

Utjecaj temperature na inhibiciju korozije bakra pomoću propolisa

Ugrina, Teo

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:699891>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ TEMPERATURE ELEKTROLITA NA
INHIBICIJU KOROZIJE BAKRA POMOĆU PROPOLISA**

DIPLOMSKI RAD

TEO UGRINA

Mat.br. 145

Split, prosinac 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MEDITERANSKE KULTURE

UTJECAJ TEMPERATURE ELEKTROLITA NA
INHIBICIJU KOROZIJE BAKRA POMOĆU PROPOLISA
DIPLOMSKI RAD

TEO UGRINA

Mat.br. 145

Split, prosinac 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

**UNIVERSITY GRADUATE STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY**

MEDITERRANEAN CULTURE

**INFLUENCE OF ELECTROLYTE TEMPERATURE ON
CORROSION INHIBITION OF COPPER BY PROPOLIS**

DIPLOMA THESIS

TEO UGRINA

Parent number: 145

Split, December 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Pomoć pri izradi:

Utjecaj temperature elektrolita na inhibiciju korozije bakra pomoću propolisa

Teo Ugrina, 145

Sažetak

U radu je ispitan utjecaj temperature na inhibiciju korozije bakra (99,9%) u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini pomoću propolisa dodanog u elektrolit ili nanesenog na elektrodu kao prevlaka. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Nakon polarizacijskih ispitivanja površine elektroda snimljene su optičkim mikroskopom. Ispitivanja su pokazala da povećanjem temperature elektrolita dolazi do povećanja gustoća korozijske struje za Cu u neinhibiranoj i inhibiranim otopinama NaCl. Djelotvornost inhibicije korozije smanjuje se s povećanjem temperature elektrolita.

Ključne riječi: bakar, propolis, inhibicija korozije

Rad sadrži: 41 stranica, 30 slika, 3 tablice, 37 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 20. 12. 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduated study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. IV.
Mentor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor
Technical assistance:

Influence of electrolyte temperature on corrosion inhibition of copper by propolis

Teo Ugrina, 145

Abstract

The influence of the electrolyte temperature on corrosion inhibition of Cu (99.9%) in 0.5 mol dm^{-3} NaCl by propolis, added in solution or applied on electrode surface as coating, was investigated. Investigations were performed by electrochemical methods: open circuit potential measurements, linear polarization method and potentiodynamic polarization method. After polarisation measurements, electrode surface was examined by optical microscope. Investigation was showed that increase in electrolyte temperature leads to increase in corrosion current density for Cu in noninhibited and inhibited NaCl solution. The inhibition efficiency was decreased with increase of electrolyte temperature.

Keywords: copper, propolis, corrosion inhibition
Thesis contains: 41 pages, 30 figures, 3 tables and 37 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor | supervisor |

Defence date: 20. 12. 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemical and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do listopada 2016. godine.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split koji su na bilo koji način utjecali na moj odgoj i obrazovanje.

Posebno se zahvaljujem metoru i prijatelju izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću što je pristao da po treći put bude moj mentor. Veliko hvala mojim najbližima uz nadu da ćemo nastaviti dijeliti sve uspone i padove u našim životima.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pratiti promjene potencijala otvorenog strujnog kruga 99,9% Cu u 200 cm³ 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa dodanog u otopinu (4 ml) ili nanesenog na Cu elektrodu kao prevlaka. Mjerenja provesti pri temperaturama elektrolita od 25, 35, 45 i 55 °C.
2. Ispitati utjecaj temperature elektrolita na vrijednosti polarizacijskog otpora za Cu u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa prisutnog u otopini ili kao prevlaka na Cu elektrodi.
3. Ispitati utjecaj temperature elektrolita na potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i u prisustvu propolisa prisutnog u otopini ili kao prevlaka na Cu elektrodi. Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja odrediti vrijednosti korozijskih parametara kao što su gustoća korozijske struje (i_{kor}) i korozijski potencijal (E_{kor}).
4. Snimiti površinu uzorka optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj temperature na inhibiciju korozije bakra (99,9%) u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini pomoću propolisa dodanog u elektrolit ili nanesenog na elektrodu kao prevlaka. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Nakon polarizacijskih ispitivanja površine elektroda snimljene su optičkim mikroskopom. Ispitivanja su pokazala da povećanjem temperature elektrolita dolazi do povećanja gustoća korozijske struje za Cu u neinhibiranoj i inhibiranim otopinama NaCl. Djelotvornost inhibicije korozije smanjuje se s povećanjem temperature elektrolita.

Ključne riječi: bakar, propolis, inhibicija korozije

ABSTRACT

The influence of the electrolyte temperature on corrosion inhibition of Cu (99.9%) in 0.5 mol dm⁻³ NaCl by propolis, added in solution or applied on electrode surface as coating, was investigated. Investigations were performed by electrochemical methods: open circuit potential measurements, linear polarization method and potentiodynamic polarization method. After polarisation measurements, electrode surface was examined by optical microscope. Investigation was showed that increase in electrolyte temperature leads to increase in corrosion current density for Cu in noninhibited and inhibited NaCl solution. The inhibition efficiency was decreased with increase of electrolyte temperature.

Keywords: copper, propolis, corrosion inhibition

Sadržaj:

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Propolis	2
1.1.1. Sastav propolisa	3
1.1.2. Svojstva propolisa	3
1.2. Bakar	4
1.3. Korozija.....	5
1.3.1. Korozija bakra.....	6
1.3.2. Metode ispitivanja korozije.....	8
1.4. Inhibitori korozije metala.....	10
1.5. Eksperimentalne metode	11
1.5.1 Potenciodinamička polarizacijska metoda	11
1.5.2. Metoda linearne polarizacije	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
2.1. Priprema radne elektrode	15
2.2. Priprema otopina	15
2.3. Aparatura.....	16
2.4. Metode mjerenja	17
3. REZULTATI.....	19
3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga	19
3.2. Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije	21
3.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	23
3.4. Optička ispitivanja površina elektroda.....	25
3.5. Ispitivanja površine Cu elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom	31
4. RASPRAVA	32
5. ZAKLJUČCI.....	38
6. LITERATURA.....	39

UVOD

Bakar je metal ružičasto-crvene boje, koji zahvaljujući svojim osobinama zauzima jedno od prvih mjesta u nizu primjene tehničkih metala. Poslije srebra, bakar je najbolji vodič elektriciteta, stoga se preko 50% ukupne proizvodnje bakra upotrebljava za izradu različitih elemenata i uređaja u elektroindustriji. Velika toplinska vodljivost osigurava mu široku primjenu kod izrade izmjenjivača topline, grijača i hladnjaka. Čisti metal je vrlo žilav, može se lako kovati i valjati u hladnom i vrućem stanju. U usporedbi s drugim obojanim metalima kao što su cink, olovo i kositar, bakar je mnogo tvrdi. Ukoliko je bakar duže vremena izložen utjecaju atmosfere na njegovoj površini se formira zelena prevlaka baznog karbonata, tzv. patina, koja štiti bakar od daljnjeg razaranja.

U mnogim slučajevima korozijski procesi se odvijaju pri promjenjivim temperaturama, bilo da se radi o povećanju ili smanjenju temperature. U ovakvim uvjetima korozijski proces se može usporiti ili ubrzati, pri čemu su mogući različiti oblici korozijskog napada. Zbog toga je značajno provoditi ispitivanja korozije materijala u uvjetima različitih temperatura kako bi se dobio uvid kako promjena temperature utječe na korozijske karakteristike materijala.

Jedna od metoda zaštite od korozije je zaštita inhibitorima korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.⁽¹⁾ Prilikom odabira inhibitora potrebno je voditi računa o metalu koji se štiti, kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi.

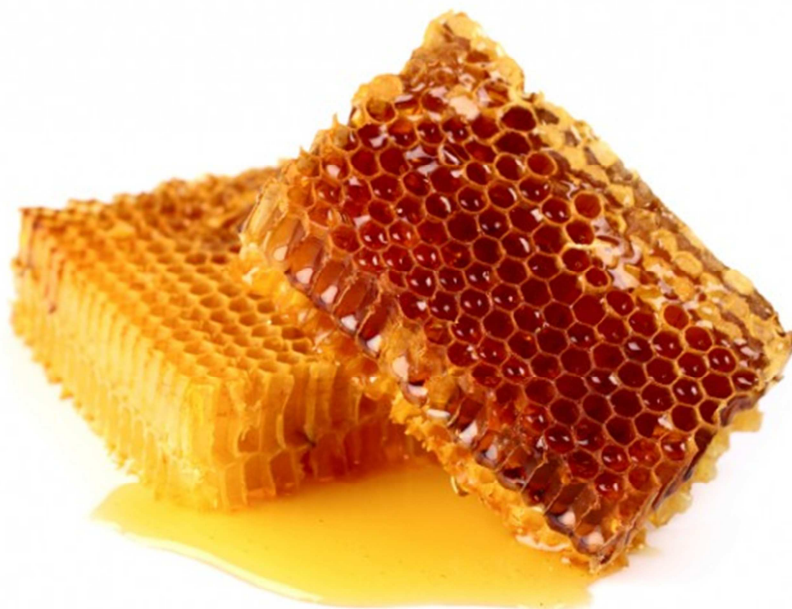
U ovom radu ispitan je utjecaj temperature elektrolita na korozijsko ponašanje uzoraka bakra (99,9%) nezaštićenog i zaštićenog s propolisom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini. Ispitivanja su provedena na elektrodi u mirujućoj otopini i pri temperaturama 25, 35, 45 i 55 °C.

1. OPĆI DIO

1.1. Propolis

Propolis je smola koju pčele radilice sakupljaju s rastućih dijelova biljaka, npr. s pupoljaka ili oštećenih dijelova stabljike. Pčele čeljustima skidaju smolu s biljaka, miješaju je sa sekretom svojih čeljusnih žlijezda, stavljaju u košarice nožica i odnose u košnicu. Miješajući ga s voskom njime oblažu voštano saće, zidove i strop košnice, zatvaraju pukotine i rupe, pričvršćuju okvire i smanjuju otvor košnice na jesen. Svojim dezinfekcijskim i antimikrobnim djelovanjem propolis zaštićuje pčelinju zajednicu od štetnih mikroorganizama.⁽²⁾ Propolis sadrži lako isparljiva eterična ulja, koja imaju jasna izražena antimikrobna svojstva. Po izgledu, propolis je smolasta tvar žutozelene do tamno crvene boje. Što se duže čuva, postaje tamniji, i pod utjecajem sunca gubi elastičnost. Ima karakterističan smolast miris i gorak ukus, a po strukturi je gust i homogen.⁽³⁾

Jedna košnica proizvede oko 150 do 200 grama propolisa godišnje, a zanimljivo je da samo europske vrste pčela proizvode propolis; tropske vrste ga uopće ne koriste.



Slika 1. Saće i propolis⁽⁴⁾

1.1.1. Sastav propolisa

Tvari u propolisu mogu potjecati iz biljnih izlučevina, sekrecijskih tvari pčelinjeg metabolizma i tvari dodanih u vrijeme njegove dorade. Kemijske analize propolisa otkrile su razlike u kemijskim spojevima propolisa ovisno o biljnim vrstama koje su karakteristične za određeno područje. I broj kemijskih spojeva u propolisu može biti značajno različit.⁽⁵⁾ Do sada je utvrđeno da pčele koriste 67 različitih vrsta biljaka za proizvodnju propolisa.⁽²⁾

Propolis se razlikuje po boji i mirisu ovisno o sastavu i godišnjem dobu. Poznato je da propolis sadrži razne smole i smolama slične tvari, balzame i eterična ulja, vosak, pelud, flavonoide, mineralne tvari te takozvane biljne hormone.

U biljnom su svijetu flavonoidi inače široko rasprostranjeni, a uloga im je zaštita biljaka od patogena iz okoline. U propolisu su zastupljeni brojni flavonoidi kao što su galangin, kvercetin, krizin, kempferol, apigenin, pinocembrin te pinobaksin.⁽⁶⁾

Načelno propolis sadrži oko 40-60% biljnih smola, do 30% pčelinjeg voska, 5-10% eteričnih ulja, oko 5% peluda i 5% drugih organskih spojeva i minerala. Do sada je u propolisu izolirano više od 200 spojeva.⁽⁷⁾ Njegova biološka aktivnost ovisi uglavnom o spojevima polifenolne frakcije kao što su flavanoidi, aromatske kiseline, esteri fenolnih kiselina, triterpeni i sl. Ove grupe spojeva su pokazale baktericidno, fungicidno i antivirusno djelovanje, a također i antioksidacijsko i protuupalno djelovanje.⁽⁸⁻¹²⁾

Propolis se u toploj vodi otapa 7-10%, u alkoholu 50-75% te kao alkoholna otopina najčešće dolazi na tržište.⁽¹³⁾

1.1.2. Svojsva propolisa

Na temperaturi između 25 i 45 °C propolis je mekan, podatan za oblikovanje i ljepljiv. Na temperaturi nižoj od 15 °C postaje krut i lomljiv, a iznad 45 °C gumasto ljepljiv. U tekuće stanje najčešće prelazi na temperaturi između 60 i 70 °C.⁽⁶⁾ Ima karakterističan miris na smolu i gorak okus. Pri izgaranju daje karakterističan miris tamjana. Po strukturi je gusta i nehomogena masa.⁽²⁾

1.2. Bakar

Bakar je metal ružičasto-crvene boje, koji zahvaljujući svojim osobinama zauzima jedno od prvih mjesta u nizu primjene tehničkih metala. Poslije srebra bakar je najbolji vodič elektriciteta, stoga se preko 50% ukupne proizvodnje bakra upotrebljava za izradu različitih elemenata i uređaja u elektroindustriji. Velika toplinska vodljivost osigurava mu široku primjenu kod izrade izmjenjivača topline, grijača i hladnjaka.^(14,15) Zbog svog sjaja i otpornosti prema koroziji upotrebljava se i za izradu ukrasa i predmeta u domaćinstvu. Pronalaskom izmjenične struje počela je nova era u elektrotehnici, a time i u primjeni bakra u industriji. Električna energija u obliku izmjenične struje počinje se prenositi bakrenim vodičima na velike udaljenosti. Od tada elektroindustrija postaje glavni potrošač čistog bakra. Posebno mjesto u industriji imaju brojne legure bakra, koje znatno proširuju njegovu primjenu.



Slika 2. *Upotreba bakra za izradu kablova i cijevi⁽¹⁶⁾*

Čisti metal je vrlo žilav, može se lako kovati i valjati u hladnom i vrućem stanju. U usporedbi s drugim obojanim metalima kao što su cink, olovo i kositar, bakar je mnogo tvrdi. Prisustvo raznih nečistoća u bakru znatno mijenja njegova svojstva. Nečistoće u bakru se nalaze u obliku krutih otopina (Fe, Ni, As, Sb i P) ili kao neotopljene primjese (Bi, Pb, Se, Te i S). Neotopljene primjese, naročito S, Se i Te štetno utječu na mehaničke osobine bakra. Primjese koje su potpuno topljive u bakru kao što su As, Sb i Fe, povećavaju električnu otpornost i tvrdoću bakra.

Ukoliko je bakar duže vremena izložen utjecaju atmosfere na njegovoj površini se formira zelena prevlaka baznog karbonata, tzv. patina, koja štiti bakar od daljnjeg razaranja. Na raznim umjetničkim predmetima, prevlaka patine se često namjerno proizvodi, i to na više načina, pri čemu se dobivaju prevlake različitih nijansi.

1.3. Korozijska

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.⁽¹⁵⁾ To je spontan proces koji nanosi ogromne štete gospodarstvu. Svi konstrukcijski materijali podliježu procesu korozije, ali se posebna pažnja posvećuje proučavanju procesa korozije metala.

Reakcije prilikom procesa korozije:

a) Anodni proces

- otapanje metala:



b) Katodni proces

- bez prisustva kisika:



- uz prisustvo kisika:

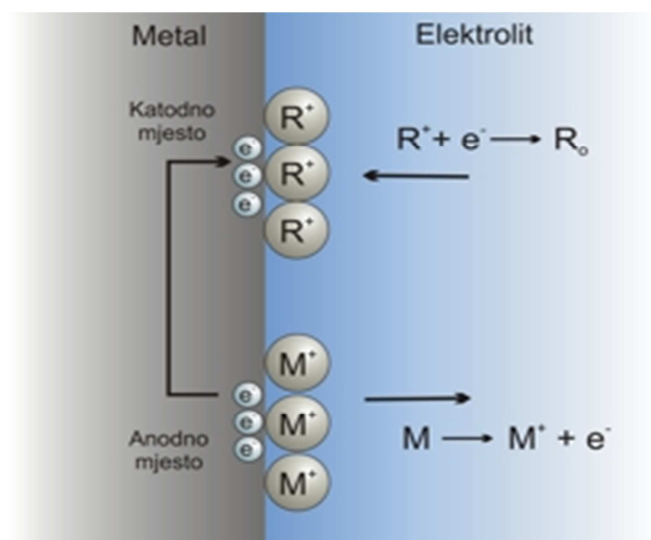


Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela korozije, i to:

1. *Prema mehanizmu djelovanja:*

- kemijska korozija
- elektrokemijska korozija

Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima. Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline (slika 3).



Slika 3. Elektrokemijska korozija metala

2. *Prema izgledu korozijskog napada:*

- jednolika (opća) korozija
- lokalizirana korozija (pjegasta, jamasta, točkasta ili jamičasta (pitting), interkristalna, transkristalna i dr.)

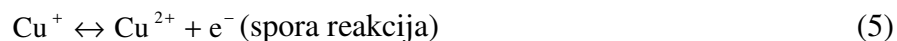
3. *Prema sredinama u kojima dolazi do korozije:*

- atmosferska korozija
- korozija u tlu
- korozija u elektrolitima i neelektrolitima

1.3.1. Korozija bakra

Mnogi istraživači su proučavali korozijsko ponašanje Cu u vodenim otopinama.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ Na temelju ovih istraživanja predložen je mehanizam koji opisuje procese koji se odvijaju pri otapanju bakra. Objašnjen je i utjecaj nekih tvari prisutnih u otopini, kao što su Cl^- ioni, na reakciju otapanja. Potrebno je naglasiti da se pri analiziranju korozijskog ponašanja bakra često zanemarivalo postojanje površinskih slojeva (oksida, hidroksida, soli i dr.), stoga predloženi mehanizam uglavnom vrijedi neposredno nakon uranjanja uzorka u vodenu otopinu. Nadalje, pri razmatranju korozijskog ponašanja bakra rijetko je uziman u obzir i utjecaj nečistoća prisutnih u metalnoj fazi.

U odsustvu kompleksirajućih tvari u korodirajućem mediju (tj. Cl^- iona, NH_3 itd.) anodno otapanje bakra odvija se u dva stupnja:



U neutralnim otopinama, u prisustvu otopljenog kisika, mora se uzeti u obzir i mogućnost kemijske konverzije Cu^+ iona u Cu^{2+} ion:



Prikaz otapanja Cu mijenja se u prisustvu Cl^- iona. U ovom slučaju mora se razmotriti i mogućnost nastajanja kompleksnog iona CuCl_2^- .

Opće je prihvaćeno mišljenje da anodno otapanje Cu ovisi o koncentraciji Cl^- iona te da ne ovisi o pH vrijednosti otopine^(20,21). Kod vrijednosti potencijala bliskih korozijskom potencijalu te kod koncentracija Cl^- iona manjih od 1 mol dm^{-3} , mehanizam otapanja Cu, tj. formiranje topljivog kompleksa CuCl_2^- , odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju, pod utjecajem Cl^- iona, dolazi do oksidacije Cu. Nastali CuCl se adsorbira na površinu elektrode:



U reakciji s još jednim Cl^- ionom adsorbirani spoj na površini elektrode se otapa, pri čemu se stvara topljivi CuCl_2^- kompleks.



S površine elektrode CuCl_2^- ioni difuzijom odlaze u masu otopine, što predstavlja spori stupanj u reakciji otapanja Cu. Kod koncentracija Cl^- iona većih od 1 mol dm^{-3} moguće je formiranje složenijih kompleksa kao što su CuCl_3^{2-} i CuCl_4^- .

Katodna reakcija u neutralnim otopinama je:



Sloj korozijskih produkata raste s vremenom. Sastav i debljina površinskih slojeva ovise o sastavu korozivne otopine i o vremenu izlaganja. U svim slučajevima na površini bakra se najprije stvara bakrov(I) oksid. Kod dužih vremena izlaganja, mogu se naći soli ili druge vrste oksida, tj. CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O_3 , $\text{CuCl}(\text{OH})_3$ itd. U slučaju kada su na

površini metala prisutni samo oksidni spojevi ustanovljeno je da se Cu₂O dalje oksidira do CuO. Ovaj film nije mehanički stabilan, stoga je kratkog vijeka trajanja. Oksidni film nikad ne naraste do točke da djeluje kao pasivni film. Zbog odlučujuće uloge Cu₂O kao početnog produkta pri koroziji Cu, dosta je proučavano njegovo ponašanje. Postoji nekoliko oblika Cu₂O ovisno o uvjetima formiranja na površini metala.^(19,22)

U kontaktu sa zrakom na površini bakra se stvara prirodni oksidni film čija je debljina mala, a ovisi o više faktora kao što su čistoća metala, prethodna obrada, uvjeti oksidacije itd. U deaeriranim otopinama NaCl film se spontano, već nakon 5 minuta, uklanja s površine Cu. U aeriranim NaCl otopinama, zbog progresivnog rasta drugog tipa oksida, prirodni oksidni film stvoren na zraku ostaje sačuvan i nekoliko sati.

U NaCl otopini bakrov(I) oksid može nastati i hidrolizom CuCl₂⁻ iona:



ili izravno oksidacijom bakra:



Nakon dva dana izlaganja bakra aeriranoj 0,5 mol/dm³ NaCl vodenoj otopini ustanovljena debljina oksidnog sloja iznosila je 150 nm.

1.3.2. Metode ispitivanja korozije

Metode ispitivanja korozije su brojne. Najčešće se mogu podijeliti na⁽¹⁾:

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode,
- elektrokemijske metode.

Kontrola površine metala obuhvaća vizualni pregled površine korodiranog metala pri čemu se određuju žarišta korozije, njihova veličina i broj, postotak korodirane površine, oblik korozije te oblik i boja korozijskog produkta. Površina i presjek

korodiranog metala pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosnog i elektronskog), što zbog uvećanja daje bolji uvid u korozijske procese. Za identifikaciju produkata korozije uspješno se primjenjuje Rontgenska difrakcija, infracrvena spektrometrija, Augerova spektrometrija, nuklearna magnetska rezonancija i druge suvremene tehnike.

Gravimetrijske metode temelje se na mjerenju promjena mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljavaju se metode mjerenja gubitka mase i metode mjerenja prirasta mase.

Volumetrijske metode temelje se na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog katodnom reakcijom korozije metala u kiselini ili mjerenjem volumena potrošenog kisika u reakciji oksidacije metala.

Analitičke metode temelje se na određivanju koncentracije korozijskih produkata u otopini volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim analitičkim metodama.

Konduktometrijske metode temelje se na mjerenju električnog otpora metalnih predmeta prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

Elektrometrijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potencijostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj ovih mjerenja je što točnije definirati anodne i katodne procese koji se odvijaju pri procesu korozije materijala u određenom mediju.

Metode temeljene na izmjeničnoj struji razvijene su nešto kasnije od metoda temeljenih na istosmjernoj struji. Karakteristična metoda mjerenja je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), koja se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

1.4. Inhibitori korozije metala

Korozijsko djelovanje agresivnih tvari u elektrolitima u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.⁽¹⁾ U ne tako davnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije za koje se u međuvremenu pokazalo da su toksični. Karakterističan primjer su kromati koji su se zbog svoje velike djelotvornosti primjenjivali za zaštitu velikog broja metala i nazivali su se još i „univerzalnim“ inhibitorima. Međutim, kromati su prvi među inhibitorima korozije čija je primjena zabranjena zbog kronične i akutne toksičnosti i kancerogenosti. Među organskim inhibitorima policiklički ugljikovodici su otrovni, a među njima naročito benzopiren.⁽¹⁾

Tablica 1 pokazuje pregled inhibitora korozije za vodene otopine koji su nekad korišteni kao i glavne parametre njihova izbora.

Tablica 1. *Razvoj inhibitora korozije i glavni parametri njihova izbora⁽¹⁾*

Vremensko razdoblje	Traženo svojstvo	Vrsta inhibitora
prije 1960.	djelotvornost	kromati, nitrati, fosfati, silikati, borati
1960. – 1980.	ekonomičnost	polifosfati, glukonati, karboksilati, molibdati
nakon 1980.	ekološka prihvatljivost	tanini, prirodni polimeri, ekstrakti bilja

Danas je naglasak na primjeni spojeva dobivenih iz prirodnih izvora. Uz različite ekstrakte bilja⁽²³⁻²⁷⁾ pažnju privlače i prirodni spojevi poput meda, koji se u novijim istraživanjima također pokazao kao djelotvoran inhibitor korozije različitih metala.⁽²⁸⁻³¹⁾ Pozitivni rezultati ispitivanja s medom bili su poticaj daljnjim istraživanjima mogućnosti inhibicije korozije metala pomoću propolisa, što je ispitano u ovom radu na bakrenim elektrodama.

1.5. Eksperimentalne metode

1.5.1 Potenciodinamička polarizacijska metoda

Osnovna jednađba elektrokemijske kinetike, Butler-Volmerov izraz, opisuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu:⁽³²⁾

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (12)$$

gdje je i gustoća korozijske struje (A m^{-2}), i_0 gustoća struje izmjene (A m^{-2}), α koeficijent prijelaza, z broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta, T temperatura (K) i η prenapon (V).

Ova relacija predstavlja jednađbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Kao što se vidi iz izraza, ukupna gustoća struje jednaka je razlici anodne i katodne gustoće struje. Kod dovoljno visokih prenapona ($\eta > 120 \text{ mV}$) može se pretpostaviti da dominira jedna od parcijalnih gustoća struja. Polarizacijom u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa je ukupna gustoća struje jednaka anodnoj gustoći struje:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (13)$$

Polarizacijom u katodnom smjeru dolazi do smanjenja anodne komponente struje pa je ukupna gustoća struje jednaka gustoći struje redukcije:

$$i = -i_0 \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \quad (14)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiva se:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_a \quad (15)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (16)$$

gdje su i_a i i_k gustoće anodne i katodne struje.

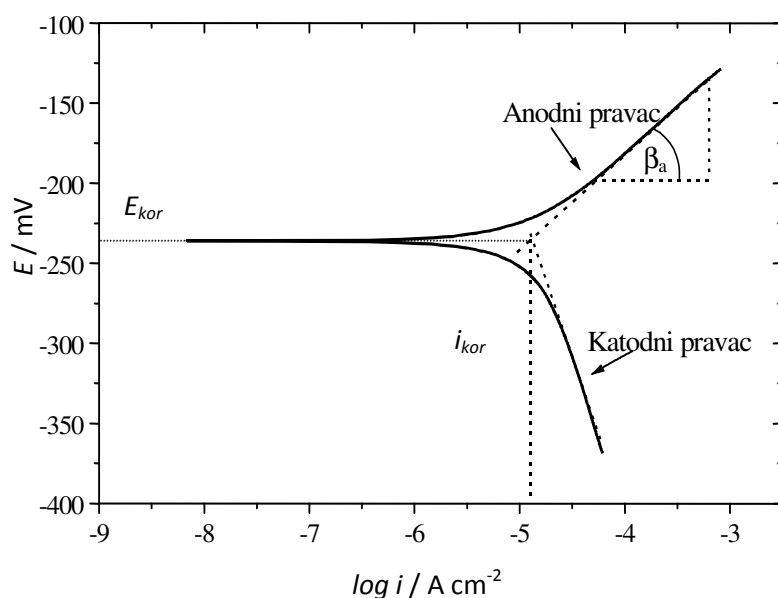
Izrazi (15) i (16) predstavljaju jednadžbe, tzv. Tafelovih pravaca.

Nagibi anodnih i katodnih pravaca β_a i β_k dati su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (17)$$

$$\beta_k = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \quad (18)$$

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije provode se promjenom potencijala radne elektrode (polariziranjem ispitivane elektrode) od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Eksperimentalno izmjerene vrijednosti gustoće struje i i potencijala E prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao $E - \log i$ (slika 4). Na prikazanoj polarizacijskoj krivulji moguće je uočiti dva linearna područja, jedno na anodnoj, a drugo na katodnoj grani krivulje, tzv. Tafelova područja. Vrijednost gustoće korozijske struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala, a iz nagiba linearnih dijelova izračunavaju se Tafelove konstante β_k i β_a .⁽³³⁾

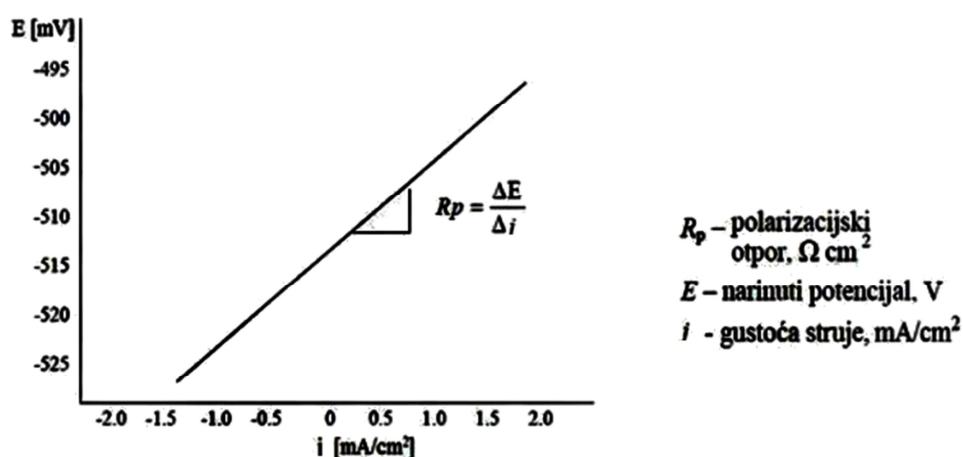


Slika 4. Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja⁽³³⁾

1.5.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna polarizacijska metoda ispitivanja, a provodi se u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Teorijske osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary,^(34,35) koji su utvrdili da u području potencijala 10 do 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga postoji linearna ovisnost između struje i potencijala.

Mjerenje obično započinje na potencijalu koji je približno 15 mV negativniji, a završava na potencijalu koji je približno 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao odgovor na signal pobude linearne promjene potencijala, dobije se struja koja se prikazuje u ovisnosti o potencijalu kao na slici 5.



Slika 5. Određivanje polarizacijskog otpora⁽³³⁾

Polarizacijski otpor (R_p) mjera je otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom polarizacijske krivulje u neposrednoj blizini korozijskog potencijala:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\Omega \text{ cm}^2) \quad (19)$$

Odnos između korozijske struje i polarizacijskog otpora dat je Stern i Geary-evom jednačbom (20):⁽³⁵⁾

$$i_{\text{kor}} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (20)$$

gdje su β_a i β_k anodni i katodni Tafelovi nagibi, a i_{kor} korozijska struja.

Često puta se jednađžba (20) prikazuje u obliku:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \quad (21)$$

gdje je

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)} \quad (22)$$

Iz jednađžbe (21) proizlazi da što je veća vrijednost polarizacijskog otpora, manja je vrijednost korozijske struje, tj. manja je brzina korozije.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Rezanjem bakrene šipke (čistoće 99,9%) proizvođača Sigma Aldrich dobiveni su valjkasti uzorci koji su zalemljeni za izolirane bakrene žice zbog ostvarivanja dobrog električnog kontakta. Uzorci bakra su zatim sa svih strana izolirani Polirepar zaštitnom masom. Neizolirane baze valjaka, površine $0,32 \text{ cm}^2$ služile su kao radne površine i bile su u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja površina radna elektroda je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Elektroda je zatim intenzivno ispirana mlazom destilirane vode, polirana s polir pastom veličine čestica $0,05 \text{ }\mu\text{m}$, odmašćena ultrazvučno u etanolu pa potom intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

Prevlake propolisa pripremljene su prekrivanjem obrađene površine bakrene elektrode tekućim propolisom nakon čega je elektroda ostavljena 24 sata kako bi propolis iz tekućeg prešao u kruto stanje i formirao prevlaku na bakru.

2.2. Priprema otopina

Ispitivanja su provedena u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak alkoholnog ekstrakta propolisa. NaCl otopina je pripremljena otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi.

Alkoholni ekstrakt propolisa kupljen je u pčelara iz Krapine, a pripremljen je otapanjem krutog propolisa u 70% etanolu. Ispitivanje inhibicijskog djelovanja propolisa provedeno je dodatkom 4 ml alkoholne otopine propolisa u 200 ml NaCl otopine.

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 6, a koja se sastojala od sljedećih komponenata:

- staklenog elektrokemijskog reaktora opremljenog referentnom zasićenom kalomel elektrodom i Pt-protuelektrodom,
- potenciostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research,
- računala,
- termostata.



Slika 6. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

U ovim ispitivanjima korišten je stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode, bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima te zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Kalomel elektroda smještena je u Luggin kapilaru te je preko nje bila u kontaktu s radnom elektrodom. Mjerenja su provedena na različitim temperaturama elektrolita (25, 35, 45 i 55 °C) u mirujućoj NaCl otopini.

2.4. Metode mjerenja

Za određivanje korozijskog ponašanja Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini različitih temperatura, korištene su sljedeće metode:

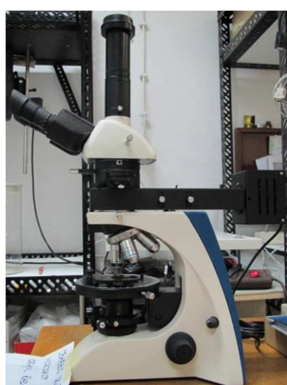
- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta,
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini mjerena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri temperaturi otopine od 25°C bez i uz dodatak 4 ml propolisa. Ispitivanja s prevlakom propolisa provedena su uranjanjem elektrode u otopinu NaCl nakon sušenja propolisa na površini elektrode uz mjerenje potencijala elektrode svakih 30 sekunda.

Odmah nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, provedeno je mjerenje metodom linearne polarizacije u cilju određivanja polarizacijskog otpora. Ispitivanje je provedeno u području potencijala od $\pm 15 \text{ mV}$ oko potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}), uz brzinu promjene potencijala od $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja izvršena su nakon mjerenja metodom linearne polarizacije s brzinom promjene potencijala $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, u području potencijala od -250 mV prema E_{OC} do 500 mV .

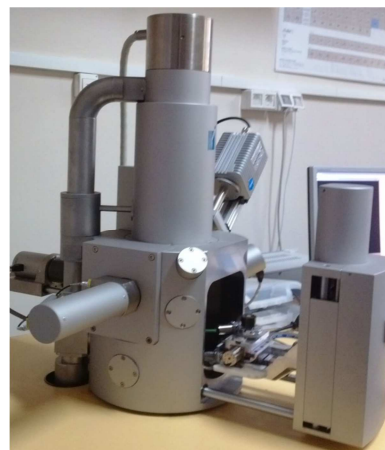
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su izvađene iz elektrolita, osušene u eksikatoru, a zatim je površina svakog uzoraka pregledana optičkim mikroskopom Bk-Polr (slika 7 a)) dok je detaljnija analiza površinskih korozijskih produkata napravljena optičkim mikroskopom Olympus GX 51 (slika (7 b)) kao i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz različita uvećanja (slika 7 c)) u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku.



a)



b)



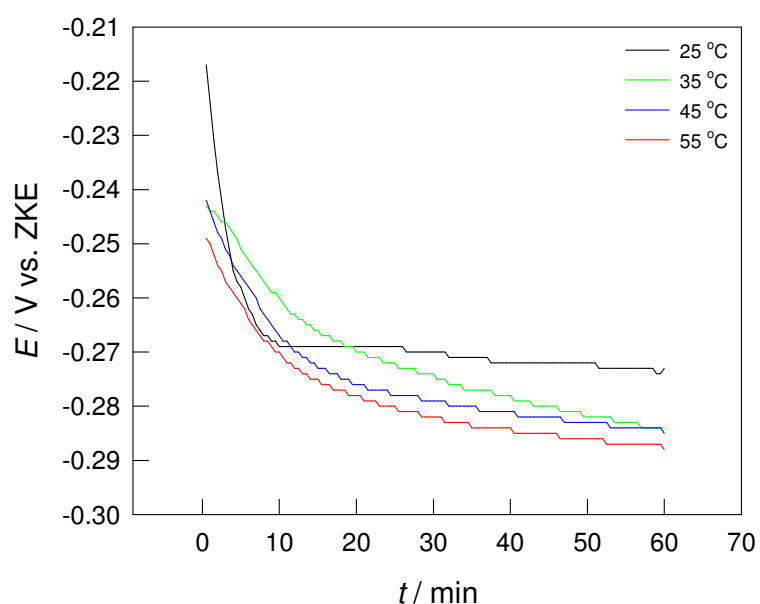
c)

Slika 7. Uređaji korišteni za ispitivanja površine elektroda: a) Optički mikroskop Bk-Polr, b) Optički mikroskop Olympus GX51, c) Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS

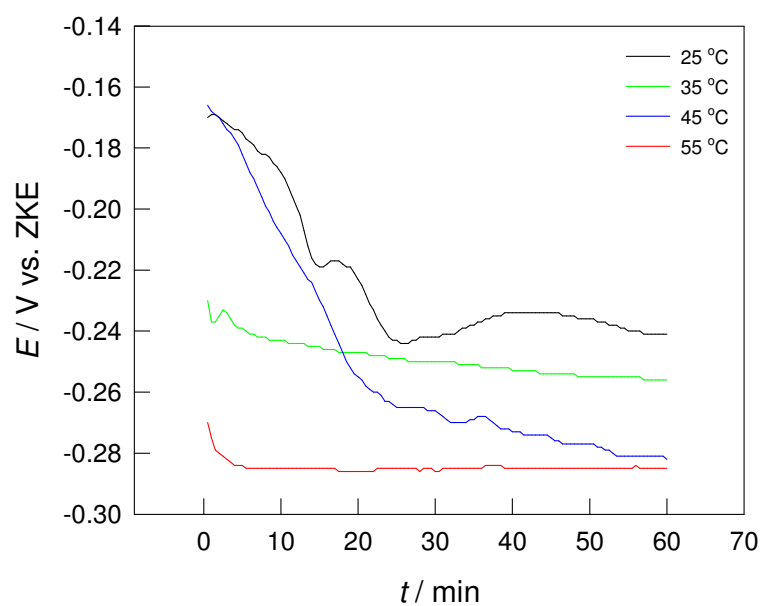
3. REZULTATI

3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

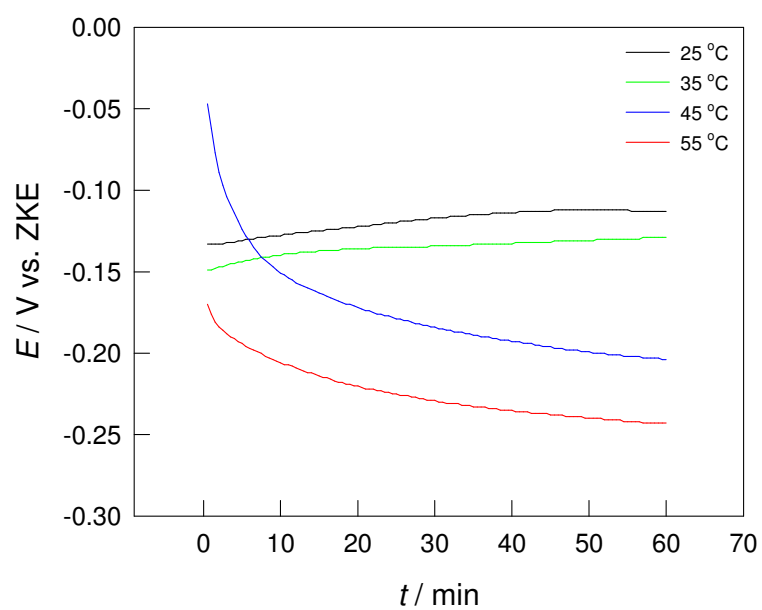
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama prikazana je na slici 8, dok je na slici 9 prikazan utjecaj dodatka propolisa u elektrolit na vremensku ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu pri različitim temperaturama otopine. Na slici 10 prikazani su rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu elektrodu zaštićenu prevlakom propolisa.



Slika 8. Potencijal otvorenog strujnog kruga za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita



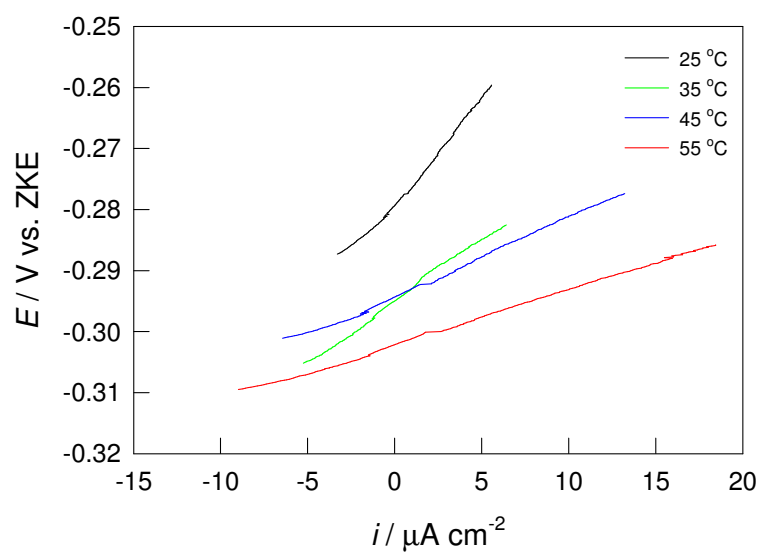
Slika 9. Potencijal otvorenog strujnog kruga za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz dodatak 4 ml propolisa pri različitim temperaturama elektrolita



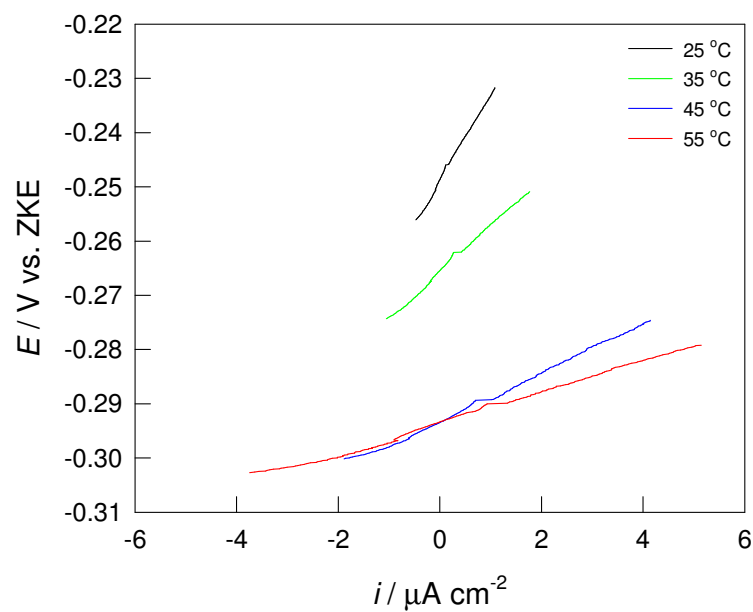
Slika 10. Potencijal otvorenog strujnog kruga za Cu s prevlakom propolisa u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita

3.2. Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

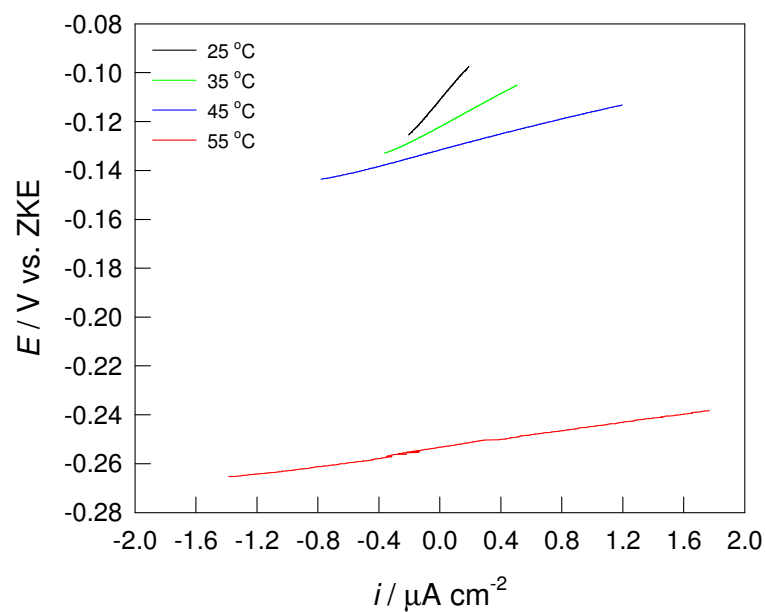
Na slici 11 prikazani su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjima metodom linearne polarizacije za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita. Na slici 12 prikazan je utjecaj propolisa na krivulje linearne polarizacije za Cu u NaCl otopini, dok su na slici 13 prikazani rezultati mjerenja za Cu elektrode zaštićene prevlakom propolisa pri različitim temperaturama elektrolita.



Slika 11. Krivulje linearne polarizacije za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita



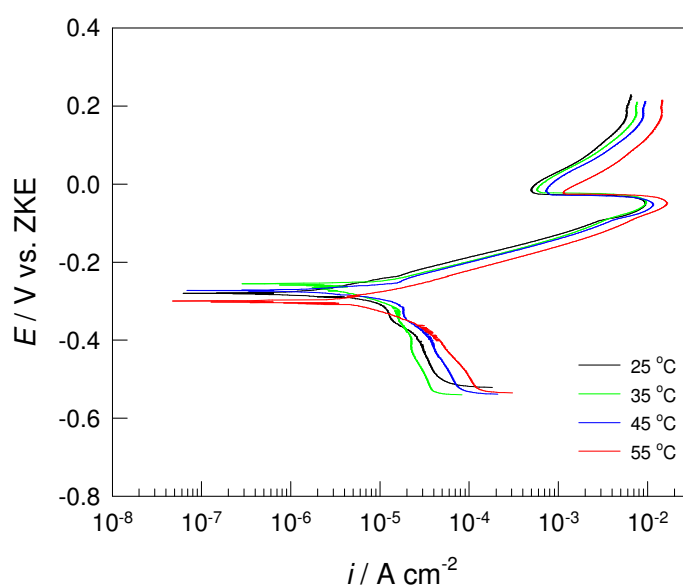
Slika 12. Krivulje linearne polarizacije za Cu u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini uz dodatak 4 ml propolisa pri različitim temperaturama elektrolita



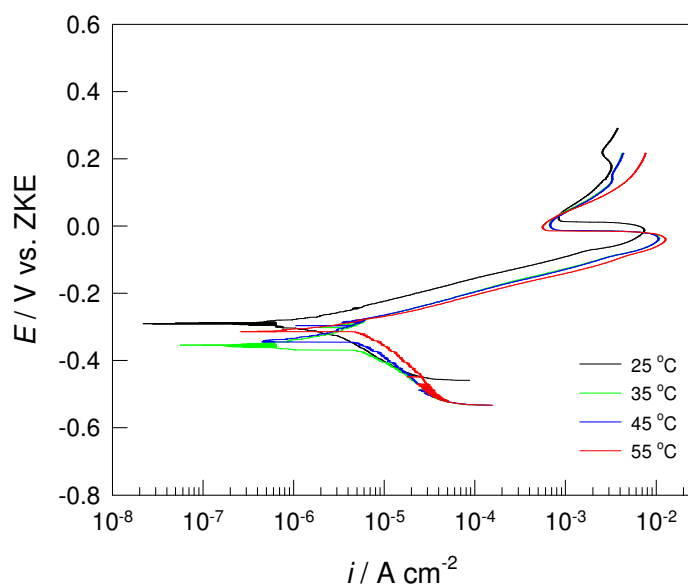
Slika 13. Krivulje linearne polarizacije za Cu s prevlakom propolisa u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita

3.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

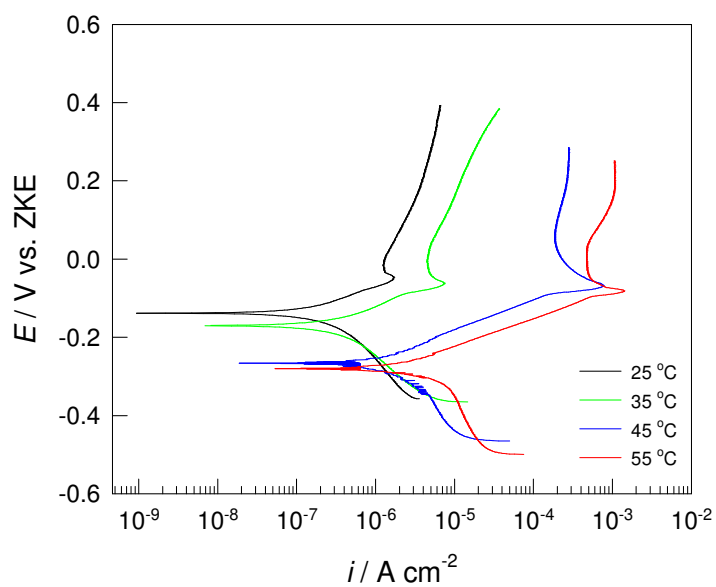
Na slici 14 prikazan je utjecaj temperature elektrolita na potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini dok su na slici 15 i 16 prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu, pri različitim temperaturama otopine.



Slika 14. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita



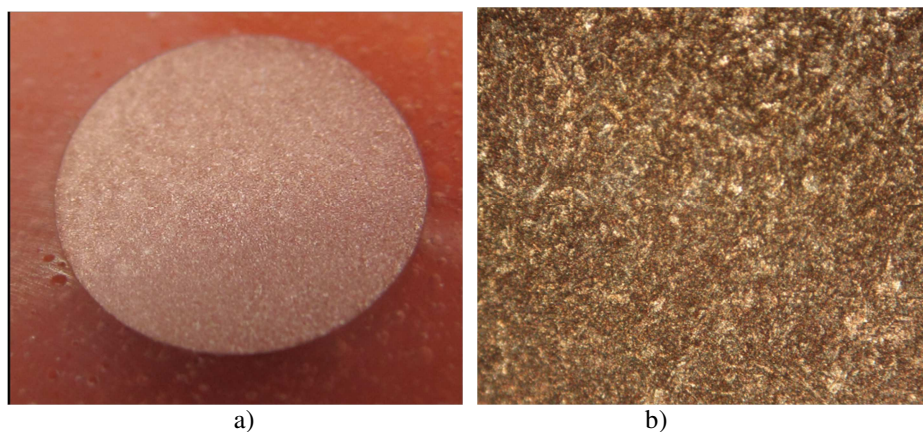
Slika 15. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini uz dodatak 4 ml propolisa pri različitim temperaturama elektrolita



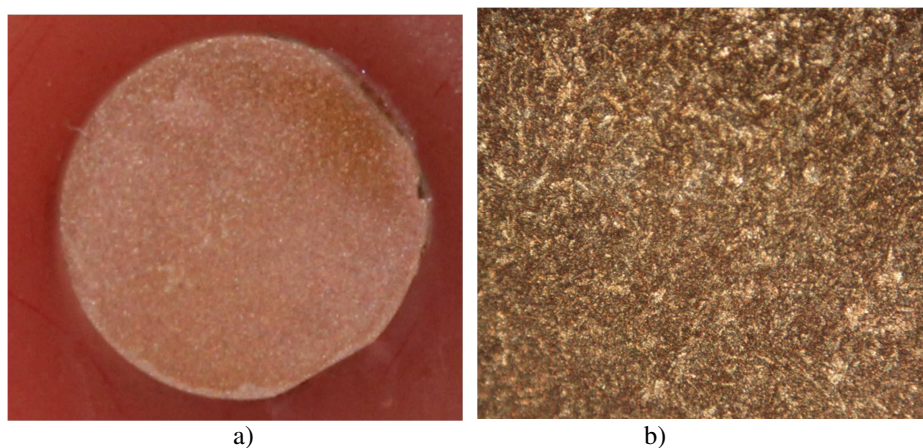
Slika 16. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu s prevlakom propolisa u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini pri različitim temperaturama elektrolita

3.4. Optička ispitivanja površina elektroda

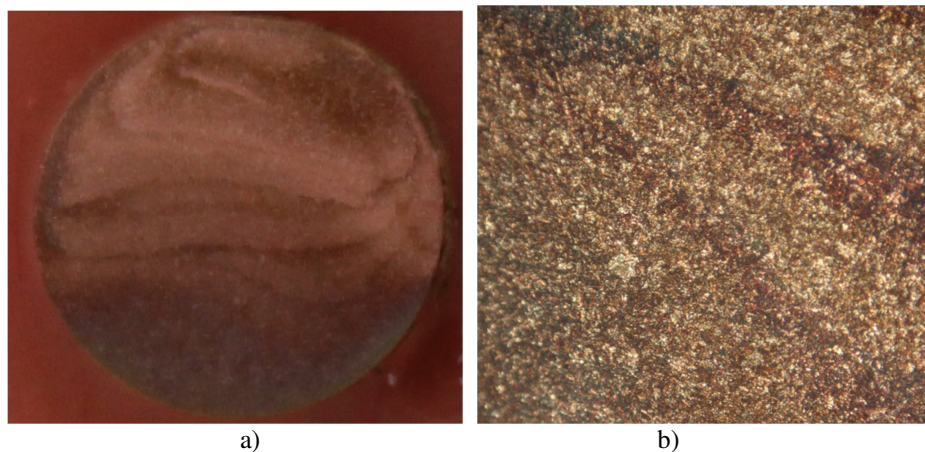
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u otopini NaCl različitih temperatura, površina Cu elektroda je osušena, a zatim snimljena s digitalnim fotoaparatom Canon Ixus 1000 u makro načinu rada nakon čega je ispitana optičkim mikroskopom kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 17-20.



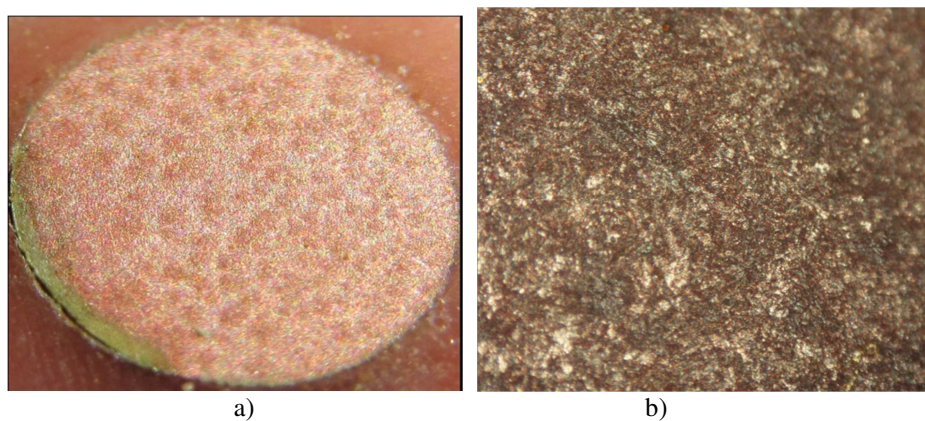
Slika 17. *Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta*



Slika 18. *Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta*

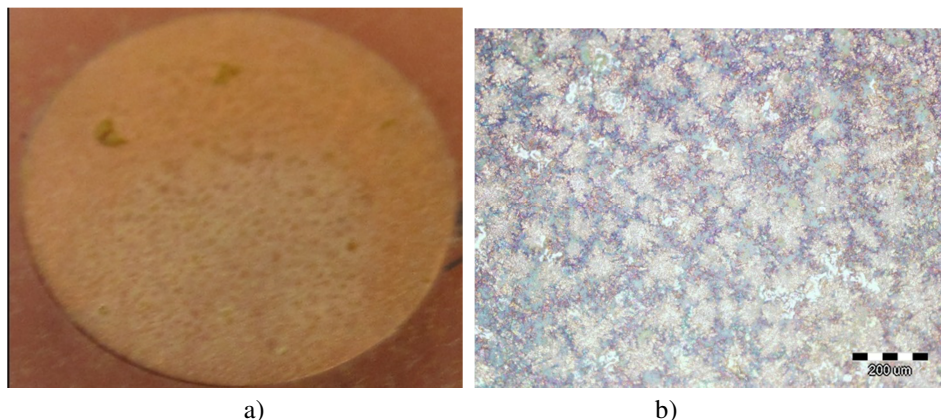


Slika 19. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta

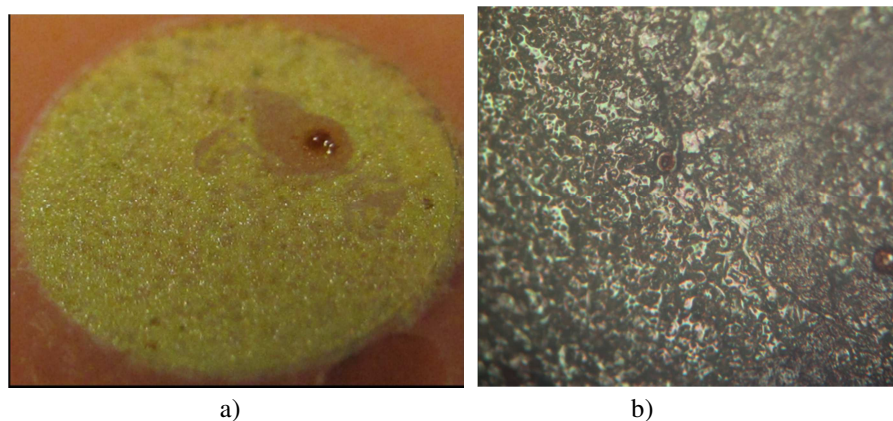


Slika 20. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta

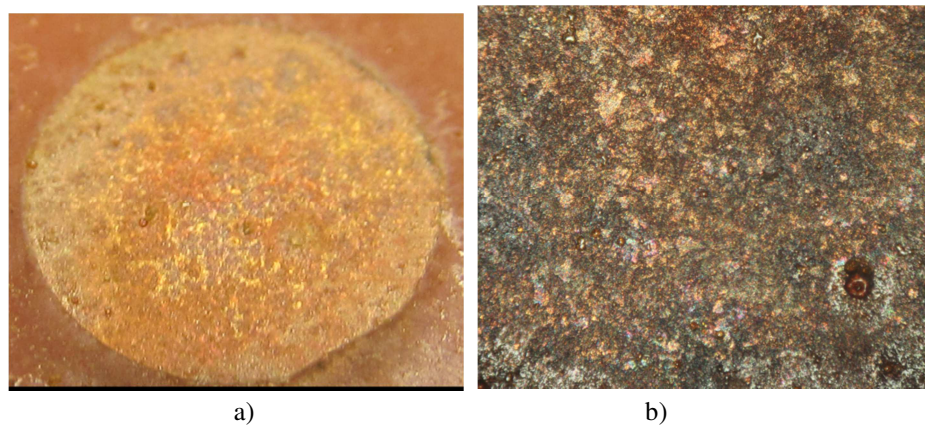
Stanje površine Cu elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini u prisustvu 4 ml propolisa prikazano je na slikama 21 – 24.



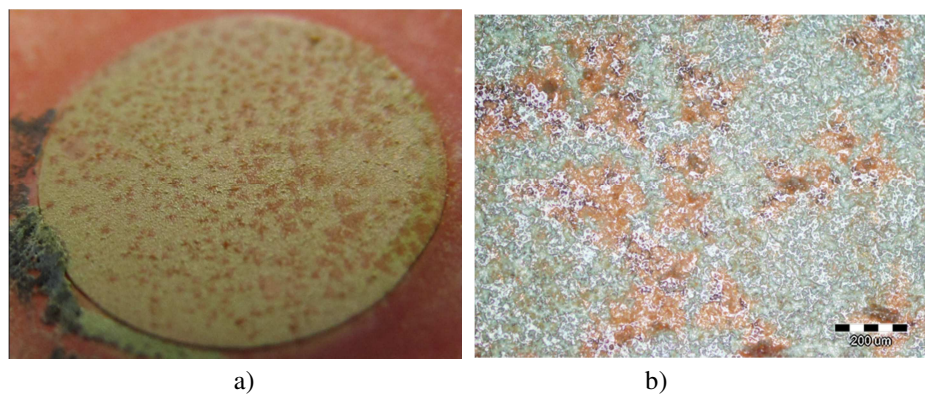
Slika 21. *Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini uz dodatak propolisa pri $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta*



Slika 22. *Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini uz dodatak propolisa u otopinu, pri $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta*

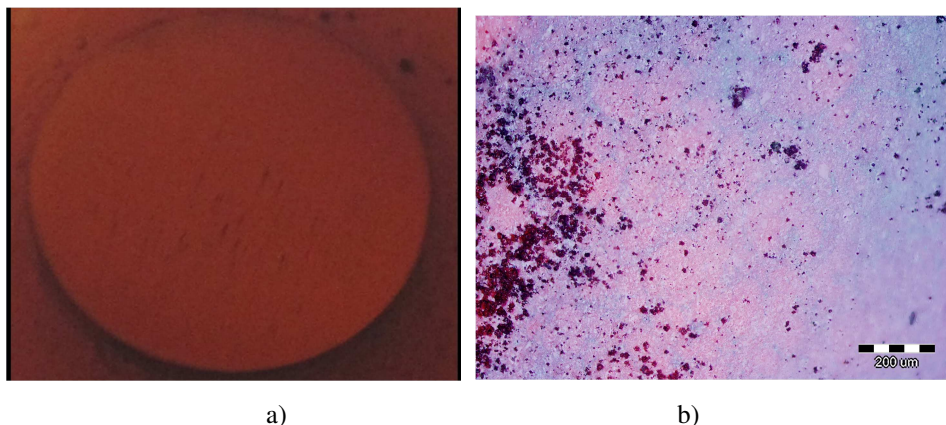


Slika 23. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini uz dodatak propolisa u otopinu, pri $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta

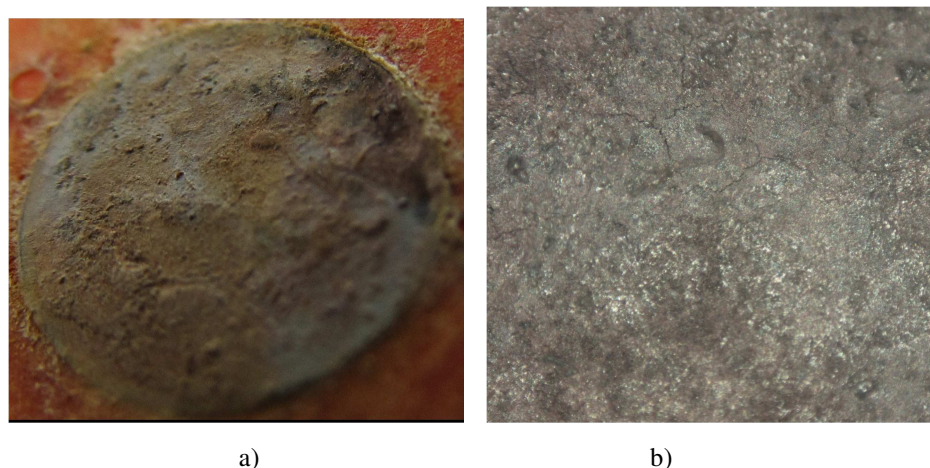


Slika 24. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini uz dodatak propolisa u otopinu, pri $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta

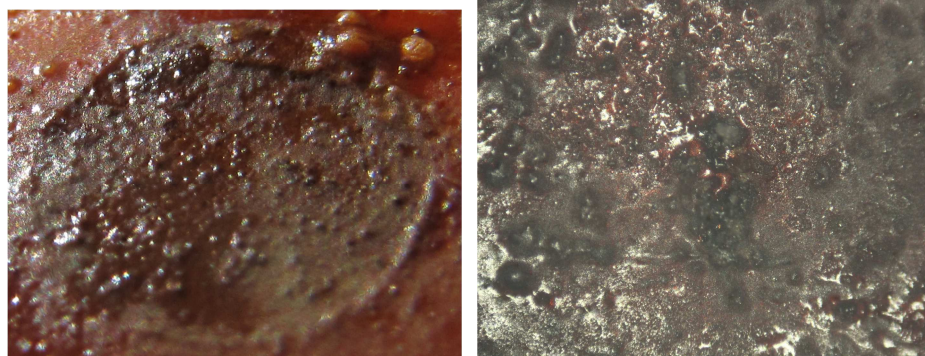
Stanje površine Cu elektroda zaštićenih prevlakom propolisa nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini prikazano je na slikama 25 – 28.



Slika 25. Površina Cu elektrode zaštićene propolisom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



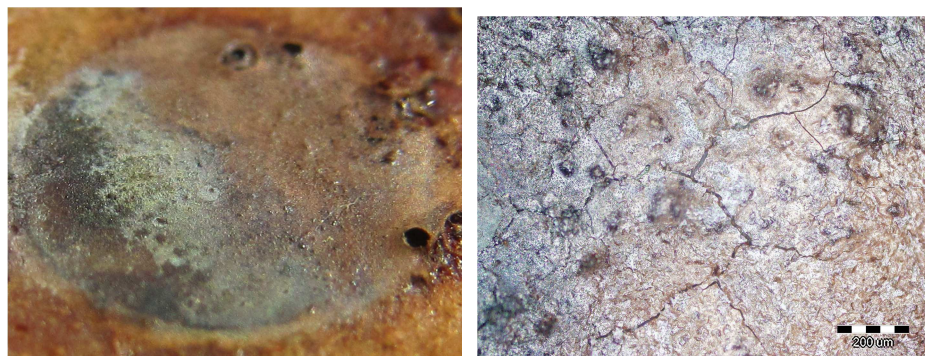
Slika 26. Površina Cu elektrode zaštićene propolisom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



a)

b)

Slika 27. Površina Cu elektrode zaštićene propolisom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



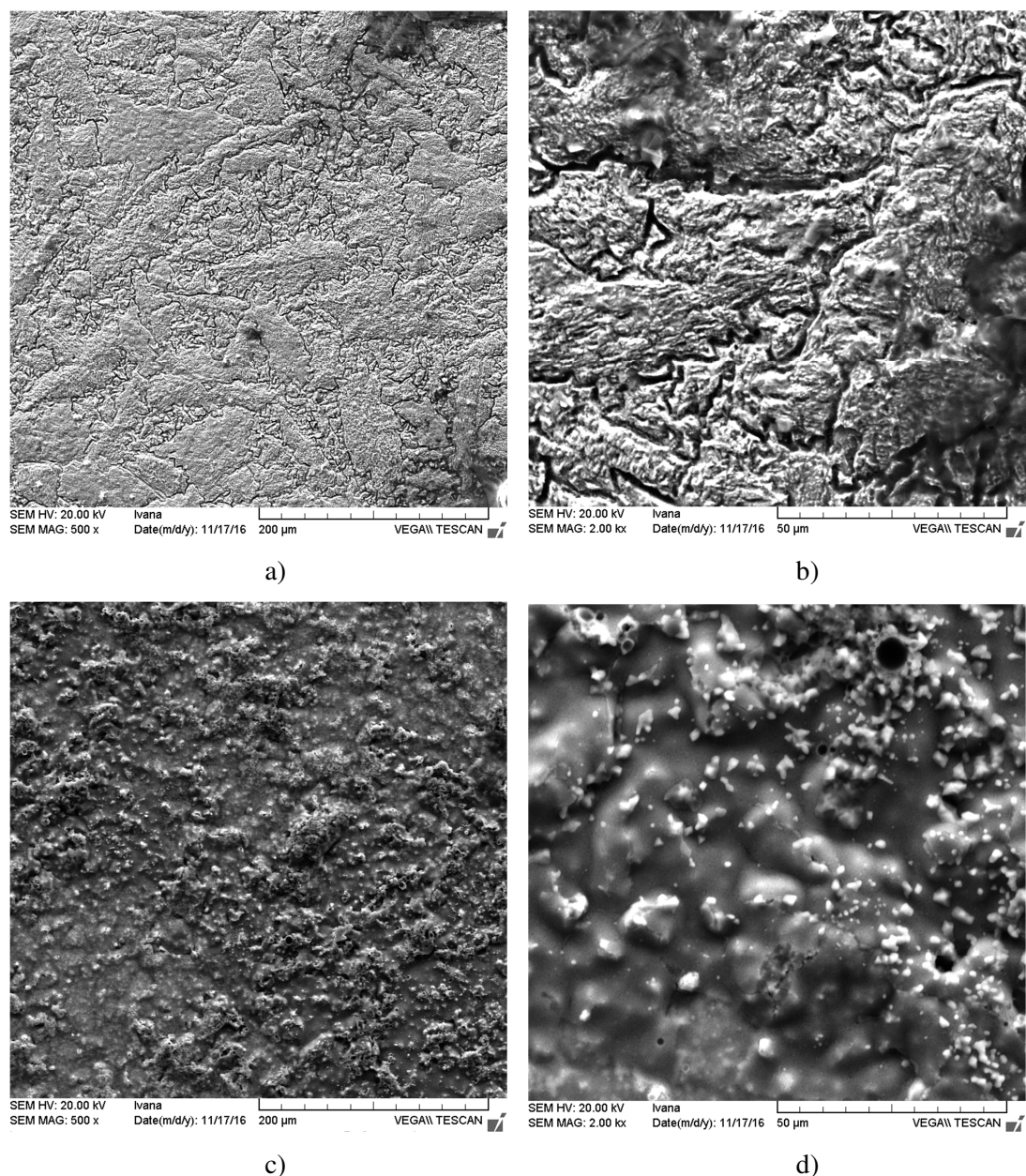
a)

b)

Slika 28. Površina Cu elektrode zaštićene propolisom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini pri $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta

3.5. Ispitivanja površine Cu elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom

Nakon ispitivanja površine uzoraka optičkim mikroskopom, na pojedinim uzorcima je napravljena analiza pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) u cilju dobivanja jasnije slike stanja površine materijala nakon potenciodinamičkih ispitivanja.. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 29.



Slika 29. SEM snimka površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini pri $T = 55^\circ \text{C}$ a) uvećanje 500 puta, b) uvećanje 2000 puta, c) u prisustvu 4 ml propolisa, uvećanje 500 puta, c) u prisustvu 4 ml propolisa, uvećanje 2000 puta

4. RASPRAVA

Na samom početku ispitivanja inhibicije korozije bakra pomoću propolisa pri različitim temperaturama $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopine provedeno je mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga bakra u NaCl otopini pri temperaturama elektrolita od 25, 35, 45 i 55 °C, a rezultati su prikazani na slici 8. Vidljivo je da odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja potencijala zbog adsorpcije kloridnih iona na površinu Cu elektrode. Nakon početnog negativiranja potencijala dolazi do njegove stabilizacije u vremenskom periodu od 60 minuta. Povećanje temperature elektrolita dovodi do manjeg negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga bakra.

Na slici 9 prikazan je utjecaj temperature na potencijal otvornog strujnog kruga bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz dodatak 4 ml propolisa. Vidljivo je da pri $T = 25 \text{ °C}$, u prisustvu propolisa, dolazi do stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga bakra pri pozitivnijim vrijednostima u odnosu na neinhibiranu otopinu. Povećanjem temperature elektrolita dolazi do većeg negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga bakra u odnosu na ispitivanja u neinhibiranoj otopini NaCl. Najveće razlike u vrijednostima potencijala otvorenog strujnog kruga za bakar zamijećene u ispitivanjima s Cu elektrodama zaštićenim s prevlakom propolisa (slika 10). U ovom slučaju, pri temperaturama elektrolita od 25 i 35 °C, dolazi do blagog pozitiviranja potencijala otvorenog strujnog kruga, a vrijednost E_{OC} nakon 60 minuta znatno je pozitivnija u odnosu na vrijednosti koje su dobivene mjerenjima u neinhibiranoj i inhibiranoj otopini NaCl. Pri temperaturama 45 i 55 °C ponašanje se mijenja i dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga s vremenom.

Odmah po završetku mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga napravljena su mjerenja metodom linearne polarizacije, u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga, u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora koji predstavlja mjeru otpornosti materijala prema koroziji. Rezultati ispitivanja prikazani su slikama 11-13. Polarizacijski otpor se određuje iz nagiba linearnih dijelova krivulja i što je taj nagib veći, polarizacijski otpor je veći. Iz slike 11, koja prikazuje linearne dijelove polarizacijskih krivulja za Cu u NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita, razvidno je da s povećanjem temperature elektrolita dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja odnosno do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Sličan utjecaj temperature na smanjenje nagiba linearnih dijelova polarizacijskih krivulja vidljiv je i na slici 12, na kojoj su prikazani rezultati ispitivanja za Cu u

inhibiranoj otopini NaCl, kao i na slici 13 koja prikazuje rezultate ispitivanja linearnom polarizacijom u NaCl otopini sa Cu elektrodama zaštićenim prevlakom propolisa. U tablici 2 prikazane su vrijednosti polarizacijskih otpora određenih iz nagiba linearnih dijelova krivulja, kao i vrijednosti prekrivenosti površine i djelotvornosti inhibicije koje su izračunate preko jednadžbi (22) i (23):

$$\Theta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}} \right) \quad (22)$$

$$\eta = \Theta \times 100 \quad (23)$$

gdje R_p i R_{pi} predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora.

Tablica 2. Korozijski parametri za Cu u NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa iz mjerenja linearne polarizacije

	NaCl	NaCl + 4 ml propolisa			Prevlaka propolisa		
T/°C	$R_p / k\Omega \text{ cm}^2$	$R_p / k\Omega \text{ cm}^2$	Θ	$\eta/\%$	$R_p / k\Omega \text{ cm}^2$	Θ	$\eta/\%$
25	3,335	16,16	0,7936	79,36	72,80	0,9542	95,42
35	2,061	8,580	0,7598	75,98	32,83	0,9372	93,72
45	1,228	4,516	0,7280	72,80	14,72	0,9125	91,25
55	0,905	2,882	0,6860	68,60	8,41	0,8923	89,23

Vidljivo je da su vrijednosti polarizacijskog otpora najmanje za Cu u neinhibiranoj otopini NaCl, rastu u prisustvu 4 ml propolisa dok su najveće vrijednosti dobivene kod mjerenja s Cu elektrodom zaštićenom prevlakom propolisa. Zaštitom Cu elektrode prevlakom propolisa dolazi do inhibicije korozije u iznosu većem od 95%.

Povišenjem temperature elektrolita dolazi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, ali i pri 55 °C dobivena je djelotvornosti zaštite od 89,23% za prevlaku propolisa.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su odmah nakon mjerenja metodom linearne polarizacije, a rezultati su prikazani na slikama 14 – 16. Kako su ispitivanja provedena u otopini NaCl koja nije bila deaerirana, katodni dio krivulja opisuje reakciju redukcije kisika (opisanu jednadžbom (9)) dok se anodni dio krivulja odnosi na anodnu reakciju tj. koroziju bakra. Na slici 14 koja prikazuje utjecaj temperature elektrolita na potenciodinamičke polarizacijske krivulje bakra pri različitim temperaturama NaCl otopine vidljivo je da s povećanjem temperature elektrolita dolazi do porasta anodnih i katodnih gustoća struja što rezultira i većom korozijskom strujom.

Slično ponašanje zamijećeno je i kod ispitivanja korozije bakra u NaCl otopini u prisustvu 4 ml propolisa (slika 15), s time što su gustoće struja bile nešto niže. Najveće razlike u ponašanju pri različitim temperaturama elektrolita uočene su kod ispitivanja s Cu elektrodama zaštićenim prevlakom propolisa (slika 16). Vidljivo je da je korozijski potencijal Cu kod ispitivanja pri 25 i 35 °C značajno pozitivniji, a anodne i katodne gustoće struja znatno niže u odnosu na ispitivanja pri višim temperaturama elektrolita. Korozijski parametri za bakar određeni iz polarizacijskih krivulja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Korozijski parametri za Cu u NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa

T/ °C	$b_c/V \text{ dek}^{-1}$	$b_a/V \text{ dek}^{-1}$	$i_{kor}/\mu A \text{ cm}^{-2}$	E_{kor}/V	Θ	η
0,5 mol dm ⁻³ NaCl						
25	-0,141	0,057	3,70	-0,270	-	-
35	-0,371	0,065	6,87	-0,254	-	-
45	-0,281	0,069	10,70	-0,273	-	-
55	-0,234	0,064	13,50	-0,280	-	-
0,5 mol dm ⁻³ NaCl + 4 ml propolisa						
25	-0,153	0,066	1,03	-0,268	0,7216	72,16
35	-0,162	0,072	2,26	-0,340	0,6710	67,10
45	-0,202	0,070	3,60	-0,320	0,6635	66,35
55	-0,201	0,065	4,85	-0,295	0,6407	64,07
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, prevlaka propolisa						
25	-0,218	0,067	0,224	-0,138	0,9394	93,94
35	-0,170	0,090	0,73	-0,170	0,9117	89,37
45	-0,216	0,095	1,72	-0,265	0,8392	83,92
55	-0,135	0,070	2,54	-0,263	0,8185	81,85

Iz tablice je vidljivo da s povećanjem temperature elektrolita dolazi do porasta gustoće korozijske struje za Cu, kako u neinhibiranoj NaCl otopini, tako i u prisutvu 4 ml propolisa te kod ispitivanja Cu elektroda s prevlakom propolisa.

Slično ponašanje zamijećeno je pri ispitivanju vodenog ekstrakta propolisa kao inhibitora korozije ugljičnog čelika u vodenim otopinama koje su sadržavale sulfite i kloride.⁽³⁶⁾ Smanjenje djelotvornosti inhibicije povišenjem temperature autori su objasnili desorpcijom adsorbiranih spojeva propolisa s površine ugljičnog čelika što je indikacija fizikalne adsorpcije na površinu metala.⁽³⁶⁾

Ovisnost gustoće korozijske struje o temperaturi data je Arrheniusovom jednačbom:

$$i_{\text{kor}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (23)$$

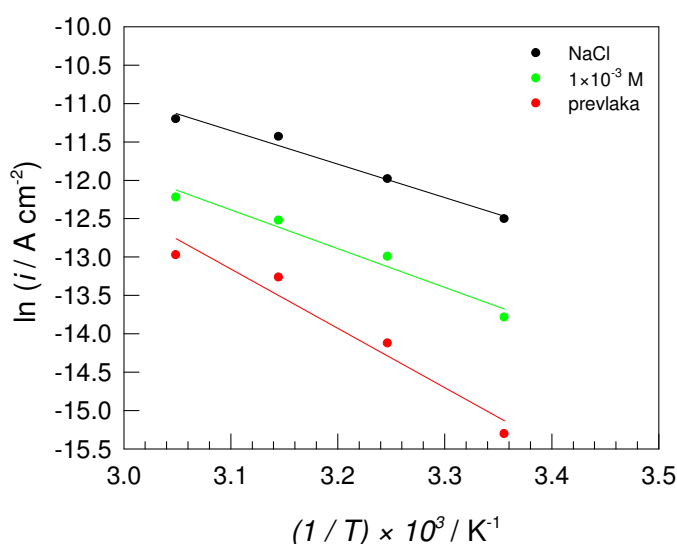
gdje je E_a energija aktivacije korozijskog procesa (kJ mol^{-1}), R je opća plinska konstanta, T je apsolutna temperatura i A je faktor proporcionalnosti.

Arrheniusova jednačba može se prevesti u jednačbu pravca sljedećeg oblika:

$$\ln i = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (24)$$

Na ovaj način moguće je iz nagiba pravca odrediti vrijednost energije aktivacije, dok odsječak pravca daje vrijednost faktora proporcionalnosti A .

Na slici 30. prikazana je grafička ovisnost logaritma gustoće korozijske struje o recipročnoj vrijednosti temperature elektrolita za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa u otopini ili kao prevlaka.



Slika 30. Grafička ovisnost logaritma gustoće korozijske struje o recipročnoj vrijednosti temperature elektrolita za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa u otopini ili kao prevlaka.

Dakle, vrijednosti energije aktivacije su izračunate iz izraza (24) na sljedeći način:

$$\text{nagib pravca} = -\frac{E_a}{R} \quad (25)$$

Izračunate vrijednosti energija aktivacije bile su sljedeće:

$$E_{a1}(\text{NaCl}) = 36,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{a2}(\text{NaCl}+\text{propolis}) = 42,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{a3}(\text{prevlaka propolisa}) = 64,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vrijednost E_a viša je za inhibiranu otopinu, a znatno viša za bakar zaštićen s prevlakom propolisa, što znači da zaštićena površina bakra ima veću energetska barijeru za odvijanje reakcija na površini uslijed čega dolazi do smanjenja brzine korozije.^(23,37)

Površine Cu elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja su osušene, a zatim fotografirane s digitalnim foto aparatom u makro načinu rada, a zatim su ispitane optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta. Rezultati ispitivanja su prikazani slikama 17 - 20 za mjerenja u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini, slikama 21 – 24 za mjerenja u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini u prisustvu 4 ml propolisa i slikama 25 – 28 za mjerenja u NaCl otopini s Cu elektrodom zaštićenom prevlakom propolisa. Na slikama koje pokazuju površinu Cu elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini, vidljivo je da dolazi do pojave opće korozije na površini elektrode koja uzrokuje nepravilnu (hrapavu) površinu. Povećanjem temperature elektrolita dolazi do većeg oštećenja površine elektroda. Dodatak propolisa u otopinu NaCl dovodi do promjene izgleda površine Cu elektroda, što je najvjerojatnije posljedica adsorpcije spojeva propolisa na površinu elektrode. Tako se na slici 21 b) na elektrodi mogu primijetiti „oblačići“ koji djelomično prekrivaju površinu elektrode i skrivaju izgled topografije površine. I pri povišenim temperaturama elektrolita vidljiv je u manjoj mjeri površinski sloj na Cu elektrodama. Razlika u boji površine na slici 24, za Cu uzorak nakon polarizacijskih ispitivanja pri 55 °C ukazuje da su na prisutni različiti slojevi korozijskih produkata i spojeva propolisa na površini.

Najveće razlike mogu se uočiti na slikama koje prikazuju stanje površine Cu elektrode prekrivene slojem propolisa nakon polarizacijskih ispitivanja pri različitim temperaturama elektrolita (slike 25-28). Nakon polarizacijskog mjerenja pri temperaturi od 25 °C, površina elektrode potpuno je prekrivena slojem propolisa (slika 25). Boja propolisa na elektrodi ostala je crvenkasto-smeđa kao i prije mjerenja.

Nakon mjerenja pri temperaturi elektrolita od 35 °C vidljivo je da se manji dio prevlake otopio u elektrolitu tijekom mjerenja, a preostali sloj smečkasto-sive boje gotovo u potpunosti prekriva metalnu površinu (slika 26). Optička ispitivanja Cu elektrode nakon polarizacijskih ispitivanja u NaCl otopini pri 45 °C otkrivaju da pri većim temperaturama dolazi do veće desorpcije prevlake propolisa s površine elektrode. Tako

se na mikroskopskoj snimci površine na nekim mjestima mogu vidjeti narančasto-crveni dijelovi Cu elektrode s kojih se uklonila prevlaka propolisa (slika 27).

Na slici 28 prikazano je stanje površine Cu elektrode zaštićene prevlakom propolisa nakon polarizacijskog mjerenja pri temperaturi od 55 °C. Makro snimka površine otkriva najveći gubitak prevlake propolisa u odnosu na ispitivanja pri nižim temperaturama, dok mikroskopsko ispitivanje površine otkriva suhi ispucali sloj na površini elektrode.

U cilju dobivanja jasnije slike stanja površine materijala nakon potenciodinamičkih ispitivanja površine Cu elektroda nakon polarizacijskih mjerenja u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini pri T = 55 °C bez i u prisustvu propolisa ispitane su pretražnim elektronskim mikroskopom uz uvećanja 500 i 2000 puta (slika 29 a-d). Može se vidjeti potpuno različita topografija površine Cu elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini bez i u prisutvu propolisa. Tako je vidljiva izbrazdana površina elektrode koja prilikom polarizacijskih mjerenja nije bila zaštićena propolisom (slika 29 a), b)), dok je površina elektrode na kojoj su napravljena ispitivanja u prisustvu propolisa prekrivena određenim zrnatim površinskim slojem, bez vidljivih brazdi na površini elektrode (slika 29 c), d)).

5. ZAKLJUČCI

- Praćenjem vremenske ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita utvrđeno je da povećanjem temperature elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga bakra što je jače izraženo u prisustvu propolisa (u otopini ili kao prevlaka na elektrodi).
- Povećanjem temperature elektrolita dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja linearne polarizacije odnosno do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Ovakvo ponašanje utvrđeno je i kod ispitivanja u neinhibiranoj i inhibiranoj otopini NaCl te kod ispitivanja s Cu elektrodom prekrivenom prevlakom propolisa.
- Potenciodinamičkim polarizacijskim ispitivanjima utvrđeno je da povećanjem temperature elektrolita dolazi do povećanja gustoća korozijske struje kod nezaštićenih i propolisom zaštićenih uzoraka Cu. Rast temperature dovodi do smanjenja djelotvornosti korozijske zaštite s propolisom.
- Mikroskopska ispitivanja površine nakon polarizacijskih ispitivanja su otkrila da dolazi do pojave opće korozije na površini elektrode koja uzrokuje hrapavu površinu. Povećanjem temperature elektrolita dolazi do većeg oštećenja površine elektroda. Dodatak propolisa u otopinu NaCl dovodi do promjene izgleda površine Cu elektroda, što je najvjerojatnije posljedica adsorpcije spojeva propolisa na površinu elektrode. Pri većim temperaturama dolazi do veće desorpcije prevlake propolisa s površine elektrode.
- Analiza površine nakon polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini bez i u prisutvu propolisa pri $T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pretražnim elektronskim mikroskopom otkrila je potpuno različitu topografiju površine Cu elektrode. Tako je nezaštićena elektroda imala izbrazdanu površinu dok je površina elektrode s prevlakom propolisa prekrivena određenim zrnatim površinskim slojem, bez vidljivih brazdi na površini elektrode.

6. LITERATURA

1. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
2. S. Radić, Propolis - lijek 21. stoljeća?, Graf form, Split, 2004.
3. D. Vejović, Pčelinji proizvodi URL: <http://www.pcelarstvo.org/pcelarski-clanak/propolis-7>, Dragoljub Vejovic, (19.10.2016)
4. URL: <http://www.peterpaiva.com.br/soappedia/extrato-glicolico-de-propolis/> (19.10.2016)
5. M. P. Popova, V. S. Bankova, S. Bogdanov, I. Tsvetkova, C. Naydenski, G. Luigi Marcazzan, A.-G. Sabatini, Chemical characteristics of poplar type propolis of different geographic origin, *Apidologie* **38** (2007) 306–311.
6. S. Mikša, Zdravlje iz propolisa, URL: <http://www.coolinarika.com/clanak/zdravlje-iz-propolisa/> (19.10.2016)
7. I. Kosalec, M. Bakmaz, S. Pepeljnjak, S. Vladimir-Knežević, Quantitative analysis of the flavonoids in raw propolis from northern Croatia, *Acta Pharm.* **54** (2004) 65–72.
8. S. Pepeljnjak, I. Jalšenjak, D. Maysinger, Growth inhibition of *Bacillus subtilis* and composition of various propolis extracts, *Pharmazie* **37** (1982) 864–865.
9. O. K. Mirzoeva, R. N. Grishanin, P. C. Calder, Antimicrobial action of propolis and some of its components: the effects on growth, membrane potential and motility of bacteria, *Microbiol. Res.* **52** (1997) 239–246.
10. A. C. H. F. Sawaya, A. M. Palma, F. M. Caetano, M. C. Marcucci, I. B. da Silva Cunha, C. E. P. Araujo, M. T. Shimizu, Comparative study of *in vitro* methods used to analyse the activity of propolis extracts with different compositions against species of *Candida*, *Lett. Appl. Microbiol.* **35** (2002) 203–207.
11. A. Kujumgiev, I. Tsvetkova, Yu. Serkedjieva, V. Bankova, R. Christov, S. Popov, Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin, *J. Ethnopharmacol.* **64** (1999) 235–240.
12. A. Russo, R. Longo, A. Vanella, Antioxidant activity of propolis: role of caffeic acid phenethylester and galangin, *Fitoterapia* **73** (Suppl. 1) (2002) S21–S29.
13. D. Miloradović, Put do zdravlja i ljepote. Grafikon, Novi Beograd, 2003.
14. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, 1990.

15. Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, *Korozija i zaštita materijala – Monografija*, ITNMS, Beograd, Srbija, 2012.
16. Z. Hajdari, *Višemetalni korozijski test za ispitivanje parnofaznih inhibitora korozije*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2012.
17. J. Crousier, L. Pardessus, J.P. Crousier, Voltametric study of copper in chloride solution, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 1039-1044.
18. H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution, *J. Apply. Electrochem.* **34** (2004) 545-550.
19. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media- a critical review, *Corros. Sci.* **46** (2004) 109-135.
20. A. L. Bacarella, J. C. Griess, The anodic dissolution of copper in flowing sodium chloride solutions between 25 and 175 °C, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 459-465.
21. H. P. Lee, K. Nobe, Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2035-2043.
22. A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2657-2668.
23. A. Y. El-Etre, Inhibition of aluminium corrosion using *Opuntia* extract, *Corros. Sci.* **45** (2003) 2485-2495.
24. A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayaday, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.* **48** (2006) 2765-2779.
25. P. B. Raja, M. G. Sethraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review, *Mat. Lett.* **62** (2008) 113-116.
26. M. Sangeetha, R. Rajendran, T. S. Muthumegala, A. Krishnaveni, Green corrosion inhibitors – An Overview, *Zaštita materijala* **52** (2011) 3-19.
27. L. Vrsalović, D. Sardelić, S. Gudić, M. Kliškić, Influence of green tea extract on corrosion of different metals in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution, *JAC* **10** (2014) 3215-3224.
28. 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.

29. L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić, *Salvia officinalis* L. honey as corrosion inhibitor for CuNiFe alloy in sodium chloride solution, *IJCT* **19** (2012) 96-102.
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** (2015) 201-206.
31. S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić, Corrosion inhibition of AA 5052 aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution by different types of honey, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**(2016) 998-1011.
32. P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999.
33. Princeton Applied Research, Application Note Corr-4, *Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques*.
34. M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56-63.
35. M. Stern, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, *Corrosion* **14** (1958) 440-444.
36. A. S. Fouda, A. Hamdy Badr, Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **7** (2013) 350-359.
37. A. M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-ElDahab, Sh. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mat. Chem. Phys.* **109** (2008) 297-305.