



**UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**



Bojana Knežević

**KINETIKA I TERMODINAMIKA PROCESA KOROZIJE ČELIKA U RASTVORU NaCl
U PRISUSTVU PČELINJIH PROIZVODA KAO EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH
INHIBITORA**

MAGISTARSKI RAD

Podgorica, 2017. godine

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Bojana Knežević

Datum i mjesto rođenja: 10.09.1993. Pljevlja

Naziv završenog osnovnog studijskog programa i godina završetka studija: Metalurško-tehnološki fakultet, Hemijska tehnologija, 2016. godine

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv postdiplomskog studija: Hemijska tehnologija, neorgansko usmjerenje

Naslov rada: Kinetika i termodinamika procesa korozije čelika u rastvoru NaCl u prisustvu pčelinjih proizvoda kao ekološki prihvatljivih inhibitora

Fakultet na kojem je rad odbranjen: Metalurško- tehnološki fakultet, UCG, Podgorica

UDK, OCJENA I ODBRANA MAGISTARSKOG RADA

Datum prijave magistarskog rada: 01.02.2017.

Datum sjednice Vijeća na kojoj je prihvaćena tema: 09.03.2017.

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr Jelena Šćepanović, vanredni profeosor, MTF Podgorica, predsjednik

Prof. dr Veselinka Grudić, vanredni profesor, MTF Podgorica, mentor

Prof. dr Ivana Bošković, vanredni profesor, MTF Podgorica, član

Mentor: Prof. dr Veselinka Grudić

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Refik Zejnilović, redovni profesor u penziji, Medicinski fakultet UCG, predsjednik

Prof. dr Veselinka Grudić, vanredni profesor, MTF Podgorica, mentor

Prof. dr Ivana Bošković, vanredni profesor, MTF Podgorica, član

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Refik Zejnilović, redovni profesor u penziji, Medicinski fakultet UCG, predsjednik

Prof. dr Veselinka Grudić, vanredni profesor, MTF Podgorica, mentor

Prof. dr Ivana Bošković, vanredni profesor, MTF Podgorica, član

Datum odbrane: 27.09.2017.

ZAHVALNICA

Zahvaljujem se mentorki prof. dr Veselinki Grudić na trudu i savjetima oko izrade ovog magistarskog rada.

Iskrenu zahvalnost upućujem i prof. dr Sanji Martinez, koja je bila moj CEEPUS mentor tokom studijskog boravka na Fakultetu za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju, Sveučilišta u Zagrebu, gdje je i odrađen eksperimentalni dio rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svim prijateljima, kolegama, a najviše porodici na pruženoj podršci i razumijevanju tokom mog studiranja.

Izvod rada

Cilj ovog rada bio je ispitati koroziono ponašanje ugljeničnog čelika u morskoj sredini, kao i mogućnost zaštite od korozije primjenom ekološki prihvatljivih, prirodnih inhibitora.

Primjenom elektrohemijskih metoda, optičkim praćenjem stanja površine, SEM, EDX, FTIR analizom i analizom kinetičkih i termodinamičkih parametara procesa, ispitana je mogućnost inhibicije korozije X52 5L čelika u 0.51 mol dm^{-3} NaCl pomoću prirodnog meda i propolisa.

Ispitivanja su vršena pri različitim uslovima, a analizom dobijenih rezultata potvrđeno je da se ispitivane supstance mogu primjenjivati kao inhibitori korozije ugljeničnog čelika u agresivnoj morskoj sredini.

Ključne riječi: *ugljenični čelik, korozija, inhibitori*

Abstract

The aim of this paper was to investigate the corrosion behavior of carbon steel in the marine environment, as well as the possibility of corrosion protection by using environmentally friendly, natural inhibitors.

Using the electrochemical methods, optical surface monitoring, SEM, EDX, FTIR analysis and the analysis of kinetic and thermodynamic parameters of the process, the possibility of inhibiting X52 5L steel corrosion in 0.51 mol dm^{-3} NaCl was investigated using natural honey and propolis.

Tests were carried out under different conditions, and by the analysis of the obtained results it was confirmed that the test substances could be used as carbon steel corrosion inhibitors in the aggressive marine environment.

Key words: *carbon steel, corrosion, inhibitors*

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. OPŠTE OSOBINE ČELIKA.....	5
2.2. KOROZIJA	7
2.2.1. Koroziono ponašanje čelika u rastvoru hlorida	7
2.3. INHIBITORI KOROZIJE	11
2.3.1. Med i propolis kao inhibitori korozije	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE.....	15
3.2. PRIPREMA RADNOG RASTVORA.....	16
3.3. APARATURA.....	17
3.4. METODE MJERENJA.....	19
4. REZULTATI I DISKUSIJA	22
4.1. POTENCIODINAMIČKA POLARIZACIONA MJERENJA	23
4.1.1. Med	23
4.1.2. Propolis.....	29
4.2. MJERENJA NA MS1500L	48
4.3. ELEKTROHEMIJSKA IMPEDANSNA SPEKTROSKOPIJA	55
4.3. OPTIČKA ISPITIVANJA POVRŠINE.....	60
3.4. SEM I EDX ANALIZA	65
4.5. FTIR ANALIZA	69
5. ZAKLJUČAK.....	71
6. LITERATURA.....	73

1. UVOD

Svake godine sve je veća potreba za čelikom u svijetu. Zbog svojih dobrih osobina i relativno niske cijene, ugljenični čelici se primjenjuju mnogo više nego legirani, pa se tako masovno upotrebljavaju za izradu velikih čeličnih konstrukcija, ali i za zahtjevnije dijelove mašina i alate. Postoji više vrsta ugljeničnih čelika koji su klasifikovani prema različitim kriterijumima [1].

Veliki nedostatak ugljeničnog čelika je slaba otpornost prema korozionom propadanju u različitim sredinama u kojima se nađe.

Korozija je spontano razaranje materijala usled djelovanja fizičko-hemijskih faktora okoline. Korozija je odigrala značajnu ulogu u svjetskoj industriji [2]. Koroziono propadanje važnih dijelova industrijskih postrojenja, povremeno je uzrok nezgoda koje, pored ljudskih žrtava i materijalne štete, proizvode i ozbiljne ekološke posledice, što posebno važi za nuklearna i hemijska postrojenja [3].

Kao konstrukcioni materijal, ugljenični čelik se često nalazi u dodiru sa agresivnim sredinama, kao što je morska voda. Pošto gvožđe sa hloridnim jonima, za razliku od nekih drugih metala, ne formira teško rastvorne soli, čelik je podložan koroziji u sredinama gde su prisutni hloridni joni [4].

Za zaustavljanje ili smanjenje brzine korozije primjenjuju se inhibitori. Ukoliko neka supstanca, koja nema štetnog uticaja na okruženje, dodata u malim količinama smanjuje brzinu korozije i uz to je ekonomična za upotrebu smatra se efikasnim inhibitorom [5].

Zbog neophodne brige za očuvanje životne sredine sve češća je primjena organskih inhibitora, koji su nerijetko smješe raznih jedinjenja, pa se ne zna koja komponenta tačno ima inhibiciona svojstva [6].

U ovom radu je ispitan uticaj prirodnog meda i propolisa na koroziono ponašanje ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl. Radi simulacije morske vode ispitano je i ponašanje u protočnim uslovima, miješanjem radnog rastvora magnetnom mješalicom. U cilju određivanja optimalne koncentracije meda kao inhibitora u datim uslovima, ispitana je efikasnost inhibicije u funkciji koncentracije. Proučeni su kinetički parametri ovog procesa u cilju određivanja mehanizma adsorpcije inhibitora na površinu metala. Efikasnost propolisa kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u vodenom rastvoru hlorida ispitana je dodavanjem propolisa u radni rastvor i pravljenjem čvrste prevlake od propolisa na elektrodi. Takođe, ispitana je mogućnost inhibicije korozije propolisom u protočnim uslovima, zatim na različitim temperaturama, kao i trajnost zaštite. Urađena je analiza termodinamičkih parametara u cilju

dobijanja ključnih informacija o procesu adsorpcije propolisa. Elektrohemijska mjerenja (Tafelova metoda ekstrapolacije, mjerenja na ručnom uređaju za koroziona ispitivanja, elektrohemijska impedansna spektroskopija) praćena su optičkim ispitivanjem površine čelika mikroskopom. Takođe, u cilju dobijanja detaljnijih informacija o površini čelika u inhibiranim i neinhibiranim sistemima urađena je SEM, EDX i FTIR analiza.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. OPŠTE OSOBINE ČELIKA

Čelici su legure gvožđa sa ugljenikom, koga ima manje od 2.06%, ili nekim drugim elementom. Sadržaj ugljenika može biti i veći od 2.06 %, ukoliko je u leguri prisutan veći procenat legirajućih elemenata.

Prema postupku proizvodnje čelici se dijele na obične i plemenite. Obični čelici su nelegirani (ugljenični) ili malo legirani, dok se plemeniti čelici dobijaju legiranjem i rafinacijom.

Čelici se prema sadržaju dijele na ugljenične i legirane. Kod ugljeničnih čelika najveći uticaj na njihova svojstva ima ugljenik, drugi elementi su prisutni u količinama koje ne mogu bitnije uticati na osobine legure. U cilju postizanja određenih svojstava prave se legirani čelici dodavanjem legirajućih elemenata, pa se prema prisutnoj količini dijele na malo legirane (do 5% legirajući elementi) i jako legirane (više od 5% legirajućih elemenata).

Ugljenični čelici spadaju u grupu konstrukcijskih čelika (sadržaj ugljenika manji od 0.6 %). Koriste se za izradu čeličnih konstrukcija, različitih dijelova mašina, aparata, uređaja. Razlikuju se obični ugljenični čelici, koji se koriste za masovnu upotrebu i plemeniti ugljenični čelici, koji se koriste za izradu zahtjevnijih dijelova mašine ili konstrukcije.

Plemeniti ugljenični čelici sa sadržajem ugljenika većim od 0.6 % (a manjim od 2.06 %) nazivaju se alatni čelici [1].

Potreba za čelikom u svijetu svake godine raste. U 2016. godini proizvedeno je 1630 miliona tona sirovog čelika, dok je 2000. godine ta količina bila skoro dvostruko manja, 850 miliona tona [7].

Nerđajući čelici, zahvaljujući prisustvu hroma, koji na vazduhu formira pasivni sloj, imaju veću otpornost prema koroziji i bolje osobine od ugljeničnih čelika, ali su skuplji, zbog toga se ugljenični čelici mnogo više primjenjuju.

Po svojim osobinama ugljenični čelici su vrlo bliski gvožđu, ali im je čvrstoća veća zahvaljujući prisustvu ugljenika. Takođe nisu kruti, što znači da su jači od gvožđa.

Pored dozvoljene količine ugljenika, ugljenični čelik može sadržati do 0.4 % silicijuma i 1.2 % mangana. U Tabeli 1. su prikazana opšta svojstva ugljeničnog čelika [8].

Tabela 1. Opšte osobine ugljeničnog čelika

Gustina (1000 kg/m³)	7.85
Modul elastičnosti (GPa)	190-210
Toplotna provodljivost (W/m·K)	24.3-65.2
Specifična toplota (J/kg·K)	450-2081
Električni otpor (10⁻⁹ W·m)	130-1250
Zatezna čvrstoća (MPa)	276-1882
Granica razvlačenja (MPa)	186-758
Procenat izduženja (%)	10-32
Tvrdoća po Brinellu (3000kg)	86-388

Niskougljenični čelici u sebi sadrže manje od 0.3% ugljenika i predstavljaju najprimjenjivaniji oblik čelika [9]. Tako da su zastupljeni u 85% proizvoda od čelika. Zbog svoje relativno niske cijene koriste se pri izradi velikih čeličnih konstrukcija.

2.2. KOROZIJA

Korozija u najširem smislu predstavlja spontano razaranje materijala usled djelovanja fizičko-hemijskih faktora okolne sredine. Vjerovatno najznačajnija i najdetaljnije izučena oblast korozije je ona koja se odnosi na razaranje metalnih materijala [2].

Gubici od korozije su veliki ukoliko korodiraju gotove konstrukcije čija je cijena izrade veća od cijene materijala. Svakodnevno se povećava potražnja za konstrukcionim materijalima, a zalihe sirovina za proizvodnju postaju sve manje. Zbog toga zaštita od korozije postaje vrlo važna kako bi se materijali zaštitili od propadanja i time produžio radni vijek opreme. Zaštita od korozije se počela ozbiljnije primjenjivati s povećanom eksploatacijom čelika i metalnih materijala. Veliki skok u razvoju antikorozivne zaštite desio se sa primjenom prvih parobroda i željeznice. Drugi svjetski rat doprinosi daljnjem razvoju antikorozivne zaštite. Procjene gubitaka uzrokovanih utjecajem korozije pokazuju da se u industrijskim zemljama troškovi kreću u rasponu od 3 do 5 posto bruto domaćeg proizvoda godišnje [10].

Savremeno čovječanstvo ne bi moglo da funkcioniše kada se zaštita od korozije ne bi dosledno sprovodila. Izučavanju korozije materijala, posebno metala i zaštiti metala od korozije, će se vjerovatno sve više posvećivati pažnja. Da bi se savremeni život odvijao planiranom dinamikom, one oblasti na koje korozija neposredno ili posredno utiče, moraju se u potpunosti obezbijediti, što će biti moguće samo efikasnom zaštitom od korozije [11].

2.2.1. Koroziorno ponašanje čelika u rastvoru hlorida

Rastvaranje (korozija) metala i prelazak u jonsko stanje može se odvijati samo ako je u elektrolitu prisutna i supstanca čiji je potencijal redukcije pozitivniji od potencijala oksidacije metala. Metal koji se rastvara može samostalno obrazovati jone ili formirati jedinjenja sa jonima oksidacionog sredstva iz elektrolita. Ako se oksidacija metala i redukcija supstance odvijaju u jednom stupnju i na istoj površini metala, radi se o hemijskom mehanizmu rastvaranja metala. Međutim, u primjerima rastvaranja metala u elektrolitima, preovladava elektrohemijski mehanizam rastvaranja. Prema ovom mehanizmu, oksidacija metala i redukcija oksidansa iz

elektrolita ne odvijaju se na jednom mjestu već naprotiv, na sasvim različitim mjestima na površini metala [12].

Dok ostali metali (npr.cink, bakar...) sa hloridima formiraju teško rastvorne soli, sa gvožđem to nije slučaj, zbog toga je čelik podložniji koroziji u sredinama gdje su prisutni hloridni joni [4].

Korozionom reakcijom primarno dolazi do nastanka jona dvovalentnog gvožđa uz oslobađanje elektrona sa površine metala, prema jednačini:



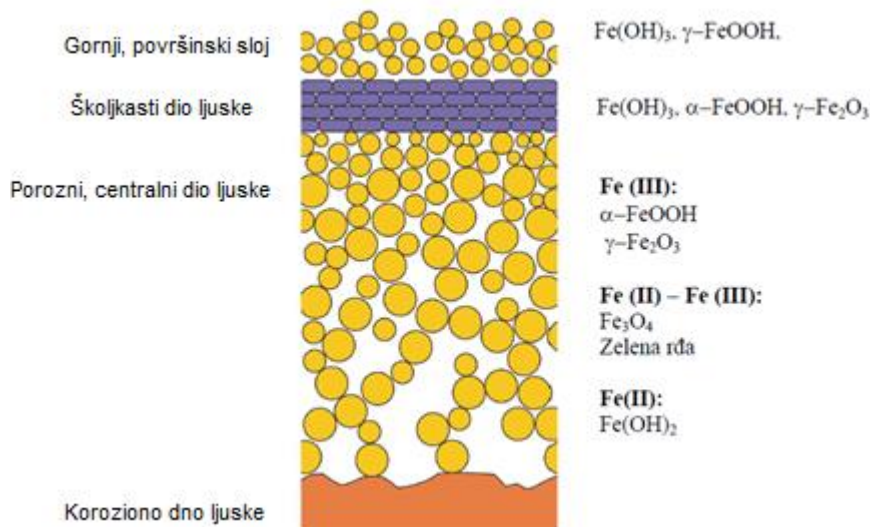
U zavisnosti od sredine u kojoj se odigrava korozija, akceptori elektrona mogu biti vodonikov jon ili kiseonik. Kada je u pitanju neutralni vodeni rastvor, u kome je prisutna dovoljna količina rastvorenog kiseonika, dominantna katodna reakcija će biti redukcija kiseonika predstavljena jednačinom [13]:



Joni gvožđa nastali anodnom reakcijom mogu da se rastvore u vodenoj sredini ili da se talože na površini metala u obliku korozionih produkata.

Gvožđe koje se oslobodi kao dvovalentno (zelene boje) i dospije u vodeni rastvor, usled prisustva oksidanata u takvoj sredini prelazi u svoj trovalentni oblik (narandžaste boje). Karakteristična narandžasta boja rastvora u kome se odigrava korozija gvožđa potiče od čestica gvožđe(III)-hidroksida [14].

U zavisnosti od sredine u kojoj se čelik nalazi, na površini će doći do nastanka korozionih ljuski različitih osobina i sastava. Slika 1. prikazuje karakterističan izgled, strukturu i sastav većine korozionih ljuski [13].



Slika 1. Šematski prikaz strukture korozione ljuske sa karakterističnim izgledom i jedinjenjima koja ulaze u sastav pojedinih slojeva

Koroziona ljuska raste od površine metala ka vodenoj sredini u kojoj se nalaze oslobođeni joni gvožđa. Do površine se nalazi porozni sloj, na koji se nastavlja srednji sloj školjkastih naslaga i na vrhu je labavi fluidizovani sloj. Oksidacioni broj gvožđa raste sa udaljenošću od površine metala [13].

Brzina korozije je na početku velika, a kasnije opada, zahvaljujući “zaštitnim” svojstvima sloja korozionih produkata.

U zavisnosti od toga kako se razvija, korozija gvožđa u vodenoj sredini može biti uniformna, kada su korozioni slojevi sličnog sastava ravnomjerno raspoređeni po površini metala i lokalizovana, kada su različite vrste korozionih produkata prisutne na specifičnim mjestima po površini metala.

Kontinuiranom korozijom i oksidacijom korozionih produkata, a zatim njihovim taloženjem na površini metala dolazi do rasta korozione ljuske. Kako metal postaje manje dostupan oksidantima, oni difunduju samo do pojedinih mjesta na površini i na taj način dolazi do lokalne korozije. Kao posledica toga nastaju korozione kvržice.

Rastom korozionih kvržica i njihovim stapanjem dolazi do sve većeg prekrivanja površine metala, pa u jednom trenutku cijela površina biva prekrivena školjkastim slojem korozionih naslaga. Na ovaj način površina metala biva zaštićena od novih dejstava oksidanata.

Istraživanja su pokazala da korozione slojeve na čeliku uglavnom čine: goetit (α -FeOOH), lepidokrokit (γ -FeOOH), magnetit (Fe_3O_4), magemit (α - Fe_2O_3), gvožđe-oksidi (FeO), siderit (FeCO_3), gvožđe(II)-hidroksid, ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), gvožđe(III)-hidroksid, ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ferihidrat ($5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), i „zelena rđa“, hidratizirani jedinjenja gvožđa(II)- i gvožđa(III)- koja sadrže Cl^- jone u strukturi [13, 15].

Prvi stupanj korozije čelika u rastvoru hlorida predstavlja formiranje FeCl_3 , koji sporom hidrolizom prelazi u β -FeOOH [16, 17]. Hloridni joni pored toga što potpomažu koroziju ugljeničnog čelika, takođe imaju značajan uticaj i na modifikaciju korozivnih produkata koji nastaju. Istraživanja pokazuju da u prisustvu hloridnih jona povećan je sadržaj β -FeOOH [18]. Krajnji stabilni korozivni produkt je α -FeOOH, nastao od γ -FeOOH usled dugotrajnog izlaganja korozivnoj sredini [19].

Hidroksidni joni nastali u katodnoj reakciji redukcije kiseonika, mogu takođe pomoći anodno rastvaranje gvožđa, prema mehanizmu prikazanom reakcijama [20, 21]:



2.3. INHIBITORI KOROZIJE

Inhibitori korozije su supstance, koje dodate u malim količinama u korozionu sredinu, smanjuju ili zaustavljaju koroziju [5].

Sve veća briga za očuvanje okoline dovela je do postavljanja strožijih odredbi u pogledu korišćenja hemikalija koje mogu imati štetan uticaj na okolinu, što je dovelo do značajnog smanjenja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozionih inhibitora. Inhibitori moraju da budu netoksični i biorazgradivi najmanje 60% [22].

Zbog toga je sve češća primjena organskih inhibitora. Organski inhibitori mogu biti čiste supstance, ali isto tako mogu biti smješe u kojima aktivna komponenta nije poznata. Ono što je poznato je da aktivni sastojci organskih inhibitora uvijek sadrže jednu ili više funkcionalnih grupa, koja sadrži jedan ili više heteroatoma (N, O, S, P), preko kojih se inhibitori vežu za metalnu površinu [6].

Postoje različite klasifikacije inhibitora. Prema mehanizmu djelovanja dijele se na: anodne, katodne i mješovite.

Anodni inhibitori se često nazivaju i pasivatori, jer oni formiraju ili olakšavaju formiranje pasivnog filma na površini metala i tako zaustavljaju anodnu reakciju rastvaranja metala. Anodni inhibitor ukoliko nije dodat u odgovarajućoj koncentraciji može ubrzati koroziju metala.

Katodni inhibitori kontrolišu koroziju smanjenjem broja potencijalnih katodnih mjesta, formirajući zaštitni sloj koji će spriječiti ili usporiti difuziju kiseonika do površine metala.

Veliki procenat organskih inhibitora (80%) ne može se klasifikovati kao anodni ili katodni, zbog toga se nazivaju mješovitim inhibitorima. Mješoviti inhibitori mogu djelovati na tri načina, fizičkom adsorpcijom, hemisorpcijom i formiranjem filma [5, 6].

Fizička adsorpcija je obično brza i porast temperature negativno djeluje na nju, jer se organski molekuli raspadaju na povišenim temperaturama [23]. Ona se ostvaruje elektrostatičkim privlačenjem između inhibitora i površine metala. Sa druge strane, hemisorpcija jača sa porastom temperature, zbog jačanja veza koje su ostvarene između inhibitora i metala, sve do temperature na kojoj dolazi do uništenja inhibitora [6]. Hemisorpcija je specifična i nije potpuno reverzibilna [24].

Bilo da se adsorbuju fizički ili hemijski molekuli inhibitora mogu biti podložni međusobnim površinskim reakcijama u kojima stvaraju polimerne trodimenzione filmove. Fimovi mogu biti sačinjeni od jednog, dva, pa i do nekoliko stotina vezanih slojeva molekula inhibitora. Inhibitor pokazuje efikasnost samo u slučaju kada su filmovi adherentni i nisu rastvorljivi u korozionoju sredini, pa tako sprečavaju rastvaranje metala [6].

Inhibitor se smatra efikasnim ukoliko nema štetnog uticaja na okruženje, ekonomičan je za primjenu i daje željeni efekat kada je prisutan u malim koncentracijama.

Efikasnost inhibicije se odnosi na stepen adsorpcije, odnosno pokrivenosti površine metala inhibitorom. Stepem pokrivenosti θ , računa se prema jednačini [6]:

$$\theta = \frac{I_{kor^0} - I_{kor}}{I_{kor^0}} \quad (6)$$

Gdje je:

I_{kor^0} - koroziona struja u neinhibiranom sistemu

I_{kor} - koroziona struja u inhibiranom sistemu

Dok se efikasnost inhibitora izražava u procentima i dobija se iz stepena pokrivenosti, prema jednačini [6]:

$$\eta = \theta \cdot 100\% \quad (7)$$

2.3.1. Med i propolis kao inhibitori korozije

Inhibiciono dejstvo meda kao inhibitora korozije čelika u slanoj vodi prikazuje u svom radu El-Etre još 1999. godine, iznoseći važnost primjene prirodnih inhibitora za koroziju ugljeničnog čelika. U radu se dolazi do zaključaka da efikasnost inhibicije raste sa porastom koncentracije i da adsorpciono ponašanje prati Lengmirova izoterma [25]. Isti autor ranije je potvrdio inhibiciono dejstvo meda na koroziju bakra u neutralnom vodenom rastvoru [26].

Grupa autora Univerziteta u Splitu u svojim radovima prikazuje efikasnu inhibiciju korozije legure bakra [27], upotrebnom meda od žalfije i legure aluminijuma primjenom različitih vrsta meda [28].

Da se med ponaša kao inhibitor korozije aluminijuma u morskoj vodi prikazao je i Wan Nik, koji ga u svom radu karakteriše kao mješoviti inhibitor više naklonjen anodnoj reakciji [29].

Uporedo ispitivanje meda i ekstrakta biljke čurukot kao inhibitora korozije bakra pokazalo je efikasnost inhibicije medom od čak 98% [30].

Pored navedenih materijala med se pokazao kao i dobar inhibitor korozije na kalaju [31].

Novija istraživanja pokazuju da pored meda i propolis, kao ekološki prihvatljiva supstanca, ima dobra inhibiciona svojstva na koroziju različitih materijala.

U svom radu 2013, Fouda pokazuje da propolis u malim koncentracijama ostvaruje visoku efikasnost inhibicije korozije ugljeničnog čelika u vodenom rastvoru hlorida [32].

Pored neutralne sredine propolis se pokazao kao dobar inhibitor korozije u kiselim sredinama za nerđajući čelik [33] i leguru aluminijum [34].

Imajući u vidu ranija istraživanja, značaj ugljeničnog čelika kao konstrukcionog materijala, ekološku prihvatljivost i pristupačnost meda i propolisa u ovom radu je ispitana mogućnost inhibicije korozije ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} vodenom rastvoru NaCl pri različitim uslovima.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE

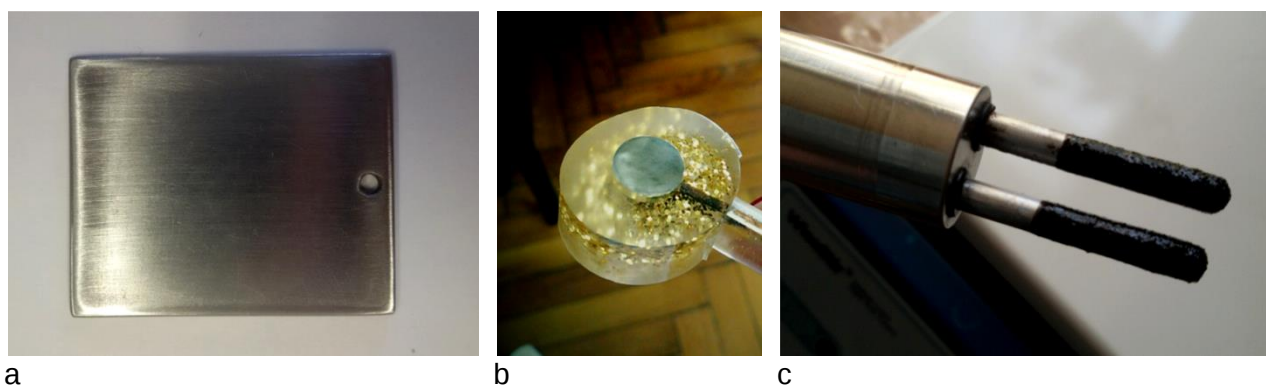
Valjkasti uzorci ugljeničnog čelika X52 5L, čiji je sastav prikazan u Tabeli 2. [35] prethodno su zalemljeni za izolovane bakarne žice, kako bi se ostvario dobar električni kontakt i sa svih strana izolovani polimernom masom. Radnu elektrodu predstavlja neizolovana baza valjka koja je bila u kontaktu sa elektrolitom.

Tabela 2. Hemijski sastav ispitivane legure

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S
mas%	osnova	0.26	0,40	1,40	0.030	0.030

Površina radne elektrode prije mjerenja je mehanički očišćena brušenjem brusnim papirima finoće 600 i 1200, zatim isprana mlazom redestilovane vode pa ultrazvučno odmašćena u etanolu, nakon čega je opet isprana redestilovanom vodom pa uronjena u radni elektrolit.

Prevlake od propolisa priređene su tako što je na elektrodu nanešen tečni ekstrakt propolisa, nakon čega je elektroda ostavljena 24 h kako bi propolis očvrsnuo i pretvorio se u prevlaku.



Slika 2. Uzorci korišćeni u radu: **a)** čelična pločica, **b)** elektroda za elektrohemijska mjerenja, **c)** čelični pinovi LPR probe

Čelične pločice korišćene za optička ispitivanja površine takođe su izbrušene brusnim papirima finoće 600 i 1200, isprane redestilovanom vodom i ultrazvučno odmašćene u etanolu.

Pločice su ostavljene 24 h u: 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, 0.51 mol dm⁻³ NaCl sa 1200 ppm meda i 0.51 mol dm⁻³ NaCl sa 1 cm³ propolisa na 200 cm³ rastvora. Nakon toga pločice su izvađene iz rastvora i ostavljene na sušenje u eksikator.

Čelični pinovi LPR probe mehanički su očišćeni i odmašćeni na isti način kao i ostali uzorci.

3.2. PRIPREMA RADNOG RASTVORA

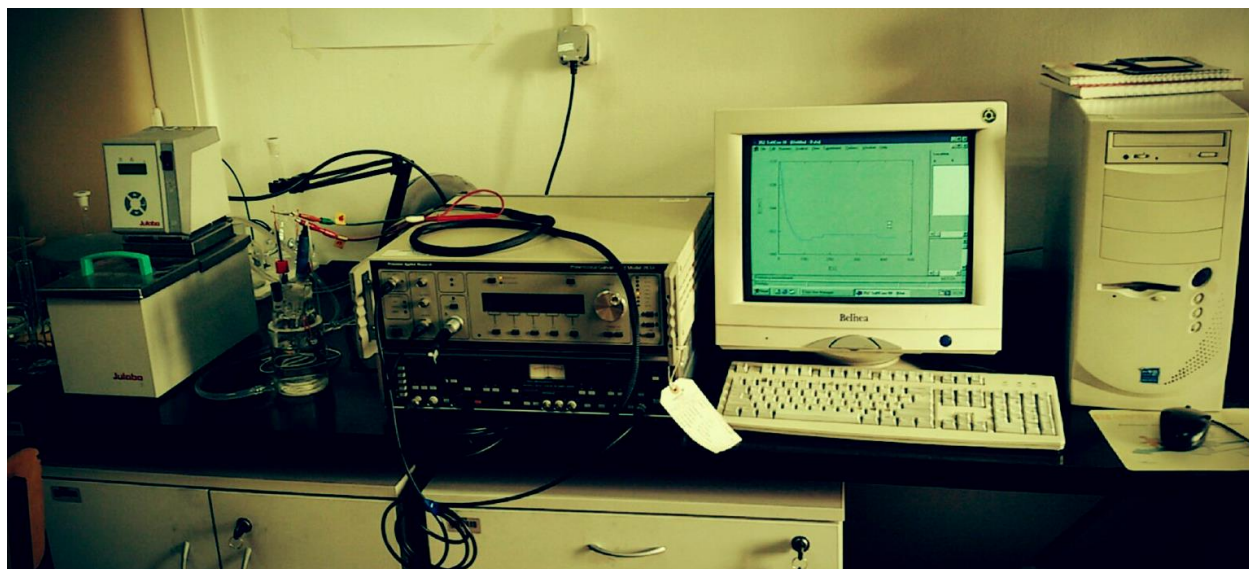
Ispitivanja su vršena u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i uz dodatak meda i alkoholnog ekstrakta propolisa. Rastvor NaCl je pripremljen rastvaranjem odvagane količine čvrstog NaCl p.a. čistoće u redestilovanoj vodi.

U radu je korišten dalmatinski med. Med je rastvoren u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl u koncentracijama od 400, 600, 800, 1000 i 1200 ppm.

Alkoholni ekstrakt propolisa kupljen je u apoteci. Ispitivanje inhibicijskog djelovanja propolisa vršeno je dodavanjem 1 cm³ alkoholnog ekstrakta i 3 cm³ alkohola u 200 cm³ rastvora NaCl.

3.3. APARATURA

Potenciodinamička mjerenja u ovom radu vršena su na aparaturi prikazanoj na Slici 3.



Slika 3. Aparatura korišćena za elektrohemijska mjerenja

Uređaj je kompjuterizovani PAR sistem sa zasićenom kalomelovom elektrodom kao referentnom. Ispitivanja su vršena u termostatiranoj troelektrodnoj ćeliji.

Kao pomoćna elektoda korišten je super čisti grafit valjkastog oblika.

Mjerenja za koja nije naznačeno drugačije su vršena na sobnoj temperaturi (25°C). Za simulaciju protočnog sistema elektrolit je miješan pomoću magnetne mješalice.

Za praćenje brzine korozije u dužem vremenskom periodu korišten je ručni MS1500L uređaj za koroziona ispitivanja (RCSL) povezan na RPL probu Model 2000, sa dva čelična pina.



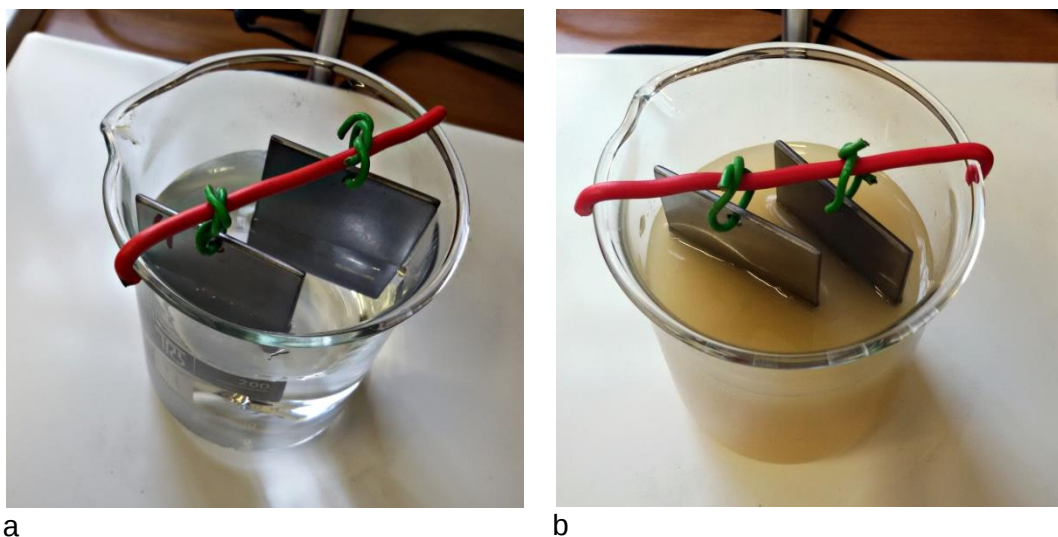
Slika 4. MS1500L uređaj za koroziona ispitivanja povezan na LPR probu, magnetna mješalica

Za optičko ispitivanje površine korišten je digitalni fotoaparat, USB mikroskop DinoLite 2.0 i elektronski mikroskop.

U cilju ispitivanja osobina oksidnog sloja bez i u prisustvu inhibitora snimljen je FTIR spektar korišćenjem PerkinElemer spektrometra Spectrum One. Spektri su dobijeni u području od 450 do 4000 cm^{-1} , rezolucijom skeniranja 4 cm^{-1} . Peleti koji se koriste kao uzorci za snimanje dobijeni su u kalupu pomoću hidraulične prese. Uzorci su napravljeni skidanjem korozionih produkata sa površine čeličnih pločica trljanjem sa 350 g KBr, koji predstavlja nosač.

2.4. METODE MJERENJA

Za određivanje korozinog ponašanja čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora korištena je potenciodinamička polarizaciona metoda. Mjerenje je vršeno u području $\pm 150 \text{ mV}$ u odnosu na potencijal otvorenog kola, brzinom polarizacije 1 mV s^{-1} . Polarizaciono mjerenje je otpočinjalo nakon što bi potencijal otvorenog kola dostigao konstantnu vrijednost.



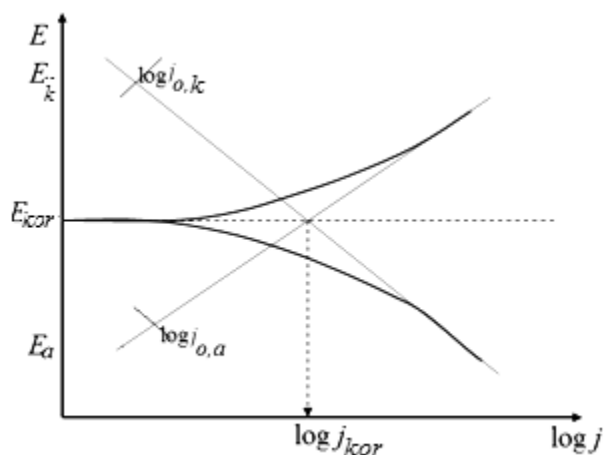
Slika 5. Priprema uzoraka za optička ispitivanja u trenutku stavljanja u rastvor 0.51 mol dm^{-3} NaCl: a) bez inhibitora, b) u prisustvu propolisa

Potenciodinamička mjerenja pri ispitivanju inhibicionog dejstva propolisa vršena su poslije jednog, četiri i sedam dana. Prvih 24 h rastvor sa ekstraktom propolisa je miješan brzinom od 250 o/min kako bi se čestice propolisa nanijele na elektrodu. Mjerenja poslije 4 i 7 dana su izvedena u cilju praćenja postojanosti sloja propolisa na elektrodi.

Potenciodinamička polarizacija je dinamička elektrohemijska metoda ispitivanja korozije metalnog materijala koja se izvodi kontinualno promjenom potencijala radne elektrode u anodnom i katodnom pravcu u značajnim iznosima, u odnosu na korozioni potencijal. Pri takvim vrijednostima polarizacije dostiže se oblast logaritamske zavisnosti neto struje od potencijala radne elektrode (uzorka), pa se u koordinatnom sistemu $\log j-E$, mogu konstruisati korektne Tafelove prave (Slika 6). Eksperimentalno je dokazano da je dovoljan iznos polarizacije u

odnosu na korozioni potencijal, po $\pm 250\text{mV}$, pri brzini promjene potencijala od oko $0,1\text{mV/s}$, uz kontinualno registrovanje struje između radne i pomoćne elektrode [36].

Presjek Tafelovih pravih određuje veličinu logaritma struje korozije, što je podatak pomoću koga se može izračunati brzina korozije uzorka u datoj korozionoј sredini.



Slika 6. Eksperimentalno određivanje struje korozije pomoću Tafelovih pravih

Za dobijanje informacija o prirodi elektrohemijškog sistema primjenjena je metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije, koja spada u elektrohemijske tehnike sa naizmjeničnom strujom.

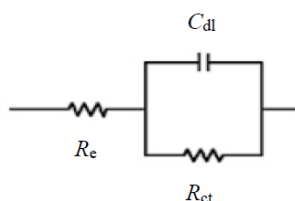
Mjerenje elektrohemijske imedansne spektroskopije (EIS) se sprovodi u cilju dobijanja bližih informacija o dešavanjima na granici elektroda/elektrolit. Analizom rezultata dobijenih ovom metodom može se izraziti kapacitet električnog dvosloja, otpor elektrolita, otpor prenosa naelektrisanja i polarizacioni otpor.

EIS se ubraja u AC tehnike, podrazumijeva nametanje sinusoidalnog potencijala male amplitude ($\pm 5\text{-}10\text{ mV}$) radnoj elektrodi, na različitim frekvencijama. Kao odgovor se dobija sinusoidna struja fazno pomjerena u odnosu na nametnuti potencijal [37].

Osnovna metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije je mjerenje impedanse u funkciji frekvencije.

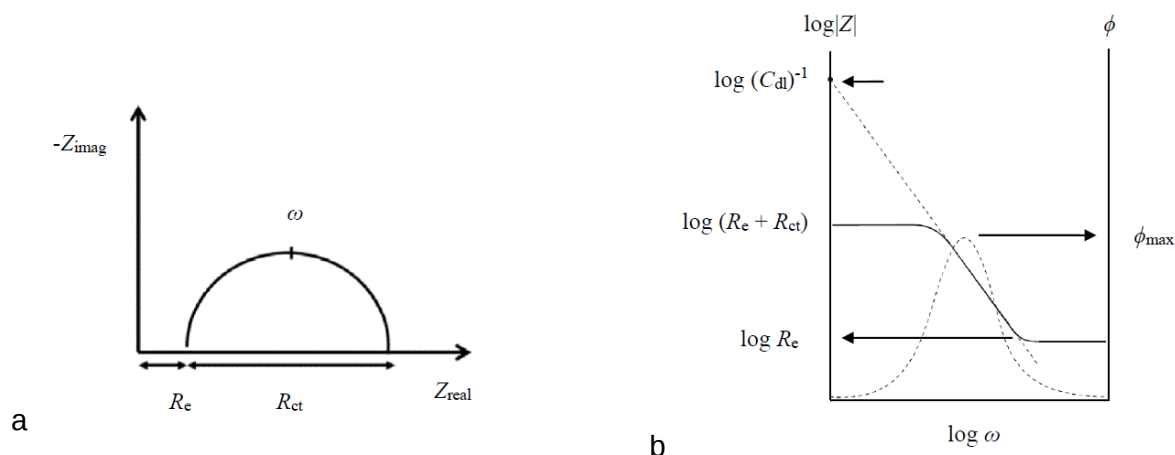
Impedansa je mjera otpora sinusoidalnoj električnoj struji. Naizmjenična struja i napon su vektorske veličine, stoga se impedansa može izraziti kao kompleksan broj, pri čemu je realna komponenta otpor, a imaginarna kombinacija kapaciteta i induktivnosti.

Za prikazivanje elektrohemijeke ćelije konstruiše se električni model. Elektrohemijska reakcija se predstavlja električnim kolom. U slučaju da se elektrohemijska reakcija odvija samo pod aktivacionom kontrolom ona se može predstaviti kao paralelna veza kapaciteta dvojnog sloja i otpora prenosa naelektrisanja redno vezana za otpor elektrolita (Slika 7).



Slika 7. Ekvivalentno električno kolo elektrode sa aktivaciono kontrolisanom elektrohemijskom reakcijom

Rezultati mjerenja impedanse mogu se grafički prikazati Najkvistovim i Bodeovim dijagramima, kakvi su prikazani na Slici 8. Najkvistov dijagram se dobija nanošenjem realne vrijednosti impedanse na x, a imaginarne na y-osu, dok Bodeov dijagram prikazuje fazni ugao i logaritam modula impedanse u funkciji od frekvencije.



Slika 8 Najkvistov (a) i Bodeov (b) dijagram ekvivalentnog kola na Slici 7

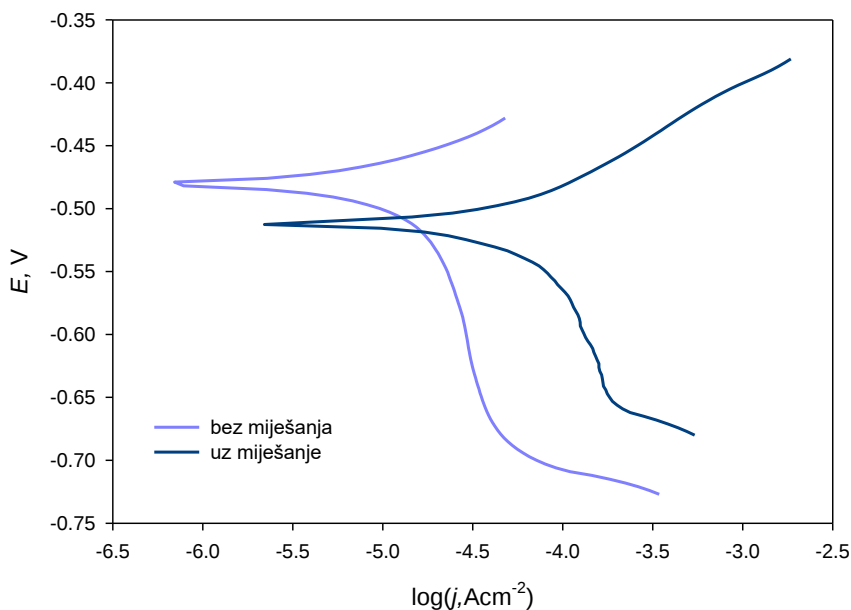
Analiza grafički prikazanih rezultata vrši se pronalaženjem ekvivalentnog električnog kola, koje je najbolje prilagođena eksperimentalnim podacima.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. POTENCIODINAMIČKA POLARIZACIONA MJERENJA

4.1.1. Med

Na Slici 9. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika u rastvoru NaCl, koncentracije 0.51 mol dm^{-3} , u mirnom i u rastvoru koji je miješan magnetnom mješalicom brzinom 250 o/min. Krive su dobijene snimanjem pošto je potencijal otvorenog kola dostigao konstantnu vrijednost. Iz slike je vidljivo da pri miješanju dolazi do pomijeranja polarizacionih krivih ka većim vrijednostima gustine struje korozije, što može biti posledica brže difuzije kiseonika, jer je ispitivani elektrolit sve vrijeme u kontaktu sa vazduhom [38].

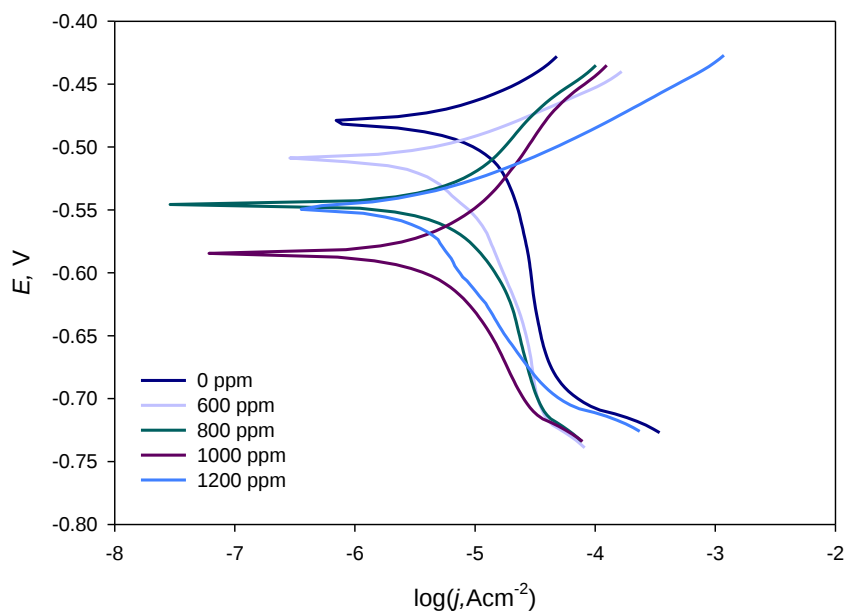


Slika 9. Potenciodinamičke polarizacione krive za čelik u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl bez i uz miješanje

Ispitivanja pokazuju da je med djelotvoran inhibitor korozije kalaja [31], legura bakra [27] i aluminijuma [28, 29]. U ovom rada je ispitana mogućnost inhibicije korozije čelika primjenom različitih koncentracija meda u mirnom i rastvoru koji se miješa brzinom 250 o/min.

Na Slici 10. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija meda. Med je rastvaran u već pripremljenom radnom rastvoru NaCl u koncentracijama od 600, 800, 1000 i 1200 ppm.

Korozioni parametri dobijeni iz polarizacionih krivih, prikazani su u Tabeli 3. Prisustvo meda pomjera korozioni potencijal ka negativnijim vrijednostima. A katodni dio polarizacione krive ka manjim vrijednostima gustine struje.



Slika 10. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu različitih koncentracija meda u mirnom 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl

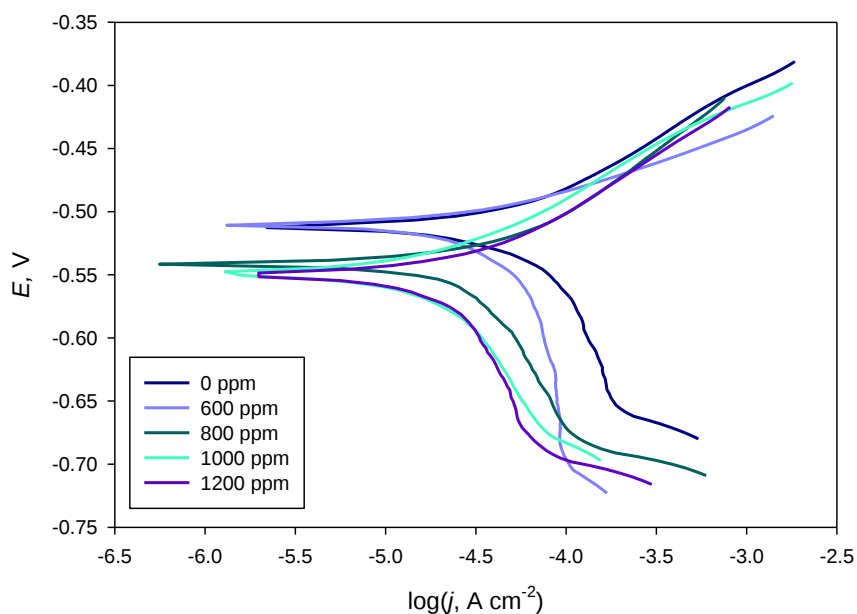
Tabela 3. Korozioni parametri čelika u mirujućem rastvoru NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija meda

C (ppm)	E_{kor} [mV]	I_{kor} [μA]	j_{kor} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	b_a [mV dec^{-1}]	b_c [mV dec^{-1}]	η [%]
0	-478.50	1.770	14.086	72.36	-361.52	-
600	-508.34	0.859	6.833	40.67	-223.57	51.49
800	-545.80	0.749	5.958	89.33	-172.08	57.70
1000	-584.40	0.605	4.700	81.02	-157.40	66.63
1200	-549.70	0.395	3.807	39.58	-128.57	72.97

Smanjivanje katodne gustine struje zajedno s pomjeranjem korozionog potencijala u katodnom pravcu je karakteristika katodnih inhibitora korozije, dok smanjene gustine anodne struje uz pomjeranje korozionog potencijala u pozitivnom smjeru je karakteristika anodnih inhibitora korozije. Mješoviti inhibitori izazivaju smanjenje i katodne i anodne gustine struje bez većih promjena vrijednosti korozionog potencijala [39, 40].

Generalno, inhibitor se može klasifikovati kao katodni ili anodni ukoliko je promjena vrijednosti korozionog potencijala u prisustvu inhibitora veća od 85mV u odnosu na korozioni potencijal u odsustvu inhibitora [41].

Iz Tabele 3. se vidi da promjena vrijednosti korozionog potencijala nije za sve koncentracije veća od 85 mV, ali se sa Slike 10 vidi da med inhibira koroziju djelovanjem na katodnu reakciju, pa se prema tome može klasifikovati kao katodni inhibitor za čelik u 0.51 mol dm⁻³ mirnom rastvoru NaCl. Efikasnost procesa inhibicije, izračunata prema jednačini 7, raste sa porastom koncentracije meda.



Slika 11. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu različitih koncentracija meda u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl uz miješanje

Na Slici 11. su prikazane potenciodinamičke polarizacije krive za čelik u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl uz brzinu miješanja od 250 o/min. Vidljiv je uticaj inhibitora na katodnu reakciju uz opadanje gustine korozione struje sa porastom koncentracije meda. Iz Tabele 4, u kojoj su prikazani korozioni parametri sa Slike 11, se vidi da su pomijeranja korozionog potencijala manja nego u mirnom rastvoru, ali se takođe dešavaju u katodnom smjeru. Efikasnost inhibitora uz najvišu primjenjenu koncentraciju u mirnom rastvoru je 77.68%, a u rastvoru koji se miješa 73.08%. Primjenom manjih koncentracija razlika u efikasnosti je nešto veća, pa pri najnižoj koncentraciji od 600 ppm meda u mirnom rastvoru NaCl njena vrijednost je 51.47% dok je u rastvoru koji se miješa svega 32.70%.

Tabela 4. Korozioni parametri čelika bez i u prisustvu različitih koncentracija meda u rastvoru NaCl uz miješanje

C (ppm)	E_{kor} [mV]	I_{kor} [μA]	j_{kor} [μAcm^{-2}]	b_a [mV dec ⁻¹]	b_c [mV dec ⁻¹]	η [%]
0	-513.66	7.998	63.648	89.15	-306.82	-
600	-510.91	5.383	35.710	45.89	-535.43	43.90
800	-542.91	3.664	29.151	85.19	-251.98	54.20
1000	-547.49	2.388	23.868	79.99	-219.33	62.50
1200	-552.91	2.153	19.795	76.59	-234.31	68.90

Podaci u Tabelama 3. i 4. ukazuju da porast koncentracije meda uzrokuje smanjenje gustine korozione struje i pomjerenje korozionog potencijala u katodnom smjeru. Step en pokrivenosti površine i efikasnost meda rastu sa porastom koncentracije. Djelovanje inhibitora može se objasniti jednostavnom adsorpcijom na površini elektrode i blokiranjem aktivnih mjesta na površini što dovodi do smanjenja brzine korozije.

4.1.1.1. Termodinamički parametri procesa korozije u prisustvu meda

Da bi se bliže ispitao mehanizam adsorpcije, određivana je adsorpciona izoterma koja najbolje odgovara eksperimentalnim rezultatima. Rezultati istraživanja su pokazali da se adsorpcija meda na površini čelika najbolje može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (8)$$

Gdje je :

C – koncentracija inhibitora,

θ – stepen pokrivenosti,

K_{ads} – konstanta ravnoteže adsorpcionog procesa povezana sa Gibsovom funkcijom adsorpcije jednačinom:

$$\Delta G_{ads} = -2.303RT \log(55.5K) \quad (9)$$

Gdje je:

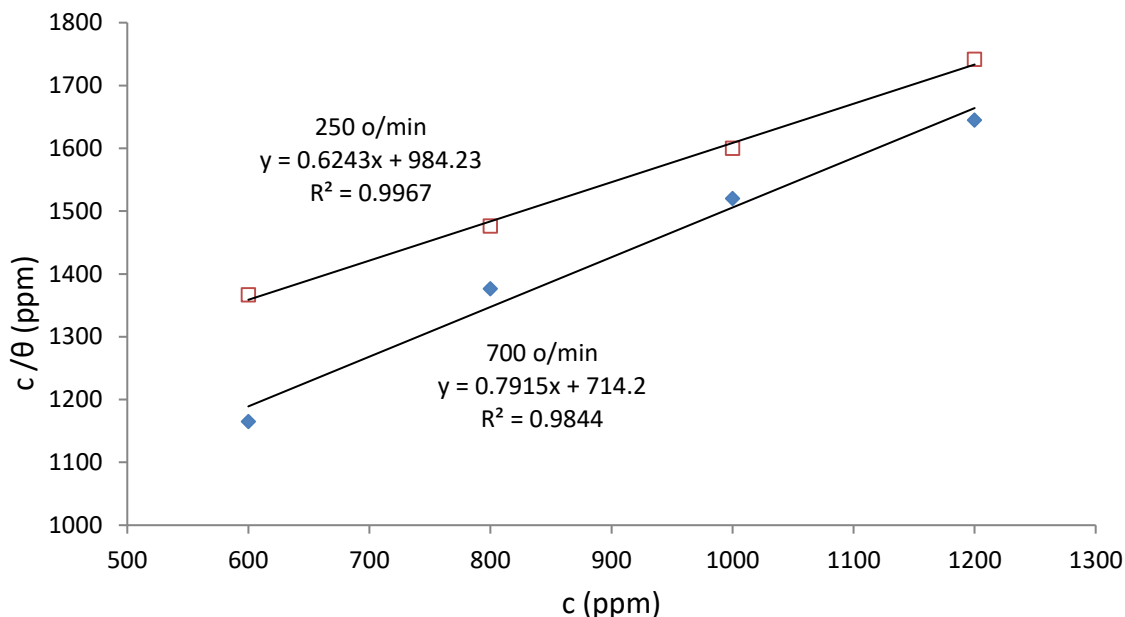
55,5 – vrijednost koncentracije vode u rastvoru izražena u mol dm⁻³,

R – univerzalna gasna konstanta,

T – temperatura

Pravolinijska zavisnost $c/\theta - c$, prikazana na Slici 12. ukazuje na to da adsorpcija meda prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Odstupanje nagiba od jedinice se može objasniti činjenicom da adsorbirajuća vrsta zauzima manje ili više tipična adsorpciona mesta na graničnoj površini metal/rastvor, ili međusobnom interakcijom adsorbovanih molekula koja nije uzeta u obzir pri izvodjenju jednačine Lengmirove izoterme [42].

Termodinamički podaci izračunati iz adsorpcionih izoterma prikazani su u Tabeli 5.



Slika 12. Lengmirova adsirpciona izoterma za ugljenični čelik u 0.51 mol dm^{-3} NaCl na 25°C u prisustvu meda

Tabela 5. Termodinamčki parametri procesa adsorpcije meda na površini celika u rastvoru NaCl

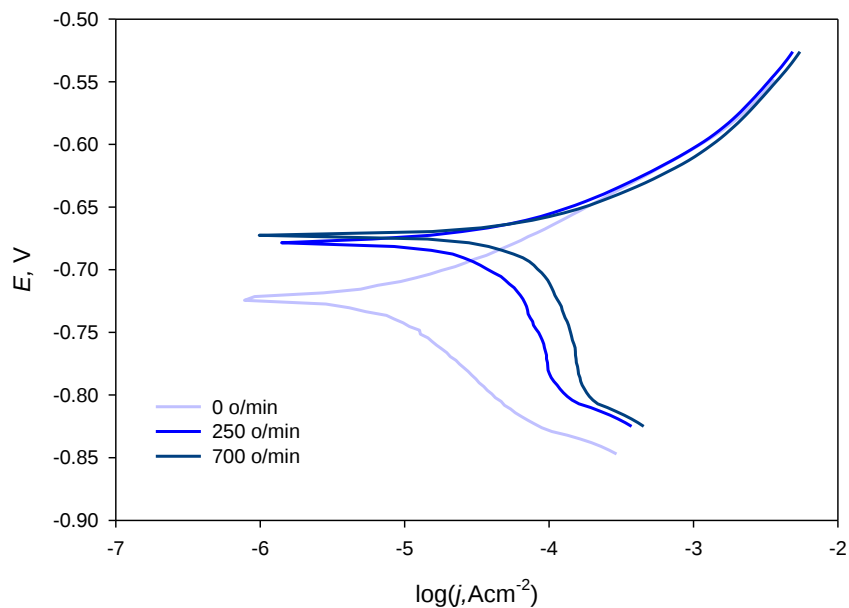
	K_{ads}	$\Delta G_{ads} [\text{kJ mol}^{-1}]$
Bez miješanja	1.42	10.820
Uz miješanje	1.02	9.999

Negativne vrijednosti ΔG_{ads} ukazuju na spontanost ispitivanog adsorpcionog procesa kao i na stabilnost formiranog adsorpcionog sloja na površini čelika, dok se na osnovu brojne vrijednosti slobodne energije može pretpostaviti mehanizam adsorpcije. Naime, vrijednosti ΔG_{ads} pozitivnije od -20 kJ mol^{-1} odnose se na elektrostatičke interakcije između naelektrisanih molekula i naelektrisane površine metala (fizisorpciju), dok vrijednosti negativnije od -40 kJ mol^{-1} podrazumijevaju dijeljenje ili transfer elektrona od molekula inhibitora do metalne površine u procesu obrazovanja koordinatnog tipa veze (hemisorpciju) [43]. Izracunate vrijednosti ΔG_{ads} ukazuju na fizičku adsorpciju meda na površini čelika. Med je mješavina različitih jedinjenja koja sadrže kiseonik, azot i sumpor (kao sto su šećeri, aminokiseline, polifenoli, mineralne materije,

enzimi, vitamini i sl.) i koja mogu biti adsorbovana na površini metala. Teško je procijeniti koja od ovih komponenti meda je odgovorna za inhibiciono djelovanje [28].

4.1.2. Propolis

U radu je ispitana mogućnost primjene propolisa kao inhibitora korozije X52 L5 čelika u rastvoru 0.51 mol dm^{-3} NaCl. Propolis je nerastvoran u vodi, a rastvara se u alkoholu. U 200 cm^3 rastvora elektrolita dodavan je 1 cm^3 alkoholnog ekstrakta propolisa dodatno razblažena sa 3 cm^3 etanola. Pošto propolis kao takav se ne rastvara u elektrolitu i pada na dno, da bi se ostvario kontakt sa elektrodom primjenjeno je miješanje. Pripremljeni rastvor sa inhibitorom je miješan 24 h, brzinom od 250 o/min, a zatim su vršena elektrohemijaska ispitivanja. Radi mogućnosti poređenja rezultata, pratilo se i ponašanje čelika u čistom random rastvoru elektrolita nakon 24 h kontakta elektrolita i elektrode.



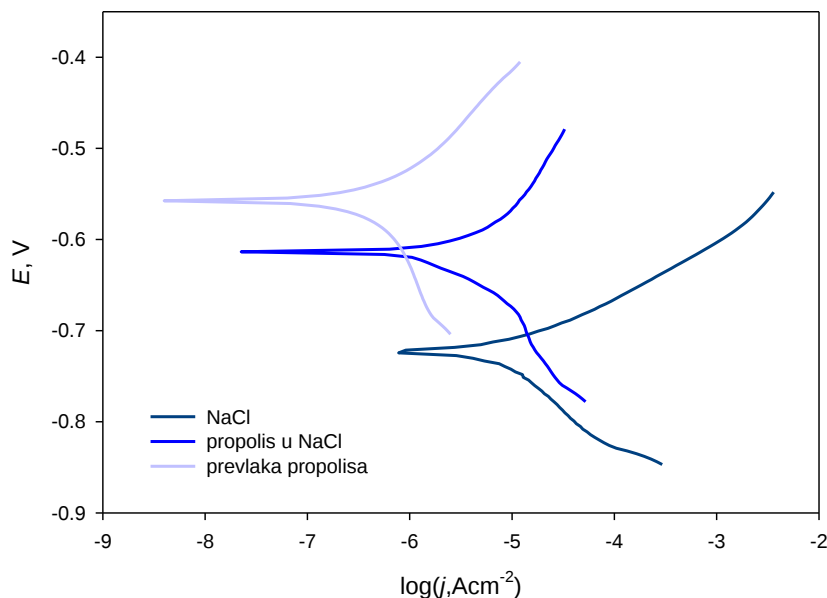
Slika 13. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita

Na Slici 13. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita. Vidi se da miješanje ima veliki uticaj na katodnu reakciju, pomijeranjem katodnih polarizacionih krivih ka višim vrijednostima gustine struje. Sa povećanjem brzine miješanja sa 250 na 700 o/min dolazi do porasta gustine korozione struje sa 50.326 na $68.041 \mu\text{A cm}^{-2}$, dok ta vrijednost u mirnom elektrolitu iznosi $11.237 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Osim ispitivanja mogućnosti inhibicije korozije propolisom dodatim u rastvor elektrolita ispitana je i mogućnost nanošenja prevlake od propolisa koja bi usporila ili spriječila koroziono propadanje ugljeničnog čelika.

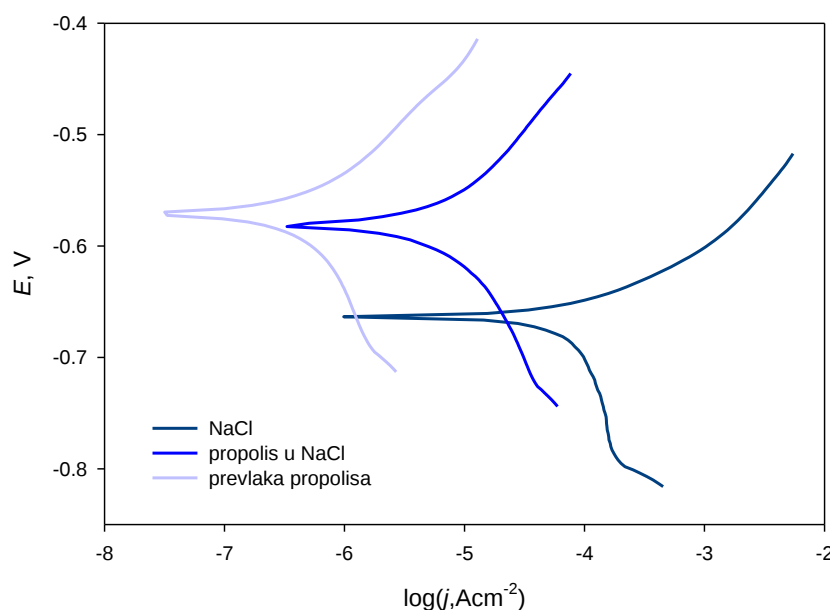
Propolis je nanešen na elektodu u tečnom stanju, kao alkoholni ekstrakt, ostavljen 24 h da se osuši, pri čemu se formirala čvrsta prevlaka i zatim tako zaštićena elektoda izložena elektrolitu na isti način kao i ostale na kojima je vršeno ispitivanje.

3.1.2.1. Mjerenja poslije 24 h izlaganja legure elektrolitu



Slika 14. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} mirnom rastvoru NaCl poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita

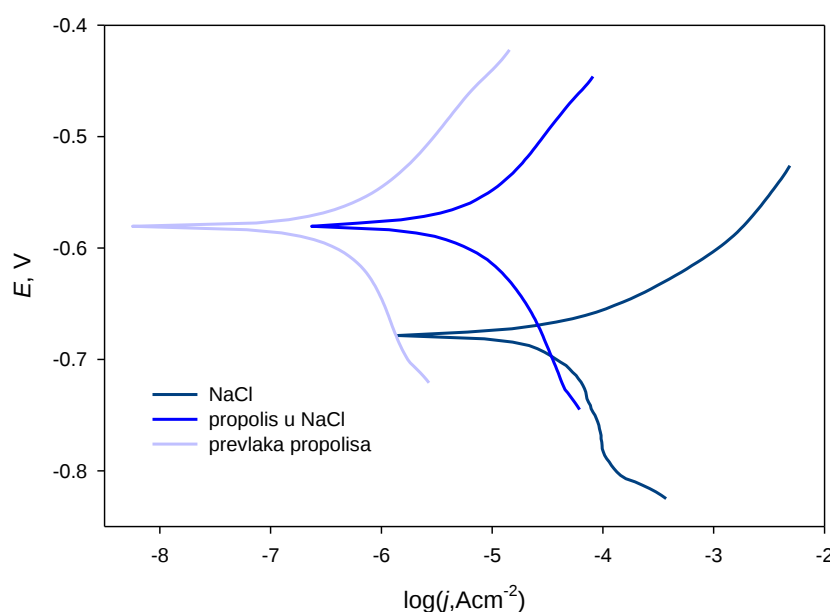
Na Slici 14. su prikazane potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} mirnom rastvoru NaCl poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita. Prisustvo propolisa pomijera korozioni potencijal ka pozitivnijim vrijednostima. Iz Tabele 6, koja prikazuje korozione parametre dobijene iz polarizacionih krivih, se vidi da je gustina struje korozije sa 11.237 , dodatkom 1 cm^3 propolisa u 200 cm^3 elektrolita smanjena na $2.618 \mu\text{A cm}^{-2}$, a primjenom prevlake od propolisa na $0.358 \mu\text{A cm}^{-2}$, što bi prema jednačini 7 bilo ekvivalentno efikasnosti od 76.70 , odnosno 96.81% .



Slika 15. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri brzini miješanja od 250 o/min poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita

Na Slici 15. su prikazane potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl uz miješanje od 250 o/min poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolit. Iz Tabele 6. se vidi da dolazi do pomijeranja korozionog potencijala ka pozitivnijim vrijednostima i smanjenja gustine korozione struje sa 50.326 na $5.515 \mu\text{A cm}^{-2}$ dodatkom 1 cm^3 propolisa u 200 cm^3 elektrolita, odnosno na $0.414 \mu\text{A cm}^{-2}$ primjenom prevlake propolisa, što odgovara efikasnosti od 89.04 i 99.18% , respektivno.

Slika 16. prikazuje potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri brzini miješanja od 700 o/min poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita. Kao i pri manjoj brzini miješanja, korozioni potencijal je pomjeren u anodnom smjeru, a vrijednost gustine korozione struje je smanjena. Primjenom prevlake propolisa ona iznosi $0.454 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, a dodatkom 1 cm^3 propolisa u 200 cm^3 elektrolita 6.931 A cm^{-2} , dok je njena vrijednost u neinhibiranom sistemu $68.041 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. Na osnovu jednačine (7) dobija se da je efikasnost zaštite propolisom u rastvoru pri brzini miješanja elektrolita od 700 o/min 89,81 %, a primjenom prevlake u ovim uslovima čak 99.33%.



Slika 16. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri brzini miješanja od 700 o/min poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita

Na osnovu poređenja rezultata u Tabeli 6. vidi se da miješanje povećava brzinu korozionog propadanja i u inhibiranom i u neinhibiranom sistemu, s tim što u inhibiranom sistemu ima manji uticaj, pa zbog toga efikasnost primjene inhibitora u protočnom sistemu je veća nego u mirnom. Poređenjem vrijednosti Tafelovih nagiba može se zaključiti da miješanje ima mnogo veći uticaj na katodnu nego na anodnu reakciju, što se može povezati sa boljom dostupnošću kiseonika [35], kako u neinhibiranom, tako i u sistemu gdje je prisutan inhibitor.

Tabela 6. Korozijski parametri koji karakterišu polarizacione krive sa Slika 11, 12. i 13.

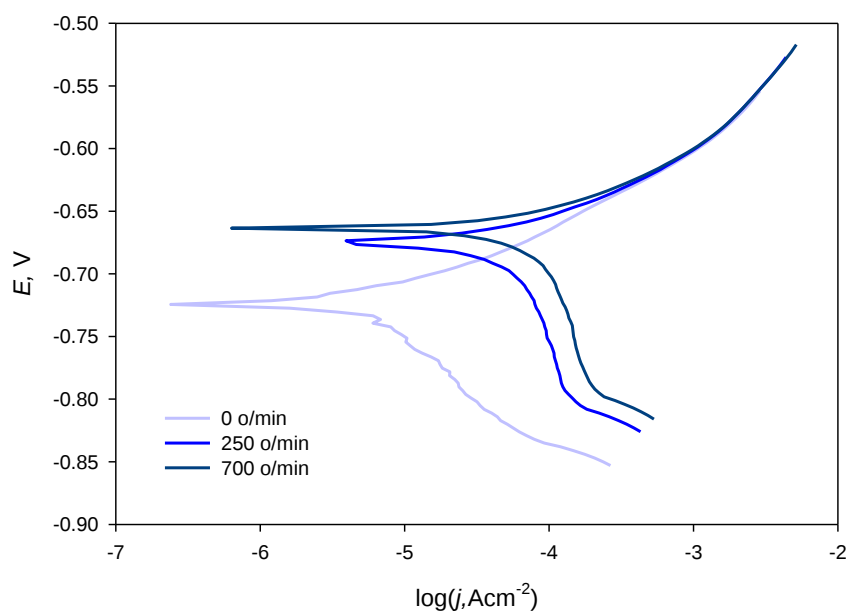
	i_{kor} [μA]	j_{kor} [$\mu A cm^{-2}$]	E_{kor} [mV]	b_a [mV dec ⁻¹]	b_c [mV dec ⁻¹]
0.51 mol dm⁻³ NaCl					
0 o/min	1.412	11.237	-723.71	40.75	-96.10
250 o/min	6.324	50.326	-678.29	54.38	-220.34
700 o/min	8.550	68.041	-664.14	48.39	-278.23
0.51 mol dm⁻³ NaCl + 1 cm³ propolis					
0 o/min	0.329	2.618	-613.5	88.76	-76.05
250 o/min	0.693	5.515	-580.91	93.73	-151.47
700 o/min	0.871	6.931	-579.77	89.92	-156.16
Prevlaka propolisa u 0.51 mol dm⁻³ NaCl					
0 o/min	0.045	0.358	-557.09	69.69	-185.38
250 o/min	0.052	0.414	-569.77	90.40	-213.18
700 o/min	0.057	0.454	-580.5	91.75	-117.28

Pošto su promjene korozijskog potencijala primjenom propolisa kao inhibitora u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, poslije 24 h kontakta elektode i elektrolita, kako u mirnom tako i u protočnom rastvoru veće od 85 mV ka pozitivnijim vrijednostima, on se može klasifikovati kao anodni inhibitor [39].

4.1.2.2. Mjerenja poslije 4 dana izlaganja legure elektrolitu

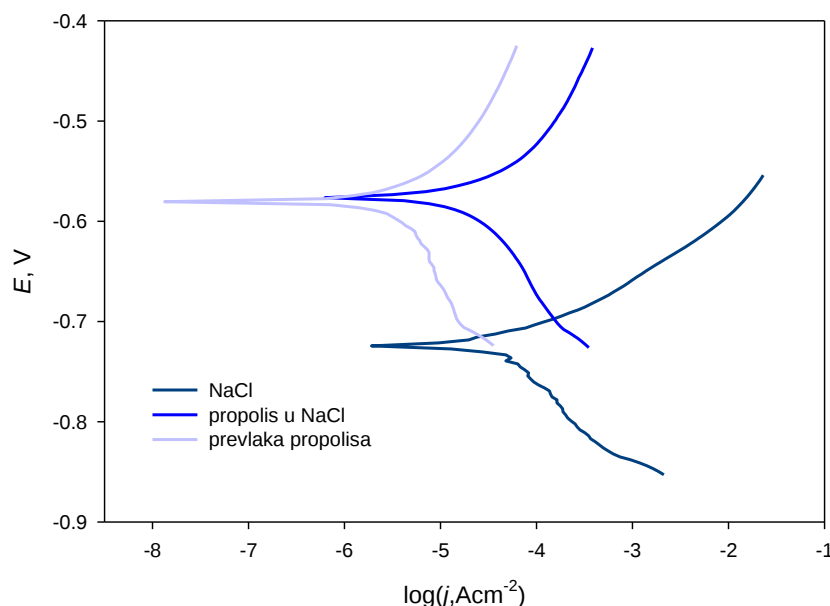
U cilju praćenja postojanosti prevlake propolisa, kao i sloja propolisa nanijetog miješanjem iz rastvora, zaštićena elektroda je ostavljena u rastvoru elektrolita 4 dana, pa su zatim izvršena elektrohemijska mjerenja. Takođe, paralelno je izvršeno ispitivanje u neinhibiranom sistemu.

Na Slici 17. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita. U Tabeli 7. su prikazani korozioni parametri dobijeni iz polarizacionih krivih. Vidljiv je uticaj miješanja na katodnu reakciju, u smjeru povećanja njene brzine. Poređenjem tih vrijednosti sa vrijednostima iz Tabele 6. vidljivo je da koroziona struja nema značajno veće vrijednosti poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita u odnosu na one izmjerene poslije jednog dana stajanja elektrode u elektrolitu [13].



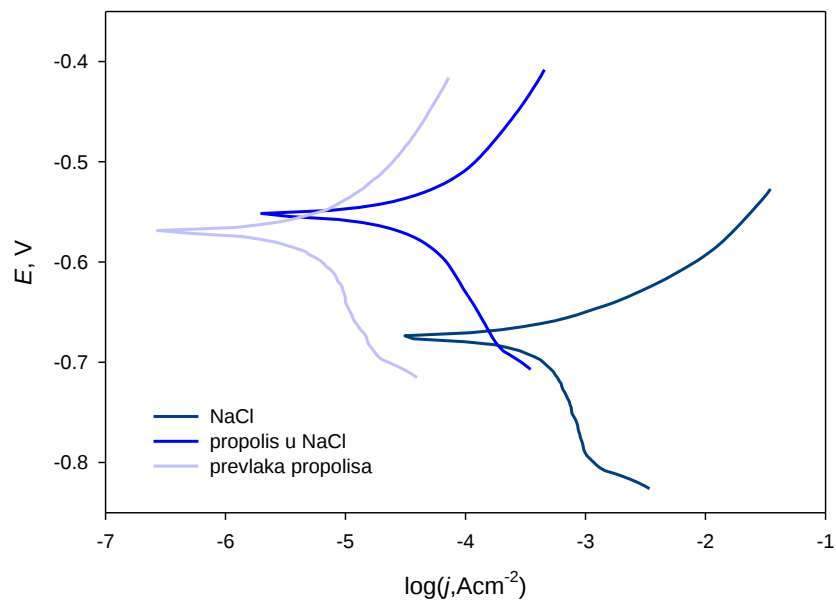
Slika 17. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita

Slika 18. prikazuje potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} mirnom rastvoru NaCl poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita. Prisustvo propolisa vidno pomijera polarizacije krive ka nižim vrijednostima gustine struje korozije. Pregledom podataka iz Tabele 7. vidi se da se primjenom propolisa kao inhibitora u rastvoru može postići efikasnost od 63.73 % smanjenjem vrijednosti gustine korozione struje sa 12.048 na $4.369 \mu\text{A cm}^{-2}$, dok primjena prevlake propolisa smanjuje korozinu struju na $3.915 \mu\text{A cm}^{-2}$ što je ekvivalentno efikasnosti od 67.50 %.

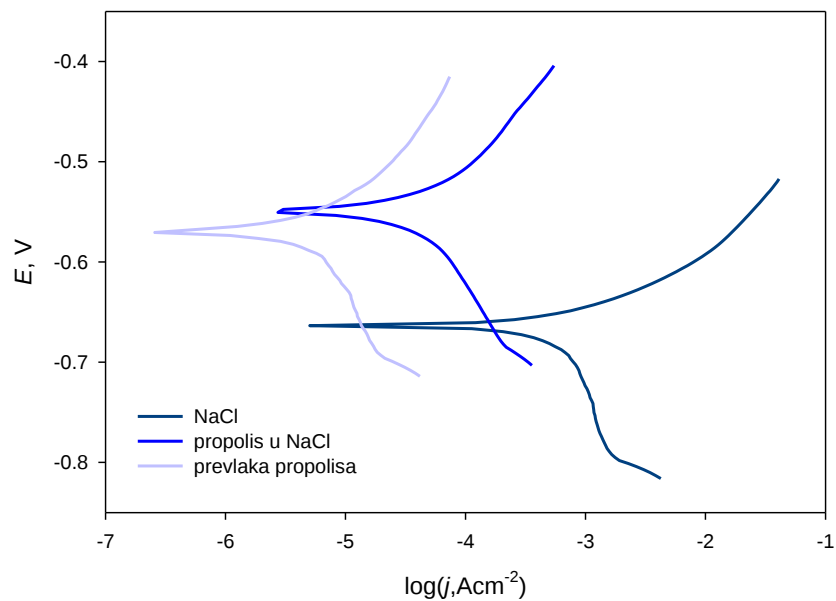


Slika 18. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} mirnom rastvoru NaCl poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita

Na Slici 19. su prikazane potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl uz miješanje, brzinom od 250 o/min poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita. Poređenjem podataka iz Tabela 6. i 7. vidi se da vrijednost korozione struje pri zaštiti propolisom prisutnim u rastvoru poslije 4 dana se ne razlikuje u odnosu na vrijednost izmjerenu poslije jednog dana kontakta elektrode i elektrolita, što znači neznatno povećanje efikasnosti zaštite, dok u slučaju zaštite prevlakom propolisa imamo takođe neznatno opadanje efikasnosti zaštite.



Slika 19. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl pri brzini miješanja od 250 o/min poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita



Slika 20. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl pri brzini miješanja od 700 o/min poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita

Slika 20. prikazuje potenciodinamičke polarizacione krive čelika bez i u prisustvu propolisa u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl uz miješanje brzinom 700 o/min poslije 4 dana kontakta elektrode i elektrolita. Smanjenjem gustine korozione struje sa $72.242 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, izmjerene u neinhibiranom sistemu, na vrijednost od $5.101 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ prisustvom propolisa u rastvoru, odnosno $4.807 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ primjenom prevlake propolisa, postiže se vrlo visoka efikasnost zaštite od 92.93 i 93.34 %, respektivno.

Tabela 7. Korozioni parametri koji karakterišu polarizacione krive sa Slika 15, 16. i 17

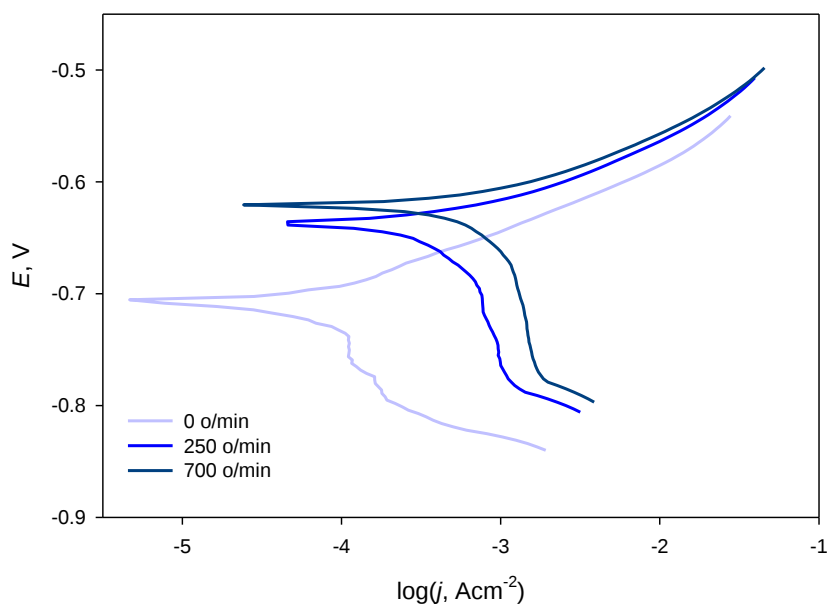
	$I_{kor} [\mu\text{A}]$	$j_{kor} [\mu\text{Acm}^{-2}]$	$E_{kor} [\text{mV}]$	$b_a [\text{mV dec}^{-1}]$	$b_c [\text{mV dec}^{-1}]$
0.51 mol dm⁻³ NaCl					
0 o/min	1.514	12.048	-724.14	61.75	-81.60
250 o/min	8.128	64.682	-674.06	52.01	-236.34
700 o/min	9.078	72.242	-663.09	59.08	-267.01
0.51 mol dm⁻³ NaCl + 1 cm³ propolis					
0 o/min	0.549	4.369	-576.17	41.31	-141.52
250 o/min	0.631	5.021	-552.17	120.34	-196.80
700 o/min	0.641	5.101	-549.94	114.36	-180.93
Prevlaka propolisa u 0.51 mol dm⁻³ NaCl					
0 o/min	0.492	3.915	-579.7	51.28	-112.11
250 o/min	0.594	4.727	-569.3	98.44	-169.70
700 o/min	0.604	4.807	-570.8	99.81	-161.22

Iz Tabele 7. se vidi da su vrijednosti korozinih potencijala primjenom inhibitora pomjerene u anodnom smjeru, a Tafelovi nagibi se mnogo više razlikuju za anodnu, nego za katodnu reakciju, pa se može zaključiti da se propolis u ovim uslovima ponaša kao anodni inhibitor.

3.1.2.3. Mjerenja poslije 7 dana izlaganja legure elektrolitu

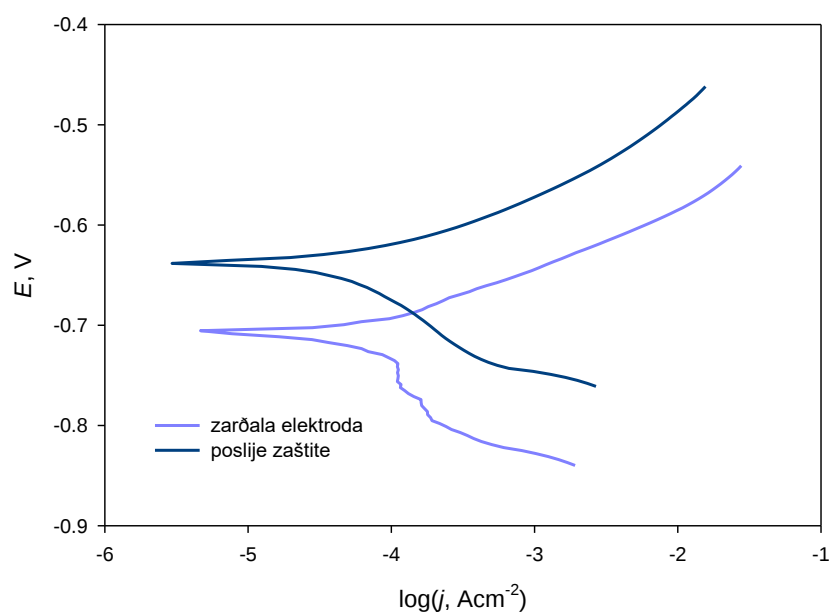
U radu je ispitana mogućnost primjene propolisa kao inhibitora korozije ugljeničnog čelika u agresivnoj sredini zaštitom već stradalog metala. Ispitivanje je izvršeno na elektrodi koja je nedjelju dana bila izložena elektrolitu, na njoj su odrađena potenciodinamička polarizaciona mjerenja, a zatim je bez čišćenja prebačena u sistem gdje je dodat 1 cm³ propolisa na 200 cm³ elektrolita i ostavljena 24 h na miješanju brzinom 250 o/min. Poslije toga su izvršena elektrohemijska mjerenja.

Na Slici 21. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita.

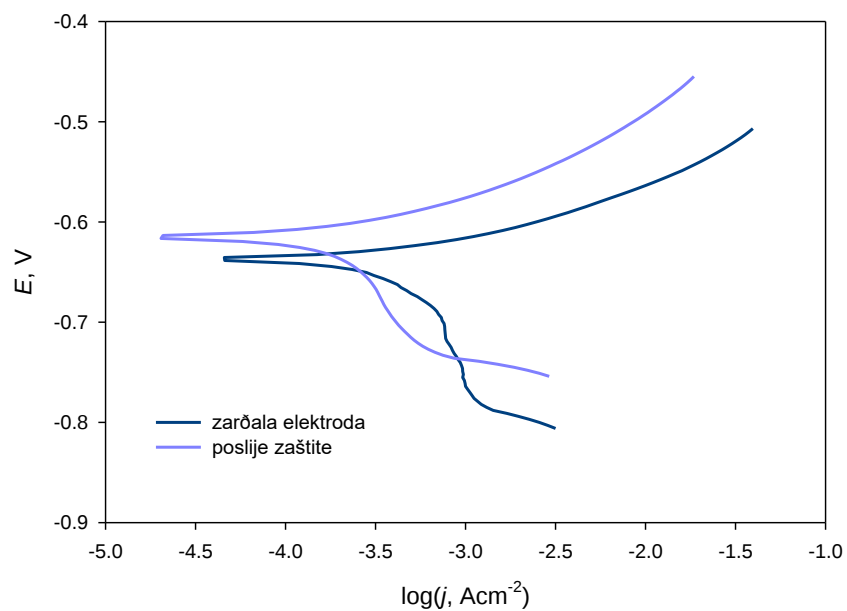


Slika 21. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl pri različitim brzinama miješanja poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita

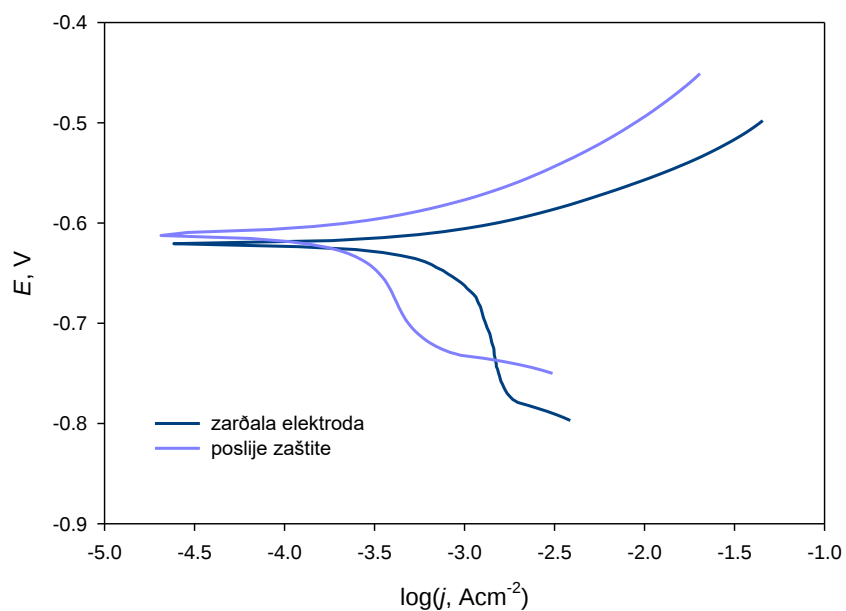
Na Slikama 22, 23. i 24. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive čelika poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita i poslije zaštite iste elektrode propolisom u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez miješanja i uz miješanje od 250 i 700 o/min.



Slika 22. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita i poslije zaštite iste elektrode propolisom u mirnom 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl



Slika 23. Potenciodinamičke polarizacione krive čelika poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita i poslije zaštite iste elektrode propolisom u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl uz miješanje brzinom 250 o/min



Slika 24. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika poslije 7 dana kontakta elektrode i elektrolita i poslije zaštite iste elektrode propolisom u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl uz miješanje brzinom 700 o/min

Tabela 8. Korozioni parametri koji karakterišu polarizacije krive sa Slika 19, 20. i 21.

	I_{kor} [μA]	j_{kor} [$\mu A cm^{-2}$]	E_{kor} [mV]	b_a [mV dec ⁻¹]	b_c [mV dec ⁻¹]
0.51 mol dm⁻³ NaCl					
0 o/min	1.365	10.863	-706.43	47.88	-217.48
250 o/min	8.511	67.730	-638.14	61.84	-297.04
700 o/min	15.031	119.616	-621.24	58.99	-525.17
0.51 mol dm⁻³ NaCl poslije zaštite					
0 o/min	0.721	5.738	-636.57	49.04	-78.65
250 o/min	3.104	24.702	-614.28	43.76	-255.91
700 o/min	4.375	34.816	-611.57	84.56	-362.69

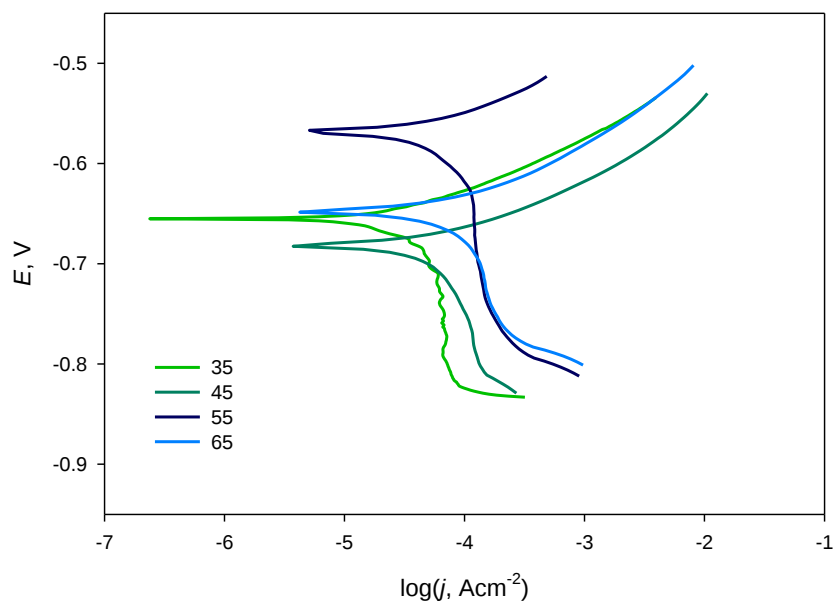
Pregledom korozionih parametara dobijenih iz datih slika, prikazanih u Tabeli 8, vidi se da je na ovaj način moguće inhibirati koroziju već zardalog ugljeničnog čelika u rastvoru NaCl primjenom propolisa kao inhibitora. U mirnom elektrolitu gustina korozione struje je ovim postupkom smanjena za 47.18 %, ali pri brzini miješanja 250 o/min je smanjena sa 67.730 na 24.702 $\mu\text{A cm}^{-2}$, odnosno za 60.86 %. Pri miješanju brzinom 700 o/min postignuta je efikasnost zaštite od 84.80 %, smanjenjem gustine struje korozije sa 119.616 $\mu\text{A cm}^{-2}$, koja je izmjerena prije zaštite na 34.816 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Promjena korozionog potencijala ka pozitivnijim vrijednostima su manje od 85 mv, a i nema značajnih promjena u Tafelovim nagibima, pa se može zaključiti da se u ovom slučaju propolis ponaša kao mješoviti inhibitor.

U Tabeli 9. dat je pregled efikasnosti zaštite ugljeničnog čelika od korozije u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, za ispitivane slučajeve.

Tabela 9. Pregled efikasnosti inhibicije propolisom

Efikasnost ($\eta = \frac{I_{kor}(NaCl) - I_{kor}(NaCl + propolis)}{I_{kor}(NaCl)} \cdot 100\%$) [%]					
	Poslije 1 dan		Poslije 4 dana		Zardali uzorak
	Propolis u rastvoru	Prevlaka od propolisa	Propolis u rastvoru	Prevlaka od propolisa	Propolis u rastvoru
0 o/min	76.70	96.81	63.74	67.50	47.18
250 o/min	89.04	99.18	92.24	92.69	63.53
700 o/min	89.81	99.33	92.94	93.35	70.89

4.1.2.4. Mjerjenja na različitim temperaturama



Slika 25. Potenciodinamičke polarizacije krive čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl na različitim temperaturama

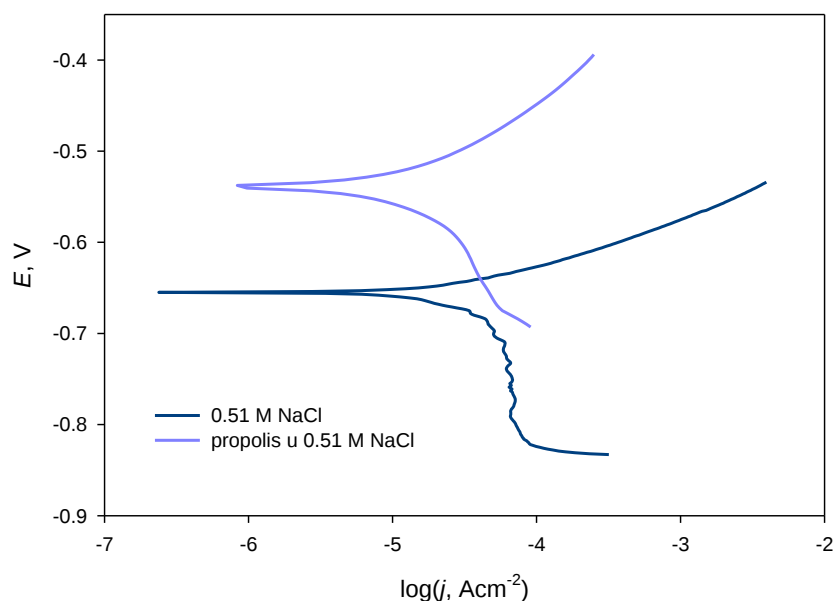
Tabela 10. Korozijski parametri čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl na različitim temperaturama

$t [^{\circ}\text{C}]$	$I_{kor} [\mu\text{A}]$	$j_{kor} [\mu\text{A cm}^{-2}]$	$E_{kor} [\text{mV}]$	$b_a [\text{mV dec}^{-1}]$	$b_c [\text{mV dec}^{-1}]$
35	5.834	34.412	-656.58	53.48	-531.98
45	8.871	57.828	-683.93	59.31	-410.38
55	10.914	86.896	-568.271	51.72	-598.16
65	12.618	100.462	-648.57	67.57	-598.02

Na Slici 25. prikazane su potenciodinamičke polarizacije krive za čelik u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl na 35, 45, 55 i 65°C . Korozijski parametri dobijeni analizom ovih krivih prikazani su u Tabeli 10.

Tabela 11. Korozioni parametri čelika u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl uz prisustvo propolisa na različitim temperaturama

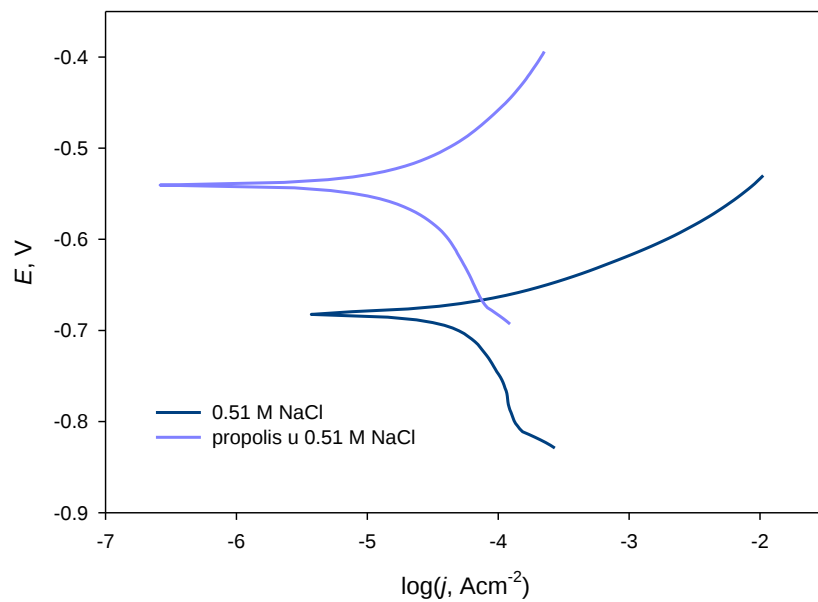
t[°C]	I_{kor} [μA]	j_{kor} [μA cm ⁻²]	E_{kor} [mV]	b_a [mV dec ⁻¹]	b_c [mV dec ⁻¹]	η[%]
35	2.061	16.406	-537.63	97.57	-314.33	52.32
45	2.735	21.777	-543.13	125.56	-245.39	62.34
55	3.917	31.509	-546.42	133.28	-206.37	63.73
65	4.656	36.768	-550.43	65.462	-231.583	63.40



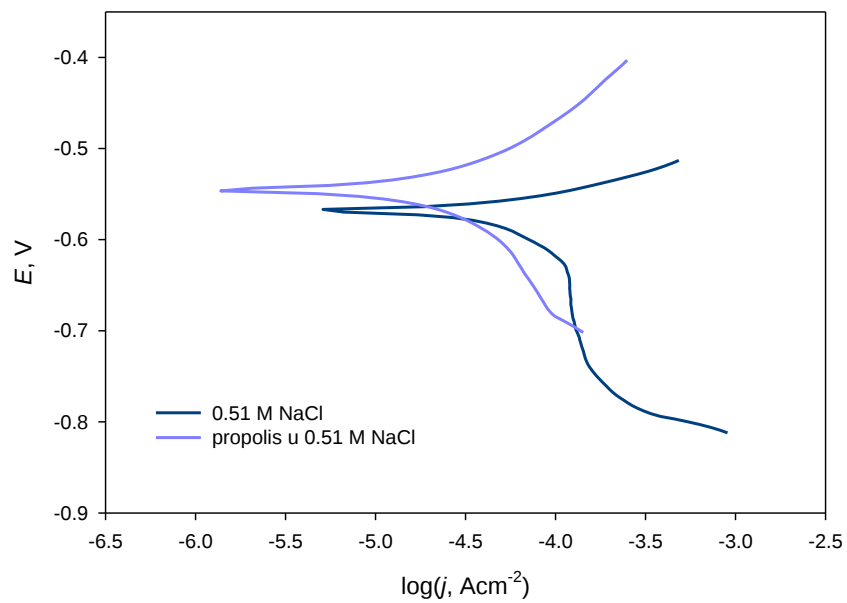
Slika 26. Potenciodinamičke polarizacije krive za čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa na 35°C

U cilju ispitivanja postojanosti zaštite propolisa na višim temperaturama obrađena su potenciodinamička polarizacijska mjerenja na 35, 45, 55 i 65°C, za ispitivani čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, bez i u prisustvu propolisa.

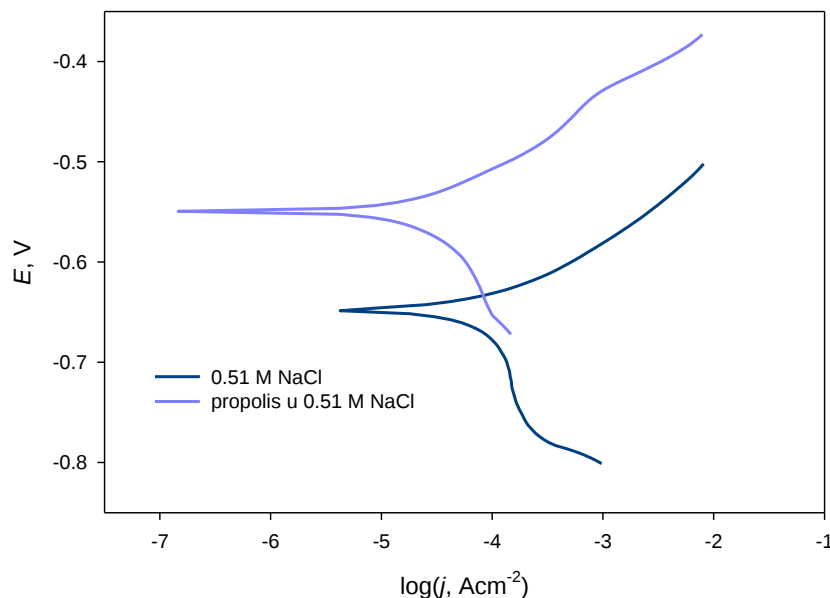
Elektroda je prije svakog mjerenja pripremljena na sobnoj temperaturi, već opisanim postupkom i zatim u termostatiranoj ćeliji izložena elektrolitu određene temperature. Mjerenja su vršena nakon što bi potencijal otvorenog kola dostigao konstantnu vrijednost.



Slika 27. Potenciodinamičke polarizacione krive za čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa na 45°C



Slika 28. Potenciodinamičke polarizacione krive za čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa na 55°C



Slika 29. Potenciodinamičke polarizacije krive za čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa na 65°C

Na Slikama 26, 27, 28 i 29. prikazane su potenciodinamičke polarizacije krive za čelik u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, bez i u prisustvu propolisa na različitim temperaturama. Analizom krivih dobijeni podaci prikazani su u Tabeli 11.

Iz Tabele 10. se vidi da sa porastom temperature, vrijednost gustine korozione struje raste u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl. Rast brzine korozionog propadanja sa porastom temperature prisutan je i u inhibiranom sistemu, ali u manjoj mjeri, tako da se zahvaljujući tome na višim temperaturama postiže viša efikasnost zaštite. Ovo ukazuje da je propolis hemisorbovan na površini čelika, jer da je u pitanju fizička adsorpcija na ispitivanim temperaturama već bi došlo do raspadanja organskih molekula. Pri hemisorpciji sa povećanjem temperature dolazi do jačanja ostvarenih veza pa nema opadanja efikasnosti zaštite [6, 23, 24].

4.1.2.5 Kinetički parametri procesa korozije

Arenijusovom jednačinom se definiše brzina korozijske reakcije i njena kvantitativna veza sa temperaturom [44]:

$$j_{kor} = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (10)$$

Gdje je

j_{kor} – gustina korozijske struje (brzina korozije),

A – Arenijusov predeksponencijalni faktor,

E_a – prividna energija aktivacije,

R – univerzalna gasna konstanta,

T – apsolutna temperatura.

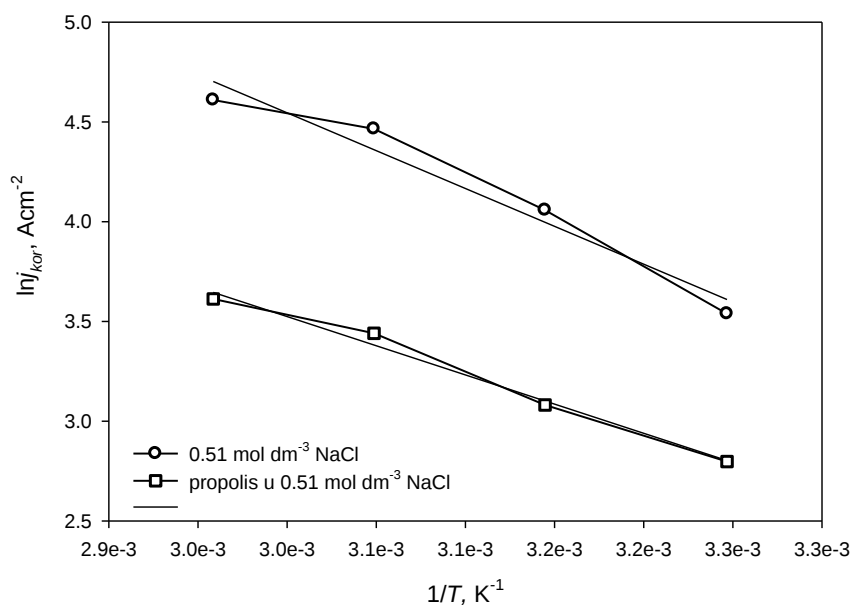
Transformacijom jednačine (10) dobijamo:

$$\ln j_{kor} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (11)$$

Odakle vidimo da je grafički prikaz zavisnosti $\ln j_{kor}$ od $\frac{1}{T}$ prava sa nagibom $-\frac{E_a}{R}$ i odsečkom $\ln A$.

Na Slici 30. su prikazane Arenijusove prave dobijene za čelik u 0.51 mol dm⁻³ NaCl, bez i u prisustvu propolisa. Parametri linearne regresije dobijeni iz grafika $\ln j_{kor} - \frac{1}{T}$ prikazani su u Tabeli 12.

Koeficijenti korelacije (r) imaju vrijednost blisku jedinici, što ukazuje da korozija čelika u 0.51 mol dm⁻³ NaCl, bez i u prisustvu propolisa, dobro prati Arenijusovu jednačinu.



Slika 30. Arenijusove prave bez i u prisustvu inhibitora u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl

Tabela 12. Parametri prave $\ln j_{kor}-1/T$ u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl

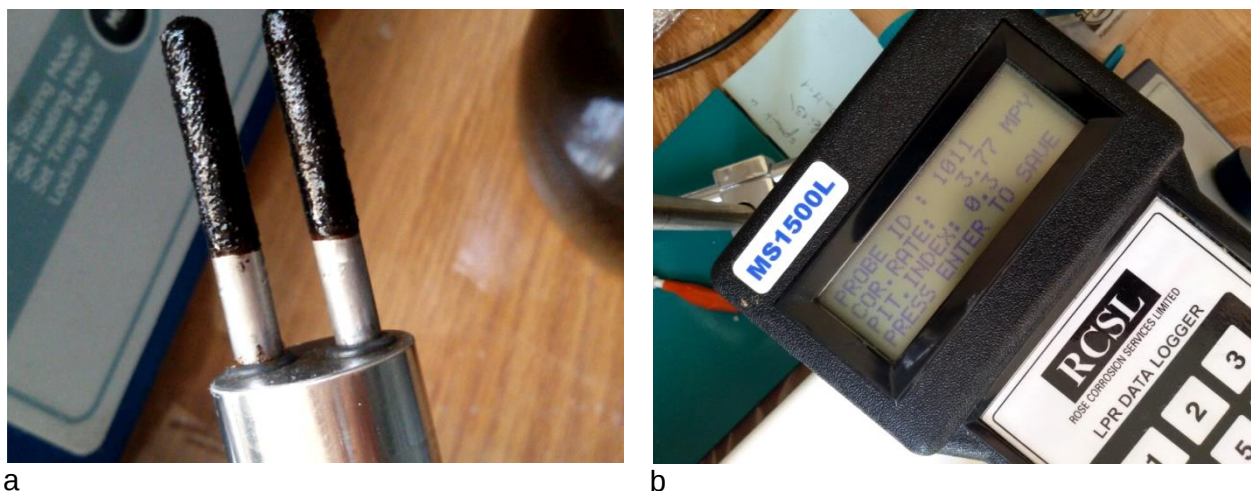
	R	$E_a \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	$A \text{ [\mu A cm}^{-2}\text{]}$
0.51 mol dm⁻³ NaCl	0.9794	31.5248	$82.1049 \cdot 10^5$
Propolis u 0.51 mol dm⁻³ NaCl	0.9938	24.3177	$2.1951 \cdot 10^5$

Ukoliko je energija aktivacije viša u prisustvu inhibitora, nego u njegov odsustvu, to upućuje na fizičku adsorpciju [45, 46]. Smanjenje prividne energije aktivacije dodatkom inhibitora upućuje na hemisorpciju [47, 48]. Iz Tabele 12. se vidi da je vrijednost prividne energije aktivacije u sistemu gdje je prisutan inhibitor manja nego kada ga nema, pa se može zaključiti da se propolis hemisorbuje na površinu metala. Sama promjena boje rastvora u kome je prisutan propolis i sloja propolisa koji se nalazi na elektrodi, upućuje da dolazi do hemijske reakcije (Slika 38).

Iz jednačine (10) se vidi da nižim vrijednostima korozione struje pogoduju niže vrijednosti Arenijusovog predeksponencijalnog faktora i i više vrijednosti prividne energije aktivacije. Prema tome može se zaključiti da je smanjenje brzine korozije u slučaju inhibicije propolisom određeno smanjenjem Arenijusovog predeksponencijalnog faktora.

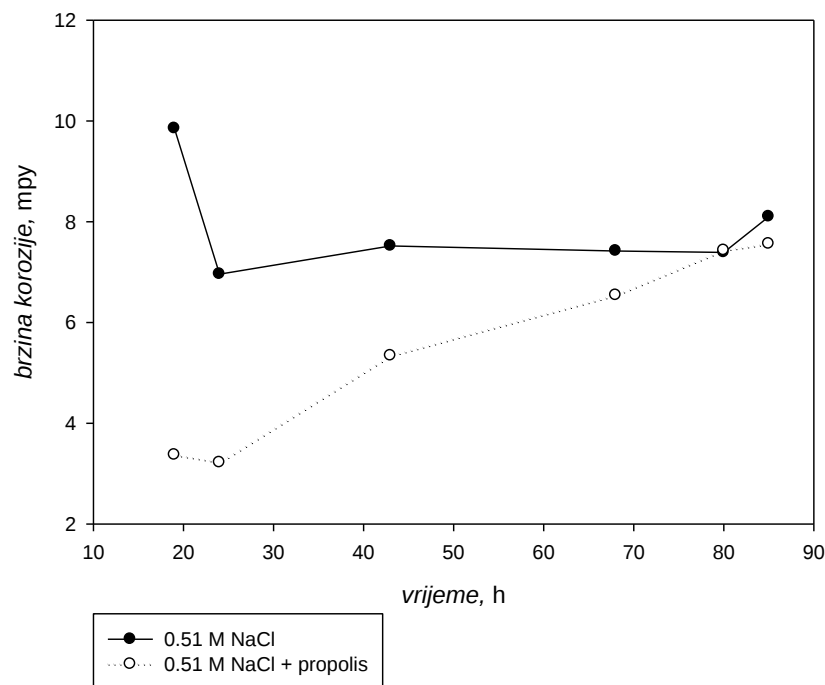
4.2. MJERENJA NA MS1500L

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati dobijeni praćenjem brzine korozije ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, bez i u prisustvu propolisa kao inhibitora u koncentraciji od 1 cm^3 propolisa na 200 cm^3 elektrolita. Ova mjerenja su izvršena pomoću ručnog MS1500L uređaja za koroziona ispitivanja (RCSL), koji po korištenom setup-u direktno daje informaciju o brzini korozije u datom sistemu u mpy (mils per year).



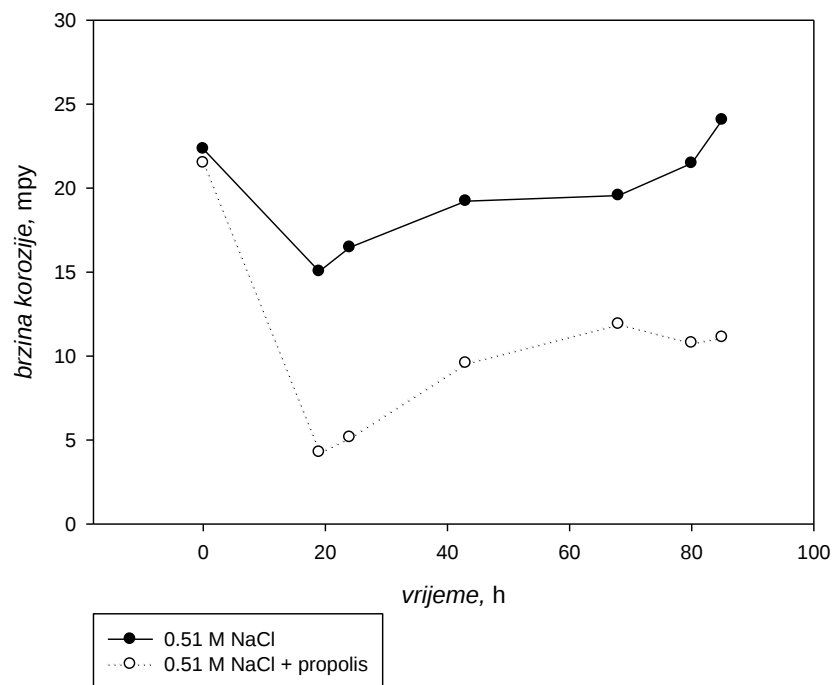
Slika 31. a) čelični pinovi povezani na mjerni instrument b) ekran uređaja MS1500L korištenog za mjerenje

Slika 32. prikazuje brzinu korozije ugljeničnog čelika u zavisnosti od vremena kontakta metalnog uzorka i mirnog elektrolita. Poneke tačke karakterišu brzinu korozije izmjerenu u neinhibiranom sistemu poslije 19, 24, 43, 68, 80 i 85 sati stajanja elektrode u elektrolitu. Dok prazne tačke prikazuju brzinu korozije u sistemu koji je zaštićen propolisom, mjerenu u istim vremenskim intervalima. U prvo vrijeme, nakon 19 sati, vidljiva je efikasnost inhibicije od 65.79 %, dok 5 sati poslije toga opada na 53.74 %, da bi poslije 43 sata pala ispod 30%. Brzina korozije u neinhibiranom mirnom sistemu je na početku visoka, zatim poslije formiranja oksidnog sloja opada na 7mpy i zadržava se oko te vrijednosti, dok brzina korozije u inhibiranom sistemu postepeno raste i u jednom trenutku (80 sati) čak premašuje brzinu korozije u čistom rastvoru NaCl.



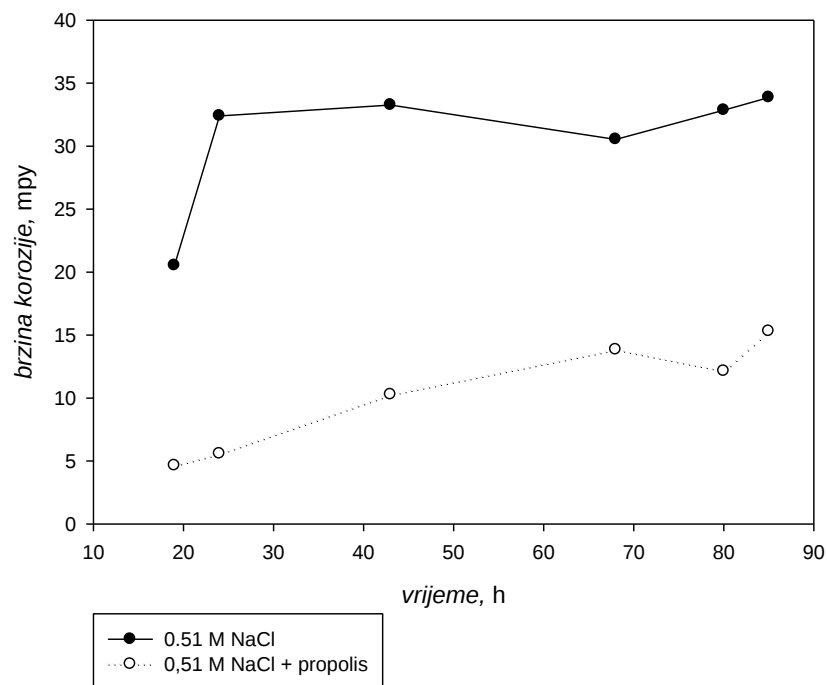
Slika 32. Zavisnost brzine korozije čelika od vremena u 0.51 mol dm⁻³ mirnom rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa

Na Slici 33. je prikazana brzina korozije u zavisnosti od vremena u rastvoru sa i bez inhibitora pri brzini miješanja od 250 o/min. Na grafiku je prikazana i brzina u početnom trenutku, zbog načina pripreme inhibiranog sistema. Vidljivo je da su brzine u početnom trenutku, kada su čiste elektrode stavljene u rastvor NaCl i u rastvor u kome je prisutan propolis, gotovo jednake, jer se u tom trenutku propolis još nije našao na elektodi. Poslije 24 h kontakta elektrode i elektrolita brzina u čistom rastvoru NaCl je 10.98 mpy, a u rastvoru gdje je prisutan propolis 3.44 mpy, ekvivalentno efikasnosti od 68.67 %, što je manje od efikasnosti dobijene pri elektrohemijским mjerjenjima, ali se razlika u brzinama korozije u ova dva sistema zadržava tokom vremena i poslije 85 sati na vrijednosti preko 50 %.



Slika 33. Zavisnost brzine korozije čelika od vremena u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa pri brzini miješanja od 250 o/min

Slika 34. prikazuje zavisnost brzine korozije čelika od vremena u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa pri brzini miješanja od 700 o/min. Vidljivo je da brzina korozije i u inhibiranom i neinhibiranom sistemu tokom vremena postepeno raste, ali se razlika među njima održava, pa i poslije 85 sati imamo efikasnost zaštite preko 50%.

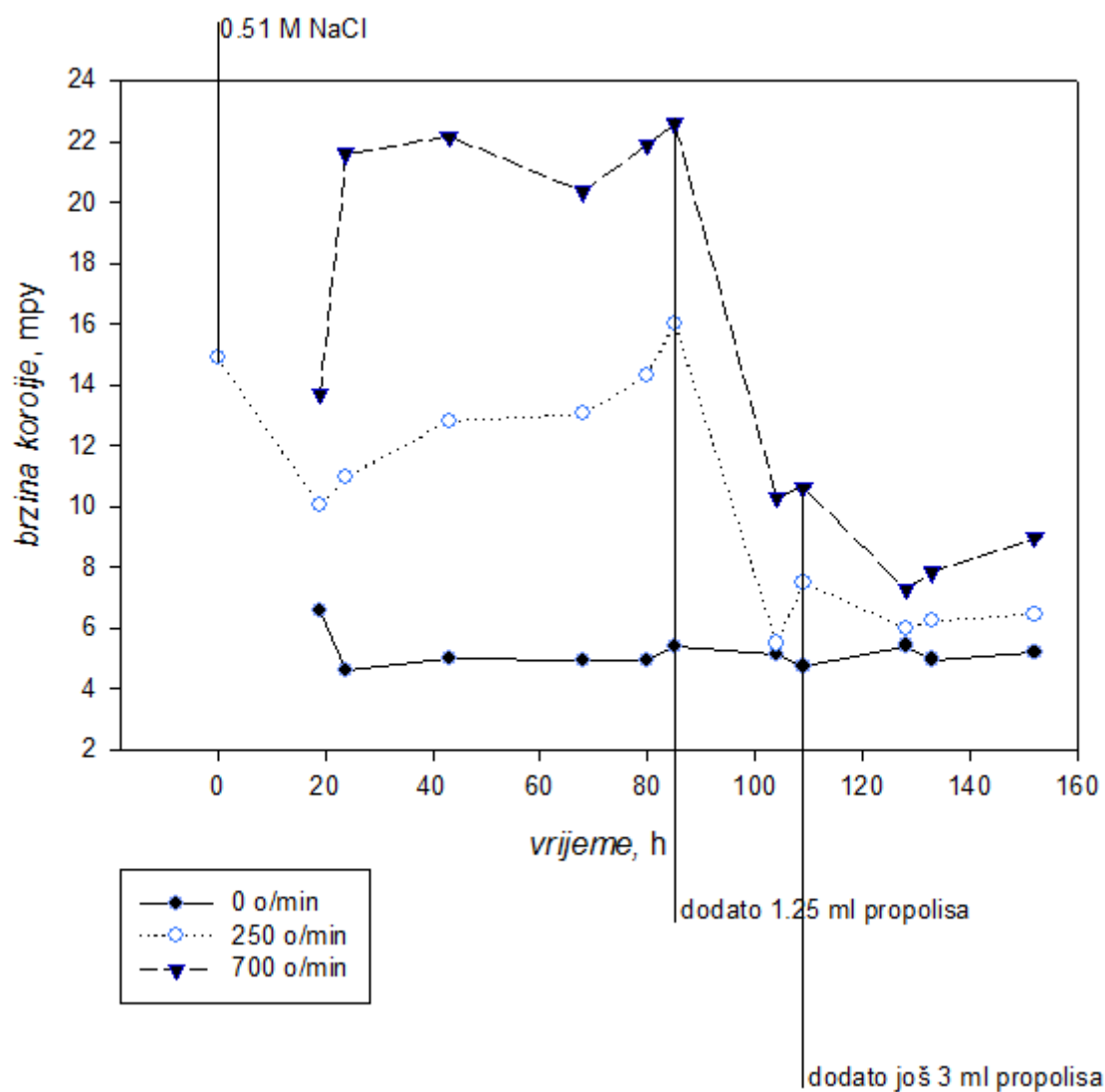


Slika 34. Zavisnost brzine korozije čelika od vremena u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl bez i u prisustvu propolisa pri brzini miješanja od 700 o/min

Tabela 13. Brzine korozije praćene u vremenu za različite sisteme

t [h]	brzina korozije [mpy]					
	0 o/min		250 o/min		700 o/min	
	NaCl	NaCl + propolis	NaCl	NaCl + propolis	NaCl	NaCl + propolis
0			22.33	21.50		
19	9.85	3.37	15.04	4.27	20.52	4.63
24	6.96	3.22	16.47	5.16	32.39	5.57
43	7.52	5.34	19.22	9.58	33.26	10.27
68	7.42	6.54	19.56	11.90	30.53	13.84
80	7.39	7.43	21.48	10.78	32.85	12.13
85	8.10	7.56	24.06	11.11	33.86	15.30

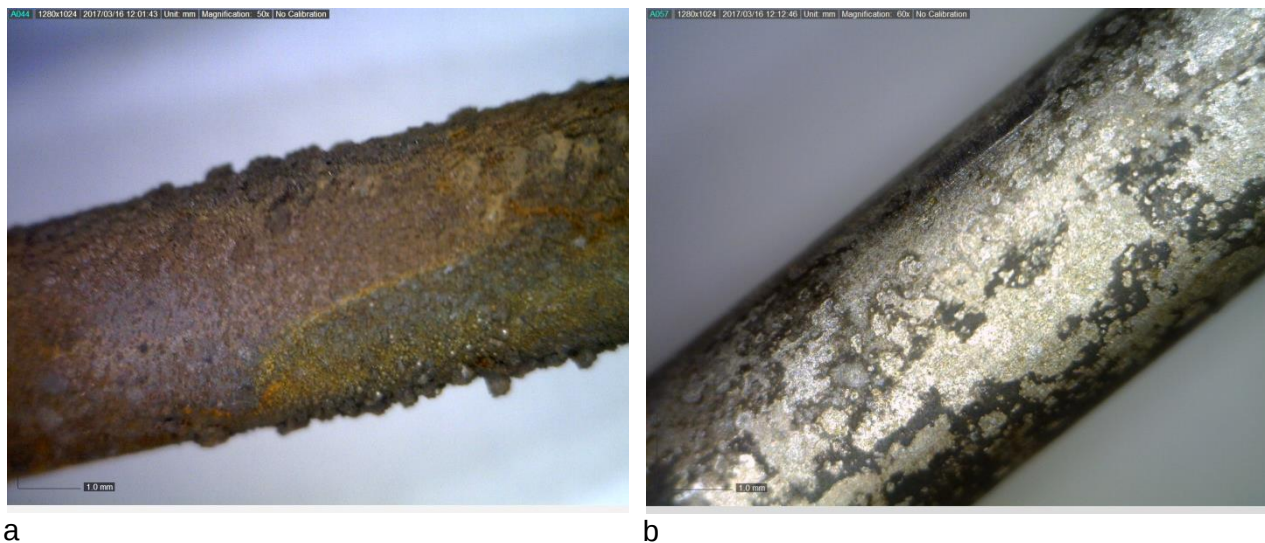
Poređenjem podataka iz Tabele 13, može se konstatovati da je propolis efikasniji inhibitor u protočnom nego u mirnom sistemu, kao i da je njegova efikasnost u protočnom sistemu tokom vremena mjerenja od 85 sati održiva, bez dodavanja nove doze inhibitora.



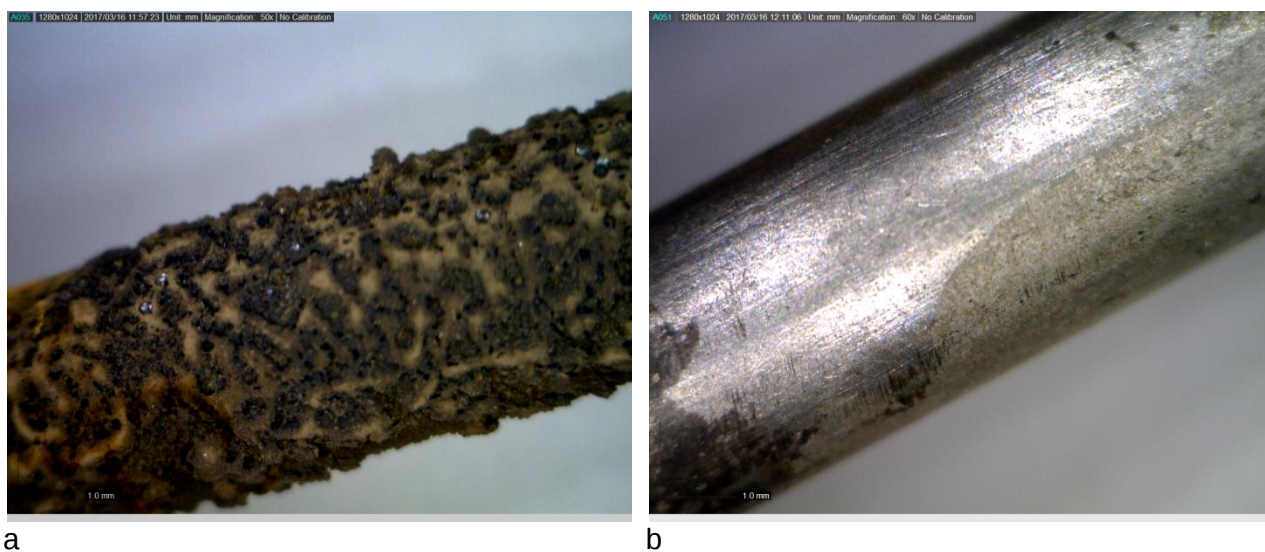
Slika 35. Zavisnost brzine korozije od vremena u sistemu po zaštiti na prikazan način

U cilju ispitivanja mogućnosti zaštite već zardalog metala u sisteme na kojima je mjerena brzina korozije u NaCl, nakon 85 sati dodat je 1 cm³ propolisa na 200 cm³ elektrolita. Brzina korozije je izmjerena 19 sati nakon toga i vidljiv je efekat inhibicije. Pet sati poslije tog mjerenja izvršeno je još jedno i dodato je još 2 cm³ propolisa na 200 cm³ elektrolita. Brzina korozije u

protočnim sistemima je značajno smanjenja, dok ovakav vid zaštite ne pokazuje rezultate u mirnom rastvoru elektrolita. Mogućnost ovakve zaštite je bitna, jer može imati primjenu u realnom sistemu, koji nikad neće biti bez korozivnih produkata.

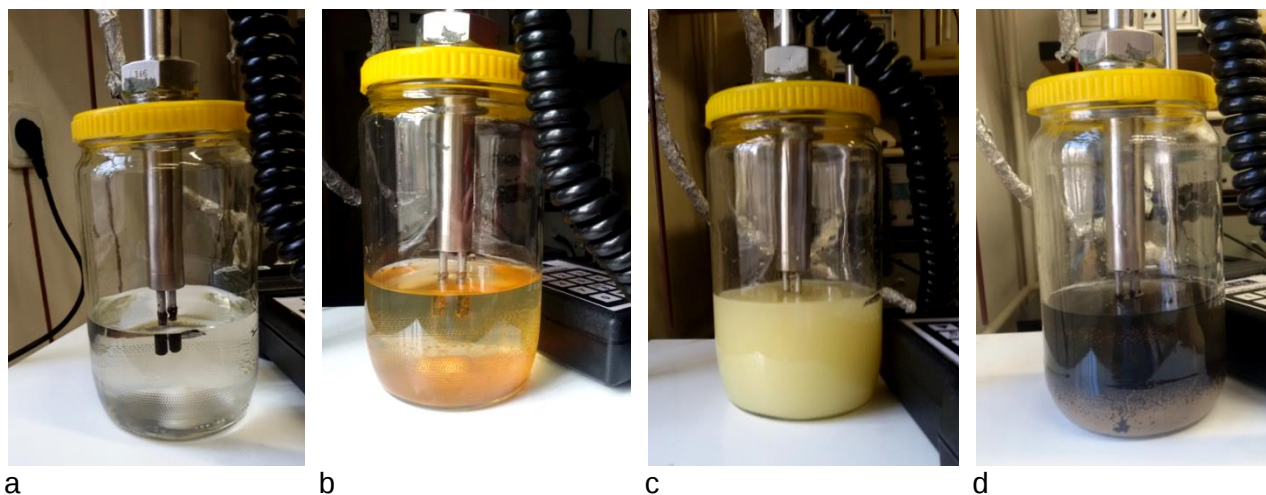


Slika 36. Čelični pin izložen 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl **a)** sa korozion produktima **b)** poslije skidanja korozivnih produkata slikano USB mikroskopom pri uvećanju od 60x



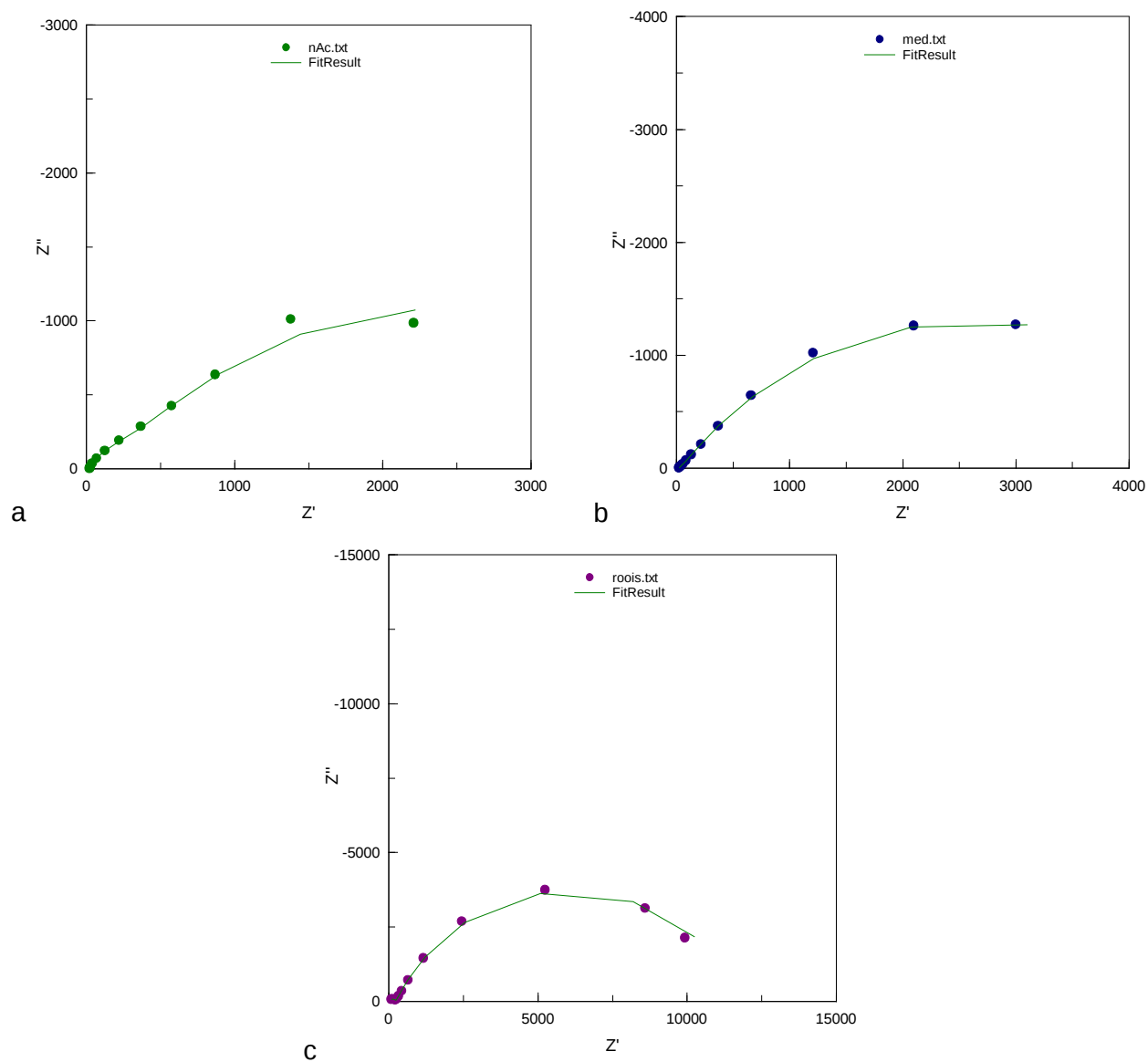
Slika 37. Čelični pin zaštićen propolisom u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl **a)** osušen nakon vađenja iz rastvora **b)** poslije čišćenja alkoholom slikano USB mikroskopom pri uvećanju od 60x

Na Slici 36. su prikazani snimci sa USB mikroskopa pri uvećanju od 60 puta čeličnih uzoraka poslije izlaganja rastvoru $0.51 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. Na Slici 36.a je prikazan uzorak sa korozionim produktima, dok je na slici 36.b taj uzorak mehanički očišćen od korozionih produkata i odmašćen etanolom. Vidljiva su značajna oštećenja metalne površine. Slika 34. prikazuje uzorak iz rastvora gdje je bio prisutan propolis, na Slici 37.a se vidi sloj propolisa koji prekriva površinu elektorde. Slika 37.b pokazuje taj uzorak odmašćen etanolom (jer je propolis rastvorljiv u alkoholu). Površina metala u ovom slučaju je očuvanija nego pri izlaganju neinhibiranom elektrolitu. Poređenjem Slika 36.b i 37.b vidljivo je da propolis štiti površinu metala od korozionog propadanja.

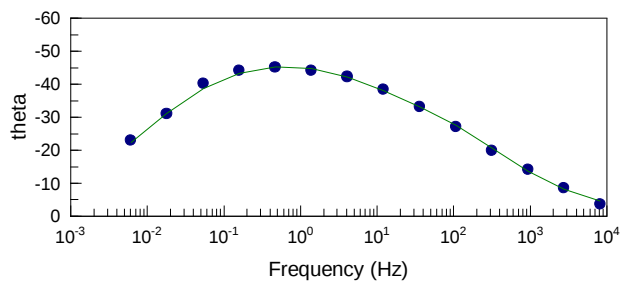
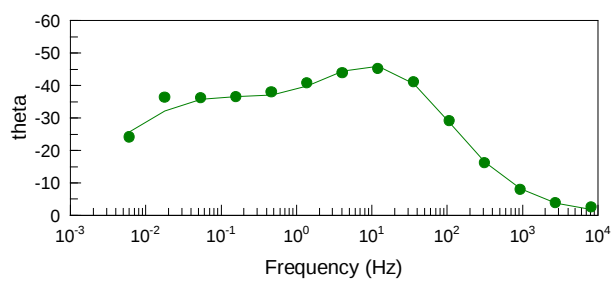
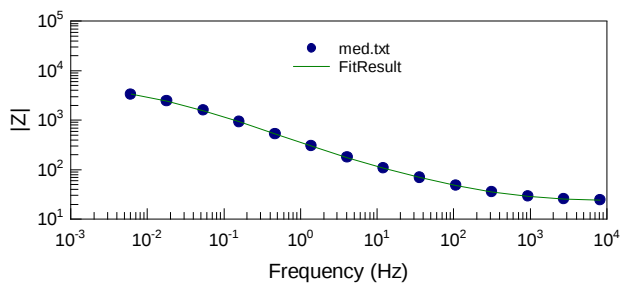
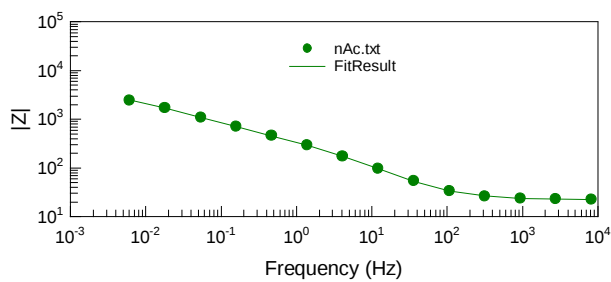


Slika 38. Boja rastvora NaCl: **a)** na početku eksperimenta, **b)** poslije 24 h, **c)** nakon dodavanja propolisa, **d)** poslije 24 h sa propolisom

4.3. ELEKTROHEMIJSKA IMPEDANSNA SPEKTROSKOPIJA

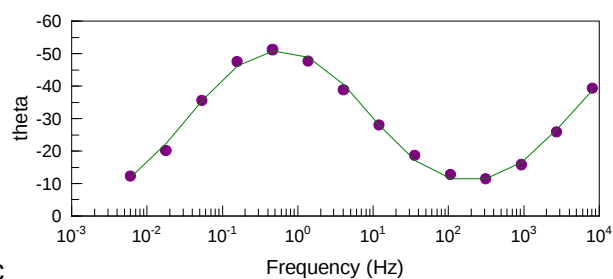
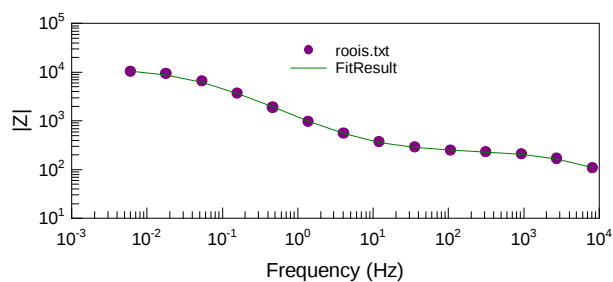


Slika 39. Najkvistove krive ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl: a) bez inhibitora, b) uz prisustvo meda, c) uz prisustvo propolisa



a

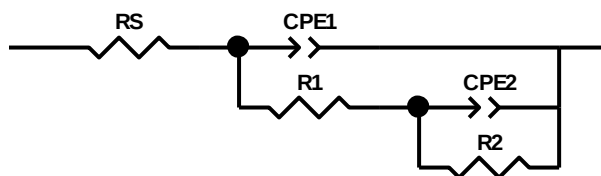
b



c

Slika 40. Bodeove krive ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl: a) bez inhibitora, b) uz prisustvo meda, c) uz prisustvo propolisa

Cilj ovog mjerenja bio je određivanje mehanizma rastvaranja ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora. Na Slici 39. su prikazani Najkvistovi dijagrami dobijeni za ispitivanu leguru u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl bez inhibitora, kao i u prisustvu meda, u koncentraciji 1200 ppm i 1 cm^3 propolisa na 200 cm^3 elektrolita. Tačkama su na dijagramu prikazane eksperimentalno dobijene Najkvistove krive, dok linije predstavljaju simulirane Najkvistove krive koje odgovaraju konstruisanom modelu električnog kola, prikazanog na Slici 41. Vidi se dobro podudaranje eksperimentalnih i simuliranih krivih, što ukazuje da je predloženi model dobar za analiziranje rezultata.



Slika 41. Ekvivalentno električno kolo za modelovanje eksperimentalnih rezultata mjerenja impedanse

Za analizu rezultata dobijenih mjerenjem impedanse ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, bez i u prisustvu inhibitora predloženo je električno kolo sa Slike 41.

Predloženo električno kolo se sastoji od otpora elektrolita, R_S koji je redno vezan na dio kola koji se sastoji od: kola koje predstavlja ponašanje elektrohemijskog dvosloja i čine ga paralelno vezani kapacitet elektrohemijskog dvosloja, CPE2 i otpor prenosa naelektrisanja, R_2 . Ovaj dio kola je redno vezan sa otporom R_1 , koji predstavlja otpor površinskog sloja oksida ili adsorbovanog inhibitora, sve to je paralelno vezano sa kapacitetom površinskog sloja oksida ili adsorbovanog inhibitora, CPE1.

Pošto se kolo sastoji od dvije kapacitivne petlje to upućuje na odvijanje dva procesa.

Vrijednosti otpora i kapaciteta, prikazane u Tabeli 14, dobijene su usklađivanjem eksperimentalnih rezultata i parametara ekvivalentnog kola.

Tabela 14. Elektrohemijski impedansni parametri korozije ugljeničnog čelika u 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl, bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora

	$R_s[\Omega]$	CPE1			$R1[\Omega]$	CPE2			$R2[\Omega]$
		Q	n	$C [\mu F]$		Q	n	$C [F]$	
NaCl	22.12	0.00043397	0.7411	234.46	395.5	0.0015644	0.5623	6795.46	4218
Med	22.69	0.00058812	0.60403	119.10	148.8	0.00042671	0.57563	753.38	5067
propolis	11.78	2.6071E-06	0.73301	0.17452	229	0.00023656	0.71705	353.64	11711

Povećanje prečnika polukruga u prisustvu inhibitora ukazuje na poboljšanje korziona otpornosti ispitivane legure.

Odstupanje Najkvistove krive od idealnog polukruga može biti posledica nesavršenosti površine elektrode, zbog čega dolazi do pojave disperzije [49], zbog toga je kapacitet elektrohemijskog dvosloja u električnom kolu zamijenjen sa konstantno faznim elementom da bi model bio bolje prilagođen rezultatima mjerenja.

Konstantno fazni element se koristi da bi se kvantifikovale različite fizičke pojave, kao što je nehomogenost elektrodne površine, usled hrapavosti, formiranja oksidnih slojeva ili pak adsorpcije inhibitora. CPE se sastoji od konstante Q i ekponenta n [50].

Povećanje vrijednosti n u prisustvu inhibitora ukazuje na smanjenje nehomogenosti površine usled adsorpcije inhibitora [51].

Vrijednost eksponenta n se koristi za određivanje stupnja koji kontroliše brzinu elektrohemijske reakcije. Vrijednost n manja od 0.7 ukazuje da je elektrohemijska reakcija pod difuzionom kontrolom. Ukoliko se vrijednost n nalazi u intervalu od 0.7 do 0.9 to upućuje da je spori stupanj prenos naelektrisanja. Vrijednosti iz Tabele 14. ukazuju da je brzina korozije ugljeničnog čelika u ispitivanom rastvoru hlorida kontrolisana difuzijom, kao i u rastvoru gdje je prisutan med, dok u sistemu gdje je prisutan propolis spori stupanj elektrohemijske reakcije postaje prenos naelektrisanja [52].

Vrijednost kapaciteta dvojnog sloja računa se prema jednačini:

$$C = (QR_{ct}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Iz Tabele 14. se vidi da u prisustvu inhibitora dolazi do smanjenja vrijednosti kapaciteta dvojnog sloja, što se može objasniti adsorpcijom inhibitora na površinu legure. Do smanjenja C dolazi usled povećanja debljine elektrohemijskog dvosloja, što je posledica smanjenja lokalne dielektrične konstante do čega je došlo usled postepenog susptituisanja, na granici elektroda/elektrolit, molekula vode molekulima inhibitora [53].

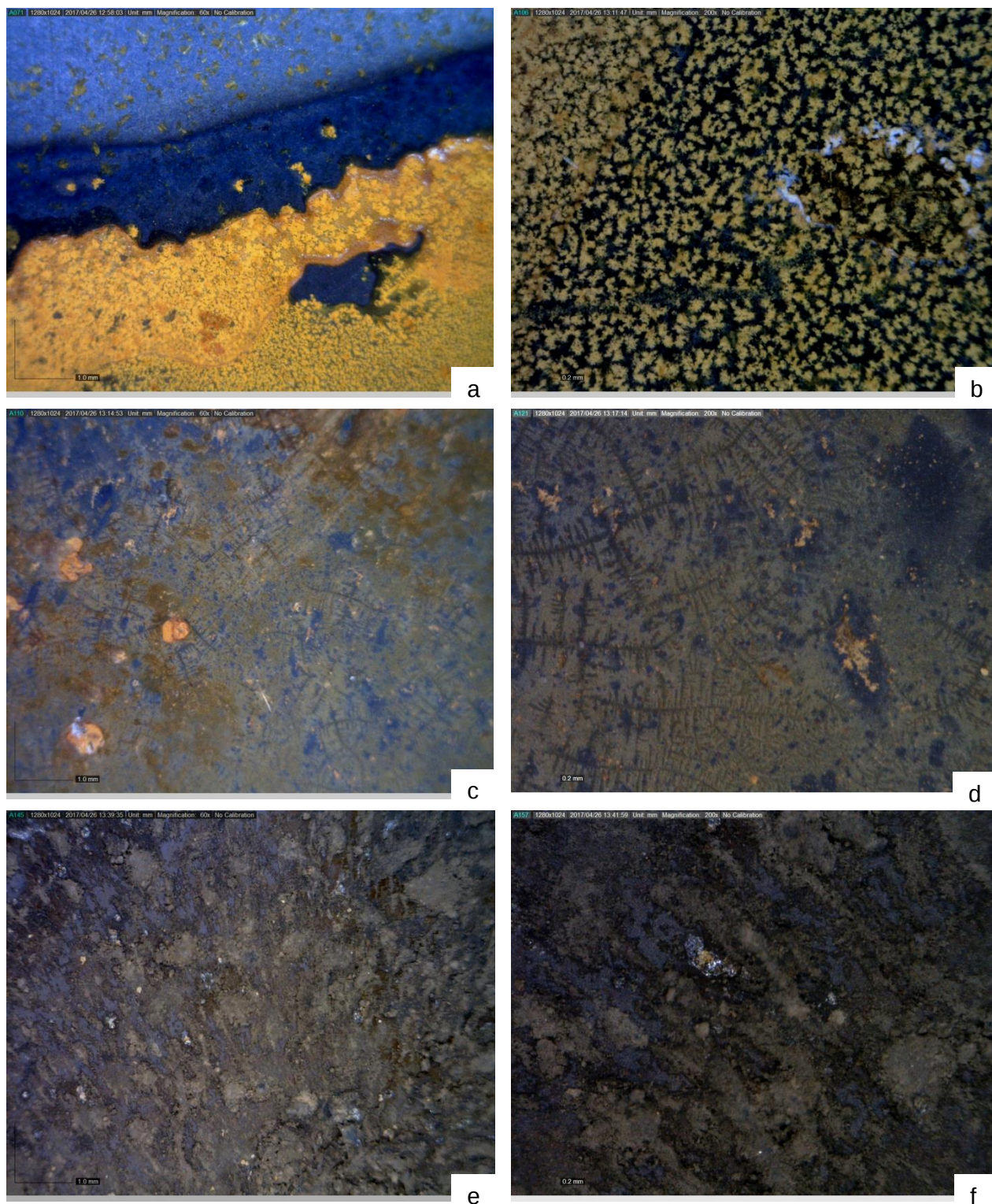
Povećanje otpora R ukazuje na smanjenje brzine korozije.

4.3. OPTIČKA ISPITIVANJA POVRŠINE



Slika 42. Makro slika površine pločica ugljeničnog čelika poslije izlaganja 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl poslije mehaničkog čišćenja površine:

- a)** bez inhibitora, **b)** uz prisustvo meda, **c)** uz prisustvo propolisa,
bez čišćenja površine od korozivnih pridukata:
d) bez inhibitora, **e)** uz prisustvo meda, **f)** uz prisustvo propolisa,

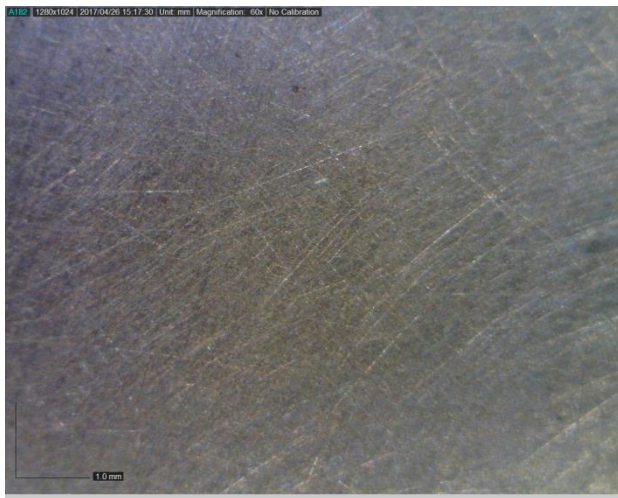


Slika 43. Snimak površine čelika USB mikroskopom nakon izlaganja 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl:

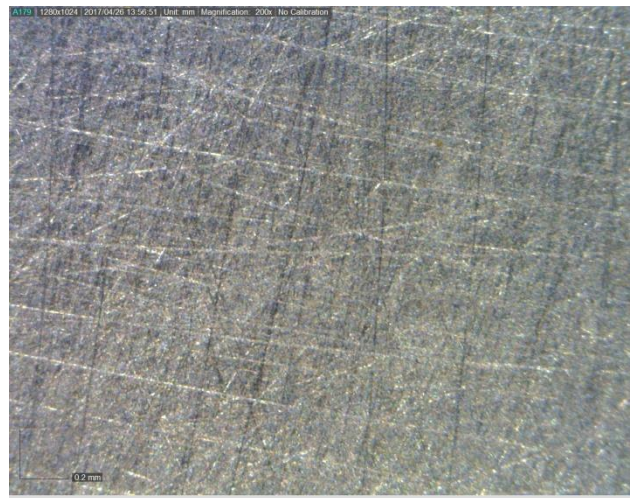
a) uvećanje 60 puta, **b)** uvećanje 200 puta,

c) uz dodatak meda, uvećanje 60 puta, **d)** uz dodatak meda, uvećanje 200 puta,

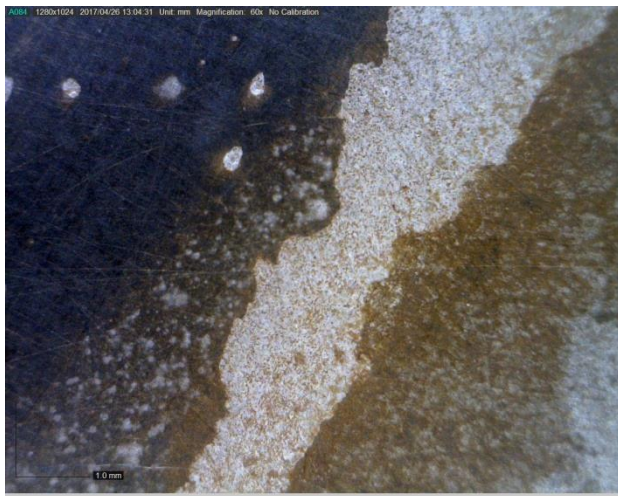
e) uz dodatak propolisa, uvećanje 60 puta, **f)** uz dodatak propolisa, uvećanje 200 puta



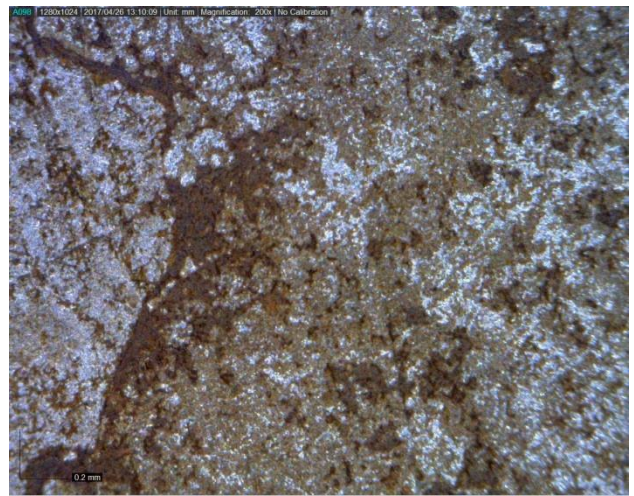
a



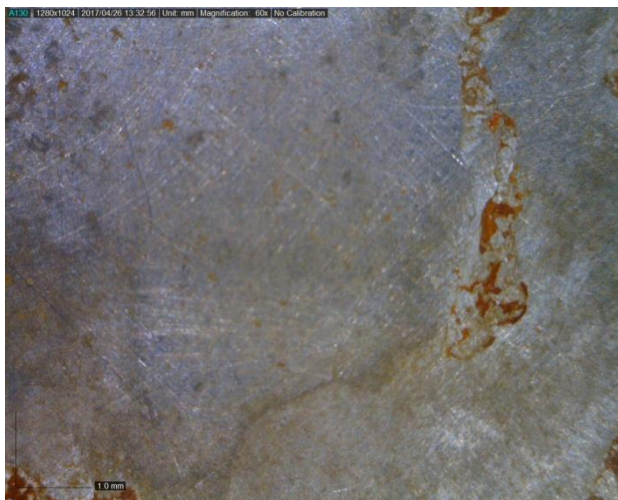
b



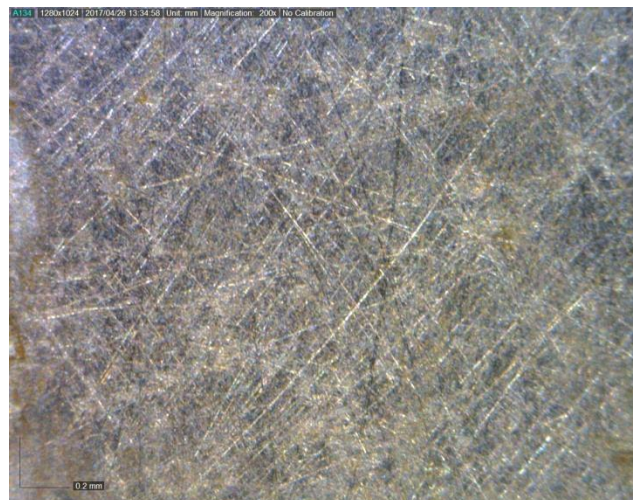
c



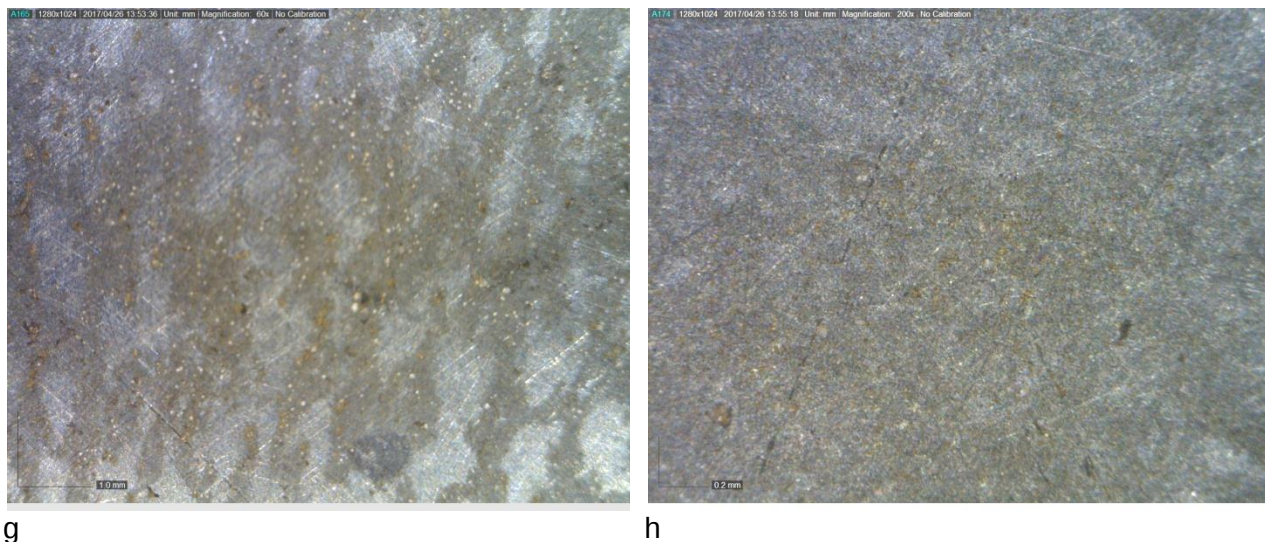
d



e



f



Slika 44. Snimak površine čelika USB mikroskopom:

- a)** prije izlaganja elektrolitu, uvećanje 60 puta, **b)** prije izlaganja elektrolitu, uvećanje 200 puta, nakon izlaganja $0.51 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, mehaničkog čišćenja i odmašćivanja površine etanolom:
c) uvećanje 60 puta, **d)** uvećanje 200 puta,
e) uz dodatak meda, uvećanje 60 puta, **f)** uz dodatak meda, uvećanje 200 puta,
g) uz dodatak propolisa, uvećanje 60 puta, **h)** uz dodatak propolisa, uvećanje 200 puta

Slika 43. prikazuje snimke površine čelika USB mikroskopom pri uvećanjima od 60 i 200 puta, poslije izlaganja neinhibiranim i inhibiranim sistemima. Na slici 43.a i 43.b, koja prikazuje površinu legure poslije izlaganja rastvoru NaCl, vidi se velika količina korozivnih produkata boje karakteristične za okside i hidrokside gvožđa [13, 15]. Na slikama koje prikazuju površinu elektode kada je u elektrolitu prisutan med, 43.c i 43.d vidi se da je oksidni sloj tanji, dok se na slikama 43.e i 43.f, koje prikazuju površinu elektode kada je u elektrolitu prisutan propolis vidi da sloj nema narandžastu boju oksida gvožđa, već je crn, kao i rastvor NaCl u kome je prisutan propolis poslije određenog vremena stajanja elektode u njemu.

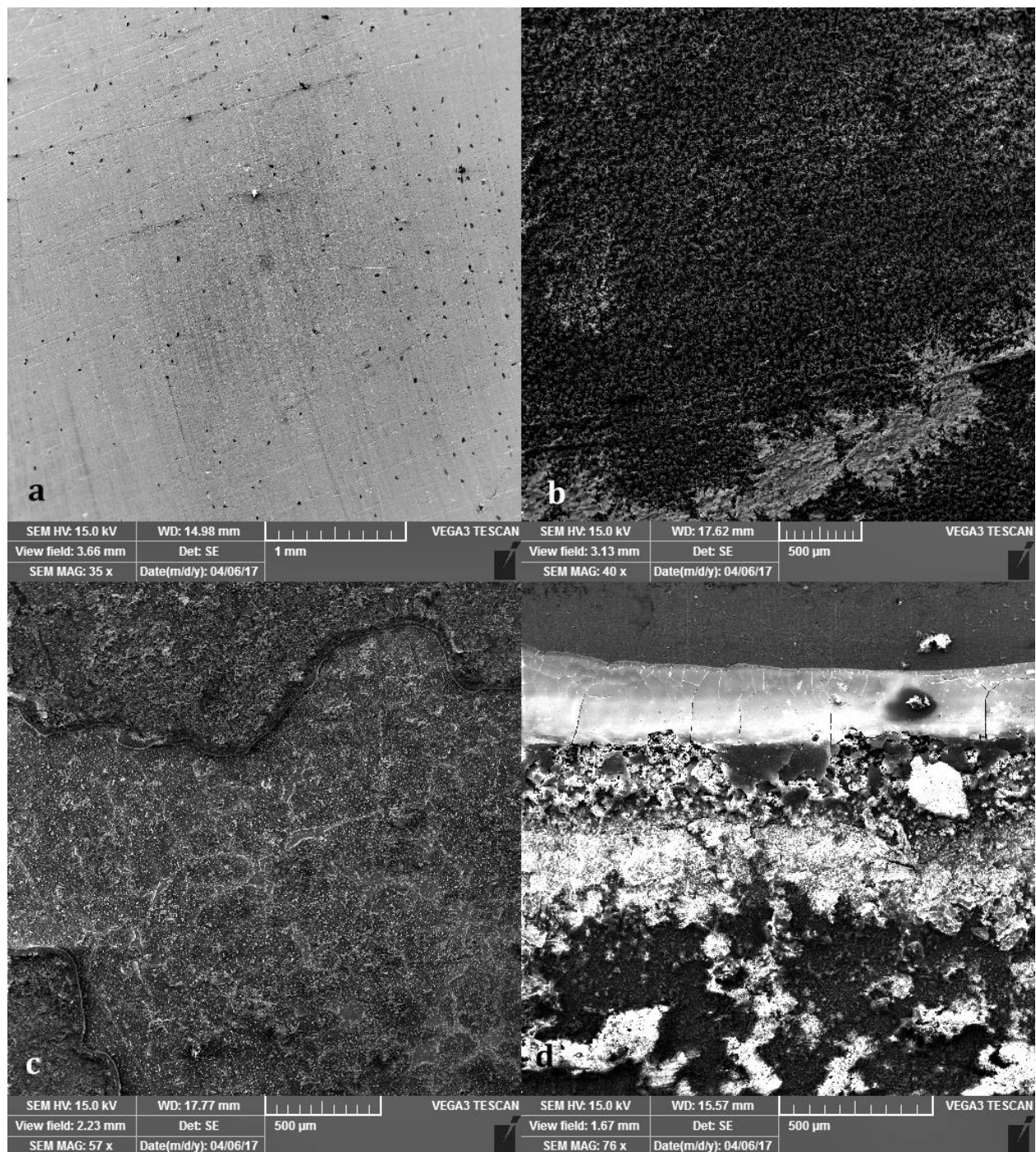
Na Slici 44. su prikazani snimci površine elektode USB mikroskopom pri uvećanju od 60 i 200 puta, elektode prije izlaganja elektrolitu i poslije izlaganja i mehaničkog čišćenja i odmašćivanja površine.

Poređenjem slika 44.a i 44.b, na kojima je čista površina čelika, prije izlaganja elektrolitu, i slika 44.c i 44.d, na kojima je površina nakon izlaganja elektrolitu bez inhibitora, može se uočiti značajno oštećenje površine čelične pločice dejstvom $0.51 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. Na slikama 44.e i 44.f, koje prikazuju površinu nakon izlaganja elektrolitu u kome je prisutan med, oštećenja su

manja, a površina elektode koja je bila u rastvoru NaCl u koji je dodat propolis (slike 44.g i 44.h) najsličnija je površini prije izlaganja elektrolitu.

Pošto su oštećenja najmanja u sistemu u kome je prisutan propolis to potvrđuje rezultate dobijene elektrohemijskim mjerenjima.

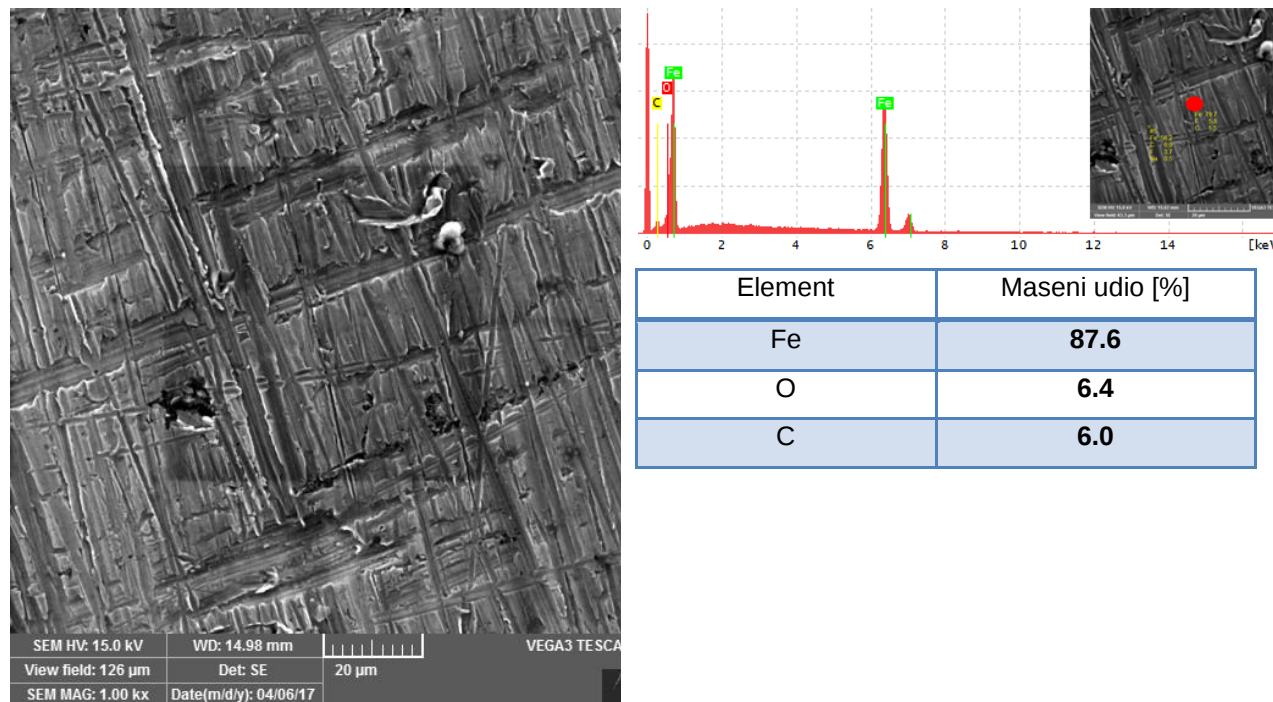
3.4. SEM I EDX ANALIZA



Slika 45. Snimak površine čelika elektronskim mikroskopom:

a) prije izlaganja elektrolitu, **b)** nakon izlaganja neinhibiranom elektrolitu, **c)** nakon izlaganja elektrolitu u prisustvu meda, **d)** nakon izlaganja elektrolitu u prisustvu propolisa

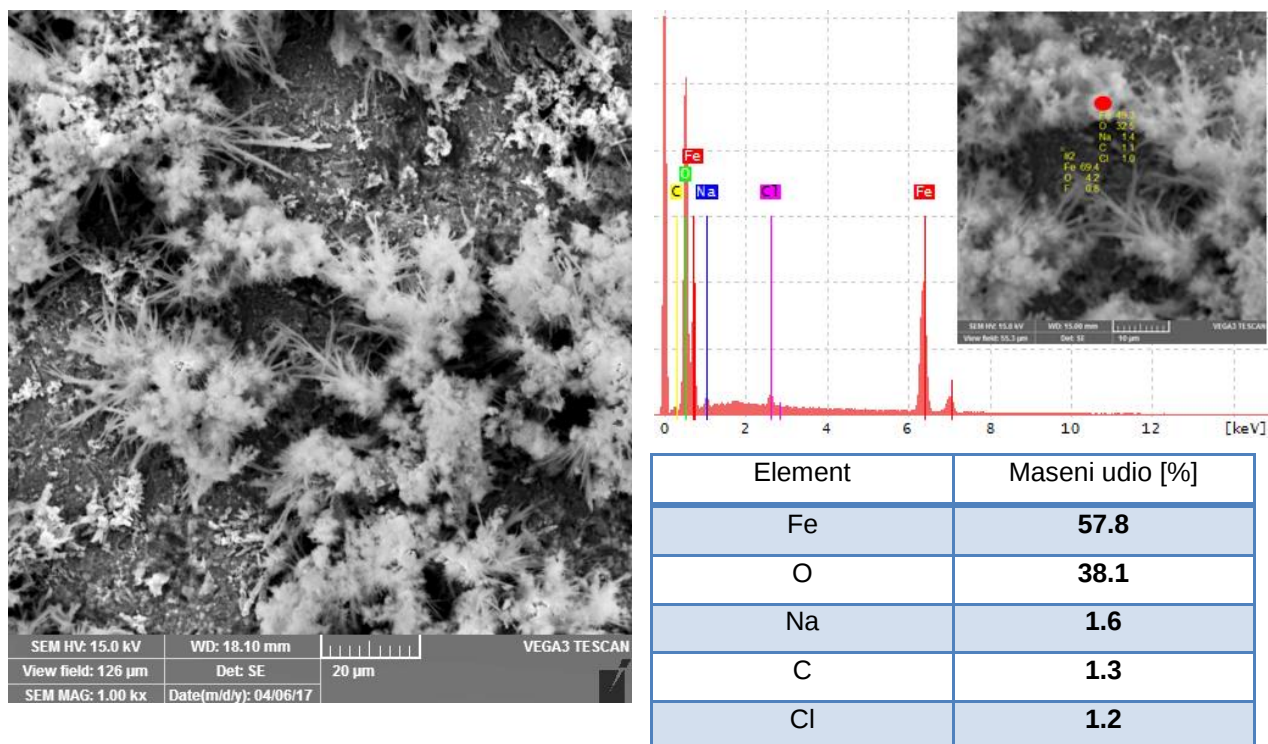
Mikrostruktura površine čelika prije i nakon izlaganja neinibiranom i inhibiranom elektrolitu prikazana je na Slici 45. Snimak površine elektronskim mikroskopom čelika prije izlaganja elektrolitu, pri uvećanju od 1000 puta prikazan je na Slici 46. Posmatranjem mikrostrukture površine čelika prije izlaganja elektrolitu vidi se da je površina glatka, uz ogrebotine zaostale nakon brušenja, ali bez korozivnih oštećenja. EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) analizom je utvrđeno da je na površini u najvećoj mjeri zastupljeno gvožđe, a da u manjim količinama ima ugljenika i kiseonika.



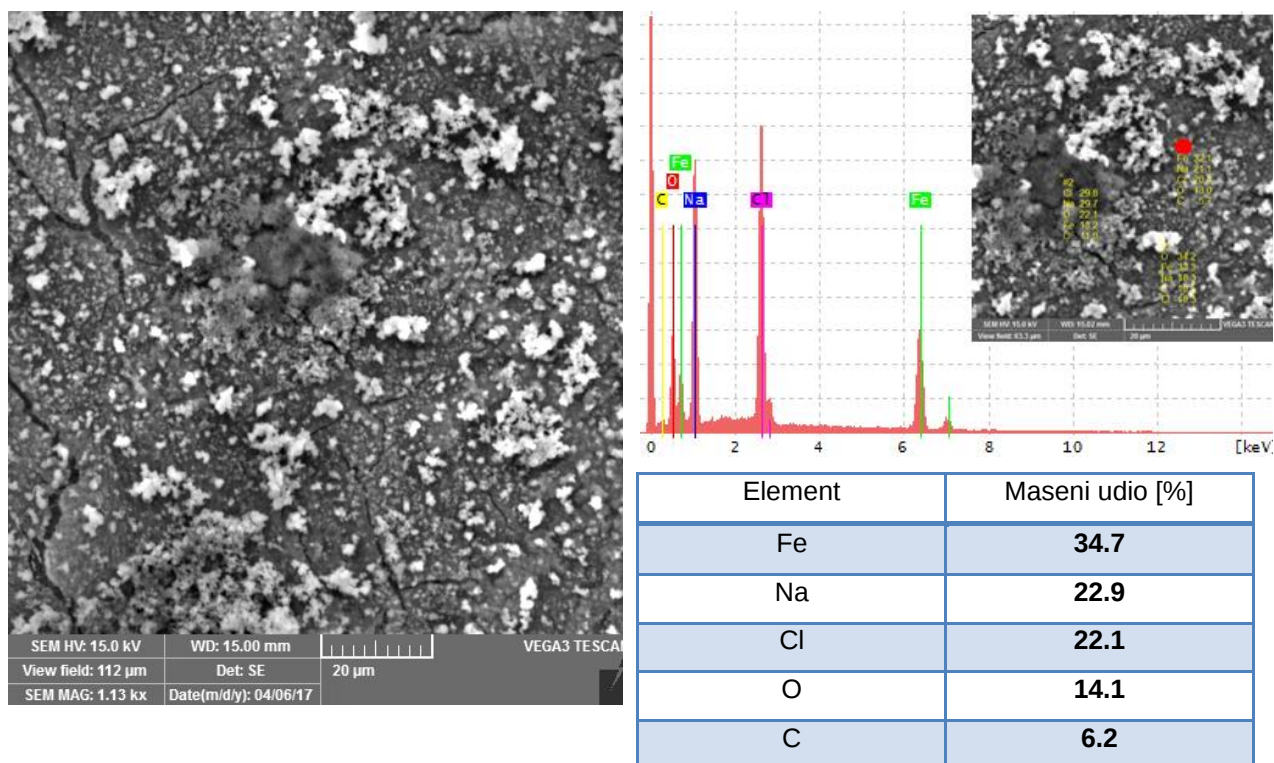
Slika 46. SEM snimak i EDX analiza površine čelika prije izlaganja elektrolitu

Na Slici 47. je prikazan snimak površine čelika elektronskim mikroskopom nakon izlaganja 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl. U ovom slučaju EDX analiza je pokazala da su najzastupljeniji gvožđe i kiseonik, a da u malim količinama ima natrijuma, hlora i ugljenika. Ovakvi rezultati upućuju na to da je površina prekrivena produktima korozije, odnosno oksidima i hloridima gvožđa.

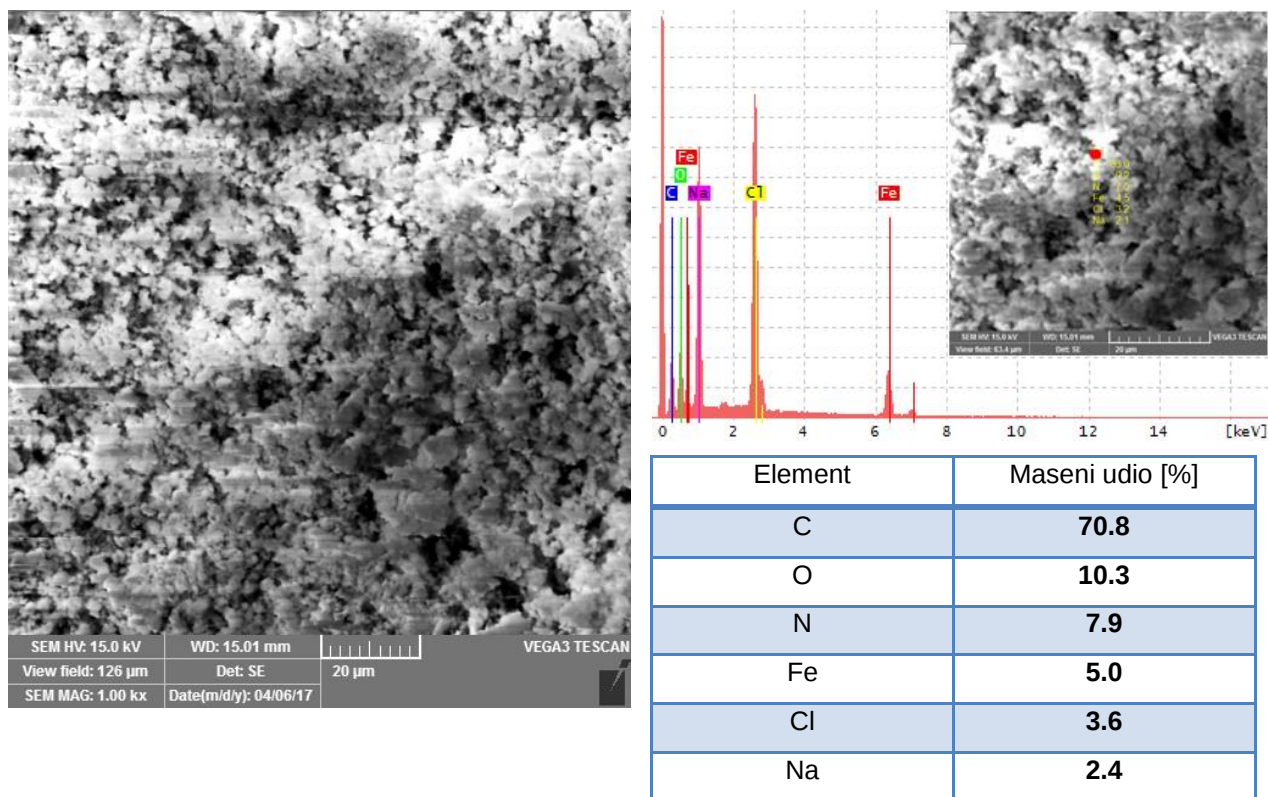
Rezultati ove analize na uzorcima iz inhibiranih sistema, pokazuju da na površini koja je bila u rastvoru gdje je prisutan med, ima najviše gvožđa, natrijuma i hlora, što je znak da se na površini nalazi iskristalisani NaCl, uz koji su prisutni i oksidi gvožđa, ali u manjoj mjeri, na šta ukazuje nizak procenat zastupljenosti kiseonika.



Slika 47. SEM snimak i EDX analiza površine čelika poslije izlaganja 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl



Slika 48. SEM snimak i EDX analiza površine čelika poslije izlaganja 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl u prisustvu meda



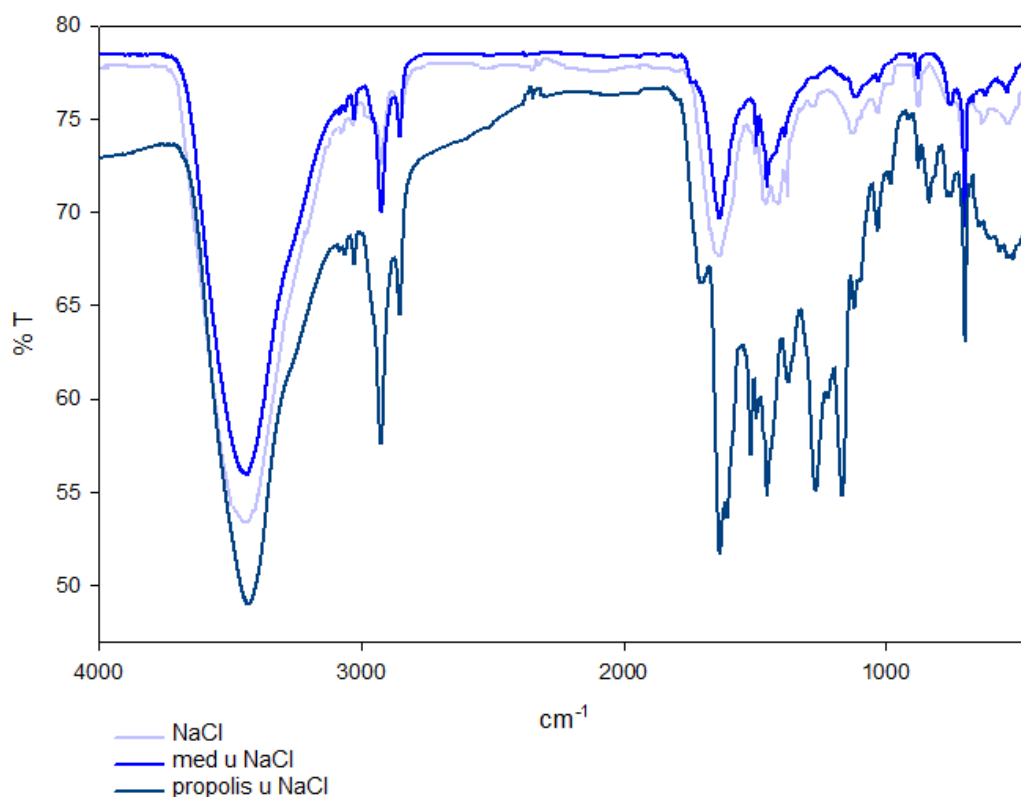
Slika 49. SEM snimak i EDX analiza površine čelika poslije izlaganja 0.51 mol dm⁻³ rastvoru NaCl u prisustvu propolisa

Na površini koja je inhibirana propolisom ima najviše ugljenika, čak oko 71 %, što se može povezati sa hemisorpcijom propolisa na površinu elektrode. U malim procentima su prisutni kiseonik, azot, gvožđe, hlor i natrijum.

4.5. FTIR ANALIZA

U cilju ispitivanja osobina oksidnog sloja, i razlika između sloja koji se stvara u odsustvu i u prisustvu inhibitora urađena je FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analiza korozionih produkata sa površine elektrode izložene dejstvu elektrolita, kao i onih iz inhibiranog sistema.

Na Slici 50. je prikazan FTIR spektar korozionih produkata X52 L5 čelika nakon izlaganja rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora.



Slika 50. FTIR spektar korozionih produkata X52 L5 čelika nakon izlaganja rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora

U Tabeli 15. je napravljen pregled mogućih veza na onosvu pikova sa FTIR spektar korozionih produkata X52 L5 čelika nakon izlaganja rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora, koji je prikazan na Slici 50.

Pikovi koji se u prava dva uzorka javljaju na 3436, a u uzorku sa propolisom na 3430 cm^{-1} mogu biti pripisani površinski vezanoj vodi [54]. U sva tri uzorka su identifikovani pikovi karakteristični za alkil-hloridnu vezu, C-Cl [55]. Pikovi koji upućuju na prisustvo oksida i oksihidroksida gvožđa identifikovani na spektru uzorka koji je bio u NaCl, ali i onog koji je bio u elektrolitu u koji je dodat med, što se podudara sa rezultatima optičkih ispitivanja, jer korozioni produkti su boje karakteristične za okside gvožđa (Slika 42.d,e). Pikovi koji karakterišu magemit i lepidokrokid (γ faza) [56] identifikovani su na spektru uzorka koji je bio izložen neinhibiranom sistemu. Na dužinama karakterističnim za C-O i aromatičnu C=C vezu, javljaju se pikovi na spektrima uzoraka iz inhibiranih sistema [57,58]. Spektar uzorka koji je bio u rastvoru NaCl, uz prisustvo propolisa, posjeduje pikove karakteristične za C=C, N-O, nitro N=O i nitrilne $\text{C}\equiv\text{N}$ veze [55,57,58].

Tabela 15. Pikovi sa FTIR spektar korozionih produkata X52 L5 čelika nakon izlaganja rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora

NaCl	Med u NaCl	Propolis u NaCl	Moguće grupe	reference
544	545	-	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[56, 59]
698	620, 697	697	C-Cl	[55]
630	-	-	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[56, 59, 60]
-	670	-	$\delta\text{-FeOOH}$	[56, 59]
875	876	875, 2983	alifatično C-H	[54, 57, 61]
897	890	-	$\alpha\text{-FeOOH}$	[56, 59]
-	1021	1031, 1166	C-O	[57, 58]
1123	1115	-	$\delta\text{-FeOOH}$	[56, 59]
1161	-	-	$\gamma\text{-FeOOH}$	[56, 57, 59]
-	-	1267, 1373	N-O nitro	[57]
-	1526	1527	C=C aromatični prsten	[58]
-	-	1452	nitro N=O	[55]
-	-	1632	C=C	[58]
-	-	2309	nitrilna $\text{C}\equiv\text{N}$	[55]
-	3026	3026	O-H karboksilne kiseline	[55]
3436	3436	3430	O-H 28	[54, 62]

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih ispitivanja i njihove analize utvrđeno je da se med i propolis mogu koristiti kao inhibitori korozije X52 L5 čelika u 0.51 mol dm^{-3} rastvoru NaCl.

Za primjenjene koncentracije med je pokazao bolju efikasnost u mirujućem sistemu, uz porast efikasnosti sa porastom koncentracije. U mirnom elektrolitu med se ponaša kao katodni inhibitor, dok u protočnom sistemu ispunjava kriterijume mješovitog inhibitora, sa većim uticajem na katodnu reakciju.

Izračunate vrijednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije ukazuju da je adsorpcija meda na površini ispitivanog čelika fizički proces.

U slučaju ispitivanja inhibicionog dejstva propolisa na koroziju čelika, primjenom jedne koncentracije, porast brzine miješanja praćen je porastom efikasnosti.

Tokom vremena efikasnost zaštite propolisom u mirujućem sistemu opada, dok u protočnom sistemu raste, pa poslije četiri dana na brzini miješanja od 700 o/min imamo efikasnost od 92.94 %.

Najbolja efikasnost zaštite se postiže primjenom prevlake od propolisa, ali i ona daje bolje rezultate u protočnim sistemima. Maksimalna efikasnost je dobijena pri miješanju od 700 o/min, poslije jednog dana, 99.33%.

Propolis se pokazao i kao dobar inhibitor na već zarđalom čeličnom uzorku, ali u protočnim uslovima.

Analizom kinetičkih parametara utvrđeno je da se propolis hemisorbuje na površinu elektrode, što je potvrđeno i mjerenjima na višim temperaturama, jer povećanjem temperature ne dolazi do smanjenja efikasnosti.

Optička ispitivanja slažu se sa elektrohemijski dobijenim rezultatima. Na površini elektrode zaštićene propolisom, nakon izlaganja elektrolitu gotovo da i nema oštećenja.

SEM i EDX analiza potvrđuju da je na elektrodi izloženoj neinhibiranom sistemu prisutno najviše korozionih produkata, na elektrodi iz sistema inhibiranog medom manji procenat, dok na površini koja je inhibirana propolisom ima 71% ugljenika.

Rezultati FTIR analize pokazuju da korozione produkte sa elektrode izložene neinhibiranom sistemu uglavnom čine oksidi i hidroksidi gvožđa, dok su na površinama elektroda iz inhibiranih sistema prisutne veze karakteristične za organska jedinjenja.

6. LITERATURA

1. Bojan Kraut, Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb 1988.
2. C.P. Dillon, Corrosion Control in the Chemical Process Industries, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.
3. J. Jonson, Stainless Steel Design Stress in EN and ASME Pressure Vessel Codes, Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering, 2000
4. K. Barton, Protection Against Atmospheric Corrosion (New York, NY: John Wiley and Sons, 1973), p. 32.
5. O. L. Riggs, Jr., in C. C. Nathan (Ed.), Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, TX, 1973, p. 11.
6. Corrosion Inhibitors, S. PAPA VINASAM, CANMET Materials Technology Laboratory, Ottawa, Ontario, Canada
7. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0474d208-9108-4927-ace8-4ac5445c5df8/World+Steel+in+Figures+2017.pdf>
8. http://www.efunda.com/Materials/alloys/alloy_home/steels_properties.cfm
9. <http://www.differencebetween.com/difference-between-mild-steel-and-vs-stainless-steel/>
10. Vladimir Vijičić, Korozija i tehnologija zaštite materijala, Beograd 2002
11. John R. Scully, David W. Shoesmith, Eds, Proceedings of the CORROSION/2003, Research Topical Symposium: Modeling and Prediction of Lifetimes for Corrodible Structures, NACE, Houston, 2003.
12. E. E. Stansburz, R.A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM, International, Ohio, 2000.
13. P. Sarin, V. L. Snoeyink, D.A. Lytle, W. M. Kriven, Iron Corrosion Scales: Model for Scale Growth, Iron Release, and Colored Water Formation, Journal of Environmental Engineering American Society of Civil Engineers, 130 (2004) 364–373
14. W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Third Edition. John Wiley and Sons, Inc New York, 1996
15. Vladana N. Rajaković-Ognjanović, Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika, Doktorska disertacija
16. S. Music´ , M. Gotic´ , S. Popovic´ , J. Mater. Sci. 28 (1993) 5744–5752.
17. U.R. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection (London, UK: Arnold, 1946).
18. T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama, Corrosion 56 (2000) 935–941.
19. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsude, H. Nagano, T. Misawa, Corros. Sci. 36 (1994) 283–299.
20. Gunasekaran G, Natrajan R & Palaniswamy N, Corros Sci, 43 (2001) 1615

21. Shanmugamani M V & Muralidharan V S, J Appl Electrochem, 15 (1985) 675
22. R. L. Martin, B. A. Alink, T. G. Braga, and A. J. McMahon, R. Weare, Environmentally acceptable water soluble corrosion inhibitors, CORROSION/95, Paper No. 36, NACE Houston, TX, 1995.
23. A. Frignani, G. TrabANELLI, F. Zucchi, and M. Zucchini, Proceedings of 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 1980, p. 1185.
24. V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, J. Wiley, New York, 1998, p. 39.
25. A. Y. El-Etre and M. Abdallah, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water," Corrosion Science, vol. 42, no. 4, pp. 731–738, 2000.
26. A.Y. El-Etre, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. copper in neutral aqueous solution, Corros. Sci. 40 (1998) 1845.
27. L.Vrsalović, S.Gudić, and M.Kliškić, "Salvia officinalis L. honey as corrosion inhibitor for CuNiFe in sodium chloride solution," Indian Journal of Chemical Technology, vol. 19, pp. 96–102, 2012.
28. S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić, Corrosion inhibition of AA 5052 aluminium alloy in NaCl solution by different types of honey, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 998-1011.
29. Wan Nik, W. B., Zulkifli, M. F., Rosliza, R., Ghazali, M. J., & Khaled, K. F. (2011). Potential of honey as corrosion inhibitor for aluminium alloy in seawater. World Applied Sciences Journal, 14(2), 215-220
30. M. Emad, M. AL-Rasheedi Nigella Sativa and Natural Honey as Corrosion Inhibitors for Copper in Cooling Water Systems, J. Mater. Environ. Sci.6(1)(2015)
31. I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors, Corros. Sci. 50 (2008) 1498-1504.
32. A. S. Fouda and A.Hamdy Badr: Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions, African Journal of Pure and Applied Chemistry, Vol.7(10),p.350-359, October, 2013
33. H. Hachelef, A. Benmoussat, A. Khelifa, D. Athmani, D. Bouchareb: Study of corrosion inhibition by Electrochemical Impedance Spectroscopy method of 5083 aluminum alloy in 1M HCl solution containing propolis extract, J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1751-1758
34. Femiana Gapsari, Rudy Soenoko, Agus Suprpto, and Wahyono Suprpto, "Bee Wax Propolis Extract as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for 304SS in Sulfuric Acid,"

- International Journal of Corrosion, vol. 2015, Article ID 567202, 10 pages, 2015.
doi:10.1155/2015/567202
35. <http://www.86steelpipe.com>
36. D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, Instrumental methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, 2001.
37. M. E. Orazen, B. Tribollet: Electrochemical impedance spectroscopy, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008
38. R. Babolan, Corrosion tests and standards, Application and interpretation- second edition, ASTM International, USA, 2005.
39. H. Otmačić Ćurković, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti, Corros. Sci., 52 (2010) 398.
40. L. Vrsalović, D. Sardelić, S. Gudić, M. Kliškić, JAC (2014) 321 Liu, F.G.; Du, M.; Zhang, J.; Qiu, M. Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor. Corros. Sci. 2009, 51, 102–109.
41. Wang, Z. The inhibition effect of bis-benzimidazole compound for mild steel in 0.5 M HCl solution. Int. J. Electrochem. Sci. 2012, 7, 11149–11160
42. Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C., Agostinho, S. M. L. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. Journal of Electroanalytical Chemistry, 472(2) (1999) 112-119
43. A. Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. Colloid Interf. Sci., 314 (2007) 578.
44. Dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković, red. prof. ELEKTROKEMIJA, Interni udžbenik, Zagreb, 2000.
45. S.M.A. Hosseini, M. Salari, E. Jamalizadeh, S. Khezripour, M. Seifi, Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 100–105.
46. X. He, Y. Jiang, C. Li, W. Wang, B. Hou, L. Wu, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0 M HCl solution, Corros. Sci. 83 (2014) 124–136.
47. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild

- steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172–2181.
48. X. Wang, Y. Wan, Y. Gu, Y. Ma, F. Shi, W. Nui, Q. Wang, Inhibition and adsorptive behavior of synthesized 1,4-bis (2-benzimidazolyl) benzene on mild steel in 3 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1840–1853.
 49. K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – a combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234.
 50. S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276–289.
 51. C.C. Li, X.Y. Guo, S. Shen, P. Song, T. Xu, Y. Wen, H.F. Yang, Adsorption and corrosion inhibition of phytic acid calcium on the copper surface in 3 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.* 83 (2014) 147–154.
 52. D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation, *Corros. Sci.* 55 (2012) 254–266.
 53. D. Wang, B. Xiang, Y. Liang, S. Song, C. Liu, Corrosion control of copper in 3.5 wt.% NaCl solution by Domperidone: experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 85 (2014) 77–86.
 54. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron–Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Springer, Berlin, 1996, p. 573.
 55. <http://www.compoundchem.com/2015/02/05/irspectroscopy/>
 56. A. L. Andrade; D. M. Souza; M. C. Pereira; J. D. Fabris; R. Z. Domingues: Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach, *Cerâmica* vol.55 no.336 São Paulo Oct./Dec. 2009
 57. R. I. Pramana, R. Kusumastuti, J. W. Soedarsono and A. Rustandi: Corrosion inhibition of low carbon steel by *Pluchea indica* Less. in 3.51 % NaCl solution
 58. J. Alice, C.P. Prabhakaran, *Ind. J. Chem. A* 29 (1990) 491C.
 59. Saman Hosseinpour, Magnus Johnson: *Vibrational Spectroscopy in Studies of Atmospheric Corrosion*, Materials, April 2017
 60. R. Jasinski, A. Lob, *J. Electrochem. Soc.* 135 (3) (1988) 551.
 61. M. Mizushima, T. Shimauchi, in: *Sekigaisenkyuushuu to Raman kouka*, Kyoritsu Shuppan, 1958 (Chapter 8C)
 62. http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/Instructor_Resources/Chapter_13/Text/Images/FG13_14-01T04.JPG