L-triptofan kao "zeleni" inhibitor korozije ugljičnog čelika u kiseloj kloridnoj otopini

Stipan, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:641228

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mia Stipan

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:
Mia Stipan

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na pruženom vodstvu i strpljenju te prenesenom znanju. Zahvaljujem i svim ostalim zaposlenicima Laboratorija za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na pruženoj pomoći i izdvojenom vremenu i pažnji.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na neizmjernoj podršci tijekom cijelog studija.

Mia Stipan

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602-04/21-6/1	
Ur. broj: 15-1703-21	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MIA STIPAN** Mat. br.: 0035199089

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **L-triptofan kao „zeleni" inhibitor korozije ugljičnog čelika u kiseloj kloridnoj otopini**

Naslov rada na engleskom jeziku: **L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution**

Opis zadatka:

U zaštiti čeličnih konstrukcija koristi se više metoda zaštite od korozije čije se područje primjene i način djelovanja dosta razlikuje. Sve stroži ekološki zahtjevi, posebno emisije hlapivih organskih otapala u okoliš uvjetovali su sve širu primjenu ekološki prihvatljivih inhibitora korozije.

U teorijskom dijelu rada potrebno je izučiti literaturu, obraditi i na prikladan način prikazati svojstva i primjenu inhibitora koroziji u zaštiti ugljičnih čelika..

U eksperimentalnom dijelu rada, elektrokemijskom metodom kvazi – potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije te snimanjem polarizacijskih krivulja odrediti korozijski potencijal Ekor i brzinu korozije čeličnih uzoraka zaštićenih različitim koncentracijama L-triptofana u kiseloj kloridnoj otopini pri sobnoj temperaturi.
Analizirati rezultate, dati zaključak, navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
6. svibnja 2021.

Rok predaje rada:
8. srpnja 2021.

Predviđeni datum obrane:
12. srpnja do 16. srpnja 2021.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
POPIS KRATICA VIII
SAŽETAK IX
SUMMARY X
1. UVOD 1
1.1. Pojavni oblici korozije 2
1.2. Metode zaštite od korozije 5
2. UGLJIČNI ČELICI 6
2.1. Podjela i svojstva ugljičnih čelika 6
2.1.1. Niskougljični čelici 6
2.1.2. Srednjeugljični čelici 7
2.1.3. Visokougljični čelici 8
2.2. Korozija ugljičnih čelika 9
3. INHIBITORI KOROZIJE 11
3.1. Mehanizmi inhibicije korozijskih procesa 11
3.2. Učinkovitost inhibitora korozije 12
3.3. Klasifikacija inhibitora korozije 13
3.4. Organski inhibitori korozije 14
3.4.1. Mehanizam djelovanja organskih inhibitora korozije 15
3.4.2. Skupine organskih inhibitora korozije 18
4. ELEKTROKEMIJSKE METODE KOROZIJSKIH ISPITIVANJA 20
4.1. Metoda otvorenog strujnog kruga 20
4.2. Metoda linearne polarizacije 21
4.3. Metoda potenciodinamičke polarizacije 22
4.4. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) 23
5. EKSPERIMENTALNI DIO 24
5.1. Inhibitor korozije 24
5.2. Određivanje optimalne koncentracije inhibitora 24

5.2.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga 26
5.2.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) 27
5.2.3. Metoda linearne polarizacije 31
5.2.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije 32
5.3. L-triptofan kao inhibitor korozije u kloridnom mediju 35
5.3.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga 37
5.3.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) 38
5.3.3. Metoda linearne polarizacije 40
5.3.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije 41
5.3.5. Stereomikroskopsko ispitivanje površine 43
5.4. Analiza rezultata 45
6. ZAKLJUČAK 46
LITERATURA 47
PRILOZI 52

POPIS SLIKA

Slika 1. Životni ciklus metalnog materijala [1] 1
Slika 2. Shematski prikaz anodne i katodne reakcije [3] 2
Slika 3. Opća korozija dijela broda [5] 2
Slika 4. Shematski prikaz galvanske korozije na primjeru aluminija i bakra [6] 3
Slika 5. a) početna faza i b) poodmakla faza korozije u procjepu [4] 3
Slika 6. Shematski prikaz rupičaste korozije [7] 3
Slika 7. Propagacija korozije duž kristalnih zrna [8] 4
Slika 8. Lokalna decinkacija mjedi [9] 4
Slika 9. a) transkristalno i b) interkristalno napredovanje napetosne korozije [10] 4
Slika 10. Mikrostruktura niskougljičnog čelika C10E [12] 7
Slika 11. Mikrostruktura C45 srednjeugljičnog čelika prije i nakon kaljenja [16] 8
Slika 12. Mikrostruktura C105U visokougljičnog čelika [12] 9
Slika 13. Korozija čelične armature u betonu [20] 10
Slika 14. Shematski prikaz korozije čelične armature u betonu [21] 10
Slika 15. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom anodnog inhibitora i b) bez inhibitora [27] 14
Slika 16. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom katodnog inhibitora i b) bez inhibitora 15
Slika 17. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom mješovitog inhibitora i b) bez inhibitora 15
Slika 18. Adsorpcija organske molekule inhibitora na metalnoj površini [26] 16
Slika 19. Simulacija adsorpcije molekule imidazolina na a) Fe, b) Fe_3O_4 i c) Fe_2O_3 površinu, lijevo – odozgo, desno – bočno [29] 17
Slika 20. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže dušik [26] 18
Slika 21. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže sumpor [26] 19
Slika 22. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže kisik [26] 19
Slika 23. Izgled krivulja dobivenih metodom otvorenog strujnog kruga [35] 21
Slika 24. Određivanje polarizacijskog otpora [11] 22
Slika 25. Određivanje gustoće korozijske struje Tafelovom ekstrapolacijom [38] 22
Slika 26. a) Bodeov i b) Nyquistov dijagram za prikazan model strujnog kruga 23
Slika 27. L-triptofan korišten u ispitivanjima 24
Slika 28. Ispitni uzorak općeg konstrukcijskog čelika 25

Slika 29. Sustav ispitnog uređaja, ćelije i uzorka 26
Slika 30. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu za ispitivane otopine 27
Slika 31. Krivulje linearne polarizacije svih otopina 31
Slika 32. Tafelove krivulje za ispitne otopine destilirane vode 35
Slika 33. SevenMulti uređaj za mjerenje fizikalno – kemijskih svojstava otopina 36
Slika 34. Preklopljeni dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu 37
Slika 35. Preklopljene krivulje linearne polarizacije ispitnih otopina 40
Slika 36. Preklopljene tafelove krivulje ispitnih otopina 43
Slika 37. Leica stereomikroskop 43

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva niskougljičnih čelika [14] 7
Tablica 2. Mehanička svojstva srednjeugljičnih čelika [17] 8
Tablica 3. Mehanička svojstva visokougljičnih čelika 9
Tablica 4. Korozijski potencijali ispitivanih koncentracija L-triptofana u destiliranoj vodi ... 26
Tablica 5. Strujni krugovi korišteni za obradu podataka 28
Tablica 6. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za destiliranu vodu 29
Tablica 7. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,0025 M otopinu L-trp 29
Tablica 8. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,005 M otopinu L-trp 30
Tablica 9. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,005 M otopinu L-trp 30
Tablica 10. Elektrokemijski parametri dobiveni iz krivulja linearne polarizacije svih otopina 32
Tablica 11. Tafelove krivulje i rezultati ispitivanja za otopine L-trp u destiliranoj vodi 33
Tablica 12. Fizikalno - kemijska svojstva otopina 36
Tablica 13. Rezultati ispitivanja metodom otvorenog strujnog kruga 37
Tablica 14. Rezultati EIS za vodovodnu vodu 38
Tablica 15. Rezultati EIS za 1% otopinu NaCl 39
Tablica 16. Rezultati EIS za 3,5% otopinu NaCl 39
Tablica 17. Rezultati dobiveni na temelju linearnog dijela polarizacijske krivulje 41
Tablica 18. Tafelove krivulje i rezultati ispitivanja Tafelove ekstrapolacije 41
Tablica 19. Površine uzorka prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja 44

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
HRB	-	tvrdoća po Brinnelu
E	GPa	modul elastičnosti
R_e	MPa	granica razvlačenja
R_m	MPa	vlačna čvrstoća
η	%	učinkovitost inhibitora korozije
v	g/cm^{2}h	brzina korozije
v_{ni}	g/cm^{2}h	brzina korozije u mediju bez inhibitora
v_i	g/cm^{2}h	brzina korozije u mediju s inhibitorom
Δm	g	gubitak mase uzorka nakon ispitivanja
S	cm^2	površina uzorka
Δt	h	vrijeme trajanja ispitivanja
pH	-	mjera kiselosti otopine
c	M	molarna koncentracija
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
R_p	Ω	polarizacijski otpor
I	μA	jakost struje
j_{kor}	μA/cm^2	gustoća korozijske struje
R_{el}	Ωcm^2	otpor elektrolita
R_f	Ωcm^2	otpor filma inhibitora
R_{ct}	Ωcm^2	otpor prijenosu naboja
C_{dl}	F/cm^2	kapacitet dvosloja
Q	F/cm^2	međufazni kapacitet
C_i	F/cm^2	kapacitet elementa ekvivalentnog kruga
R_{sum}	Ωcm^2	ukupan otpor sustava
Z	Ω	impedancija
$E(I=0)$	mV	potencijal otvorenog strujnog kruga
I_{kor}	μA	jakost korozijske struje
v_{kor}	mmpy	brzina korozije
β_A	-	nagib anodnog Tafelovog pravca
β_K	-	nagib katodnog Tafelovog pravca

Ap	mV	apsolutni potencijal otopine
Rel	mV	relativni potencijal otopine
λ	mS/cm	vodljivost otopine
TDS	g/L	količina otopljene krute tvari
SAL	‰	salinitet
Res	Ωcm	otpornost otopine

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
DC	*Direct Current* – istosmjerna struja
AC	*Alternate Current* – izmjenična struja
L-trp	L-triptofan

SAŽETAK

Rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu navedeni su osnovni oblici korozijskih oštećenja te glavne metode zaštite od korozije od kojih su detaljnije obrađeni inhibitori korozije. Također, obrađeni su ugljični čelici i elektrokemijske metode ispitivanja korozije.

U eksperimentalnom dijelu obavljena su elektrokemijska korozijska ispitivanja na uzorku od ugljičnog čelika u kloridnim vodenim otopinama u koje je dodan L-triptofan kao ispitivani inhibitor korozije.

Ključne riječi: inhibitori korozije, organski inhibitori, L-triptofan, ugljični čelik

SUMMARY

This thesis is consisted of a theoretical and an experimental part.

Basic forms of corrosion damage and main methods of corrosion protection are listed in the theoretical part, of which corrosion inhibitors are discussed in detail. A carbon steels and an electrochemical corrosion testing methods are also described.

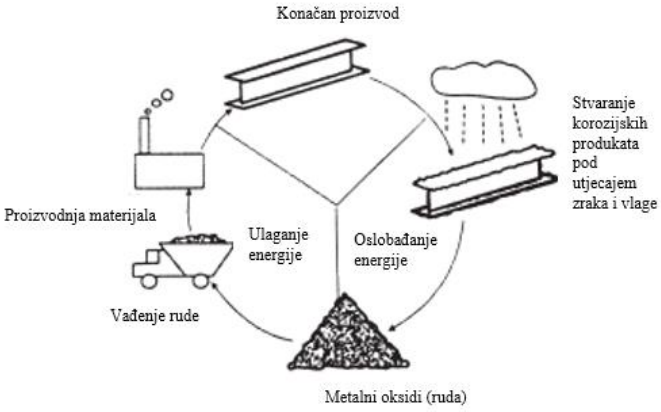
In the experimental part, electrochemical corrosion tests were performed on a sample of carbon steel exposed to a chloride aqueous solutions in which L-tryptophan was added as a tested corrosion inhibitor.

Key words: corrosion inhibitors, organic inhibitors, L-tryptophan, carbon steel

1. UVOD

Korozijski procesi prirodne su pojave koje, uzrokujući propadanje proizvoda, građevinskog materijala i opreme, dovode do velikih gubitaka materijala, energije i financijskih sredstava, a osim toga mogu biti uzrok velikim štetama i nesrećama. Zbog oštećenja nastalih djelovanjem korozije, također može doći do ispuštanja štetnih tvari u okoliš i tako do onečišćenja istog.

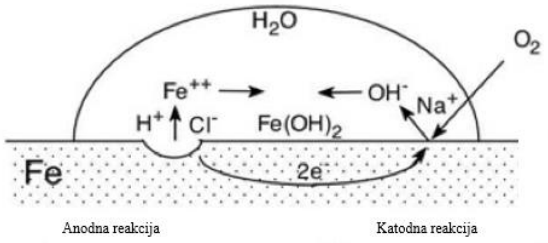
Svi metali i njihove legure podložni su korozijskim procesima s obzirom da teže stanju najniže energije. Tako metali imaju tendenciju vezanja s drugim kemijskim elementima da bi se vratili u stanje najniže energije, slično onom u kakvom ih pronalazimo u prirodi prije nego se u njih ulože velike količine energije kako bi se proizveli upotrebljivi metalni materijali kao što je čelik. Korozija se tako može definirati kao spontana tendencija metalne tvari povratku njezinom izvornom stanju u prirodi pa se naziva i obrnutom metalurgijom jer korozijski procesi vraćaju metale u njihovo termodinamički stabilnije stanje u obliku oksida, sulfida i sličnih spojeva iz kakvih se metalurškim postupcima dobivaju metalni materijali [1]. Na slici 1 prikazan je životni ciklus metalnog proizvoda.



Slika 1. Životni ciklus metalnog materijala [1]

Korozija se u tehničkom smislu može definirati kao nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline [2]. Prema mehanizmu procesa dijeli se na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija javlja se u slučajevima kada okolina materijala ne provodi električnu struju (vrući oksidativni plinovi, bezvodna maziva), dok se elektrokemijska

korozija dešava u prisutnosti elektrolita. Veliku većinu korozijskih procesa čine upravo elektrokemijski korozijski procesi zbog izloženosti konstrukcija vlazi i raznim vodenim otopinama koje provode električnu struju. Kod korozije metala, metal ulazi u direktnu kemijsku reakciju s medijem, i pri tome se odvijaju reakcije oksidacije (anodni proces) i redukcije (katodni proces) između metala i sastojaka okoline [1]. Na slici 2 nalazi se shematski prikaz anodne i katodne reakcije na primjeru željeznog materijala izloženom elektrolitu.



Slika 2. Shematski prikaz anodne i katodne reakcije [3]

1.1. Pojavni oblici korozije

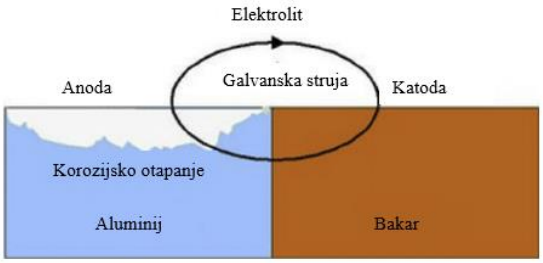
Korozija se može pojaviti u više oblika, a prema geometriji razaranja dijeli se na iduće oblike korozije [4]:

1. opća korozija – najčešći oblik korozije koji zahvaća cijelu površinu materijala, katodne i anodne reakcije odvijaju se jednoliko po cijeloj površini materijala, primjer opće korozije na dijelu broda prikazan na slici 3.



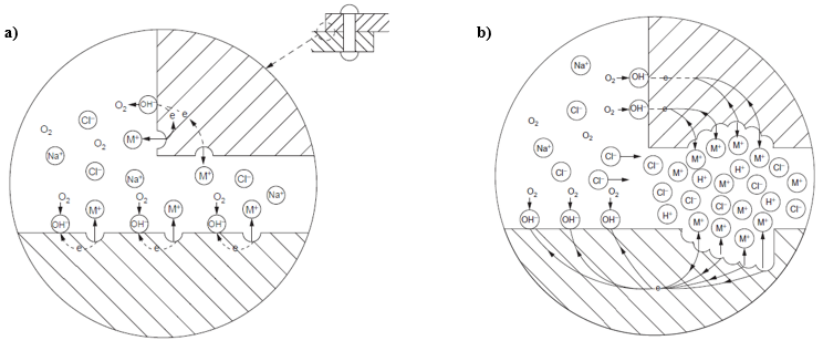
Slika 3. Opća korozija dijela broda [5]

2. galvanska korozija - nastaje u kontaktu dva, u elektrolit uronjenih metala različitog potencijala, neplemenitiji metal poprima ulogu anode i uz reakcije oksidacije se otapa dok se na plemenitijem metalu reduciraju metalni ioni iz elektrolita. Na slici 4 dan je primjer ponašanja aluminija i bakra u elektrolitu.



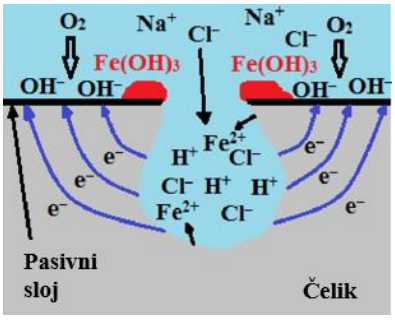
Slika 4. Shematski prikaz galvanske korozije na primjeru aluminija i bakra [6]

3. korozija u procjepu – autokatalitički proces u prostorima gdje se zadržava elektrolit, potaknut kloridnim ionima smanjuje pH u procjepu i stvara anodno područje, shematski prikaz na slici 5.



Slika 5. a) početna faza i b) poodmakla faza korozije u procjepu [4]

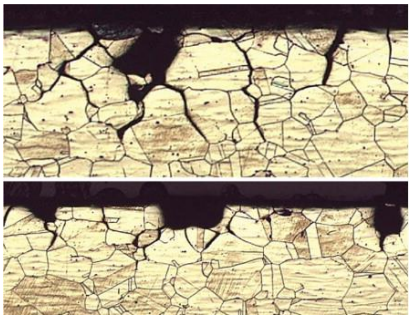
4. rupičasta korozija – *pitting,* nastaje uslijed kemijskih ili mehaničkih oštećenja pasivnog sloja, uz prisutnost kloridnih iona formira se jamica čiji se volumen autokatalitički povećava, može dovesti do pucanja materijala, vrlo opasan oblik korozije, prikaz na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz rupičaste korozije [7]

5. interkristalna korozija – korozija po granicama zrna koje sadrže precipitate, teško uočljiva, propagacijom može dovesti do loma cijelog dijela, vrlo opasna, podložni neki

nehrđajući čelici zbog stvaranja štetnih $Cr_{23}C_6$ kromovih karbida. Prikaz propagacije po granici kristalnih zrna vidljiv je na slici 7.



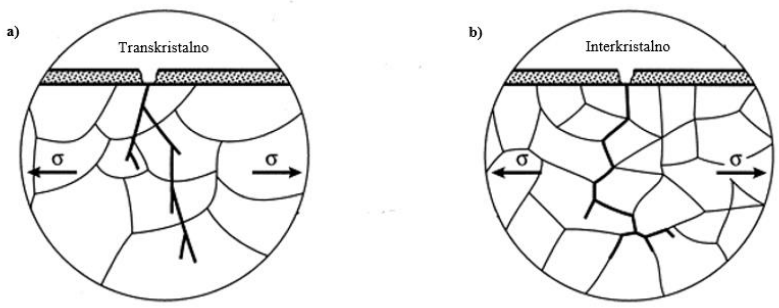
Slika 7. Propagacija korozije duž kristalnih zrna [8]

6. selektivna korozija – napada manje plemenitu fazu u sustavu više komponenti, plemenitiji materijal ostavlja krhkim i podložnim lomu, primjer lokalne decinkacije mjedi prikazan na slici 8,



Slika 8. Lokalna decinkacija mjedi [9]

7. erozijska korozija – javlja se kod velikih brzina protoka elektrolita, na oštrim zavojima toka fluida i u prisustvu visokih turbulencija, često se događa kod mekših metala sa čije se površine mehanički odnose otopljeni metalni ioni ili korozijski produkti.
8. napetosna korozija – javlja se u agresivnim sredinama uslijed djelovanja visokih mehaničkih, ali i zaostalih naprezanja u materijalu, može napredovati transkristalno i interkristalno (prikaz na slici 9), vrlo opasna zbog teškog otkrivanja



Slika 9. a) transkristalno i b) interkristalno napredovanje napetosne korozije [10]

1.2. Metode zaštite od korozije

Kako bi se spriječile štete i kvarovi, nužno je provesti odgovarajuću zaštitu konstrukcija od korozije. Materijal se može štititi na način da se ukloni ili smanji utjecaj uzroka korozije ili da se poveća njegov otpor djelovanju uzroka. Tehnički, to se provodi promjenom unutarnjih (svojstva konstrukcijskog materijala) ili vanjskih (svojstva atmosfere, odnosno medija u kojem se materijal nalazi) faktora oštećivanja, ali i odvajanjem konstrukcije od agresivne okoline. Metode zaštite od korozije mogu se provoditi na pet osnovnih načina [2], [11]:

- provođenjem konstrukcijsko – tehnoloških mjera - spajanjem materijala sličnog potencijala, izbjegavanjem procjepa i mjesta nakupljanja elektrolita, izbjegavanjem naprezanja, temperatura te brzina medija
- izborom materijala otpornijih na koroziju - oblikovanjem konstrukcije prilikom kojeg se u obzir uzima korozijsko ponašanje materijala
- elektrokemijskom zaštitom – katodnom zaštitom korištenjem žrtvene anode ili narinute struje
- nanošenjem zaštitnih prevlaka – stvaranjem barijere između materijala i agresivnog medija u obliku premaza, prevlake ili obloge
- utjecajem na agresivnost atmosfere, odnosno zaštitom inhibitorima korozije.

U poglavlju 3 ovog rada obrađena je zaštita inhibitorima korozije.

.

2. UGLJIČNI ČELICI

Čelični materijali najrasprostranjeniji su metalni materijali dobiveni iz željeznih ruda. Širok spektar mikrostuktura, varijabilnost prostorne uređenosti kristalne rešetke, mogućnost jednostavnih obrada i promjena svojstava u čvrstom stanju daju čelicima prednost nad ostalim materijalima. Najviše željeza u svijetu upravo se nalazi u sastavu ugljičnih čelika i to u postotku od oko 80% svih metalnih materijala. Razlog tome je što ugljični čelik kao tehnički materijal pruža odličnu kombinaciju cijene i svojstava potrebnih za primjene u građevinarstvu i industriji kao što su žilavost i čvrstoća. U različite oblike mogu se oblikovati mehaničkim postupcima kao što su valjanje i kovanje, uz očuvanje precizno zahtijevanih svojstava. Osim toga, mogu se i lijevati i podvrgavati toplinskim obradama čime se dodatno širi spektar mogućih mehaničkih svojstava što omogućuje njihovu upotrebu u brojnim primjenama [12].

Ugljični čelici su željezni materijali čiji je legirni element ugljik koji pozitivno utječe na svojstva tvrdoće i vlačne čvrstoće, dok se elementi poput mangana i silicija dodaju u manjim postocima, u svrhu deoksidacije i sprječavanja formiranja štetnih željeznih sulfata. Osim mangana i silicija, u čelicima se u tragovima nalaze i fosfor i sumpor, no njihova prisutnost je nepoželjna i štetna jer utječu na povećanje krhkosti čelika [13].

2.1. Podjela i svojstva ugljičnih čelika

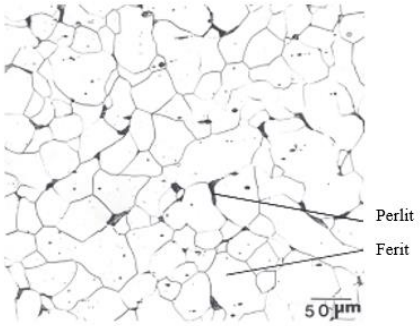
Ugljični čelici se mogu klasificirati na više načina – prema kemijskom sastavu, namjeni, mikrostrukturi, načinu prerade, toplinskoj obradi i načinu deoksidacije.

Ugljični čelici se s obzirom na kemijski sastav mogu podijeliti na [12]:

a) niskougljične čelike
b) srednjeugljične čelike
c) visokougljične čelike.

2.1.1. Niskougljični čelici

Udio ugljika u niskougljičnim čelicima kreće se između 0,05% i 0,25-0,30% što ga čini duktilnim i oblikovljivim. Relativno su meki, njihova mikrostruktura, prikazana na slici 10, se sastoji od ferita i perlita. Obradljivi su i zavarljivi, a uz to i jeftini u usporedbni s ostalim čelicima. Većinu proizvoda iz ove skupine čine valjani proizvodi.



Slika 10. Mikrostruktura niskougljičnog čelika C10E [12]

Udjeli ugljika kod ovih valjanih čelika obično nisu veći od 0,10% C, uz do 0,4% Mn što čini čelike takvog sastava pogodnim za oblikovanje i vučenje. U valjanim čeličnim strukturnim pločama i profilima udio ugljika je viši, do približno 0,30%, što rezultira višom čvrstoćom i tvrdoćom, a slabijom oblikovljivosti. Sadržaj mangana u takvim čelicima povećan je do 1,5% [12]. U tablici 1 navedene su vrijednosti tvrdoće po Brinellu, *HRB*, modula elastičnosti, *E*, granice razvlačenja, R_e i vlačne čvrstoće, R_m, za niskougljične čelike [14].

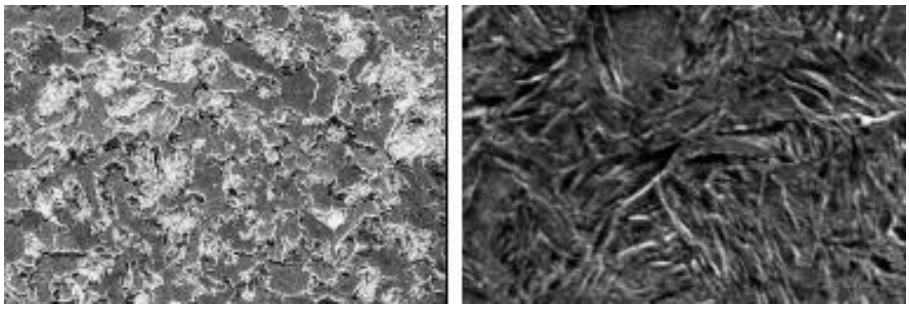
Tablica 1. Mehanička svojstva niskougljičnih čelika [14]

Mehanička svojstva niskougljičnih čelika	
HRB	86 - 550
E, GPa	183 - 213
R_e, MPa	140 - 2400
R_m, MPa	241 - 2450

2.1.2. Srednjeugljični čelici

Sadržaj ugljika srednjeugljičnih čelika kreće se od 0,30% - 0,55 % do 0,65% - 1,65%. Povišen udio ugljika u odnosu na niskougljične čelike rezultira višim vrijednostima tvrdoće i čvrstoće, no manjom žilavosti i istezljivosti. Također, veća količina ugljika smanjuje zavarljivost, no omogućuje kaljenje koje kod niskougljičnih čelika nije moguće zbog premalog broja atoma ugljika za postizanje martenzitne mikrostrukture. Na slici 11 prikazana je feritno-perlitna struktura srednjeugljičnog čelika prije kaljenja, i specifična igličasta martenzitna mikrostruktura nakon kaljenja. Obrada srednjeugljičnih čelika uključuje kaljenje, očvrsnuće toplinskom obradom i hladnim radom. Obrada žarenjem, normalizacijom i kaljenjem može se vršiti i na hladno oblikovanim dijelovima prije njihove upotrebe pa se tako srednjeugljični čelici uglavnom i koriste u kaljenom stanju. Srednjeugljični čelici uglavnom se koriste za izradu

konstrukcijskih elemenata, ali i kod dijelova otpornih na trošenje kao što su zupčanici, osovine, transmisijski elementi. Osim toga, od srednjeugljičnih čelika proizvode se i žice, trake, limovi, vučene ili hladno valjane šipke [12], [15].



Slika 11. Mikrostruktura C45 srednjeugljičnog čelika prije i nakon kaljenja [16]

U tablici 2 navedene su uobičajene vrijednosti tvrdoće po Brinellu, *HRB*, modula elastičnosti, *E*, granice razvlačenja, R_e i vlačne čvrstoće, R_m, za srednjeugljične čelike [17].

Tablica 2. Mehanička svojstva srednjeugljičnih čelika [17]

Mehanička svojstva srednjeugljičnih čelika	
HRB	126 - 578
E, GPa	187 - 213
R_e, MPa	245 - 1740
R_m, MPa	450 - 2730

2.1.3. Visokougljični čelici

Visokougljični čelici su najtvrđi i najčvršći u skupini ugljičnih čelika, no i najmanje žilavi što je posljedica udjela ugljika većeg od 0,55%, odnosno velikog udjela perlita u mikrostrukturi visokougljičnih čelika. Takvi čelici su vrlo otporni na trošenje pa se koriste u izgradnji željeznica, za rezne alate i žice visoke čvrstoće iako je zbog slabe obradljivosti i visokih troškova proizvodnje njihova primjena ograničena. Na slici 12 prikazana je mikrostruktura visokougljičnog čelika C105U sastavljena od perlita i cementita po granicama zrna, a u tablici 3 navedena su uobičajene vrijednosti tvrdoće po Brinellu, *HRB*, modula elastičnosti, *E*, granice razvlačenja, R_e i vlačne čvrstoće, R_m, za visokougljične čelike [12], [15].



Slika 12. Mikrostruktura C105U visokougljičnog čelika [12]

Tablica 3. Mehanička svojstva visokougljičnih čelika

Mehanička svojstva visokougljičnih čelika	
HRB	163 - 600
E, GPa	13,8 - 235
R_e, MPa	161 - 3200
R_m, MPa	275 - 3340

2.2. Korozija ugljičnih čelika

Ugljični čelik je konstrukcijski materijal koji često nalazi primjenu na vlažnom zraku, u slatkoj i slanoj vodi te u tlu, no sam po sebi nema izraženu otpornost prema koroziji u takvim uvjetima.

Osim vlage i kisika, koji su glavni uzročnici korozije ugljičnih čelika, mnogi drugi faktori utječu na brzinu i intenzitet korozijskih procesa. Primjerice, ugljični čelik koji se nalazi u vodi koja struji po njegovoj površini brže će korodirati nego u slučaju kada voda oko čelika stagnira. Više temperature i više vrijednosti relativne vlažnosti zraka, prisutnost plinova kao što su CO_2 i SO_2, prisutnost agresivnih tvari kao što je NaCl također pospješuju i ubrzavaju korozijske procese kod ugljičnog čelika [2].

S obzirom na uvjete u kojima se primjenjuje, korozijski procesi za ugljični čelik mogu se podijeliti na [18]:

- atmosfersku koroziju – utjecaj vlage i prirodnih te umjetnih onečišćivala,

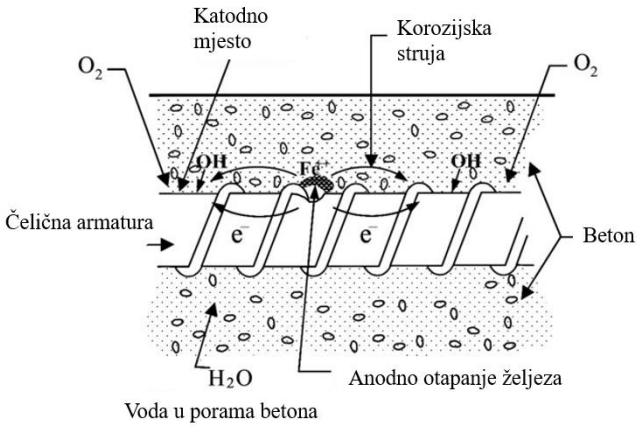
- koroziju u tlu – utjecaj količine vlage, razine električne vodljivosti, kiselosti, količine otoljenih iona i aeracije,
- koroziju u betonu – utjecaj kloridnih iona, primjer i shematski prikaz procesa vidljivi na slici 13 i slici 14,
- koroziju u uvjetima rada bojlera – utjecaj vode i visokih temperatura.

Zbog pojave hrđe, rahle i vlažne smjese oksida, hidroksida i oksihidrata dvo- i trovalentnog željeza, sloja koji zadržava vlagu na površini i nema zaštitna svojstva već ubrzava proces korozije, potrebno je provesti dodatnu zaštitu ugljičnog čelika prije njegove primjene u takvim atmosferama [19].

Ugljični čelici, ovisno o eksploatacijskim uvjetima, uspješno se mogu zaštititi od napada korozije nanošenjem zaštitnih premaza i prevlaka, katodnom zaštitom i inhibitorima korozije.



Slika 13. Korozija čelične armature u betonu [20]



Slika 14. Shematski prikaz korozije čelične armature u betonu [21]

3. INHIBITORI KOROZIJE

Inhibitori korozije su anorganske ili organske tvari koje u malim koncentracijama zaustavljaju ili značajno usporavaju korozijske procese do prihvatljivih vrijednosti od 0,1 mm/god.. Inhibitori reduciraju korozijske procese ili formiranjem barijere, odnosno adsorbiranog sloja na površini materijala, ili usporavanjem katodnih, anodnih ili oba procesa, a postoje u tvrdom, tekućem i plinovitom agregatnom stanju [22]. Često se koriste kada je potrebno zaštiti određeni sustav bez ometanja ili rastavljanja istog. Važni su za zatvorene cirkulacijske sustave gdje je moguće osigurati odgovarajuću i kontroliranu koncentraciju inhibitora. Iz tog razloga, inhibitori se uvelike koriste u rafinerijama, kemijskoj industriji, u obradi vode, prirodne, vodovodne i industrijske, ali i u obradi kiselih vodenih otopina koje se koriste za čišćenje metala u industriji [23].

Da bi korištenje inhibitora bilo učinkovito, prilikom njihovog odabira u obzir se moraju uzeti svojstva materijala koji je predmet zaštite, a i svojstva sredine u kojima se nalazi. Osim toga, cijena, toksičnost, dostupnost i utjecaj inhibitora na okoliš također su faktori koje valja razmotriti pri njihovom odabiru [22].

Načini na koje inhibitori mogu usporiti korozijske procese su sljedeći [23]:

- povišenje anodne ili katodne polarizacije
- sprječavanje širenja iona po površini metala i
- poboljšavanje svojstva metalne površine u smislu povišenja električnog otpora.

3.1. Mehanizmi inhibicije korozijskih procesa

Usporavanje korozijskih procesa inhibitorima korozije postiže se jednim ili kombinacijom više mehanizama inhibicije. U nastavku su navedeni i objašnjeni mogući prisutni mehanizmi inhibicije korozijskih procesa [23].

Adsorpcija - mehanizam inhibicije adsorpcijom podrazumijeva adsorpciju inhibitora korozije na površinu metala. Inhibirajući učinak u ovom slučaju ovisi o količini inhibitora koji prekriva metalnu površinu, a može se pojačati povećanjem prekrivenosti površine inhibitorom.

Prisutnost električnog naboja na metalnoj površini - ovaj mehanizam inhibicije podrazumijeva adsorpciju inhibitora na metalnu površinu uslijed elektrostatičkih sila između naboja površine i dipolnih ili ionskih skupina inhibitora.

Kemijska reakcija – mehanizam inhibicije prilikom kojeg kemijske strukture ili funkcionalna skupine inhibitora reagiraju s metalnom površinom, odnosno dijele elektrone kako bi se formirala kemijska veza. Ovaj mehanizam poželjan je u zaštiti prijelaznih metala zbog njihovih praznih elektronskih orbitala.

Elektrokemijska reakcija – neki inhibitori ulaze u elektrokemijske reakcije redukcije s površinom metala kako bi formirali novi spoj koji ima inhibirajuće djelovanje. Inhibitor dodan na metalnu površinu naziva se primarnim inhibitorom, a inhibirajući produkt elektrokemijske reakcije naziva se sekundarnim inhibitorom. Učinkovitost inhibitora kod ove vrste mehanizma može se mijenjati s vremenom, smanjuje se ili povećava, ovisno o učinkovitosti primarnog inhibitora u odnosu na sekundarni.

Difuzijski zid – u ovom mehanizmu inhibitor formira barijeru na metalnoj površini i fizički sprječava prijelaz iona i molekula do površine što utječe i na anodne i na katodne reakcije te rezultira smanjenjem brzine korozije. Općenito, mehanizam difuzijskog zida prisutan je u slučajevima kada su u pitanju velike strukture inhibitora kao što su polisaharidi i proteini.

3.2. Učinkovitost inhibitora korozije

Učinkovitim inhibitorima korozije smatraju se oni inhibitori koji u zadanim uvjetima za određenu ispitnu otopinu pokazuju učinkovitost od 80% ili više. Učinkovitost inhibitora računa se prema formuli 1 [24].

$$\eta = \frac{v_{ni} - v_i}{v_{ni}} \times 100 \tag{1}$$

gdje je:

η – učinkovitost inhibitora, %

v_{ni} – brzina korozije u mediju bez inhibitora, g/cm^{2}h

v_i – brzina korozije u mediju s inhibitorom. g/cm^{2}h,

pri čemu se brzina korozije računa prema formuli 2

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \tag{2}$$

gdje je:

v – brzina korozije, g/cm^{2}h

Δm – gubitak mase nakon ispitivanja, g

S – površina uzorka, cm^2

Δt – vrijeme trajanja ispitivanja, h

3.3. Klasifikacija inhibitora korozije

Inhibitori se mogu klasificirati s obzirom na kemijski sastav, mehanizam djelovanja, sastav okoline u kojoj se nalaze i oblik zaštite koji formiraju s obzirom na metalnu površinu.

S obzirom na sastav, inhibitori se mogu podijeliti na [22] [25]:

- anorganske i organske
- alkalne i neutralne
- hlapive i nehlapive i
- oksidirajuće i neoksidirajuće.

Klasifikacija inhibitora prema mehanizmu djelovanja dijeli inhibitore na:

- anodne inhibitore
- katodne inhibitore i
- mješovite inhibitore korozije.

Prema sastavu okoline u kojoj se primjenjuju, inhibitori mogu biti:

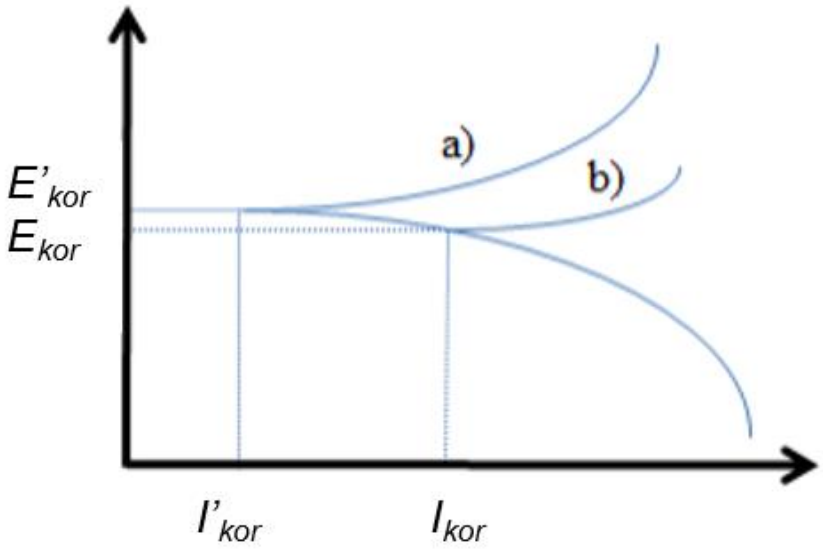
- inhibitori u kiselim medijima
- inhibitori u bazičnim medijima i
- inhibitori u neutralnim medijima.

Podjela inhibitora prema obliku zaštite vrši se na:

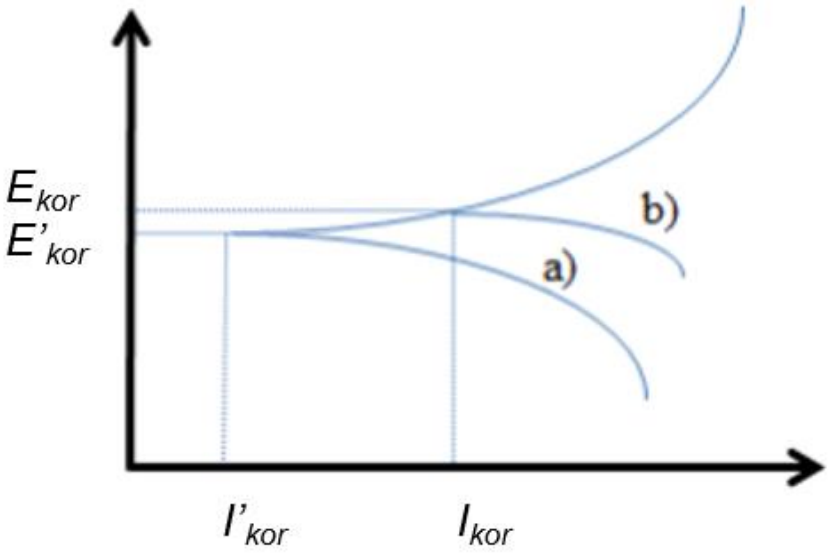
- kemijske pasivatore
- adsorpcijske inhibitore
- film formirajuće inhibitore
- parnofazne inhibitore
- sinergističke inhibitore
- precipitacijske inhibitore i
- zelene inhibitore korozije.

3.4. Organski inhibitori korozije

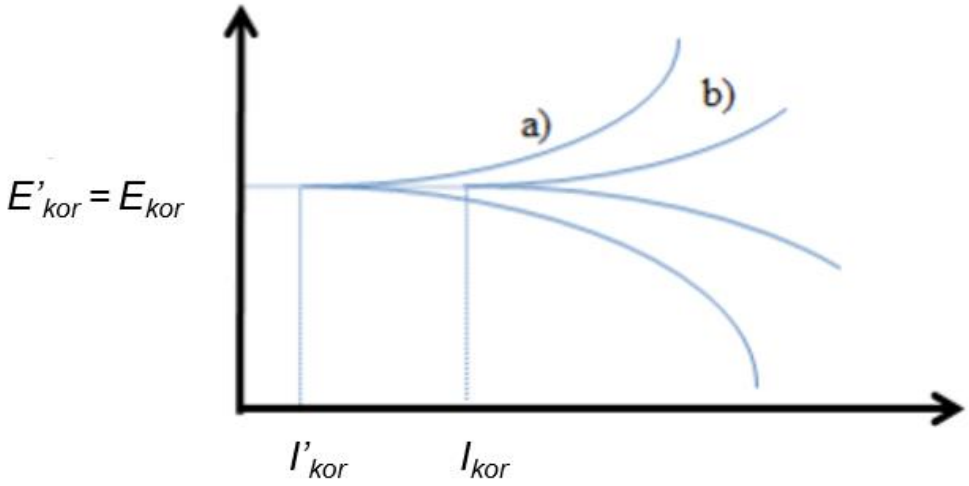
Organski inhibitori korozije široko su primjenjivi u industriji zbog njihove učinkovitosti u širokim rasponima temperatura, kompatibilnosti sa štićenim materijalima, dobre topljivosti i relativno niske toksičnosti, a mogu se ponašati kao katodni i anodni inhibitori. Katodni inhibitori pomiču korozijski potencijal prema nižim vrijednostima i usporavaju ili odgađaju reakcije na katodi – redukciju kisika i razvoj vodika. Suprotno, anodni inhibitori korozije reagiraju s metalnim kationom i formiraju netopljive hidrokside, blokiraju aktivna mjesta na površini metala i pomiču korozijski potencijal k pozitivnijim vrijednostima što sprječava daljnju oksidaciju, odnosno otapanje metala, usporavajući time proces korozije. Kod primjene anodnih inhibitora važno je pravilno doziranje jer nedovoljnom prekrivenošću anodnih mjesta može doći do pojave lokalne korozije koju je teško otkriti. Mješoviti inhibitori pružaju najviši stupanj zaštite jer istodobno djeluju i na katodne i na anodne reakcije [23], [26]. Na slikama 15, 16 i 17 prikazan je princip djelovanja anodnog, katodnog i mješovitog inhibitora u dijagramu kvazi-potenciodinamičke polarizacije [27].



Slika 15. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom anodnog inhibitora i b) bez inhibitora [27]



Slika 16. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom katodnog inhibitora i b) bez inhibitora

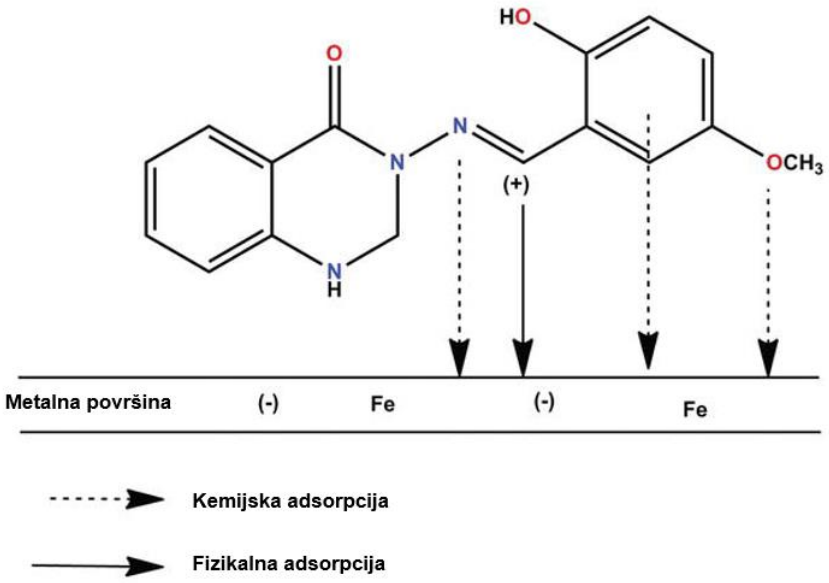


Slika 17. Dijagram kvazi-potenciodinamičke polarizacije a) s primjenom mješovitog inhibitora i b) bez inhibitora

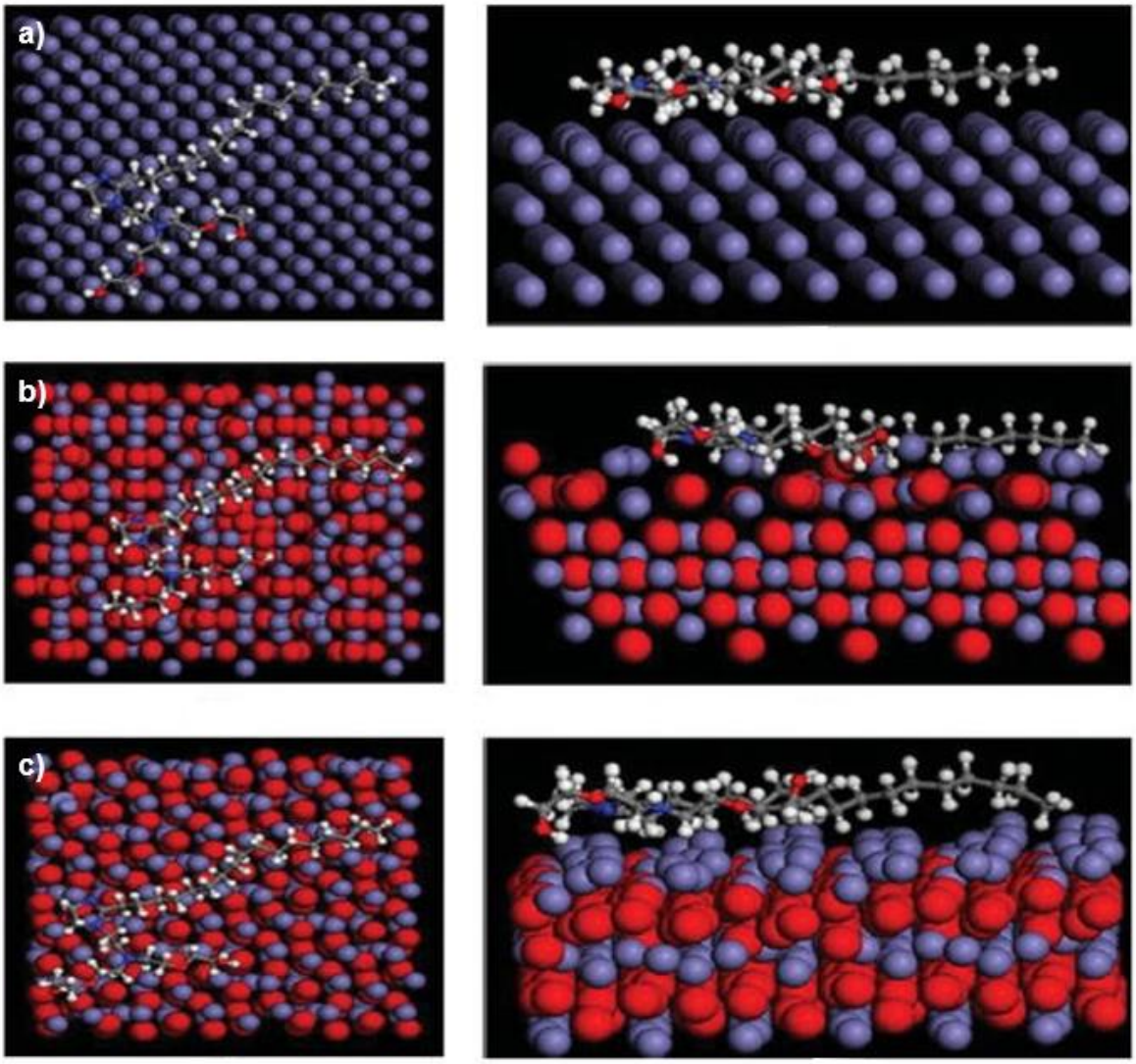
3.4.1. Mehanizam djelovanja organskih inhibitora korozije

Organski inhibitori korozije najčešće su spojevi heteroatoma sa slobodnim parovima elektrona, kao što su kisik, dušik i sumpor, koji omogućuju molekulama inhibitora adsorpciju na površinu metala i formiranje adsorpcijskog filma koji odvaja metal od agresivnog medija. Osim spojeva koji sadrže O, N i S, kao organski inhibitori korozije koriste se i spojevi koji sadrže aromatske

prstene. Prijelazom elektrona inhibitora na površinu metala formira se kovalentna veza i odvija se zamjena adsorbiranih molekula vode s molekulama inhibitora [28] Ovakav proces nije u potpunosti niti kemijske niti fizikalne prirode. Adsorpcija je kemijski uvjetovana kemijskom strukturom organskog inhibitora, površinskim nabojem, raspodjelom naboja u molekuli i vrstom agresivnog medija (pH), a fizikalno elektrostatskom interakcijom između nabijene metalne površine i nabijene molekule inhibitora. Shematski prikaz adsorpcije molekule organskog inhibitora korozije vidljiv je na slici 18 [26], a simulacija adsorpcije molekule organskog inhibitora imidazolina na različite površine prikazana je na slici 19 [29].



Slika 18. Adsorpcija organske molekule inhibitora na metalnoj površini [26]



Slika 19. Simulacija adsorpcije molekule imidazolina na a) Fe, b) Fe_3O_4 i c) Fe_2O_3 površinu, lijevo – odozgo, desno – bočno [29]

Djelovanje organskog inhibitora povezano je s kemijskom strukturom i fiziokemijskim svojstvima spoja kao što su funkcionalne grupe, gustoća elektrona kod donora atoma i raspodjela elektrona na molekuli, a neki od važnijih faktora koji utječu na učinkovitost inhibitora su [30]:

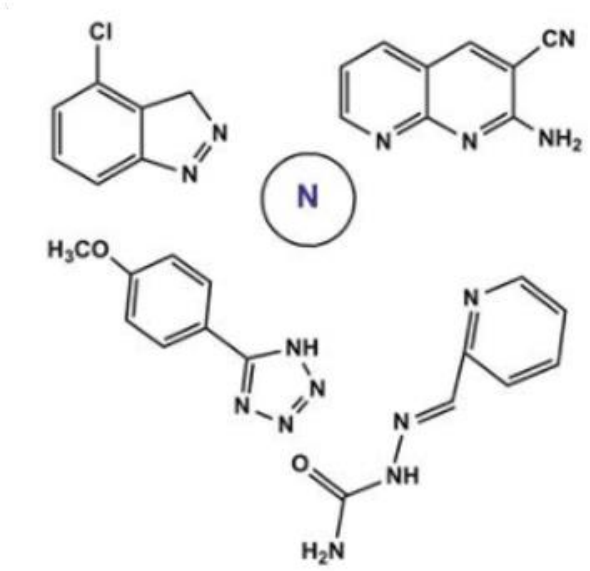
- duljina lanca
- veličina molekule
- vezivanje, aromatično/konjugirano
- jačina veze s podlogom
- sposobnost umrežavanja i
- topljivost u mediju.

3.4.2. Skupine organskih inhibitora korozije

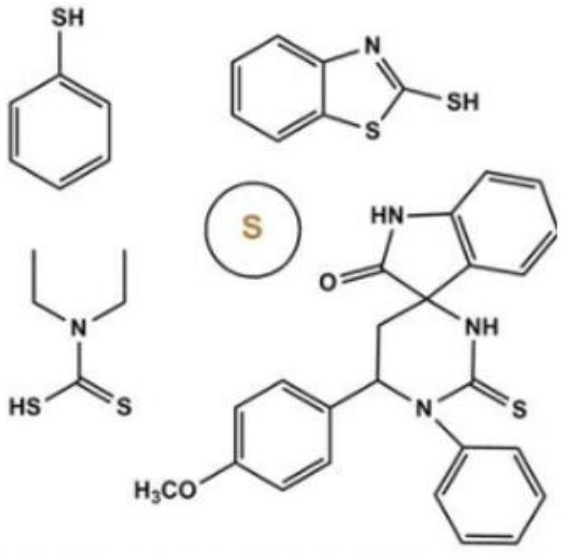
Organske inhibitore korozije moguće je podijeliti na skupine prema heteroatomima koji se nalaze u sastavu njihovih molekula. Prema tome, organski inhibitori mogu se podijeliti na skupine spojeva koji sadrže [26]:

- dušik – amini, derivati piridina, kvaternarne amonijeve soli, derivati triazola, Schiffova baza, aminokiseline i indazol,
- dušik i sumpor – derivati imidazola, derivati tiadiazola i derivati tiazola,
- sumpor – derivati tiouree i sulfonati i
- dušik i kisik – derivati oksazola, ftalamidi i biljni ekstrakti.

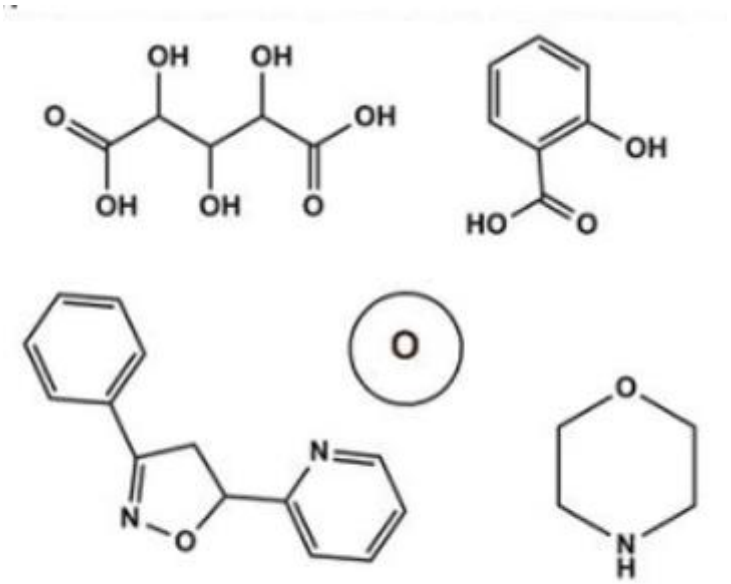
Na slikama 20, 21 i 22 prikazane su neke od molekula iz skupina organskih inhibitora koji sadrže dušik, sumpor i kisik [26].



Slika 20. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže dušik [26]



Slika 21. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže sumpor [26]



Slika 22. Molekule organskih inhibitora korozije koje sadrže kisik [26]

4. ELEKTROKEMIJSKE METODE KOROZIJSKIH ISPITIVANJA

Elektrokemijske metode nalaze sve veću primjenu u korozijskim ispitivanjima, ali i u praktičnoj primjeni u kemijskoj i naftnoj industriji. Zbog dobrog uvida u osnovne mehanizme i kinetiku elektrokemijskih reakcija koje određuju korozijsko ponašanje različitih kombinacija materijala i elektrolita, elektrokemijske metode se mogu uspješno primjenjivati u korozijskim ispitivanjima [31]. Korozijska ispitivanja se provode kako bi se prikupile informacije o razaranju materijala u specifičnim uvjetima, a mogu se podijeliti na elektrokemijska i neelektrokemijska. Unutar navedenih kategorija, rezultati ispitivanja prikazuju se u različitim oblicima podataka, od numeričkih do kvalitativnih [32].

Najčešće korištene elektrokemijske metode u korozijskim ispitivanjima jesu:

- Metoda otvorenog strujnog kruga
- Metoda linearne polarizacije
- Metoda potenciodinamičke polarizacije
- Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

pri kojima se u prve tri metode koristi istosmjerna struja (DC - metode), dok se kod metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije koristi izmjenična struja (AC – metoda) [31].

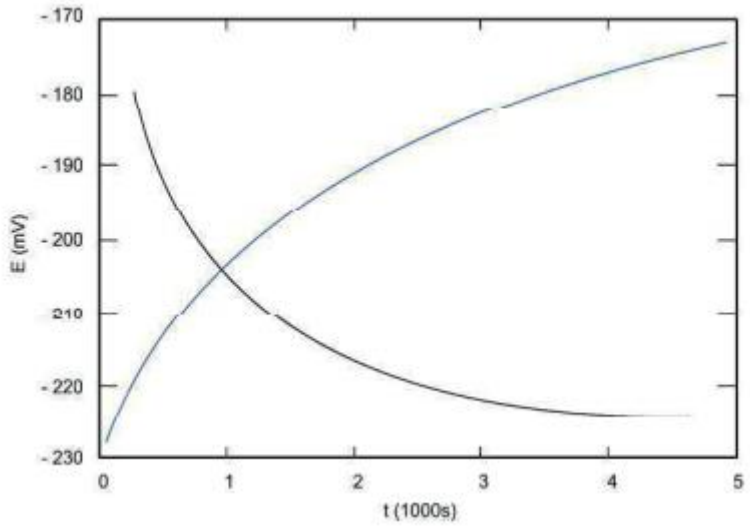
Osnovna aparatura korištena za elektrokemijska korozijska ispitivanja uključuje sljedeće:

- radnu elektrodu (ispitni uzorak)
- protuelektrodu
- referentnu elektrodu
- elektrokemijsku ćeliju
- potenciostat/galvanostat i
- računalo opremljeno programskim paketom za snimanje odziva [33].

4.1. Metoda otvorenog strujnog kruga

Metodom otvorenog strujnog kruga određuje se potencijal otvorenog strujnog kruga odnosno korozijski potencijal, E_{kor}. Općenito, potencijal otvorenog strujnog kruga parametar je koji govori o tendenciji metalnih materijala da sudjeluju u elektrokemijskim korozijskim reakcijama s medijem [34]. Pri ovoj metodi nije narinuto vanjsko opterećenje stoga između referentne i

radne elektrode ne protječe struja. Stabilizacijom sustava, odnosno uspostavljanjem otvorenog kruga između protuelektrode i radne elektrode, mjeri se razlika potencijala između referentne i radne elektrode i bilježi se u dijagramu ovisnosti potencijala o vremenu [34]. Moguć izgled dobivenih krivulja prikazan je na slici 23 i ovisi o ispitivanom materijalu. Korozijski potencijal, potencijal otvorenog strujnog kruga, jednak je potencijalu na kojem je uspostavljeno približno stacionarno stanje sustava nakon određenog vremena [35]



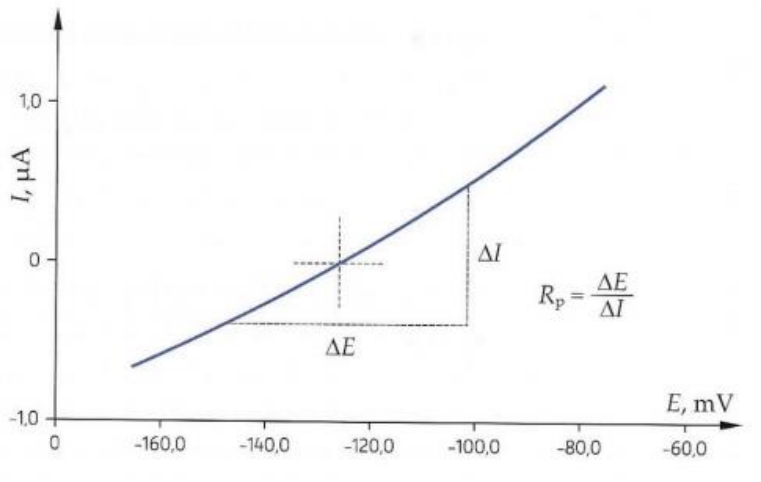
Slika 23. Izgled krivulja dobivenih metodom otvorenog strujnog kruga [35]

Korozijsko ponašanje uzorka u ispitnom mediju opisano je dobivenim vrijednostima korozijskog potencijala i promjenom potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu na način da se stabilnost, odnosno imunost uzorka u mediju može prepoznati u pozitivnim vrijednostima potencijala, dok negativne vrijednosti upućuju na otapanje uzorka, odnosno koroziju. Za spontanu pasivaciju uzorka karakteristična je promjena potencijala od negativnih prema pozitivnim vrijednostima [35].

4.2. Metoda linearne polarizacije

Otpornost materijala prema koroziji može se opisati polarizacijskim otporom koji je definiran kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metalni uzorak) u drugu (elektrolit) i obrnuto [11]. Polarizacijski otpor, R_p, moguće je odrediti metodom linearne polarizacije koja se temelji na polarizaciji uzorka u uskom području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga (± 10 - 20 mV) pri određenoj brzini. Snimanjem polarizacijske krivulje u $E - I$ dijagramu moguće je odrediti polarizacijski otpor na njenom linearnom dijelu [36]. Na slici 24

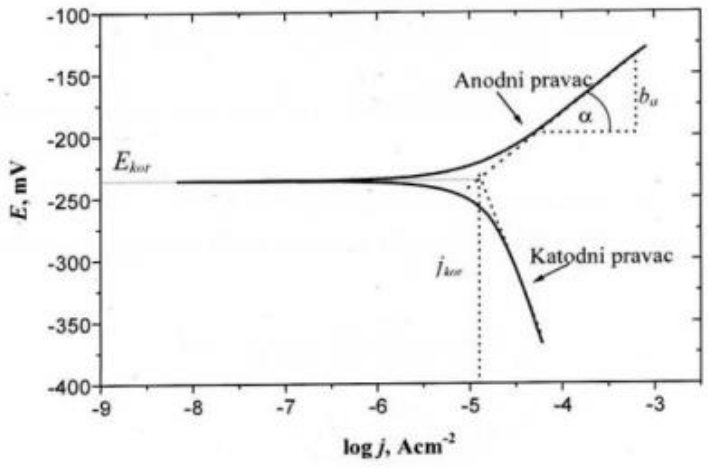
prikazano je određivanje polarizacijskog otpora na polarizacijskoj krivulji u $E - I$ dijagramu [11].



Slika 24. Određivanje polarizacijskog otpora [11]

4.3. Metoda potenciodinamičke polarizacije

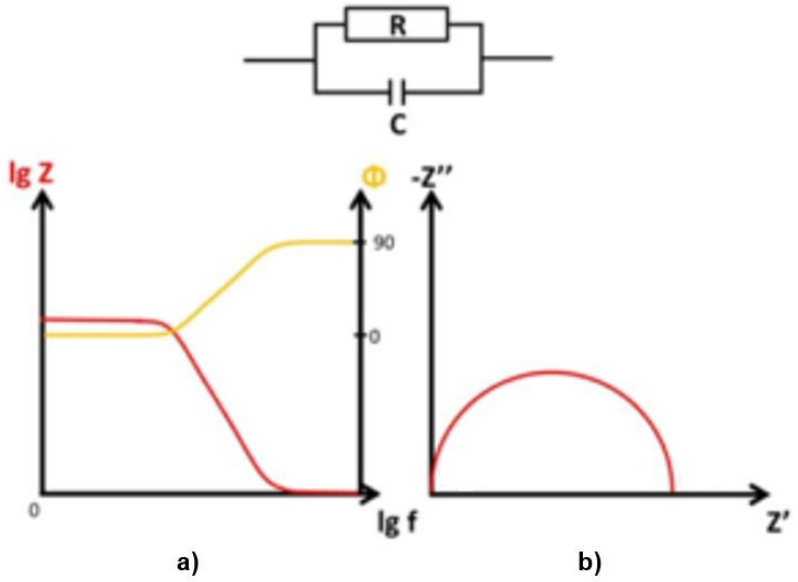
Potenciodinamička polarizacija metoda je određivanja gustoće korozijske struje, j_{kor}, koja se provodi polarizacijom elektroda u širokom području potencijala od korozijskog potencijala (±250 – 300 mV) odabranom brzinom uz narinuće istosmjerne struje. Rezultati anodne i katodne polarizacije bilježe se u polulogaritamskom dijagramu $E - logj$ te se na temelju dobivene krivulje Tafelovom ekstrapolacijom katodnog i anodnog dijela određuje gustoća korozijske struje u sjecištu Tafelovih pravaca [35], [37]. Primjer određivanja gustoće korozijske struje na $E - logj$ dijagramu primjenom Tafelove ekstrapolacije prikazan je na slici 25 [38].



Slika 25. Određivanje gustoće korozijske struje Tafelovom ekstrapolacijom [38]

4.4. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije pripada tu elektrokemijske metode ispitivanja korozije koje koriste izmjeničnu struju prilikom čega ne dolazi do narušavanja sustava, za razliku od metoda koje koriste istosmjernu struju, što EIS metodu čini prikladnom za ispitivanje elektrokemijskih reakcija na granici faza. Dovođenjem izmjenično promjenjivog potencijala male amplitude (5 – 10 mV), a širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz) prati se odziv, odnosno amplituda i fazni pomak promjenjive struje jednake frekvencije. Rezultati EIS metode prikazuju se u Nyquistovim dijagramima, koji prikazuju ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije, i Bodeovim dijagramima, koji prikazuju ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o logaritmu frekvencije. Procese na granici uzorak/elektrolit mogu se opisati kao strujni krug čiji su elementi otpornici i kondenzatori pa se za ispitni uzorak u EIS metodi odabire matematički model ekvivalentnog strujnog kruga što omogućuje povezivanje svojstava ispitnog sustava s elementima odabranog modela strujnog kruga [35], [39]. Na slici 26 prikazani su Nyquistov i Bodeov dijagram za model strujnog kruga s jednim otpornikom i jednim kondenzatorom.



Slika 26. a) Bodeov i b) Nyquistov dijagram za prikazan model strujnog kruga

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su inhibirajuća zaštitna svojstva aminokiseline L-triptofan u otopinama različitih koncentracija NaCl-a na uzorku od ugljičnog čelika. Provedena su korozijska ispitivanja elektrokemijskom metodom otvorenog strujnog kruga, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), metodom linearne polarizacije i metodom Tafelove ekstrapolacije. Ispitana su i fizikalno – kemijska svojstva ispitnih kloridnih otopina. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

5.1. Inhibitor korozije

U navedenim ispitivanjima kao inhibitor korozije korišten je L–triptofan u prahu, proizvođača Swanson, doziran u kapsulama od 500 mg, prikazan na slici 27. Osim L–triptofana, u sastavu su navedeni i brašno smeđe riže, magnezijev stearat i silicijev dioksid (E551).

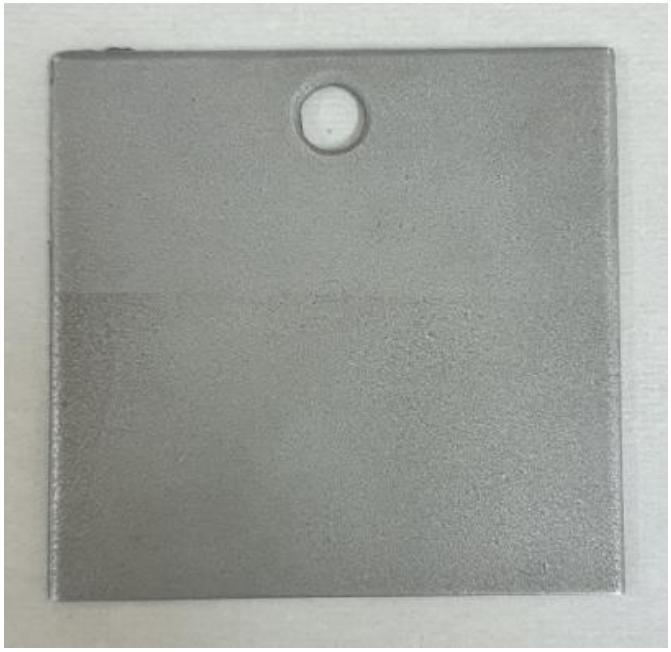


Slika 27. L-triptofan korišten u ispitivanjima

5.2. Određivanje optimalne koncentracije inhibitora

Prije ispitivanja zaštitnih svojstava L-triptofana u kloridnim otopinama, ispitivane su različite koncentracije istog u destiliranoj vodi kako bi se odredila optimalna koncentracija za daljnja ispitivanja. Sva ispitivanja provedena su na uzorku od općeg konstrukcijskog čelika, pjeskarene površine, izbrušene brusnim papirom granulacije 470 i 600 te isprane destiliranom vodom i etanolom i naposljetku osušene. Površina uzorka nakon svakog ispitivanja je ponovno brušena

i isprana kako bi se skinule nečistoće i nastali korozijski produkti. Uzorak je prikazan na slici 28.



Slika 28. Ispitni uzorak općeg konstrukcijskog čelika

Pripremljene su otopine koncentracija 0,0025 M, 0,005 M i 0,01 M L-triptofana u destiliranoj vodi, miješanjem pri sobnoj temperaturi. Otopine su potom filtrirane kroz filter papir u svrhu uklanjanja eventualnih netopljivih sastojaka otopine.

Za svaku od otopina na ispitnom uzorku provedena su korozijska ispitivanja elektrokemijskom metodom otvorenog strujnog kruga, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), metodom linearne polarizacije i metodom Tafelove ekstrapolacije. Sva ispitivanja su provedena na uređaju VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat, proizvođača AMETEK Scientific Instruments, u staklenoj ćeliji K0307 Tait Cell Kit istog proizvođača, s referentnom elektrodom Hastelloy C – 276 uz računalne programe VersaStudio i ZSimpWin. Sustav uređaja i ćelije s elektrodama je prikazan na slici slici 29. Referentna i protuelektroda integrirane su u ćeliju, a kao radna elektroda na uređaj se spaja ispitni uzorak. Ispitna površina uzorka izloženog u ćeliji iznosi 32 cm^2.



Slika 29. Sustav ispitnog uređaja, ćelije i uzorka

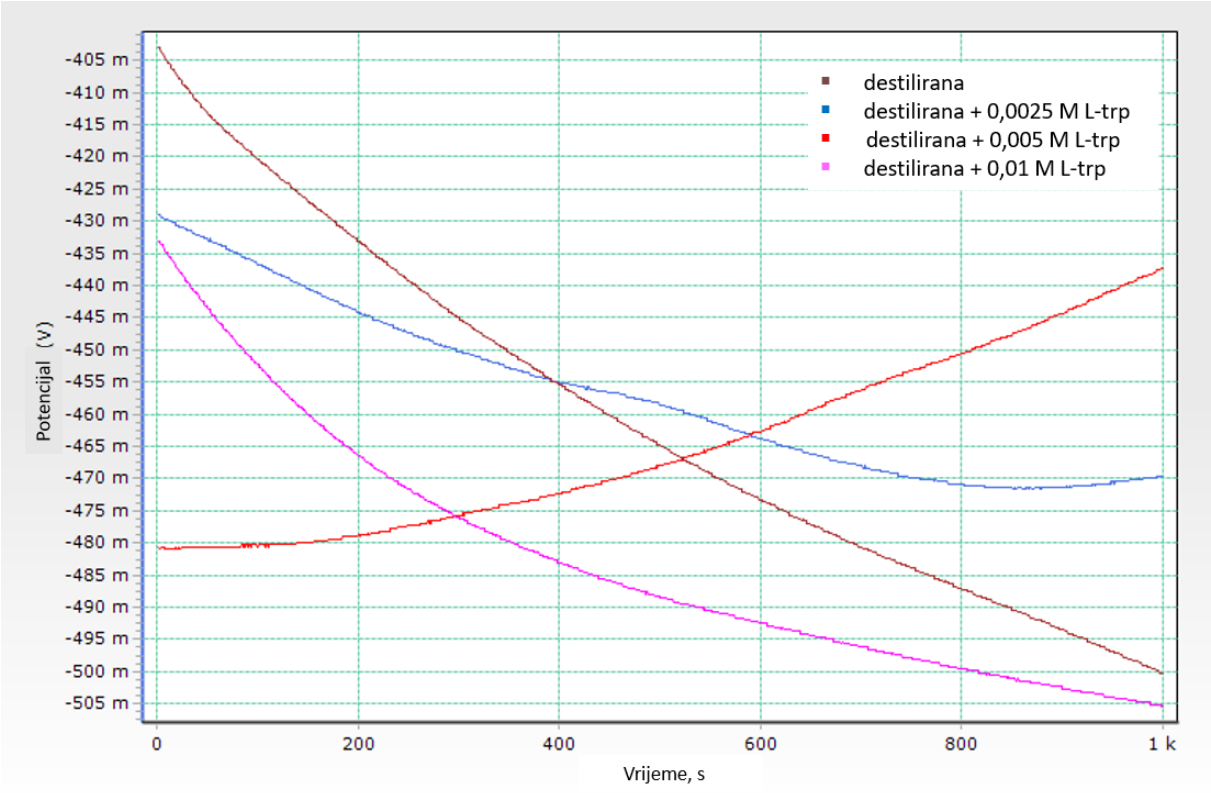
Prije provođenja u otopinama s L-triptofanom, kao slijepa proba provedena su korozijska ispitivanja u destiliranoj vodi.

5.2.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga

Elektrokemijskom metodom otvorenog strujnog kruga određeni su korozijski potencijali, E_{kor} u ispitivanim otopinama. Ispitivanja su provedena u trajanju od 1000 s. U tablici 4 su navedene dobivene vrijednosti korozijskih potencijala za navedene ispitivane otopine, a na slici 30 su prikazani preklopljeni dobiveni dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu.

Tablica 4. Korozijski potencijali ispitivanih koncentracija L-triptofana u destiliranoj vodi

Koncentracija L-trp u destiliranoj vodi, M	E_{kor}, mV
-	-462,206
0,0025	-469,567
0,005	-437,363
0,01	-505,452



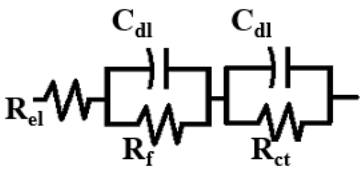
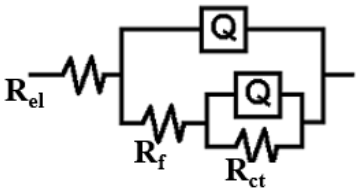
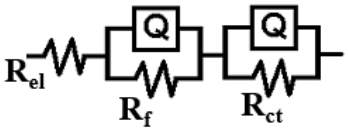
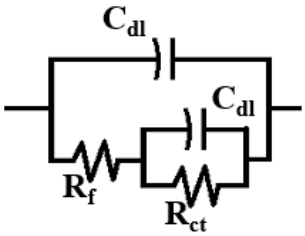
Slika 30. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu za ispitivane otopine

Iz dijagrama je vidljivo da do pasivacije površine dolazi u otopini koncentracije 0,005 M, za koju je dobivena i najpozitivnija vrijednost korozijskog potencijala.

5.2.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

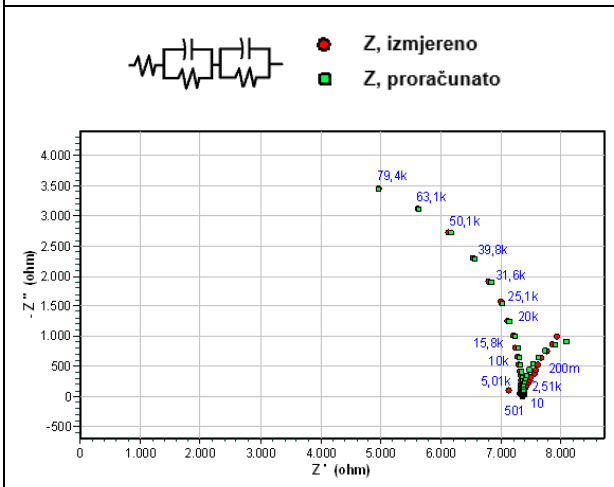
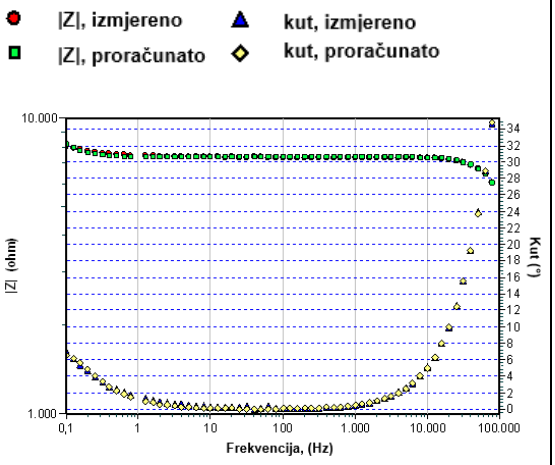
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je u intervalu frekvencija od 0,1 Hz do 100000 Hz uz amplitudu od 30 mV. Rezultati dobiveni u programu VersaStudio analizirani su u ZsimpWin programu. Nakon određivanja ekvivalentnog strujnog kruga, generirani su odgovarajući Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svako ispitivanje iz kojih su iščitani rezultati ispitivanja. U tablici 5 su navedeni matematički modeli krugova korišteni za obradu podataka.

Tablica 5. Strujni krugovi korišteni za obradu podataka

<table>
<tr><td>
</td><td rowspan="4">R_{el} – otpor elektrolita, [Ωcm^2]
R_f – otpor filma inhibitora, [Ωcm^2]
R_{ct} – otpor prijenosu naboja, [Ωcm^2]
C_{dl} – kapacitet dvosloja, [F/cm^2]
Q – međufazni kapacitet, [F/cm^2]</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
<tr><td>
</td></tr>
</table>

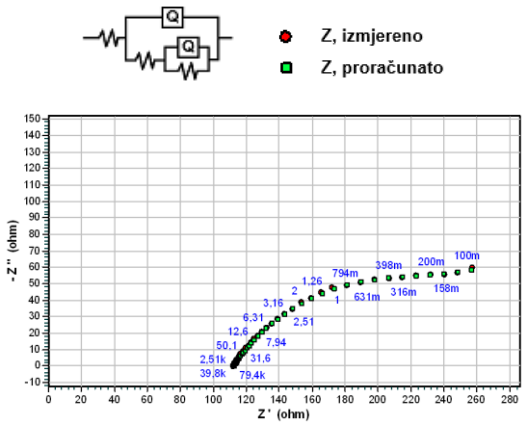
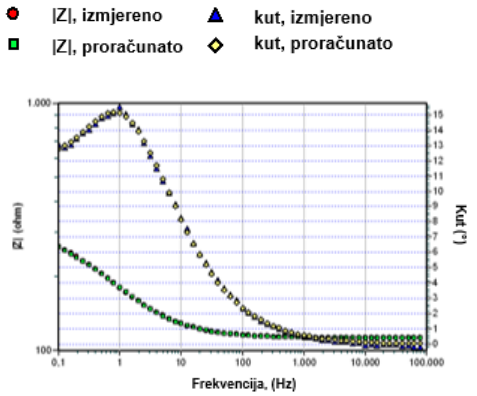
U tablicama 6, 7, 8 i 9 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami dobiveni EIS metodom zajedno s preklopljenim proračunatim dijagramima dobivenim uz pomoć odabranih strujnih krugova te dobiveni rezultati ispitivanja.

Tablica 6. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za destiliranu vodu

Destilirana voda	
Nyquistov dijagram	Bodeov dijagram
	

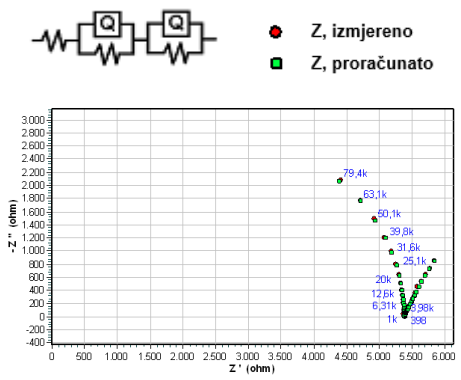
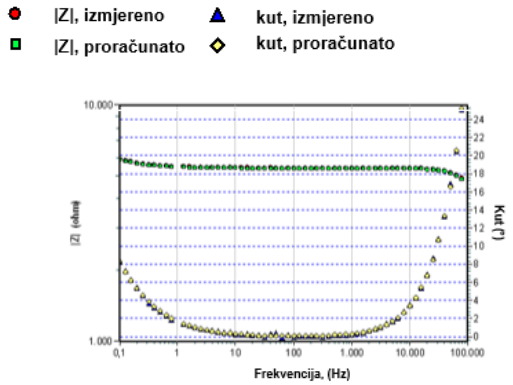
Dobiveni rezultati za odabrani krug					
R_{el}, [Ωcm^2]	C_1, [F/cm^2]	R_f, [Ωcm^2]	C_2, [F/cm^2]	R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
43,64	$1{,}067\times10^{-3}$	$1{,}891\times10^{3}$	$1{,}921\times10^{-10}$	$7{,}322\times10^{3}$	9256,64

Tablica 7. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,0025 M otopinu L-trp

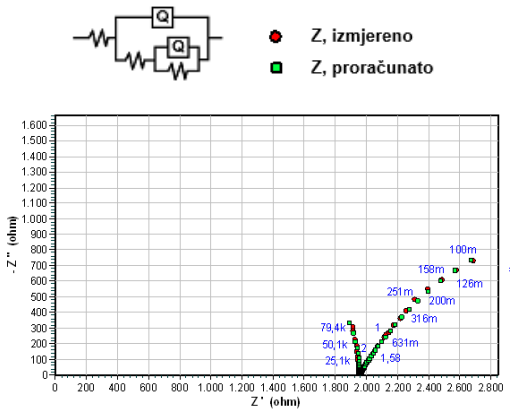
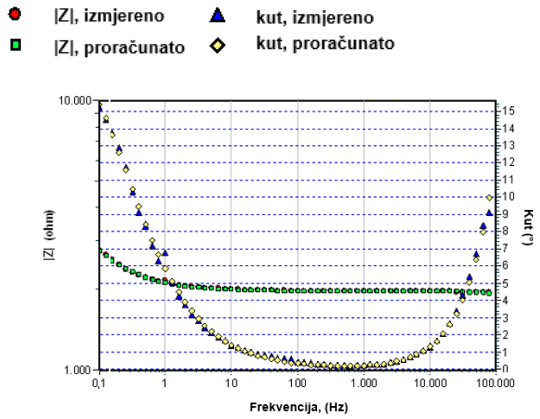
Destilirana voda - 0,0025 M L-trp	
Nyquistov dijagram	Bodeov dijagram
	

Dobiveni rezultati za odabrani krug							
R_{el}, [Ωcm^2]	CPE$_1$		R_f, [Ωcm^2]	CPE$_2$		R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
	Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_1 [F/cm^2]	n_2		
112,1	$2{,}929\times10^{-3}$	0,628	193,4	$4{,}717\times10^{-2}$	1	55,88	361,38

Tablica 8. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,005 M otopinu L-trp

Destilirana voda - 0,005 M L-trp							
Nyquistov dijagram				Bodeov dijagram			
							
Dobiveni rezultati za odabrani krug							
R_{el}, [Ωcm^2]	CPE$_1$		R_f, [Ωcm^2]	CPE$_2$		R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
	Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_1 [F/cm^2]	n_2		
$4{,}873\times10^{-6}$	$1{,}401\times10^{-3}$	0,737	$1{,}131\times10^{4}$	$1{,}854\times10^{-10}$	0,996	$5{,}380\times10^{3}$	16 690

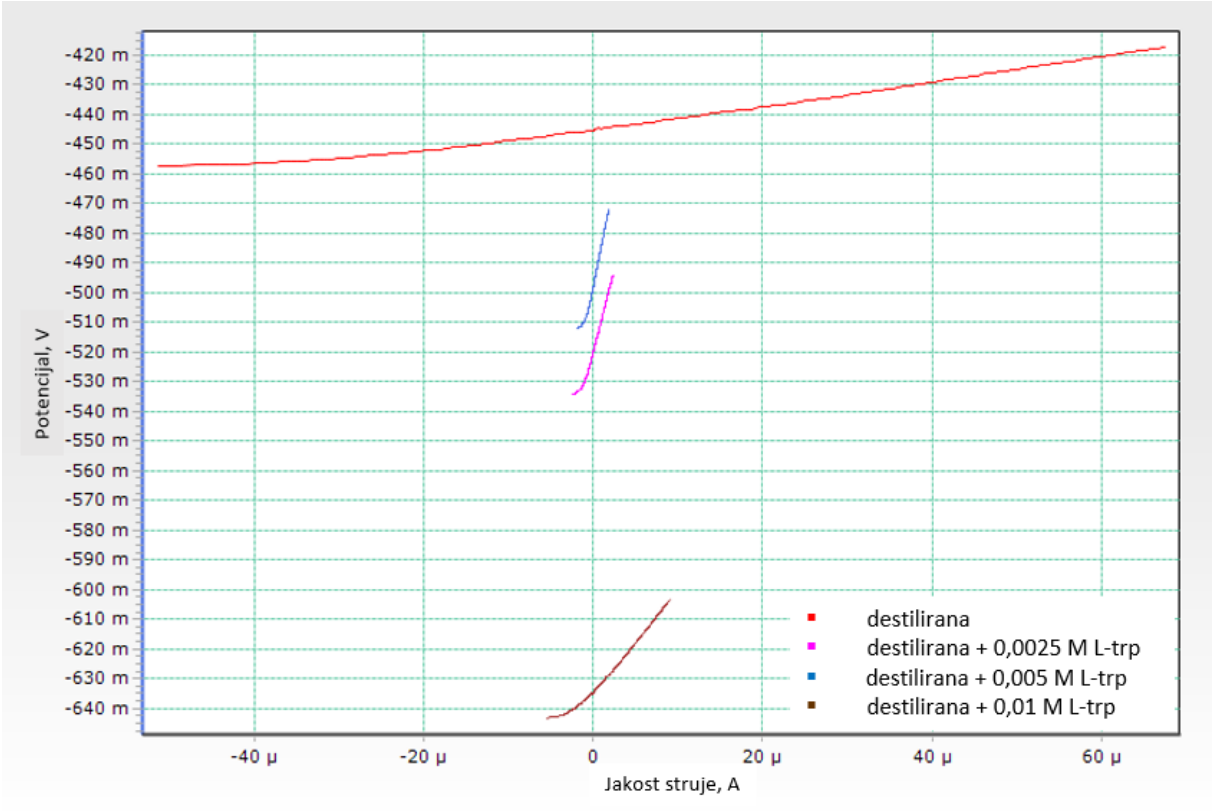
Tablica 9. Rezultati EIS ispitivanja i pripadajući dijagrami za 0,005 M otopinu L-trp

Destilirana voda - 0,01 M L-trp							
Nyquistov dijagram				Bodeov dijagram			
							
Dobiveni rezultati za odabrani krug							
R_{el}, [Ωcm^2]	CPE$_1$		R_f, [Ωcm^2]	CPE$_2$		R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
	Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_1 [F/cm^2]	n_2		
$2{,}219\times10^{-3}$	$1{,}98\times10^{-10}$	0,993	$1{,}957\times10^{3}$	$1{,}1\times10^{-3}$	0,67	$3{,}576\times10^{3}$	5533

Iz navedenih rezultata mogu se izračunati ukupni otpori za svaki sustav. Najvišu vrijednost električnog otpora pokazuje sustav s 0,005 M otopinom L-triptofana.

5.2.3. Metoda linearne polarizacije

Primjenom metode linearne polarizacije na potencijal od ±20 mV od korozijskog potencijala, uz brzinu polarizacije od 0,166 mV/s, u programu VersaStudio snimljene su krivulje linearne polarizacije. Na linearnom dijelu krivulja, za svaku otopinu, korištenjem Ohmovog zakona određen je polarizacijski otpor, R_p, čija vrijednost opisuje otpornost materijala na okolni medij. Osim polarizacijskog otpora, iz linearnog dijela krivulja moguće je izračunati i vrijednosti korozijskog potencija E, jakosti korozijske struje I_{kor} i brzinu korozije v_{kor}. Na slici 31 prikazane su krivulje linearne polarizacije za svaku od otopina, a u tablici 10 su navedene vrijednosti E, I_{kor}, v_{kor} i R_p.



Slika 31. Krivulje linearne polarizacije svih otopina

Tablica 10. Elektrokemijski parametri dobiveni iz krivulja linearne polarizacije svih otopina

c (L-trp), M	$E(I=0)$, mV	I_{kor}, μA	v_{kor}, mmpy	R_p, Ω
-	-445,2	69,56	$2,5\times10^{-2}$	400,7
0,0025	-520	2,45	$8,9\times10^{-4}$	$11,39\times10^{3}$
0,005	-498,508	1,942	$6,96\times10^{-4}$	$14,3\times10^{3}$
0,01	-635	8,182	$2,9\times10^{-3}$	$3,4\times10^{3}$

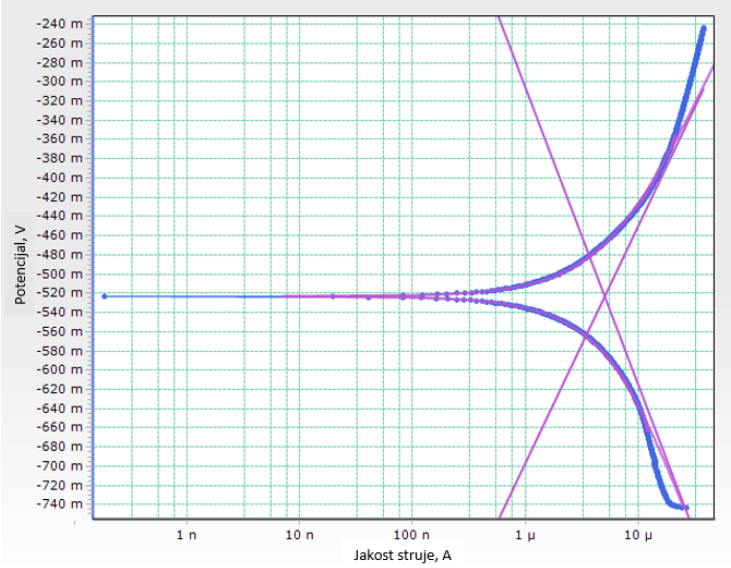
Od svih otopina, najvišu vrijednost nagiba linearnog dijela krivulje odnosno polarizacijskog otpora pokazuje uzorak u otopini koncentracije 0,005 M što znači da je uzorak u toj otopini najotporniji na okolni medij. Osim toga, vrijednosti brzine korozije i jakosti korozijske struje su najmanje.

5.2.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Provedbom metode Tafelove ekstrapolacije snimljene su polarizacijske krivulje u rasponu potencijala ±250 mV od korozijskog potencijala, za svaku od otopina, pri brzini polarizacije od 0,1666 mV/s. Metodom potenciodinamičke polarizacije, dobivene su vrijednosti korozijskog potencijala, $E(I=0)$, gustoće korozijske struje, j_{kor}, brzina korozije, v_{kor} i nagibi anodnog pravca, β_A te katodnog pravca, β_K, prikazane u tablici 11 zajedno s Tafelovim krivuljama pojedinih otopina na kojima su ucrtani pripadajući anodni i katodni pravci.

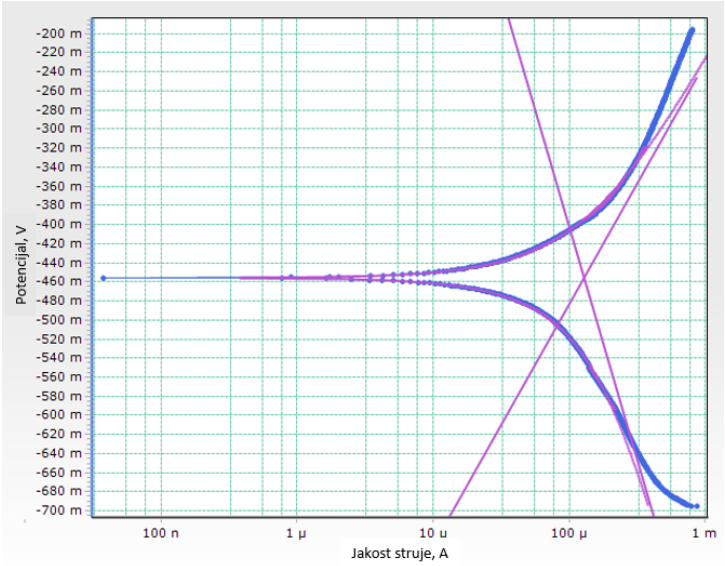
Tablica 11. Tafelove krivulje i rezultati ispitivanja za otopine L-trp u destiliranoj vodi

Destilirana voda

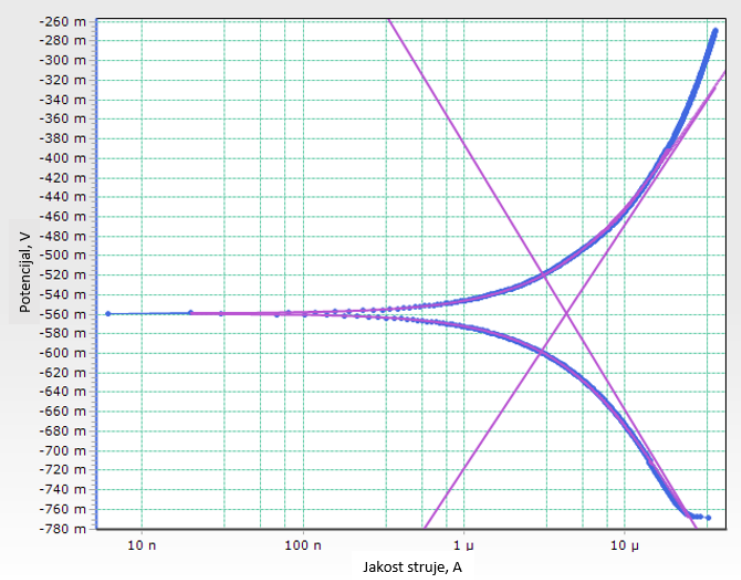
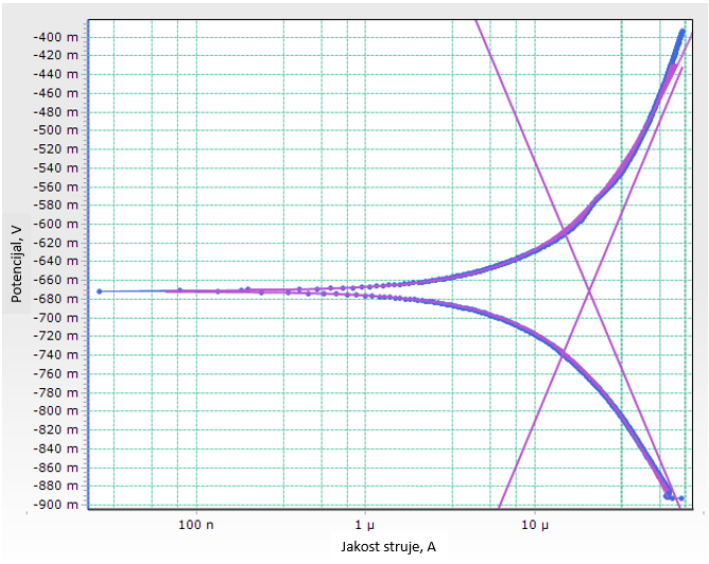


E(I=0), mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-523,3	0,178	$1{,}8\times10^{-3}$	246,3	308,9

Destilirana voda – 0,0025 M L-trp

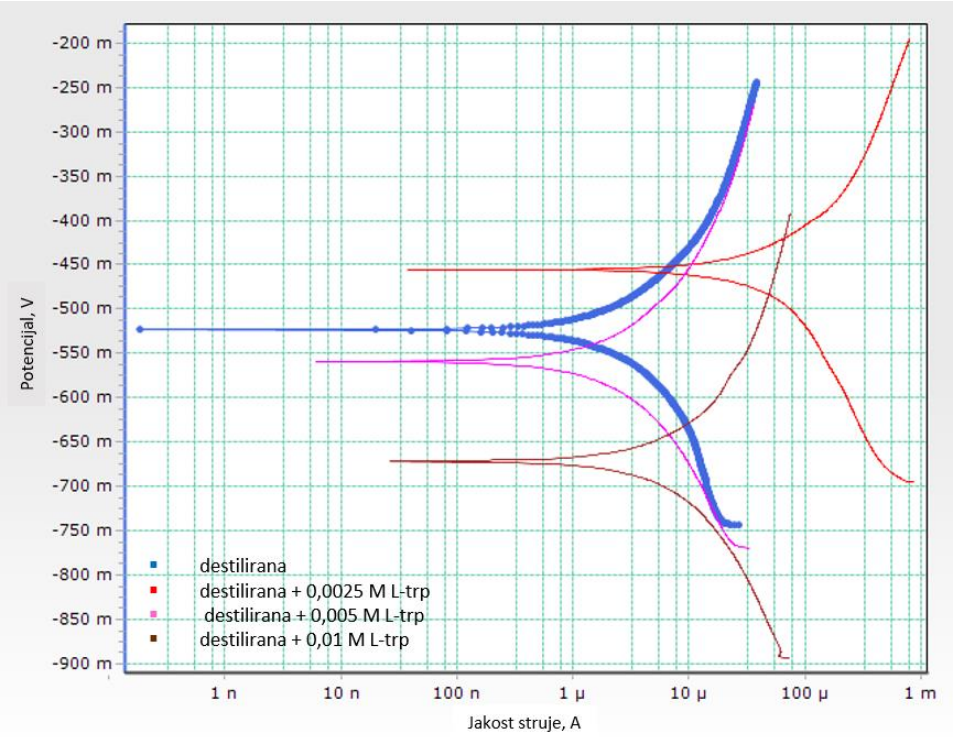


E(I=0), mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-455	4,025	$4{,}7\times10^{-2}$	252,78	488,3

Destilirana voda - 0,005 M L-trp				
				
E(I=0), mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-559	0,135	1,6×10^{-3}	250,07	272,67
Destilirana voda - 0,01 M L-trp				
				
E(I=0), mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-671,4	0,655	7,0×10^{-3}	434,27	432,77

Iz prikazanih rezultata može se vidjeti da se korozijski potencijal s povećanjem koncentracije L-triptofana pomiče u negativnom smjeru što ukazuje na katodno djelovanje inhibitora. Najniže vrijednosti gustoće korozijske struje i brzine korozije postignute su za koncentraciju L-

triptofana od 0,005 M. Na slici 32 prikazane su preklopljene tafelove krivulje za sve ispitne otopine.



Slika 32. Tafelove krivulje za ispitne otopine destilirane vode

U daljnjim ispitivanjima koristit će se koncentracija L-triptofana od 0,005 M s obzirom da je ista otopina pokazala najbolje vrijednosti u ispitivanjima EIS metodom linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije.

5.3. L-triptofan kao inhibitor korozije u kloridnom mediju

Nakon određivanja optimalne koncentracije L-triptofana u destiliranoj vodi, pripremljene su otopine L-triptofana koncentracije 0,005 M u vodovodnoj vodi, vodenoj otopini s 1% NaCl i vodenoj otopini s 3,5 % NaCl, na isti način kao i u destiliranoj vodi. Prije elektrokemijskih ispitivanja, izmjerena su fizikalno – kemijska svojstva svake od otopina, sa i bez L-triptofana, na uređaju SevenMulti proizvođača Mettler Toledo prikazanom na slici 33.



Slika 33. SevenMulti uređaj za mjerenje fizikalno – kemijskih svojstava otopina

U tablici 12 navedene su izmjerene pH vrijednosti, apsolutni i relativni potencijali, vodljivost, koncentracija otopljenih tvari, salinitet, i otpornost otopina.

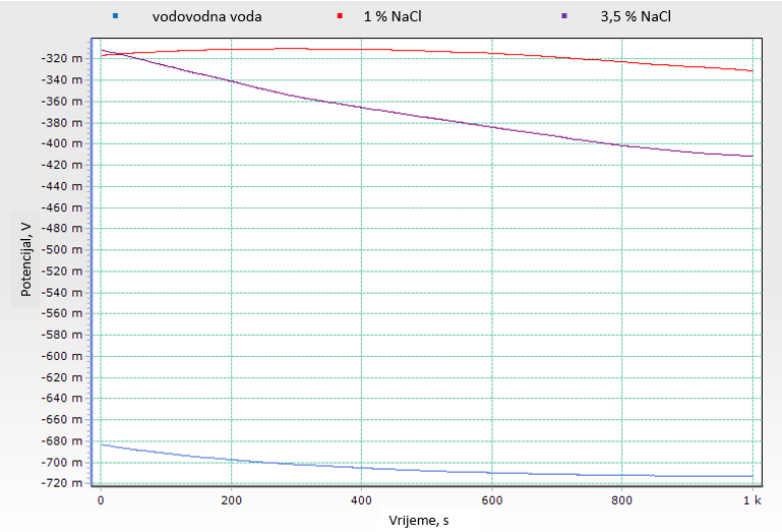
Tablica 12. Fizikalno - kemijska svojstva otopina

Svojstvo / Otopina	*pH*	*Ap*, [mV]	*Rel*, [mV]	*λ*, [mS/cm]	*TDS*, [g/L]	*SAL*, [‰]	*Res*, [Ωcm]
Destilirana voda	5,267	126,7	2,8	3,24	0,00196	0	$2{,}43\times10^{5}$
Destilirana voda + L-trp	5,56	100,4	-4,1	20,2	0,01066	0	$4{,}52\times10^{4}$
Vodovodna voda	6,626	41,4	-2,7	495	0,25	0,17	$2{,}00\times10^{3}$
Vodovodna voda + L-trp	7,302	5,6	2,3	566	0,281	0,21	$1{,}79\times10^{3}$
1 % NaCl	7,194	2,1	-2,3	16,3	8,16	9,54	61,6
1 % NaCl + L-trp	6,67	37,3	-1,9	16,16	8,15	9,53	61
3,5 % NaCl	9,153	-109,2	-6	40	20,1	25,64	24,8
3,5 % Nacl + L-trp	7,254	3,4	-4	43,1	21,6	27,74	23,2

Nakon ponovne pripreme uzorka i otopina L-triptofana, obavljena su ispitivanja elektrokemijskom metodom otvorenog strujnog kruga, EIS metodom, metodom linearne polarizacije i metodom Tafelove ekstrapolacije. Ispitivanja su provedena na istoj opremi kao i ispitivanja otopina L-triptofana u destiliranoj vodi.

5.3.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga

Mjerenje korozijskog potencijala obavljeno je u trajanju od 1000 sekundi metodom otvorenog strujnog kruga. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 13, a snimljene krivulje za ispitivane otopine L-triptofana prikazane na slici 34.



Slika 34. Preklopljeni dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu

Tablica 13. Rezultati ispitivanja metodom otvorenog strujnog kruga

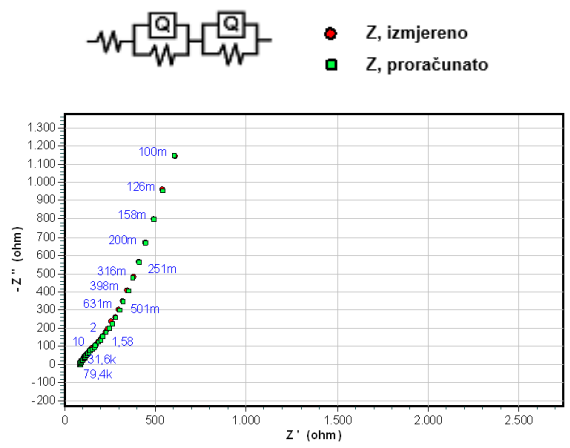
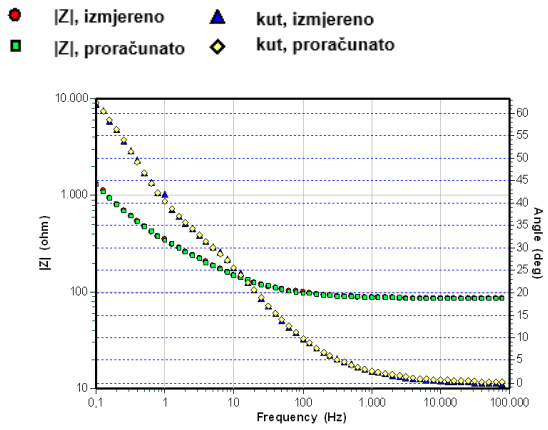
Otopina	E_{kor}, mV
Vodovodna voda	-712,786
1 % NaCl	-331,243
3,5 % NaCl	-411,293

Sve vrijednosti korozijskog potencijala su negativne što ukazuje na izostanak pasivacije. Iz dijagrama na slici je vidljivo da u svakoj otopini dolazi do blagog otapanja uzorka – kretanje krivulja u negativnom smjeru, dok kod 1% otopine NaCl prije otapanja dolazi do blagog porasta potencijala.

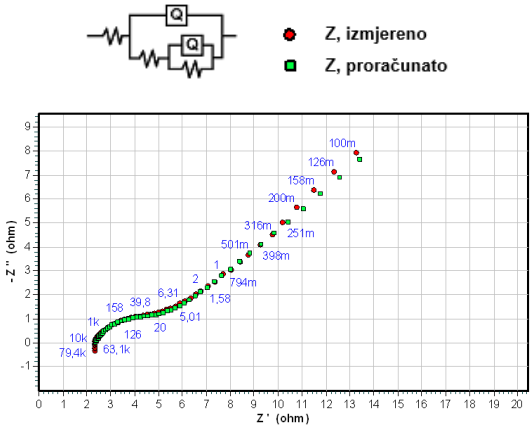
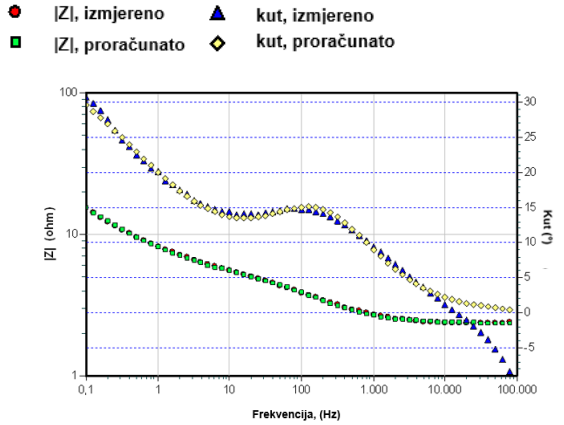
5.3.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je na sobnoj temperaturi, s početnom vrijednosti frekvencije od 0,1 Hz i krajnjom od 100000 Hz uz amplitudu od 30 mV. Nakon snimanja krivulja u računalnom programu VersaStudio i odabira ekvivalentnih krugova te obrade u programu ZSimpWin dobiveni su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svaku od ispitivanih otopina i vrijednosti otpora pojedinih elemenata sustava čijim su zbrajanjem izračunati ukupni otpori. U tablicama 14, 15 i 16 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami zajedno s odabranim matematičkim modelima ekvivalentnih strujnih krugova i rezultatima ispitivanja, za sve ispitne otopine.

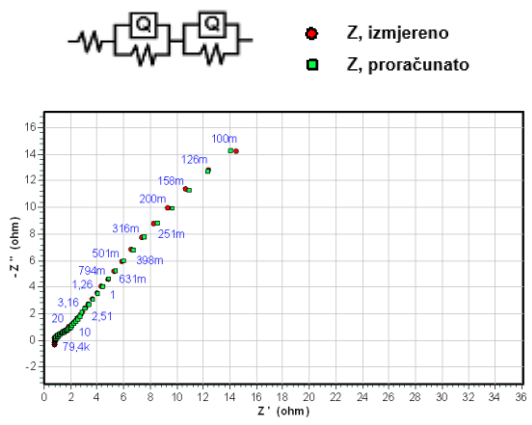
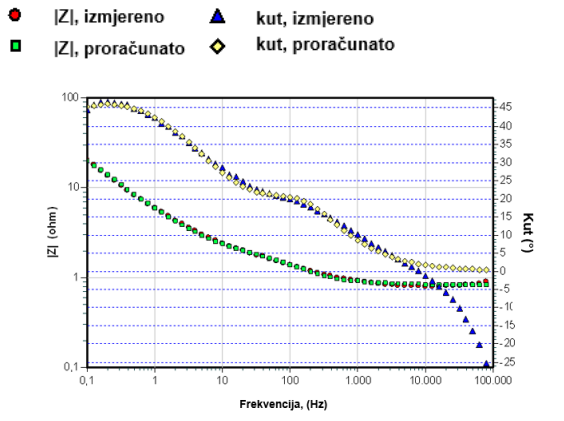
Tablica 14. Rezultati EIS za vodovodnu vodu

<table>
<tr><td colspan="8">Vodovodna voda - 0,005 M L-trp</td></tr>
<tr><td colspan="4">Nyquist</td><td colspan="4">Bode</td></tr>
<tr><td colspan="4">
</td><td colspan="4">
</td></tr>
<tr><td colspan="8">Dobiveni rezultati za odabrani krug</td></tr>
<tr><td rowspan="2">R_{el}, [Ωcm^2]</td><td colspan="2">CPE$_1$</td><td rowspan="2">R_f, [Ωcm^2]</td><td colspan="2">CPE$_2$</td><td rowspan="2">R_{ct}, [Ωcm^2]</td><td rowspan="2">R_{sum}, [Ωcm^2]</td></tr>
<tr><td>Q_1 [F/cm^2]</td><td>n_1</td><td>Q_1 [F/cm^2]</td><td>n_2</td></tr>
<tr><td>84,92</td><td>$1{,}257\times10^{-3}$</td><td>0,831</td><td>$8{,}832\times10^{4}$</td><td>$1{,}091\times10^{-3}$</td><td>0,613</td><td>$2{,}241\times10^{2}$</td><td>88 629</td></tr>
</table>

Tablica 15. Rezultati EIS za 1% otopinu NaCl

Otopina 1% NaCl - 0,005 M L-trp							
Nyquist				Bode			
							
Dobiveni rezultati za odabrani krug							
R_{el}, [Ωcm^2]	CPE$_1$		R_f, [Ωcm^2]	CPE$_2$		R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
	Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_1 [F/cm^2]	n_2		
2,354	$3{,}203\times10^{-4}$	0,722	2,621	0,1053	0,454	$1{,}106\times10^{12}$	$1{,}106\times10^{12}$

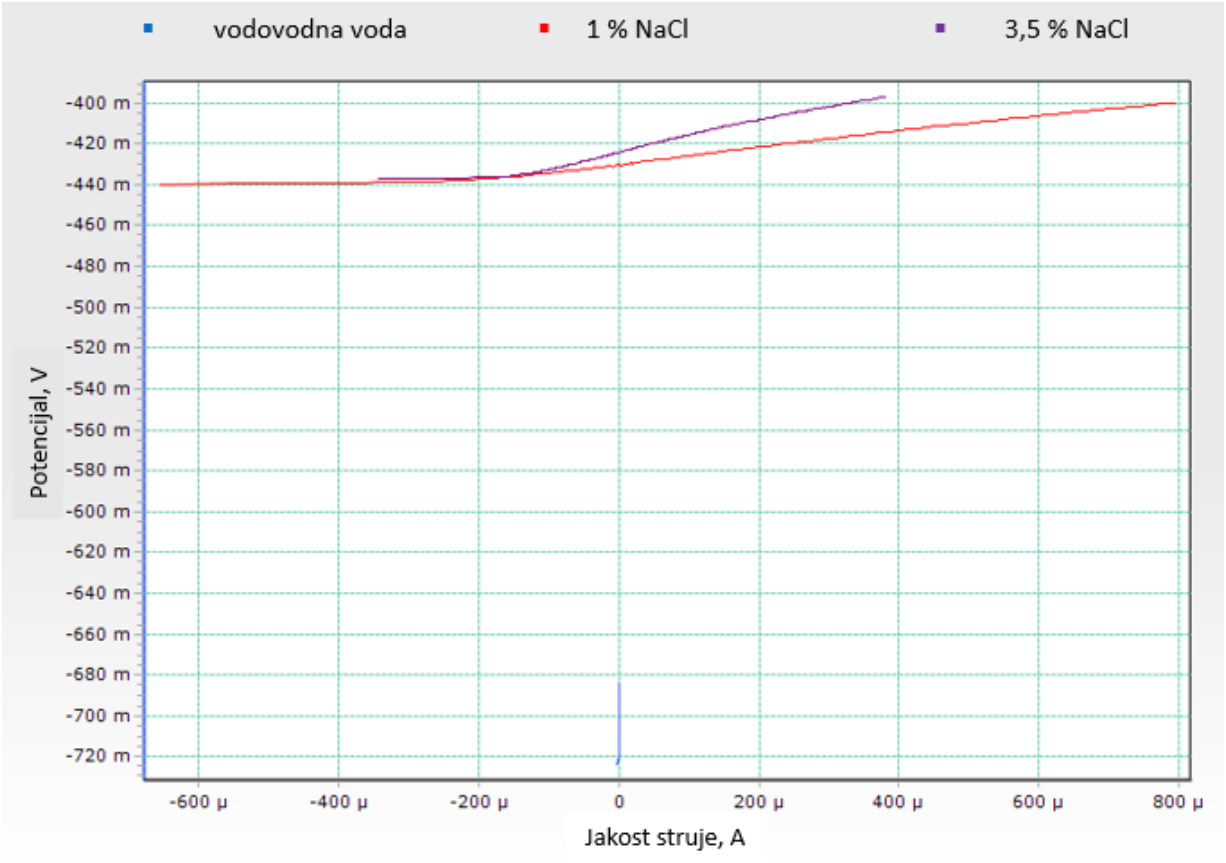
Tablica 16. Rezultati EIS za 3,5% otopinu NaCl

Otopina 3,5 % NaCl - 0,005 M L-trp							
Nyquist				Bode			
							
Dobiveni rezultati za odabrani krug							
R_{el}, [Ωcm^2]	CPE$_1$		R_f, [Ωcm^2]	CPE$_2$		R_{ct}, [Ωcm^2]	R_{sum}, [Ωcm^2]
	Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_1 [F/cm^2]	n_2		
0,827	$6{,}352\times10^{-2}$	0,612	134,6	$7{,}056\times10^{-3}$	0,851	0,598	136,03

Prema izračunatim ukupnim otporima za pojedine otopine, vidljivim u prethodno prikazanim tablicama može se zaključiti da otopine L-triptofana u vodovodnoj vodi i u 1% otopini NaCl bilježe porast otpora u odnosu na referentno ispitivanje u L-triptofana u destiliranoj vodi gdje je pri koncentraciji od 0,005 M dobiven otpor od 16 690 Ωcm^2, što ukazuje na inhibirajuće svojstvo L-triptofana.

5.3.3. Metoda linearne polarizacije

Metodom linearne polarizacije određeni su polarizacijski otpori na linearnim dijelovima snimljenih polarizacijskih krivulja u području. Polarizacija je provedena na potencijal od ±20 mV od korozijskog potencijala pri brzini od 0,166 mV/s. Na slici 35 prikazane su snimljene polarizacijske krivulje na temelju kojih su izračunati rezultati prikazani u tablici 17.



Slika 35. Preklopljene krivulje linearne polarizacije ispitnih otopina

Tablica 17. Rezultati dobiveni na temelju linearnog dijela polarizacijske krivulje

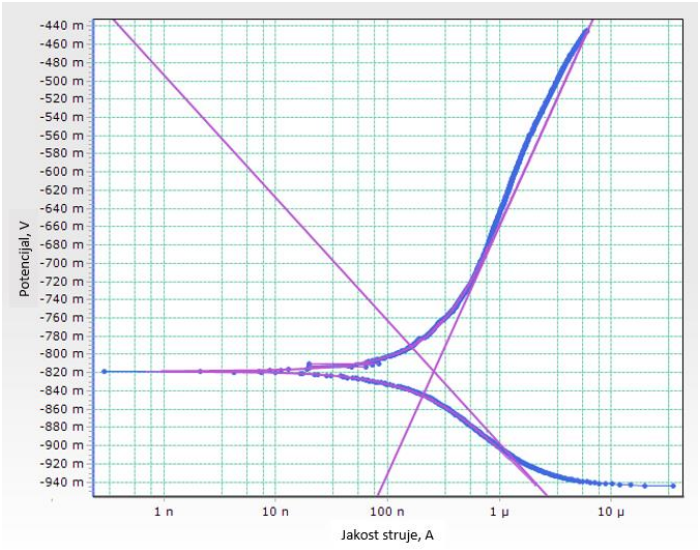
Otopina	$E(I=0)$, mV	I_{kor}, µA	v_{kor}, mmpy	R_p, Ω
Vodovodna voda	-736,8	0,3485	0,00013	79 970
1% NaCl	-430,19	655,38	0,238	42,53
3,5% NaCl	-424,25	322,32	0,117	86,478

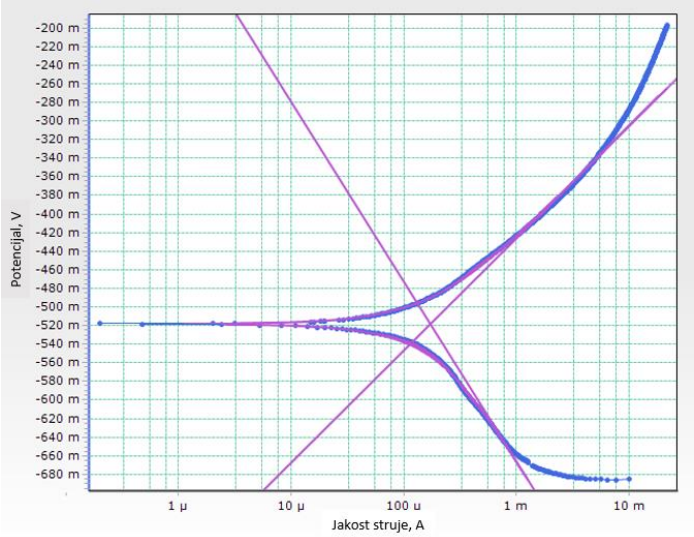
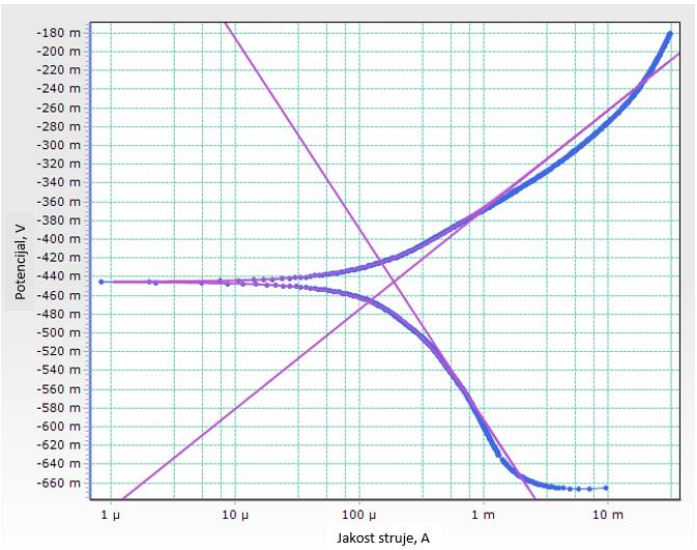
Iz tablice 17 je vidljivo da najmanju vrijednost brzine korozije i korozijske struje te najveću vrijednost polarizacijskog otpora pokazuje otopina L-triptofana u vodovodnoj vodi.

5.3.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metodom kvazi-potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije, određene su vrijednosti gustoće korozijske struje, j_{kor}, brzine korozije, v_{kor}, i nagibi anodnog, β_A, i katodnog, β_K, pravca na temelju snimljenih polarizacijskih krivulja u rasponu od ±250 mV od korozijskog potencijala pri brzini od 0,166 mV/s. U tablici 18 su uz rezultate ispitivanja prikazane i Tafelove polarizacijske krivulje zajedno s ucrtanim anodnim i katodnim pravcima.

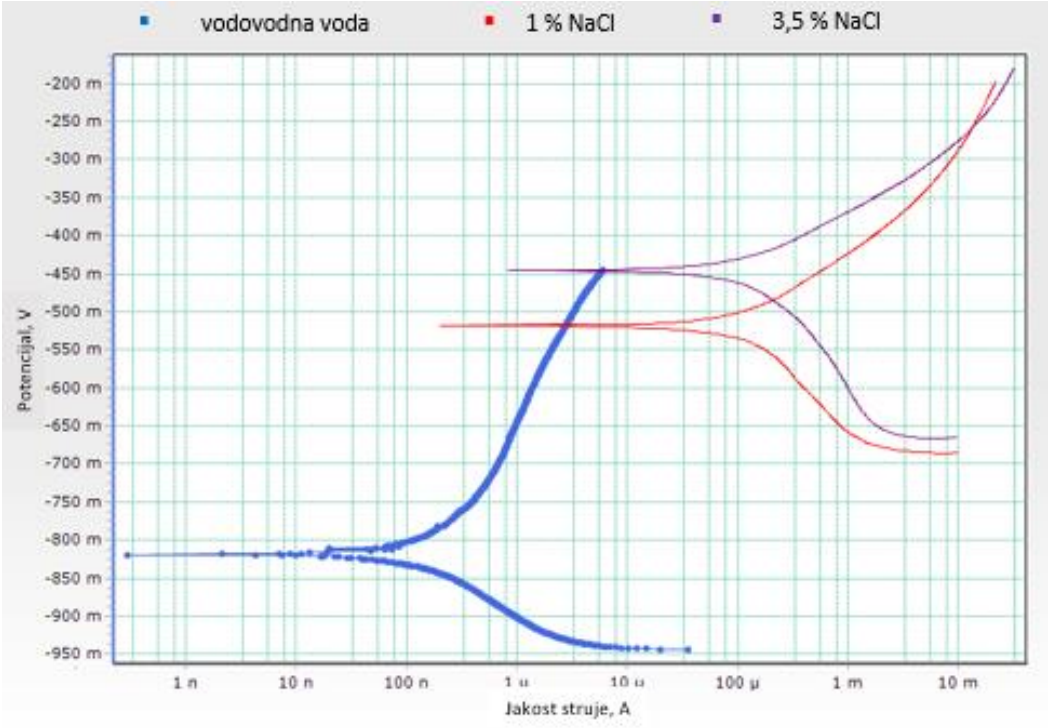
Tablica 18. Tafelove krivulje i rezultati ispitivanja Tafelove ekstrapolacije

Vodovodna voda				
				
$E(I=0)$, mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-818,4	0,0086	$9{,}96\times10^{-5}$	290,7	139,58

1% NaCl				
				
$E(I=0)$, mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-518,24	5,39	0,062	120,83	193,47
3,5% NaCl				
				
$E(I=0)$, mV	j_{kor}, µA/cm^2	v_{kor}, mmpy	β_A	β_K
-445,5	5,9	0,068	106,07	203,09

Iz tablice 18 je vidljivo da najbolje vrijednosti gustoće korozijske struje i brzine korozije postiže otopina L-triptofana u vodovodnoj vodi što je vidljivo i na slici 36 gdje su prikazane

preklopljene Tafelove krivulje svih ispitnih otopina. Otopina L-triptofana u vodovodnoj vodi također jedina pokazuje poboljšana svojstva u odnosu na referentnu otopinu u destiliranoj vodi.



Slika 36. Preklopljene tafelove krivulje ispitnih otopina

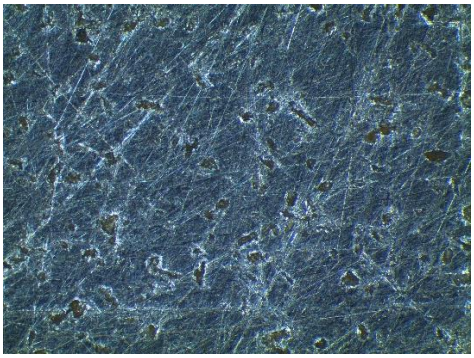
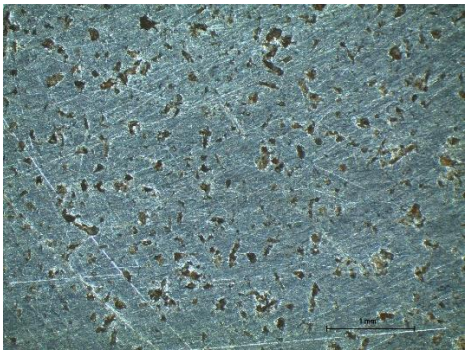
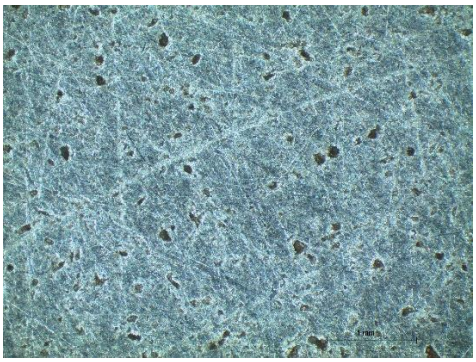
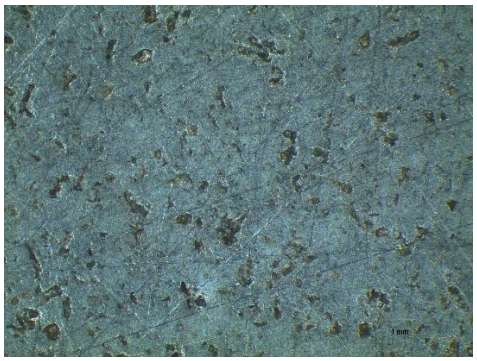
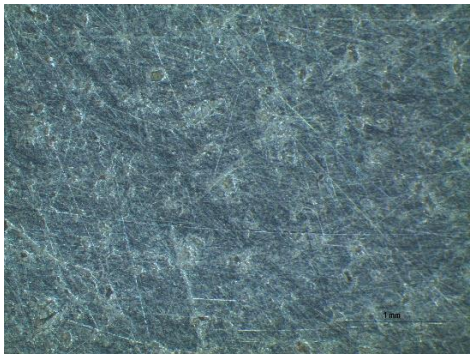
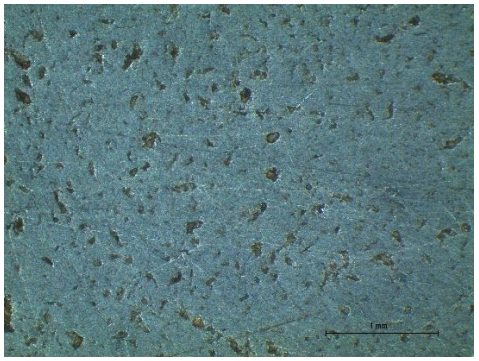
5.3.5. Stereomikroskopsko ispitivanje površine

Prije i nakon svakog ispitivanja, na Leica stereomikroskopu prikazanom na slici 37 snimljena je površina uzorka, s povećanjem od 50x. Dobivene fotografije prikazane su u tablici 19.



Slika 37. Leica stereomikroskop

Tablica 19. Površine uzorka prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja

Vodovodna voda	
Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Otopina 1% NaCl	
Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Otopina 3,5% NaCl	
Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	

Na snimljenim površinama uzorka, prije i nakon ispitivanja, prikazanim u tablici 19 vidljivo je da nakon ispitivanja svake od otopina u porama uzorka postoji mala količina korozijskih produkata.

5.4. Analiza rezultata

Vrijednosti korozijskog potencijala razlikuju se od metode do metode, što je posljedica različitih parametara ispitivanja kao što je utjecaj polarizacije, raspon potencijala polarizacije i korištenje istosmjerne ili izmjenične struje. Negativne vrijednosti korozijskog potencijala na površini ugljičnog čelika izmjerene su u vodovodnoj vodi, koja osim kloridnih iona sadrži i druge ione koji pospješuju elektrokemijske reakcije. Također, najniže vrijednosti brzine korozije ugljičnog čelika izmjerene su u 0,005 M otopini L-triptofana u vodovodnoj vodi (*pH* – 6,626), čija se *pH* vrijednost njegovim dodavanjem u otopinu pomaknula od slabo kisele prema neutralnoj (*pH* – 7,302). Porastom koncentracije kloridnih iona i povišenjem pH otopine smanjuje se inhibirajuće svojstvo L-triptofana.

Kod EIS metode najveći ukupan otpor pokazala je 1% otopina NaCl-a, no taj se rezultat ne može usporediti s rezultatima preostalih dviju otopina zbog drugačijeg modela odabranog strujnog kruga. Od preostalih otopina pri kojima su odabrani jednaki matematički modeli ekvivalentnih strujnih krugova, otopina L-triptofana u vodovodnoj vodi definitivno pokazuje veću vrijednost ukupnog otpora od 3,5% otopine NaCl-a.

Stoga se, iz dobivenih rezultata ispitivanja, može zaključiti da L-triptofan pokazuje vrlo dobra inhibirajuća svojstva u vodovodnoj vodi, dok se za veće koncentracije kloridnih iona u vodenim otopinama ne pokazuje primjerenim inhibitorom korozije. Također se može zaključiti da L-triptofan bolje djeluje kao inhibitor korozije u medijima s neutralnom ili nižom pH vrijednosti, što se slaže s rezultatima istraživanja [40], [41] i [42] gdje se L-triptofan pokazao učinkovitim inhibitorom korozije u zaštiti ugljičnih i niskolegiranih čelika i pri nižim pH vrijednostima.

6. ZAKLJUČAK

Metoda zaštite od korozije primjenom inhibitora korozije je zbog svoje praktičnosti i učinkovitosti te dostupnosti široko rasprostranjena već dugi niz godina. Napredovanjem tehnologija i pronalaskom novih mogućnosti za primjenu inhibitora korozije, njihova popularnost u borbi protiv korozije ne jenjava. No, tvari koje se koriste kao inhibitori korozije često su toksične ili opasne, koliko za ljudsko zdravlje, toliko i za okoliš. Iz tog razloga, u posljednje vrijeme veliki naglasak se stavlja na potrebu za pronalaskom prihvatljivijih, zelenijih rješenja.

Aminokiseline, prirodni spojevi koji sadrže skupine amina, a među kojima je i L-triptofan, ovdje nalaze svoju primjenu kao organski inhibitori korozije iz skupine spojeva s dušikom kao heteroatomom.

L-triptofan, koji se inače koristi kao dodatak prehrani pa njegovo korištenje u svrhu zaštite od korozije nikako ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje, bezopasan je i za okoliš budući da je biorazgradiv. S obzirom na njegova inhibirajuća svojstva, primjena L-triptofana kao zelenog inhibitora zasigurno će biti predmetom budućih istraživanja imajući u vidu prisutnost potrebe za korištenjem „zelenijih“ alternativa gdje god je to moguće.

LITERATURA

[1] Pedeferri P. General Principles of Corrosion. In 2018. p. 1–16. doi: 10.1007/978-3-319-97625-9_1

[2] Alar V, Šimunović V, Juraga I. Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite. 2011.

[3] Cathodic Protection Basics [Internet]. (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: https://epcmholdings.com/cathodic-protection-basics/

[4] During E. Corrosion Atlas - 3rd Edition. Elsevier Science; 2018.

[5] Hansson CM. The impact of corrosion on society. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2011 Oct;42(10):2952–62. doi: 10.1007/s11661-011-0703-2

[6] Ployhar SJ, Gopalapillai B, Teodoros LC, Dell Orco G, Kumar A, Gupta D, et al. ITER components cooling: Satisfying the distinct needs of systems and components. Fusion Engineering and Design. 2014;89(9–10):1975–8. doi: 10.1016/j.fusengdes.2013.12.033

[7] Nazari MH, Shi X. Vehicle Risks of Winter Road Operations and Best Management Practices. In: Sustainable Winter Road Operations. John Wiley & Sons, Ltd; 2018. p. 241–72. doi: 10.1002/9781119185161.ch12

[8] Engelberg DL. Intergranular corrosion. In: Shreir's Corrosion. Elsevier; 2010. p. 810–27. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00032-9

[9] Newman RC. Dealloying. In: Shreir's Corrosion. Elsevier; 2010. p. 801–9. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00031-7

[10] Woodtli J, Kieselbach R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Engineering Failure Analysis. 2000 Dec 1;7(6):427–50. doi: 10.1016/S1350-6307(99)00033-3

[11] Juraga I, Alar V, Stojanović I. Korozija i zaštita premazima. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2014.

[12] Islam T, Rashed HMMA. Classification and Application of Plain Carbon Steels. In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier; 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10268-1

[13] Gandy D. EPRI Project Manager Carbon Steel Handbook [Internet]. 2007 (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: www.epri.com

[14] Overview of materials for Low Carbon Steel [Internet]. (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: http://www.matweb.com/

[15] Rajan T v., Sharma CP. Heat Treatment: Principles and Techniques [Internet]. PHI Learning; 2011 (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: https://books.google.hr/books?id=RMpW7fl85WEC&printsec=frontcover&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

[16] Karavaeva M v, Kiseleva SK, Abramova MM, Ganeev A v, Valiev RZ. Microstructure, properties, and failure characteristics of medium-carbon steel subjected to severe plastic deformation Related content Microstructure, properties, and failure characteristics of medium-carbon steel subjected to severe plastic deformation. doi: 10.1088/1757-899X/63/1/012056

[17] Overview of materials for Medium Carbon Steel [Internet]. (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: http://www.matweb.com/

[18] Craig B, Anderson D. Handbook of Corrosion Data, 2nd Edition [Internet]. ASM International; 1995 (pristupljeno: 07/04/2021). Dostupno na: https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/06407G/PUBLICATION

[19] Dwivedi D, Lepková K, Becker T. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. RSC Advances [Internet]. 2017 Jan 10 (pristupljeno: 07/04/2021);7(8):4580–610. Dostupno na: www.rsc.org/advances doi: 10.1039/C6RA25094G

[20] Correcting Concrete Corrosion [Internet]. (pristupljeno: 07/05/2021). Dostupno na: https://www.materialsperformance.com/

[21] Momohjimoh I. Studies on the Performance of Migratory Corrosion Inhibitors in the Corrosion Control of Concrete Rebars. In 2017 (pristupljeno: 07/05/2021). Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/320172742_Studies_on_the_Performance_of_Migratory_Corrosion_Inhibitors_in_the_Corrosion_Control_of_Concrete_Rebars

[22] Palanisamy G. Corrosion Inhibitors. In: Corrosion Inhibitors [Internet]. IntechOpen; 2019 (pristupljeno: 07/05/2021). Dostupno na: https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors/corrosion-inhibitors doi: 10.5772/intechopen.80542

[23] H. Al-mashhadani M, A. Ahmed A, Hussain Z, A. Mohammed S, M. Yusop R, Yousif E. Inhibition of Corrosion: Mechanisms and Classifications in Overview. Al-Qadisiyah Journal Of Pure Science. 2020 Apr 5;25(2):1–9. doi: 10.29350/qjps.2020.25.2.1072

[24] Zulfareen N, Kannan K, Venugopal T, Gnanavel S. Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl medium. Arabian Journal of Chemistry. 2016 Jan 1;9(1):121–35. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.08.023

[25] Stupnišek-Lisac E. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2007.

[26] Brycki BE, Kowalczyk IH, Szulc A, Kaczerewska O, Pakiet M. Organic corrosion inhibitors. In: Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications [Internet]. Marcel Dekker Inc; 2017 (pristupljeno: 07/05/2021). Dostupno na: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72943 doi: 10.5772/intechopen.72943

[27] Hart E. Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications [Internet]. Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications. Nova Science Publishers, Inc.; 2016 (pristupljeno: 07/05/2021). 1–161. Dostupno na: http://dx.doi.org/10.5772/57255 doi: 10.5772/57255

[28] Elkholy A. Corrosion inhibition of carbon steel in formation water using new materials. [Cairo]; 2017.

[29] Singh A, R. Ansari K, A. Quraishi M, Lin Y. Investigation of Corrosion Inhibitors Adsorption on Metals Using Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation. In: Corrosion Inhibitors [Internet]. IntechOpen; 2019 (pristupljeno: 07/05/2021). Dostupno na: www.intechopen.com doi: 10.5772/intechopen.84126

[30] Rani BEA, Basu BBJ. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. Vol. 2012, International Journal of Corrosion. 2012. doi: 10.1155/2012/380217

[31] Electrochemical Corrosion Testing. Electrochemical Corrosion Testing. ASTM International; 1981. doi: 10.1520/stp727-eb

[32] Baboian R. Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition. Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation-Second Edition. ASTM International; 2005. doi: 10.1520/mnl20-2nd-eb

[33] Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International; 2018. doi: 10.31399/asm.hb.v13a.9781627081825

[34] Bard AJ, Faulkner LR. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications , New York: Wiley, 2001, 2nd ed. Russian Journal of Electrochemistry [Internet]. 2002 (pristupljeno: 07/06/2021);38(12):1364–5. Dostupno na: http://link.springer.com/10.1023/A:1021637209564 doi: 10.1023/A:1021637209564

[35] Stojanović I. Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza. [Zagreb]; 2011.

[36] Agrawal AK. Corrosion Monitoring. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology [Internet]. Elsevier; 2001 (pristupljeno: 07/06/2021). p. 1698–701. Dostupno na: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526003028 doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00302-8

[37] Buchanan RA, Stansbury EE. Electrochemical Corrosion. In: Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition. Elsevier Inc.; 2012. p. 87–125. doi: 10.1016/B978-1-4377-3455-3.00004-3

[38] Kanižaj L, LastNameŽuljević D. Ispitivanje Utjecaja Antiseptika Na Korozijsku Stabilnost Ortodontskih Žica [Internet]. [Zagreb]; 2014 (pristupljeno: 07/06/2021). Dostupno na: https://www.scribd.com/doc/262871535/Ispitivanje-utjecaja-antiseptika-na-korozijsku-stabilnost-ortodontskih-%C5%BEica

[39] Herrera Hernández H, M. Ruiz Reynoso A, C. Trinidad González J, O. González Morán C, G. Miranda Hernández J, Mandujano Ruiz A, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. In: Electrochemical Impedance Spectroscopy [Internet]. IntechOpen; 2020 (pristupljeno: 07/06/2021). Dostupno na: www.intechopen.com doi: 10.5772/intechopen.94470

[40] Abdel-Fatah HTM, Rashwan SAM, Abd El Wahaab SM, Hassan AAM. Effect of Tryptophan on the corrosion behavior of low alloy steel in sulfamic acid. Arabian Journal of Chemistry. 2016 Nov 1;9:S1069–76. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.11.012

[41] Abdel-Fatah HTM, Kamel MM, Hassan AAM, Rashwan SAM, Abd El Wahaab SM, El-Sehiety HEE. Adsorption and inhibitive properties of Tryptophan on low alloy steel corrosion in acidic media. Arabian Journal of Chemistry. 2017 Feb 1;10:S1164–71. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.02.010

[42] Mobin M, Parveen M, Khan MA. Inhibition of Mild Steel Corrosion Using L-tryptophan and Synergistic Surfactant Additives. Portugaliae Electrochimica Acta. 2011;29(6):391–403. doi: 10.4152/pea.201106391

PRILOZI

I. CD-R disk