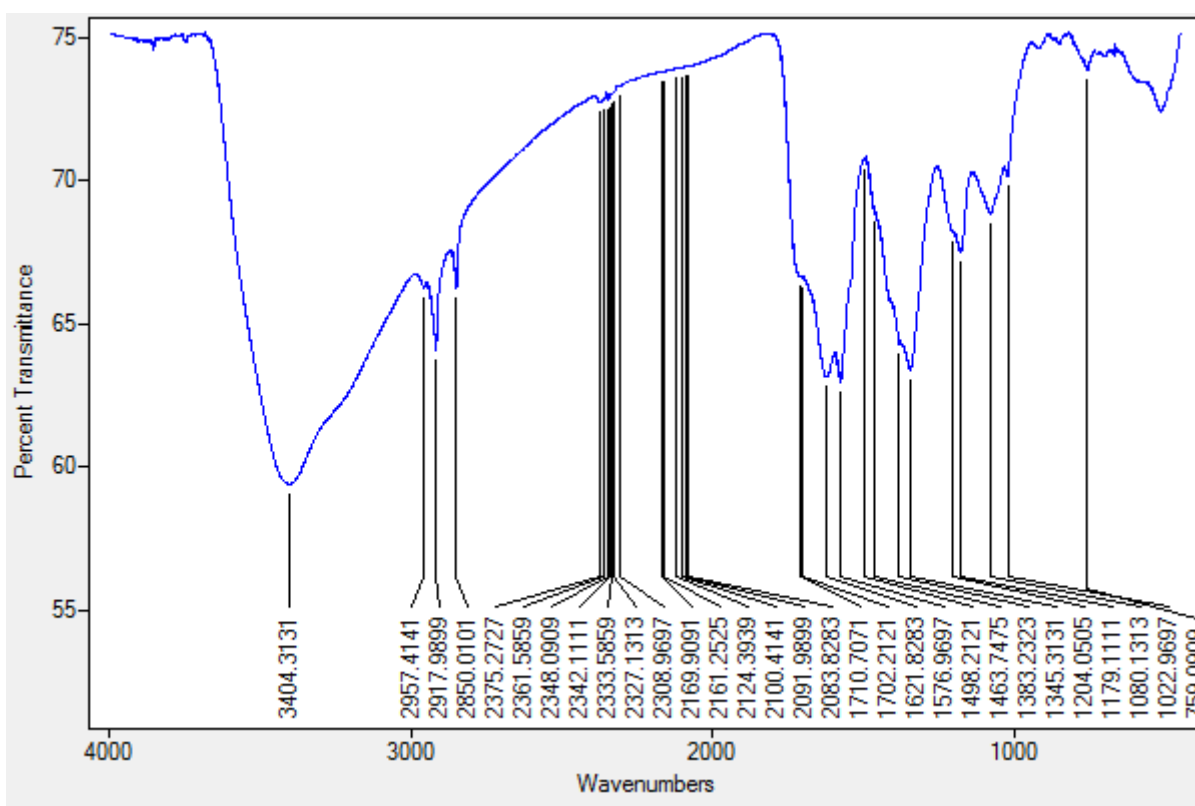
Slika 26. FTIR spektar 2000 ppm tanina



Slika 27. FTIR spektar 2000 ppm benzoata

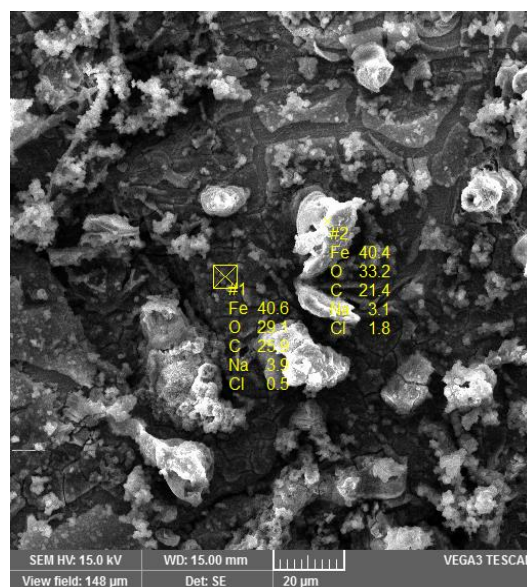
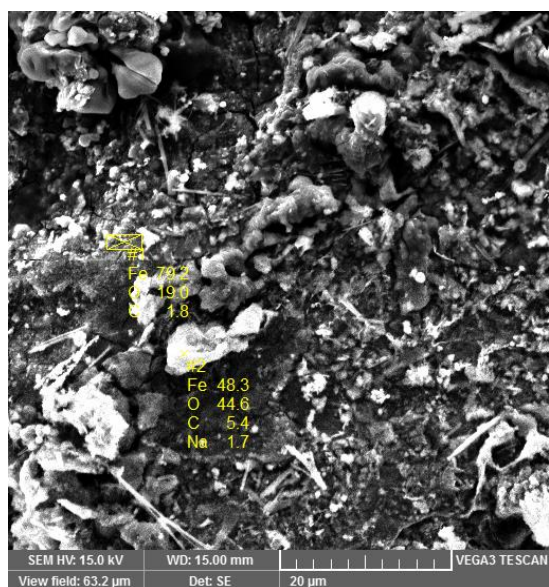
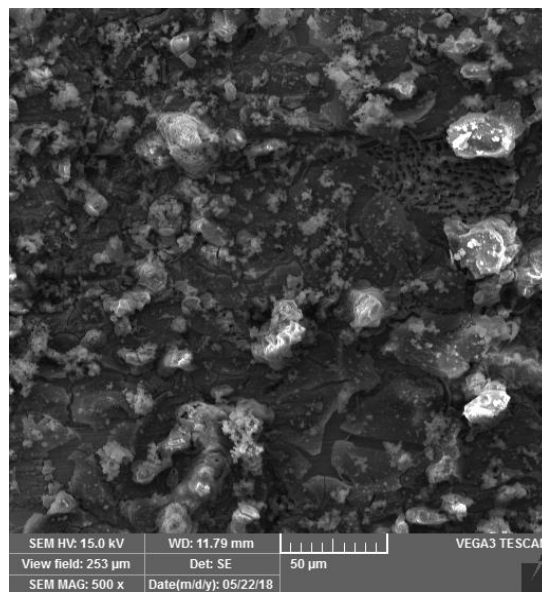
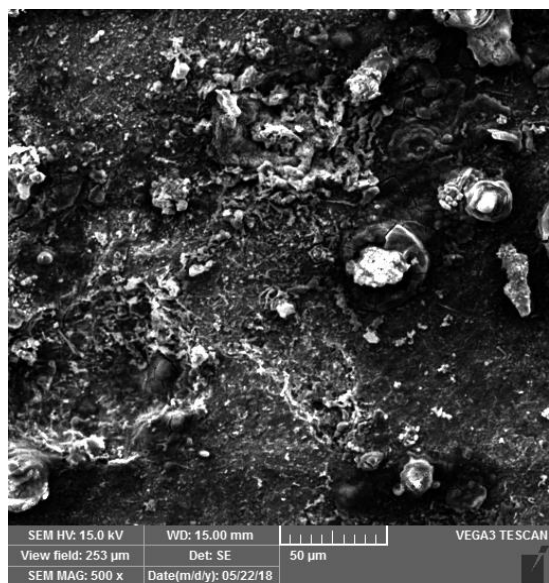


Slika 28. FTIR spektar PTB smjese



Slika 29. FTIR spektar smjese PTB+PEG+ŠKROB

4.4. SEM i EDX analiza



Slika 30.a) pločica bez inhibitora 500x, b) pločica sa inhibitorom PTB +PEG+ŠKROB 500x
c) EDX bez inhibitora 15 000x i d) EDX sa inhibitorom PTB+PEG+ŠKROB 15 000x.

5. RASPRAVA

5.1. LPR PROBA

Prema tablici 2., trenutačne brzine pojedinačnih komponenta inhibitorske smjese pokazuju velike vrijednosti, ponajviše 2000 ppm tanina koji pokazuje brzinu korozije od 36,06 mpy, koja je skoro tri puta veća od brzine u aeriranoj kloridnoj otopini. Najprihvatljiviju brzinu korozije od 6,59 mpy daje 2000 ppm natrij benzoata. Ako se promotre trenutačne brzine korozije različitih inhibitorskih smjesa u tablici 3., uočava se da najveću brzinu korozije daje smjesa PTB+PEG+ŠKROB, koja iznosi 19,59 mpy, dok najmanju brzinu korozije pokazuje smjesa PTB+PEG. Iako trenutačne brzine različitih inhibitorskih smjesa nisu teoretski prihvatljive da bi se usporila korozija čelika, one su manje od brzina pojedinačnih komponenti inhibitorskih smjesa iz tablice 2. (osim smjese PTB+PEG+ŠKROB). Ukoliko se promotre pH vrijednosti otopina inhibitora iz tablice 1., vidljivo je da najmanju pH vrijednost pokazuje smjesa PTB+PEG+ŠKROB koja iznosi 4,60, što objašnjava veliku trenutačnu brzinu smjese iz tablice 3. Najveći razlog niskog pH smjese PTB+PEG+ŠKROB, kao i velike brzine korozije otopine 2000 ppm tanina iz tablice 2., je taj što je tanin kiselina.

Uspoređuju li se vrijednosti brzina korozije na LPR probi nakon 24 sata stajanja u mirnoj otopini 0,51 M NaCl sa različitim inhibitorskim smjesama iz tablice 4., sa trenutačnim vrijednostima brzine korozije iz tablice 3., znan je pad vrijednosti brzina korozije za sve inhibitorske smjese, pogotovo za smjesu PTB+PEG+ŠKROB čija se brzina korozije smanjila sa 19,59 mpy na 4,64 mpy. Slika 12. prikazuje formirani crni sloj inhibitora na čeličnim elektrodama LPR probe, koji je razlog pada brzine korozije inhibitorskih smjesa. Crna boja potječe od formiranja željezo (III) tanata.

Kada je zaštitni sloj formiran, njegova cjelokupnost je neophodna za održavanje zaštitne barijere. Smjesa inhibitora formira usko pakiran monosloj na površini koji inhibira adsorpciju vode i korozivnih tvari, što je vidljivo na slici 12.²⁷ Međutim, inhibitorski monosloj nije statičan sloj, on je u protočnom stanju. Inhibitorska smjesa se neprekidno adsorbira i desorbira sa metalne površine. Zato je važno osigurati da je metalna površina zasićena pogodnim inhibitorskim smjesama sa najmanjim mogućim koncentracijama inhibitora. Kada je zaštitni sloj formiran na metalu, metalna površina je mnogo više otpornija na lokaliziranu koroziju.

Tablica 5. Prikazuje kako se formirani inhibitorski sloj ponaša nakon 24h stajanja u 0,51 M NaCl. Brzina korozije se smanjuje dodatkom PEG-a, škroba, a najmanju brzinu i sinergističko djelovanje daje smjesa PTB uz dodatak i PEG-a i škroba. Brzina korozije smjese PTB+PEG+ŠKROB iznosi 2,03 mpy, odnosno 0,051 mm god⁻¹, što je sa teoretskog stajališta prihvatljivo da bi inhibicija korozije bila učinkovita. Uspoređuju li se rezultati iz tablice 4. Sa rezultatima iz tablice 5., vidljivo je da formirani inhibitorski sloj smjesa PTB i PTB+PEG nepovoljno djeluje na inhibiciju korozije čelika jer povećava brzinu korozije što opet dokazuje da sinergizam PEG-a i škroba sa smjesom PTB najbolje inhibira koroziju čelika.

Iz tablice 6. Uočeno je da se u kloridnom mediju formiranjem sloja hrđe smanjuje brzina korozije sa 7,47 na 5,00 mpy. Sloj hrđe može se vizualno promotriti na slici 13. Prema boji hrđe, može se zaključiti da je glavna komponenta mineral lepidokrokit. Promatrajući tablicu 7., pri različitim brzinama miješanja, formirani sloj hrđe ne štiti čelik od daljnje korozije jer se brzina, u odnosu na stacionarno stanje, povećava za gotovo 5-7 puta nakon 48 h u 0,51M NaCl. Brzine korozije su iznimno visoke vrijednosti i pogoduju daljnjem agresivnom korozivskom napadu na čelične elektrode, a maksimalna brzina zabilježena je pri brzini miješanja od 140 rpm i iznosi 37,15 mpy.

Promatraju li se faktori jamičaste korozije iz tablica 2.,3.,4.,5.,6., i 7., uočljivo je da se brojčana vrijednost faktora vrti oko vrijednosti 1,0 te se može zaključiti da se radi o općoj koroziji.

5.2. LINEARNA POLARIZACIJA

Slike 14.-18. Prikazuju polarizacijske krivulje za sustav PTB+PEG+ŠKROB neposredno nakon uranjanja elektroda u elektrolit, te nakon 5 i 10 dana stajanja u otopini, pri stacionarnim uvjetima i pri različitim brzinama miješanja od 100-700 rpm. Uočljiv je fenomen, bez obzira na stacionarne ili dinamične uvjete, da se polarizacijske krivulje pomiču prema negativnijim korozijskim potencijalima.

Prema podacima iz tablice 8., u mirnoj otopini se brzina korozije, v_{kor} , kao i gustoća korozijske struje, j_{kor} , smanjuje nakon 10 dana uranjanja elektroda u elektrolit. Najniže vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala postižu se nakon 5 dana. Trenutačna brzina korozije smanjuje se sa 0,286 mm na 0,153 mm god^{-1} nakon 10 dana. Promatavši tablice 9.,10.,11. i 12., trend smanjenja brzine korozije, kao i gustoće korozijske struje, nastavlja se pri različitim brzinama miješanja. U miješanim otopinama pri brzinama miješanja od 100, 250 i 450 rpm, brzine korozije i gustoća korozijske struje manje su vrijednosti od onih u mirnoj otopini. Najmanja brzina korozije iznosi 0,117 mm god^{-1} , a najmanja gustoća struje je $4,987 \cdot 10^{-6}$ A cm^{-2} , a zabilježene su u mirnoj otopini nakon 5 dana trajanja eksperimenta. Pri 700 rpm, djelotvornost inhibicije sustava OPT+PEG+ŠKROB više nije učinkovita jer se postižu slične vrijednosti brzine korozije kao i u mirnoj otopini. Polarizacijski otpor, R_p , smanjuje se pri brzinama miješanja od 100, 250 i 450 rpm, dok se u mirnoj otopini i pri brzini miješanja od 700 rpm povećava tokom vremena trajanja eksperimenta.²⁸ Pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima je vjerojatno zbog adsorpcije inhibitorske smjese na katodna i anodna aktivna mjesta na čeličnoj površini.

Vrijednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba, β_a i β_k , smanjuju se povećanjem brzine miješanja i najmanju vrijednost postižu pri 700 rpm nakon 10 dana uranjanja elektroda u elektrolit.

Dodatkom heksamina inhibitorskoj smjesi PTB+PEG+ŠKROB, polarizacijske krivulje se pomiču u anodno područje, prema pozitivnijim potencijalima, što je vidljivo na slikama od 19.-23. Korozijski potencijali su u rasponu od -0,778 do -0,675 V. Tokom trajanja polarizacijskih ispitivanja brzine korozije, kao i gustoće korozijske struje se smanjuju. Pri brzini miješanja od 100 rpm, zabilježena je najmanja brzina korozije koja iznosi 0,095 mm god^{-1} , kao i najmanja gustoća korozijske struje od $4,042 \cdot 10^{-6}$ A cm^{-2} . Promotrite li se trenutačne vrijednosti korozijske struje u mirnom sustavu i pri 100 rpm iz tablica 13. i 14., vidljiv je nagli pad vrijednosti, točnije za mirni sustav sa 12,21 μA na 1,826 μA , dok pri 100 rpm vrijednost struje pada sa 7,051 μA na 1,698 μA . Uspoređujući vrijednosti brzina korozije i gustoće korozijske struje inhibitorske smjese bez i sa dodatkom heksamina iz tablica 13.-17., nakon 10 dana ispitivanje u mirnoj otopini i sa brzinama miješanja od 100 i 250 rpm, dodatak heksamina smanjuje brzine i gustoće struje korozije, ali pri brzinama od 450 rpm i 700 povećava neznatno te vrijednosti. Taj fenomen prati i polarizacijski otpor, koji se povećava nakon 10 dana dodatkom heksamina u mirnoj otopini te pri 100 i 250 rpm, dok se pri većim brzinama polarizacije smanjuje. Dodatkom heksamina inhibitorska smjesa se ponaša kao anodni inhibitor, što dokazuje pomak korozijskog potencijala u anodnom smjeru. Heksamin

poboljšava djelotvornost inhibitorne smjese PTB+PEG+ŠKROB učvršćivanje formiranog zaštitnog sloja, ali njegova funkcija se ograničava na manje brzine miješanja. Stoga je potrebno ispitati utjecaj heksamina na inhibitornu smjesu drugim elektrokemijskim metodama.

5.3. FTIR

Iz spektra 0,51 M NaCl, sa slike 24., najznačajniji je pik magnetita (Fe_3O_4), srednjeg intenziteta, na 575 cm^{-1} , koji se odnosi na način istezanja Fe-O veze.²⁹ Pik magnetita na 3424 cm^{-1} odnosi se na istezanje O-H veze, dok se kod 1630 cm^{-1} događa savijanje O-H veze.

Na slici 25., iz spektra 100 ppm propolisa, uočljivi su pikovi na 2918 i 2850 cm^{-1} . To su karakteristične apsorpcijske vrpce simetričnih i asimetričnih vibracija alkilnih jedinica.³⁰ Nadalje, adsorpcijske vrpce pripadaju nekim funkcionalnim skupinama, kao što su α,β -nezasićena karboksilna kiselina na 1737 i 1712 cm^{-1} (C=O veza); α,β -nezasićeni keton na 1604 cm^{-1} (C=C veza); alkil-keton jedinice na 1515 cm^{-1} (C-H veza) te alkil-aril eteri na 1268 cm^{-1} i 1115 cm^{-1} (C-O-C veza).³¹ Karakteristični pikovi tanina, prema slici 26., su na 3417 cm^{-1} (istezanje OH-veze), 2918 cm^{-1} (rastezanje C-H veze), 1738 i 1733 cm^{-1} (rastezanje C=O veze karboksilne kiseline), 1318 cm^{-1} (rastezanje C-O veze karboksilne kiseline) te pri 1178 i 1040 cm^{-1} (rastezanje C-O veze).

Na slici 27., 2000 ppm benzoata ima apsorpcijske vrpce pri 1562 cm^{-1} (rastezanje C=C veze u aromatskom prstenu), 1416 cm^{-1} (OH-veza karboksilne kiseline) te na $846,708$ i 691 cm^{-1} (C-H veza aromatskog prstena). Usporede li se slike 28. i 29., vidljivo je da je glavna razlika između FTIR spektara same inhibitorne smjese PTB i sa dodatkom PEG-a i škroba ta što spektar PTB+PEG+ŠKROB ima jače izraženije pikove. Široka adsorpcijska vrpca pri 3400 cm^{-1} indicira prisutnost fenolnih hidroksilnih grupa. Pikovi na 1400 cm^{-1} pripadaju spektru željezo (III) tanata, a pripisuju se adsorpcijskom pik vibracije C=O veze benzojeve kiseline.³² Ovaj fenomen može se objasniti keliranjem i redoks reakcijom Fe^{3+} iona sa fenilnom hidroksilnom grupom, što rezultira koegzistencijom Fe^{2+} i Fe^{3+} iona u željezo (III) tanatu. Interakcija između Fe^{3+} iona i fenilne hidroksilne grupe ima učinak na vibracije istezanja O-C veze, prema kojem se pik spektra tanina sa slike 26. pomiče sa 1318 cm^{-1} na 1345 cm^{-1} , što je uočljivo na slici 29. Najvažnija promjena u FTIR spektru inhibitorne smjese PTB, kao i PTB+PEG +ŠKROB je nestanak pika magnetita na 575 cm^{-1} sa slike 24. zbog konverzije u željezo(III) tanat, što dokazuje pik na slici 29. Pri 759 cm^{-1} . FTIR spektar inhibitorne smjese PTB+PEG+ŠKROB pokazuje dominantnu ulogu flavonoida, prisutnih u propolisu i taninu, na formiranje zaštitnog inhibitornog sloja.

5.4. SEM i EDX analiza

SEM mikrograf pločice sa inhibitorom na slici 30.b) pokazuje vizualno gušći i jednoličniji formirani zaštitni sloj za razliku od slike 30.a). Na slici 30.a) uočljivi su korozijski defekti u obliku plitkih jama. EDX analizom utvrđeno je da je sadržaj željeza smanjen u slučaju formiranog sloja inhibitora PTB+PEG+ŠKROB, što se može vidjeti usporede li se slike 30.c) i 30.d). Također, u prisutnosti inhibitora sadržaj ugljika se povećao. Sadržaj kisika u oba slučaja ukazuje na prisutnost površinskih oksida.

6. ZAKLJUČAK

Najbolju zaštitu od korozije čelika pokazao je sloj formiran u otopini smjese inhibitora PTB+PEG+ŠKROB. Inhibitorski sloj pomaknuo je korozijski potencijal u katodno područje, a sama smjesa inhibitora ponašala se kao mješoviti inhibitor, jer je istodobno smanjivala anodnu i reakciju. Vrijednosti brzine korozije na čeličnim elektrodama sa formiranim slojem inhibitora PTB+PEG+ŠKROB su u rasponu 0,050-0,060 mm god⁻¹, što je sa teorijske i eksperimentalne strane zadovoljavajuće smanjenje brzine korozije za daljnju zaštitu čelika od korozijskog napada.

Polarizacijski eksperimenti pokazuju izuzetno djelovanje inhibitorskog sloja PTB+PEG+ŠKROB i PTB+PEG+ŠKROB+HEKSAMIN u miješanim sustavima, gdje se nakon 10 dana izlaganja otopini NaCl ne zamjećuje značajno povećanje brzine korozije s povećanjem brzine miješalice do 700 RPM što približno odgovara protoku od 0,73 m s⁻¹.

7. POPIS SIMBOLA

a_{oks} –aktivnost oksidansa
 a_{red} – aktivnost reducensa
 α - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
 β_a – nagib anodnog Tafelovog pravca, $Vdek^{-1}$
 β_k – nagib katodnog Tafelovog pravca, $Vdek^{-1}$
 E^0 - standardni elektrodni potencijal, V
 E_{kor} - korozijski potencijal, V
 F - Faradayeva konstanta, $F = 9,684 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
 j_0 – gustoća struje izmjene, $A \text{ cm}^{-2}$
 j_{kor} – gustoća korozijske struje, $A \text{ cm}^{-2}$
 η – prenapon, V
 S – površina elektrode, cm^2
 R - opća plinska konstanta, $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 R_p – polarizacijski otpor, Ω
 T - termodinamička temperatura, K
 v_{kor} – brzina korozije, mm god^{-1}
 z -broj elektrona

8. LITERATURA

1. Kostanjevečki, P., Ocjena integriteta organskih prevlaka u uvjetima intenzivne katodne polarizacije, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016., str.10.
2. Nasr, K., Fedel, M., Deflorian, F., Bellakhal, N., Souissi, N., S235JR steel corrosion behaviour in neutral chloride media, *Jour. of the TCS*, **19** (2017) 43-51.
3. http://cdn.intechopen.com/pdfs/34498/InTechRenewable_resources_in_corrosion_resistance.pdf (pristup 28. kolovoza 2018.)
4. Gapsari, F., Soenoko, R., Suprpto, S., Suprpto W., (2015) Bee Wax Propolis Extract as Eco Friendly Corrosion Inhibitors for 304SS in Sulfuric Acid, *Int. Jour. of Corr.*, **2015** (2015) 10.
5. Hassan, H., Ismail, A., Ahmad, S., Soon, C.F., Super-Hydrophobic Green Corrosion Inhibitor On Carbon Steel, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **215** (2017) 23.
6. Kahraman, R., Inhibition of Atmospheric Corrosion of Mild Steel by Sodium Benzoate Treatment, *JMEPEG*, **11** (2002) 46-50.
7. Charitha B.P., Padmalatha R. (2017) Starch as an ecofriendly green inhibitor for corrosion control of 6061-Al alloy, *JMES*, **8** (2017) 78-89.
8. www.apliedrhology.org (pristup 28.kolovoza 2018.)
9. Deyab, M.A., Abd El-Rehim, S.S., 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.*, **8** (2013) 12613-12627.
10. <http://e-metallicus.com/hr/metal/celik/sto-je-celik.html> (pristup 1.rujna 2018.)
11. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007., str. 20-22, 74-82, 108-118.
12. Mayworm, M.A.S., Lima, C.A., Tomba, A.C.B., Fernandes-Silva. C.C., Salatino, M.L.F., Salatino A., Does Propolis Contain Tannins?, *Hindawi*, **2014** (2014) 4.
13. Hachelef, H., Benmoussat, A., Khelifa, A., Meziane, M., Study of the Propolis Extract as a Corrosion Inhibitor of Copper Alloy in Ethylene Glycol/Water 0.1 M NaCl, *J. Fundam. Appl. Sci.*, **9** (2017) 650-668.
14. <https://pubs.acs.org/journal/iecred> (pristup 1.rujna 2018.)
15. https://www.google.hr/search?safe=active&rlz=1C1PRFI_enHR808HR808&biw=1366&bih=631&tbm=isch&sa=1&ei=OUaFW6OXNIPkkgWY9JDwBA&q=tannic+acid&oq=tannic+acid&gs_l=img.1.0.0i19k1110.44195.46964.0.48754.7.3.0.4.4.0.194.453.0j3.3.0....0...1c.1.64.img..0.7.511...0j0i30k1.0.uy5GKwXcc00#imgrc=JTT1pUVLmS AN-M: (pristup 1.rujna 2018.)
16. https://www.researchgate.net/publication/259990775_SODIUM_BENZOATE_AS_CORROSION_INHIBITOR_FOR_ALUMINUM_ALLOY_AA_7618_IN_TROPICAL_SEAWATER (pristup 1.rujna 2018.)
17. Fouda, A.S., El-Dossoki F.I., Shady, I.A., Adsorption and corrosion inhibition behaviour of polyethylene glycol on α -brass alloy in nitric acid solution, *Green Chem. Lett. Rev.*, **11** (2018) 67-77.
18. https://faculty.missouri.edu/~glaserr/210w04/honors_Jeff/polyethyleneglycol.html (pristup 3.rujna 2018.)
19. https://www.google.hr/search?q=structure+of+starch&safe=active&rlz=1C1PRFI_enHR808HR808&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiKmt-Np-cAhWm0qYKHSPuAfwQ_AUICigB&biw=1366&bih=631#imgrc=Mt2iSLJeqJqLU M: (pristup 3. rujna 2018.)
20. <http://www.hexion.com/en-US/chemistry/formaldehyde-and-derivatives/hexamime/> (pristup 4.rujna 2018.)
21. Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A., Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives, *Holz Roh- Werkst.*, **57** (1999) 305-317.

22. <https://www.protansa.com/productos/Protan%20Metodos%20Monitoreo%20de%20Corrosion.pdf> (pristup 3.rujna 2018.)
23. <file:///C:/Users/korisnik/Downloads/FTIRintro.pdf> (pristup 7.rujna 2018.)
24. Šimeg, L., Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014., str.14.
25. <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/> (pristup 15.rujna 2018.)
26. Božović, S., Martinez, S., Grudić, V., Gezović, A., Sinergijski efekt propolisa, tanina i benzoata na korozijsko ponašanje metala u 0,51 M NaCl, 23. Međunarodno savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, KORMAT, Zagreb, Hrvatska 2018, str.102-111.
27. <https://store.nace.org/e167b6b2-088d-4842-9744-7f5eab8e27f8> (pristup 20. rujna 2018.)
28. Nazari, M., Shihab, M., Cao, L., Havens, E., Shi, X., A peony-leaves-derived liquid corrosion inhibitor: protection carbon steel from NaCl, *Green Chem. Lett. Rev.*, **10** (2017) 359-379.
29. Santos, A., Macedo, L., Chaves, M., Espinoza-Castaneda, M., Merkoci, A., Lima, F., Cantanhede W., Hybrid Self-Assembled Materials Constituted by Ferromagnetic Nanoparticles and Tannic Acid: a Theoretical and Experimental Investigation, *JBCS*, **27** (2016) 727-734.
30. Varvara, S., Bostan, R., Bobis, O., Gaina, L., Popa, F., Mena, V., Souto, R.M., Propolis as a green corrosion inhibitor fro bronze in weakly acid solution, *Appl. Surf. Sci.*, **426** (2017) 1110-1112.
31. Zmozinski, A.V., Peres, R.S., Freiburger, K., Ferreira, C.A., Tamborim, S., Azambuja, D.S., Zinc tannate and magnesium tannateas anticorrosion pigments in epoxy paint formulations, *Progress in Organic Coatings*, **121** (2018) 23-29.
32. Zhang, R., Li, L., Liu, J., Synthesis and characterisation of ferric tannate as a novel porous adsorptive-catalyst for nitrogen removal from wastewater, *RSC Advances*, **5** (2015) 40785-40791.

9. ŽIVOTOPIS

Tena Gvozdanović [REDACTED] 2008. godine završila je Osnovnu školu Milana Langa u Bregani i Osnovnu glazbenu školu Ferdo Livadić u Samoboru. Te iste godine upisuje Gimnaziju Antuna Gustava Matoša i Srednju glazbenu školu Ferdo Livadić u Samoboru. U obje škole je maturirala 2012. godine, te nakon toga upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski studij Primijenjena kemija. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Medicinsko – biokemijskom laboratoriju Doma zdravlja Zagrebačke županije, ispostava Samobor. 2016. godine završava preddiplomski studij i upisuje diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. 2017. godine dobila je Dekanovu nagradu za zapaženi studentski znanstveni rad. U studenom 2017.godine sudjelovala je na seminaru „Sensing in Electroanalysis“ Sveučilišta u Pardubicama, Republika Češka, Faculty of Chemical Technology, Department of Analytical Chemistry. 2018. godine bila je sudionik dva međunarodna kongresa: 25th YISAC 2018 Young Investigator's Seminar on Analytical Chemistry, Karl-Franzens University Graz i 17th Ružička Days „Today Science-Tomorrow Industry“ Vukovar.