

Utjecaj modifikacije površine na korozijsku otpornost kositra

Rak, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:307401>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

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 MODIFIKACIJE POVRŠINE NA KOROZIJSKU
OTPORNOST KOSITRA**

ZAVRŠNI RAD

ANDELA RAK

Matični broj: 1004

Split, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽINJERSTVO

UTJECAJ MODIFIKACIJE POVRŠINE NA KOROZIJSKU
OTPORNOST KOSITRA

ZAVRŠNI RAD

ANDELA RAK

Matični broj: 1004

Split, srpanj 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**THE INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION ON THE
COROSION RESISTANCE OF TIN**

BACHELOR THESIS

ANĐELA RAK

Parent number: 1004

Split, July 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

Pomoć pri izradi:

Utjecaj modifikacije površine na korozijsku otpornost kositra

Andela Rak, 1004

Sažetak: U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja 0,01 M različitih aminokiselina, (alanin, valin i izoleucin) na korozijsko ponašanje elektrode od kositra. Ispitivanja su provedena u 0,5 M otopini NaCl. Elektrokemijska ispitivanja izvršena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i linearne kvazi - potencijostatske polarizacije. Prije i nakon elektrokemijskih mjerenja, površina elektrode je analizirana optičkim mikroskopom. Rezultati, nakon elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da dodatkom aminokiseline (0,01 M) u 0,5 M otopinu NaCl dolazi do snižavanja vrijednosti gustoće korozijske struje i povećanja polarizacijskog otpora što ukazuje na inhibicijsko djelovanje korištenih aditiva na koroziju kositra. Korištenjem optičkog mikroskopa potvrđeno je postojanje zaštitnog filma aminokiseline na površini elektrode od kositra.

Ključne riječi: kositar, inhibicija korozije, aminokiseline, elektrokemijska ispitivanja

Rad sadrži: 58 stranica, 29 slika, 6 tablica i 41 literaturnu referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| 1. Doc. dr. sc. Franko Burčul | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko | član |
| 3. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević | član - mentor |

Datum obrane: 19. 7. 2019.

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

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduated study of chemical technology

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.

Mentor: Ph. D. Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor

Tehcnical assistance:

The influence of surface modification on the corrosion resistance of tin

Andela Rak, 1004

Abstract: This thesis presents results of the research on influence of 0.01 M amino acid (alanine, valine and isoleucine) on corrosion behavior of tin electrode. Experiments were conducted in 0.5 M NaCl electrolyte solution. Electrochemical tests were performed using the open circuit potential measurements, electrochemical impedance spectroscopy and linear quasi potentiostatic polarization. The surface of the electrode was analysed by optical microscope before and after electrochemical measurements. The results of electrochemical measurements have shown that application of the amino acid additive, lead to a decrease of the value of the corrosion current density and increase of the polarization resistance, which indicate the inhibitory effect of used additives on the corrosion of tin. The existence of protective amino acid film on the surface of the tin electrode was confirmed by optical microscope.

Keywords: tin, corrosion inhibition, amino acids, electrochemical metods

Thesis contains: 58 pages, 29 figures, 6 tables, 41 references

Originin: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Franko Burčul, Assistant Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor | supervisor |

Defence date: 19. 7. 2019.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević u razdoblju od svibnja do srpnja 2019. godine.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Škugor Rončević na pomoći, savjetima,
utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi.*

*Željela bih se ovom prilikom zahvaliti i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku
kemiju koji su na nesebičan način pripomogli stvaranju ovoga rada*

*Također se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima, kolegama na strpljenju i podršci tijekom
studiranja.*

Anđela Rak

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati mogućnost korištenja aminokiselina (alanin, valin i izoleucin) kao inhibitora korozije kositra u 0,5 M otopini NaCl, pH 6.
2. Pratiti promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga 99,9 % Sn u 100 mL 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).
3. Odrediti vrijednost polarizacijskog otpora metodom linearne kvazi - potenciostatske polarizacije kositra u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu. Ispitivanja provesti u mirujućoj otopini.
4. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u području frekvencija od 100 kHz do 30 mHz (amplituda pobudnog signala 5 mV) snimiti spektar elektrode od kositra u 0,5 M NaCl, pH 6, na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M). Ispitivanja provesti u mirujućoj otopini.
5. Potenciodinamičkom metodom ispitati korozijsko ponašanje kositra u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M) te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoću korozijske struje (j_{kor}) te nagibe anodnih (β_a) i katodnih (β_k) Tafelovih pravaca. Također, ispitivanja provesti u mirujućoj otopini.
6. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja 0,01 M različitih aminokiselina, (alanin, valin i izoleucin) na korozijsko ponašanje elektrode od kositra. Ispitivanja su provedena u 0,5 M otopini NaCl. Elektrokemijska ispitivanja izvršena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i linearne kvazi - potenciostatske polarizacije. Prije i nakon elektrokemijskih mjerenja, površina elektrode je analizirana optičkim mikroskopom. Rezultati, nakon elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da dodatkom aminokiseline (0,01 M) u 0,5 M otopinu NaCl dolazi do snižavanja vrijednosti gustoće korozijske struje i povećanja polarizacijskog otpora što ukazuje na inhibicijsko djelovanje korištenih aditiva na koroziju kositra. Korištenjem optičkog mikroskopa potvrđeno je postojanje zaštitnog filma aminokiseline na površini elektrode od kositra.

Ključne riječi: kositar, inhibicija korozije, aminokiseline, elektrokemijska ispitivanja

ABSTRACT

This thesis presents results of the research on influence of 0.01 M amino acid (alanine, valine and isoleucine) on corrosion behavior of tin electrode. Experiments were conducted in 0.5 M NaCl electrolyte solution. Electrochemical tests were performed using the open circuit potential measurements, electrochemical impedance spectroscopy and linear quasi potentiostatic polarization. The surface of the electrode was analysed by optical microscope before and after electrochemical measurements. The results of electrochemical measurements have shown that application of the amino acid additive, lead to a decrease of the value of the corrosion current density and increase of the polarization resistance, which indicate the inhibitory effect of used additives on the corrosion of tin. The existence of protective amino acid film on the surface of the tin electrode was confirmed by optical microscope.

Keywords: tin, corrosion inhibition, amino acids, electrochemical methods

SADRŽAJ

1. UVOD	3
2. OPĆI DIO	5
2.1. KOSITAR	6
2.1.1. DOBIVANJE KOSITRA	7
2.1.2. UPOTREBA KOSITRA	8
2.2. KOROZIJA	9
2.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA	11
2.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA	12
2.2.3. KOROZIJA KOSITRA	13
2.3. INHIBICIJA KOROZIJE	14
2.3.1. ORGANSKI INHIBITORI	15
2.3.2. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI INHIBITORI KOROZIJE	17
2.4. AMINOKISELINE	18
2.4.1. AMINOKISELINE KAO INHIBITORI KOROZIJE	20
2.5. EKSPERIMENTALNE METODE	23
2.5.1. ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE ELEKTROKEMIJSKIM TEHNIKAMA	23
2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA ISTOSMJERNOM STRUJOM	23
2.5.2.1. MJERENJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA	24
2.5.2.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE	25
2.5.2.3. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA	26
2.5.3. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA IZMJENIČNOM STRUJOM	28
2.5.3.1. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE	33
3.2. RADNA ELEKTRODA I PROTUELEKTRODA	33
3.3. PRIPREMA OTOPINE	34
3.4. APARATURA	35
3.5. METODE MJERENJA	36
4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. RAČUNALNO MODELIRANJE U INHIBICIJI KOROZIJE	38
4.2. MJERENJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA	42
4.3. METODA LINEARNE POLARIZACIJE	43
4.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	45
4.5. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA	48
4.6. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM	50
5. ZAKLJUČAK	52
6. LITERATURA	55

1. UVOD

Čovjek poznaje te koristi metale od davnina. Otkriće i primjena prvih metala bili su u povijesti toliko značajni da se po njima zovu cijele razvojne epohe (bakreno, brončano i željezno doba), a posjedovanje zlata i srebra te bakra, kositra i željeza odlučivalo je tijekom dugih povijesnih razdoblja o nadmoći ili podložnosti naroda i država. Metali su i danas najvažniji konstrukcijski tehnički materijali. Budući da su svi metali u određenim okolnostima podložni koroziji, u gospodarstvu nastaju značajni gubici. Korozija direktno i indirektno uzrokuje gubitke: uništavanje dijelova, skraćuje vijek trajanja proizvoda, industrijske i ostale opreme, onečišćuje proizvode, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje zastoje u radu, nesreće i nezgode, te tako smanjuje proizvodne učinke. Uz navedene gubitke, postoje i oni nepopravljivi gubitci, a to su gubitci ljudskih života ili pak trajno ekološko onečišćenje. Dakle, korozija osim što uzrokuje troškove, utječe i na sigurnost. Stoga je važno pronaći metode te spojeve koji bi utjecali na smanjenje brzine korozije.

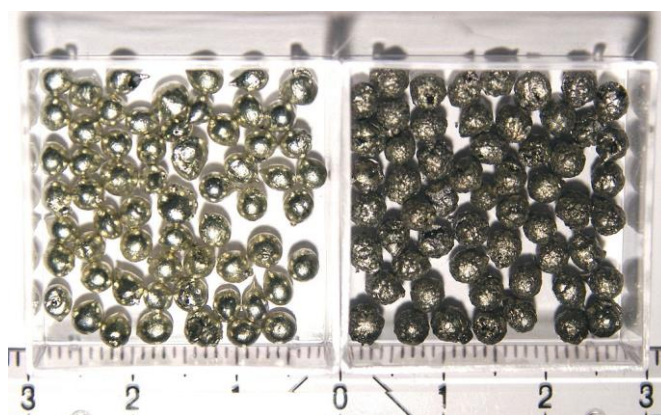
Kositar ima veoma široku upotrebu u obliku čistog metala, mnogobrojnih legura te spojeva. Zbog svoje stabilnosti na zraku upotrebljava se kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima. Najšira je njegova primjena za zaštitu odnosno za izradu, tzv. bijelog lima koji se upotrebljava u proizvodnji limenki za industriju konzerviranja hrane. Među legurama kositra najveći značaj imaju bronca (legura bakra i kositra) i mesing (legura bakra i cinka uz dodatak kositra), koje se primjenjuju u industriji zbog svoje dobre obradljivosti i veoma dobrih mehaničkih osobina. Legure kositra s olovom poznate su kao legure za lemljenje. Također, postoje još i Woodove legure (legura bizmuta, olova, kositra i kadmija), bijela kovina (legura kositra, bakra i antimona) te mnoge druge. Zbog velike i raznolike primjene njegova podložnost korozivnom djelovanju raste.

U ovom radu provedena su ispitivanja i navedeni rezultati elektrokemijskih mjerenja kojima je ispitano djelovanje aminokiseline kao potencijalnog inhibitora korozije kositra čistoće 99,9 % u 0,5 M otopini NaCl. Kao inhibitori su korištene aminokiseline i to alanin, valin i izoleucin.

2. OPĆI DIO

2.1. KOSITAR

Kositar, kemijski element simbola Sn (od lat. *stannum*) nalazi se u četrnaestoj skupini (ugljkovoj skupini) te petoj periodi u periodnom sustavu elemenata i njegov atomski broj iznosi 50. U prirodi ga rijetko nalazimo u elementarnom stanju, uglavnom u spojevima i to u mineralu kaseritu, otkud mu i sam naziv kositar. Nalazi se još i u rudama stannitu i tealitu. Javlja se u dvije alotropske modifikacije; na sobnoj temperaturi, stabilan beta- kositar (bijeli kositar) tetragonske metalne strukture te nestabilni alfa- kositar (sivi kositar) kubične dijamantne nemetalne strukture (slika 1). Beta- kositar (bijeli kositar) pri temperaturi nižoj od 13 °C prelazi u alfa- kositar (sivi kositar) manje gustoće, koji se dodirom raspadne u sitan prah, a ta pojava poznata je kao kositrena kuga. Iznad 161 °C beta-kositar prelazi u nestabilnu gama-modifikaciju romboedarske strukture. Elementarni kositar je pri sobnoj temperaturi postojan na zraku jer na svojoj izloženoj površini stvara tanak sloj oksida, a postojan je i u vodi. Izgledom je srebrno-bijel (slika 3) , vrlo sjajan metal. Ima malu tvrdoću, kovak je i mekan, elastičan. Kada se zagrijava u temperaturnom intervalu od 1500 do 1600 °C izgara u oksid SnO₂ te daje bijeli plamen. U razrijeđenim kiselinama otapa se vrlo sporo, a u koncentriranim kiselinama i vrućim lužinama brže te dobro reagira sa halogenima i halkogenim elementima. Organski spojevi kositra mogu biti jako toksični.^{1,2}



Slika 1. Kositar čistoće 99,999 %, sivi kositar (desno), bijeli kositar (lijevo).³

2.1.1. DOBIVANJE KOSITRA

Kositar se može dobiti preradom ruda kao primarnih sirovina ili iz upotrijebljenih kositrenih proizvoda kao sekundarnih sirovina. Iz kasiterita (slika 2) metal se dobiva tako da se ruda smrvi zatim ispere vodom kako bi se odvojila jalovina. Nakon toga se koncentrirana ruda prži, a time se uklanjanju sumpor i arsen u obliku SO_2 odnosno As_4O_6 , a prisutni se metali se prevode u okside. Djelomično pročišćeni kaserit se ugljikom pri visokog temperaturi (900-1300 °C) reducira te nastaju Sn(l) te CO(g) .

Naravno, reduciraju se i drugi metalni oksidi, pa je dobiveni kositar onečišćen. Za daljnje čišćenje dobiveni sirovi kositar se zagrije malo iznad točke taljenja na kosoj podlozi. Rastaljeni kositar otječe po nagnutom dnu podloge, a teže taljive legure kositra sa zaostalim metalima zaostanu na podlozi. Dobiveni sirovi kositar sadrži do 3 % Fe, 2 % Pb, 0,1 % Bi, 0,4 % As, 0,1 % S, 0,5 % Cu i 0,3 % Sb pa se dalje pročišćava elektrolizom nakon koje se dobije 99,90-99,98 %-tni kositar.⁴



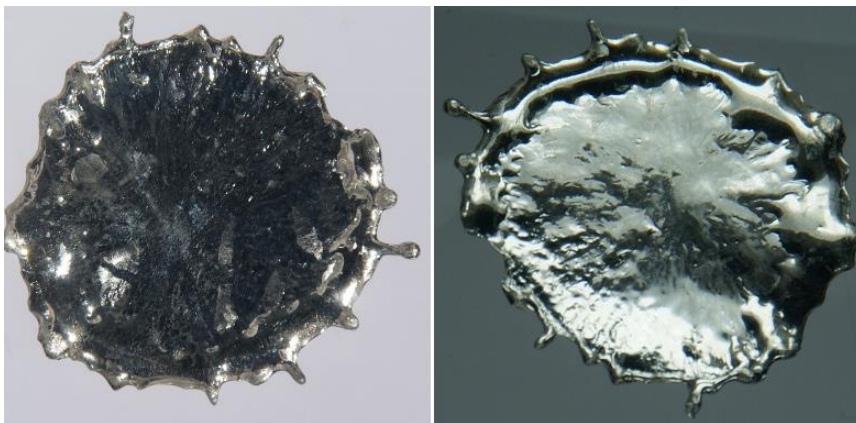
Slika 2. Uzorak kasiterita, glavne rude za dobivanje kositra.⁵

2.1.2. UPOTREBA KOSITRA

Kositar se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na brojnim metalima, osobito željezu, odnosno čeliku koji se koristi kao ambalažni materijal za namirnice (bijeli lim). Nanošenje kositrene prevlake vrši se elektroplatiniranjem ili jednostavnim uronjavanjem lima u rastaljeni kositar. Kod elektrolitičkog procesa površina lima treba biti kemijski obrađena. Taj proces je kontinuiran i provodi se u industrijskim automatiziranim postrojenjima. Drugi način prevlačenja provodi se u kadama s rastaljenim kositrom uranjanjem predmeta u talinu kositra. Određene se količine kositra troše za izradu ambalažnih folija naziva staniol.

Najveća primjena kositra je u proizvodni bronce i mesinga te drugih specifičnih legura poput legure za lemljenje metalnih predmeta, Woodove legure, bijele kovine ili legure za klizne ležajeve.

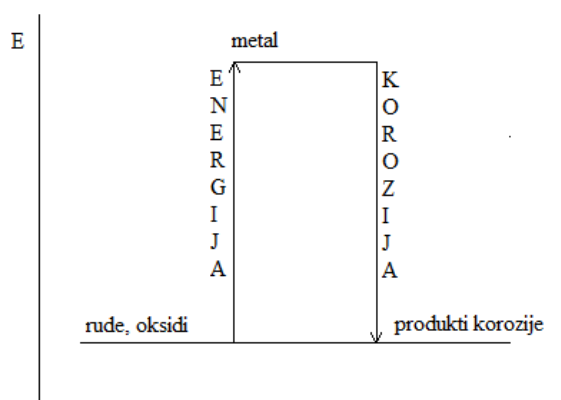
Kositar stvara velik broj anorganskih i organskih spojeva u kojima ima oksidacijski broj +2 i +4, a stabilniji su spojevi oksidacijskog broja +4 koji su pretežno kovalentni. Kositrovi(II)-spojevi su reducenski. U oba oksidacijska stanja kositar stvara brojne komplekse, a hidrolizom otopina (II)-spojeva dolazi do polimerizacije.⁶



Slika 3. Kapljica skrutnutog rastaljenog kositra u dvije perspektive.⁷

2.2. KOROZIJA

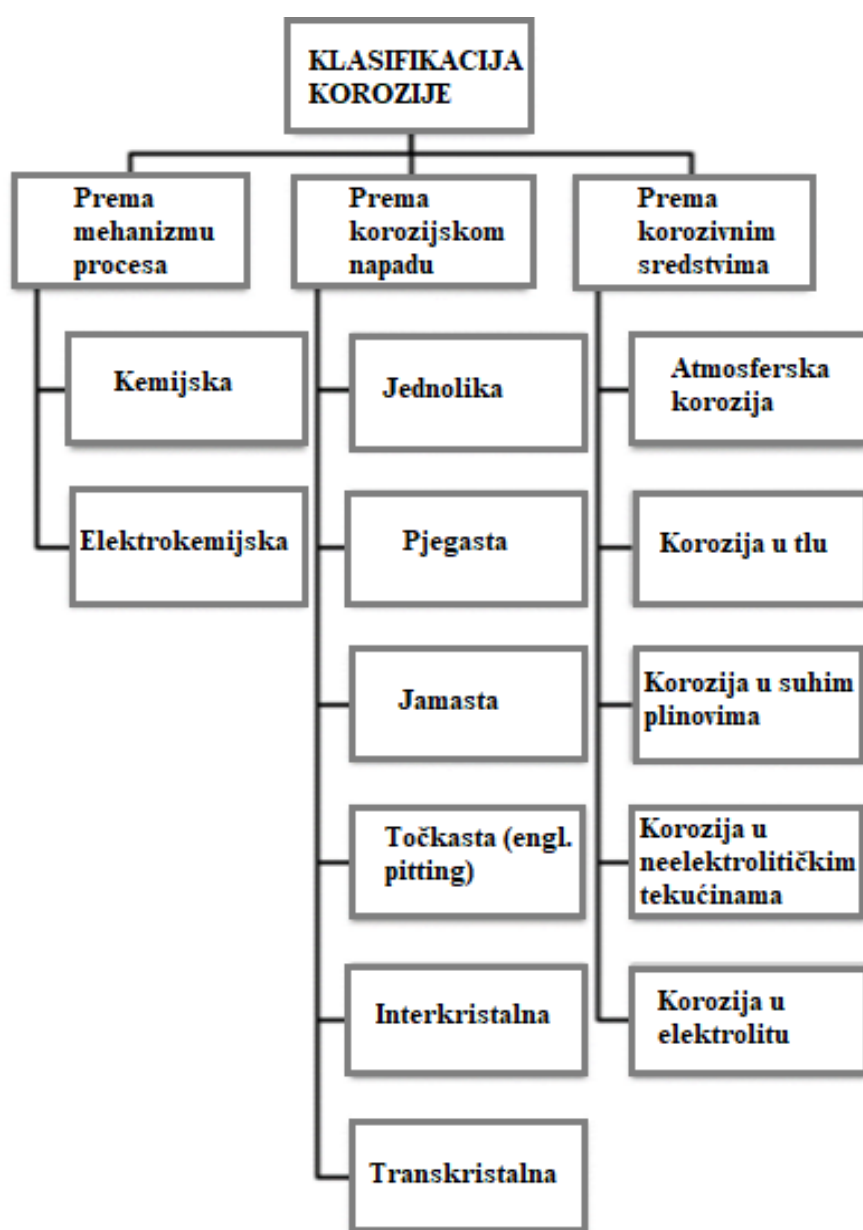
Prema HRN EN ISO 8044 normi, korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjene upotrebnih svojstava metala, te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.⁸ Korozija je definirana kao i nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, fizikalno-kemijskih, kemijskih i bioloških agensa. Tijekom korozije metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi kao posljedica kemijskih ili elektrokemijskih promjena. Spontan je proces koji se ne može spriječiti nego samo usporiti.⁹ Metali se u prirodi nalaze u kemijskim spojevima (mineralima), a energija potrebna za njihovu ekstrakciju jednaka je količini energije koja se oslobađa kemijskim reakcijama korozije. Dakle, korozijski procesi vraćaju materijal u njihovo osnovno, energetski stabilnije stanje iz kojeg su i proizašli. Zato većina konstrukcijskih materijala korodira.¹⁰



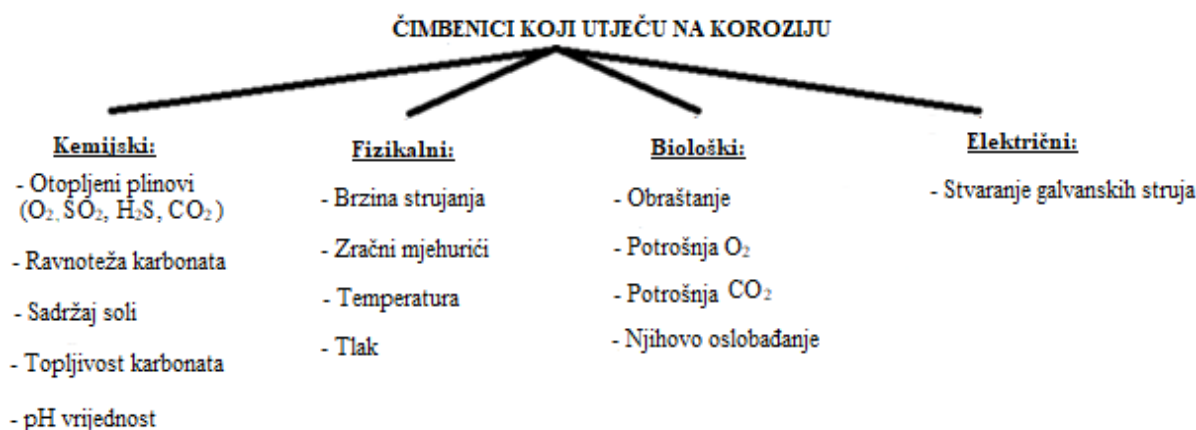
Slika 4. Energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala.¹¹

To je spontani heterogeni kemijski proces u kojem kao reaktanti sudjeluju konstrukcijski materijali, odnosno barem jedna njegova faza ili komponenta, i jedna faza ili komponenta okoline koja je tekuća, plinovita ili čvrsta.¹² Pojam korozije odnosi se i na metalne i na nemetalne konstrukcijske materijale, ali se u užem smislu često primjenjuje samo na metale. Ovaj će proces teći samo ako između spomenutih reaktanata postoji afinitet koji se kvantitativno izražava kao težnja tvari da međusobno spontano reagiraju (pokretačka sila). Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu. Ako su otpori dovoljno veliki, korozija je spora čak i uz znatan afinitet među reaktantima.

Postoje dvije glavne vrste otpora koroziji, a to su kinetički otpori koji energetski koče kemijske reakcije i difuzijski otpori koji usporavaju prijenos reaktanata iz okoline do konstrukcijskog materijala, odnosno otežavaju uklanjanje produkata korozije s površine. Teorija korozije ima stoga dva aspekta, termodinamički i kinetički. Na afinitet i otpore korozijskom procesu djeluju vanjski i unutarnji faktori korozije, tj. karakteristike okoline i konstrukcijskog materijala. Ti se faktori vremenom redovito mijenjaju pa brzina korozije u većini slučajeva nije konstantna, a tok korozije nije linearan.¹³ Na slici 5 prikazana je klasifikacija korozijskih procesa, a slika 6 prikazuje kemijske, fizikalne, biološke te električne čimbenike koji utječu na koroziju.



Slika 5. Klasifikacijska korozijskih procesa.¹⁴



Slika 6. Čimbenici koji utječu na koroziju.¹⁵

Korozija metala prema mehanizmu procesa dijeli se na kemijsku (koroziju u neelektrolitima) i elektrokemijsku (koroziju u elektrolitima).¹¹

2.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA

Kemijska korozija je reakcija atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Najčešći oblik kemijske degradacije odnosno kemijske korozije predstavlja reakcija oksidacije pri čemu atom metala reagira s kisikom dajući okside koji presvlače površinu metala. Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, odnosno medijima koji ne provode električnu struju. Najvažniji neelektroliti u praksi koji izazivaju koroziju metala su vrući plinovi i organske tekućine. Vrući plinovi trebaju biti suhi jer zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati niti tekuća voda niti vodena otopina. U protivnom, odvijat će se elektrokemijska korozija. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine: nafta i njezini derivati, otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje lakova i boja te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama.¹² Kemijska korozija metala obično se prepoznaje po promjeni vanjskog izgleda metala i po stvaranju prevlake na površini metala za vrijeme korozije.

Kemijska korozija se prikazuje ovom jednažbom:



gdje su:

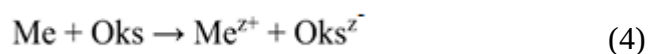
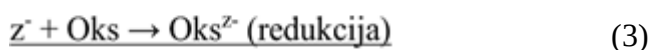
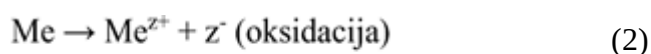
n, m = cijeli brojevi (1, 2, 3 ili 4)

Me = atom metala

X = agresivna komponenta iz okoline

2.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijska korozija teče tako da atomi metala izlazeći iz kristalne rešetke u okolinu gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni koji tek sekundarnim procesom daju produkte korozije. Elektrokemijska korozija zbiva se u elektrolitima tj. u medijima koji provode električnu struju, gdje su nosioci naboja ioni. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli.¹² Elektrokemijska korozija može nastati stvaranjem mikroelemenata te stvaranjem galvanskog članka. Mikroelementi nastaju zbog lokalne razlike potencijala na površini metala kada je isti uronjen u elektrolit pa isti metal zbog nehomogenosti na površini postaje i anoda i katoda. Drugi način nastanka elektrokemijske korozije je stvaranjem galvanskog članka između dva metala i elektrolita. U galvanskim člancima s elektrodama čiji potencijal ovisi o aktivnosti njihovih odgovarajućih iona otapa se elektroda s negativnijim potencijalom. Standardni potencijal jednog metala je negativniji od drugog te dolazi do razlike potencijala između uronjenih metala koji uzrokuje tok elektrona: manje plemeniti metal je anoda u redoks procesu. U sustavu metal/elektrolit, elektrokemijska korozija je redukcijsko-oksidacijski proces (redoks proces). Pri redoks procesu dolazi do reakcija otapanja metala, odnosno, dolazi do oksidacije (metal oksidira u slobodni kation - anodna reakcija) pri čemu se istodobno odvija reakcija redukcije (depolarizator - oksidans veže na sebe oslobođene elektrone).¹⁶ Depolarizator može biti kation ili anion otopljen u elektrolitu, molekula prisutne čvrste tvari (na primjer korozijskog produkta) ili tvari otopljene u elektrolitu, odnosno nekoliko kationa, aniona ili molekula. Proces elektrokemijske korozije može se prikazati reakcijama:



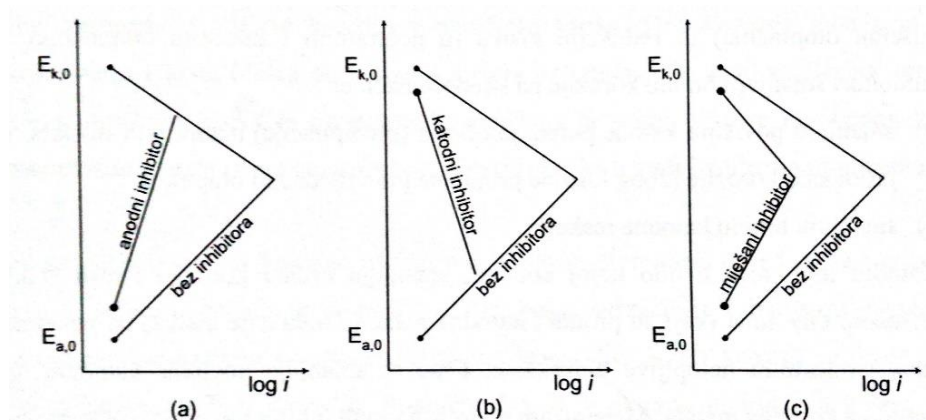
2.2.3. KOROZIJA KOSITRA

Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala. Kositar je primjenjiv zbog kombinacije svojih svojstava, a upotrebljava se kao zaštitna prevlaka za materijale i kao legirni element. Jedan od važnih faktora zbog čega se primjenjuje je otpornost na koroziju.¹⁷ Kositar je vrlo otporan prema djelovanju atmosferske korozije, ne korodira u slatkoj, morskoj (običan Sn) i destiliranoj vodi, zatim u neaeriranim otopinama soli koje ne djeluju oksidativno, u oksidativnim otopinama (npr. u kromatu CrO_4^{2-} , nitritu NO_2^-) koje sadrže anione koji sa Sn-ionima daju taloge, u kiselinama bez oksidativnog djelovanja i bez kisika, slabo alkalnim otopinama (amonijevom hidroksidu, natrijevu karbonatu) i u nafti. Kositar korodira u tvrdoj i morskoj vodi, ako je velike čistoće te u otopinama oksidativnih kationa (Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+) ili aniona (klorat ClO_3^- , persulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) i u oksidativnim kiselinama, naročito u dušičnoj kod povišene temperature. Korodira u jako lužnatim sredinama (primjerice natrijevoj i kalijevoj lužini), ali je dosta otporan na otopine amonijeva hidroksida i natrijeva karbonata. Fosfati, kromati i silikati usporavaju proces korozije u svim lužnatim otopinama. U dodiru sa živežnim namirnicama sporo korodira, a produkti korozije nisu otrovni. Zato se bijeli lim, odnosno pokositreni čelični lim, upotrebljava za proizvodnju konzervi i u prehrambenoj industriji gdje se upotrebljavaju pokositreni dijelovi opreme.¹⁰ Međutim, kontakt kositra s kiselim hranom (npr. voćnim sokovima) dovodi do procesa otapanja kositra. Ovaj proces uzrokuje kontaminaciju hrane metalnim elementima koji uzrokuju ogroman gubitak hrane.¹⁸ To se događa ako je pristupačnost zraka slaba, u prisutnosti liganada, koji vežu ione kositra u dovoljno stabilne komplekse. Ta je pojava česta u unutrašnjosti konzervi zbog vakuuma i prisutnosti organskih liganada pa je tada u porama kositrenih prevlaka na bijelom limu čelik katodno zaštićen. Pritom je brzina korozije kositra ipak neznatna zbog nedostatka kisika i inhibitorskog djelovanja nekih organskih tvari u sadržaju konzervi. Ovaj proces teče uz depolarizaciju organskim oksidansima i bez razvijanja vodika. Tek pošto je kositrena prevlaka uništena, počinje korozija čelika uz vodikovu depolarizaciju tako da se u konzervama gomila vodik povećavajući tlak pa dolazi do njihova izobličenja. Plinovi se razvijaju i zbog nesterilnih uvjeta djelovanjem bakterija koje kvare hranu.¹²

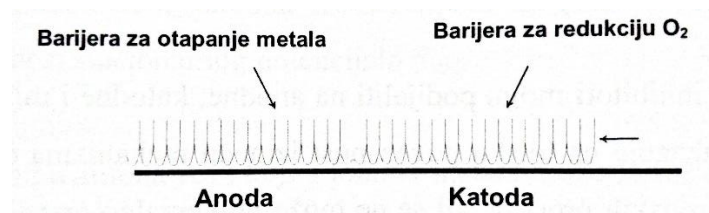
2.3. INHIBICIJA KOROZIJE

Kontrola korozije metala ima tehničku, ekološku i estetsku važnost. Korištenje inhibitora je jedna od najboljih za zaštita metala i legura od korozije.¹⁹ Inhibitori korozije se mogu definirati kao tvari čijim se dodatkom u agresivni medij smanjuje brzina korozije metala, odnosno korozijsko djelovanje agresivnih komponenti u elektrolitu.²⁰ Prema ISO standardu inhibitori su definirani kao kemijske tvari koje, kada su prisutne u korozijskom sustavu u odgovarajućoj koncentraciji, smanjuju brzinu korozije, a da pri tome ne mijenjaju koncentraciju agensa. Odabir inhibitora ovisi o metalu kojeg je potrebno zaštititi, o okolišu u kojem se taj metal nalazi, o uvjetima u kojima se metal nalazi, djelotvornosti inhibitora, raspoloživosti inhibitora, njegovoj toksičnosti i ekonomičnosti. Na brzinu korozije može se utjecati modifikacijom metala i izmjenom sastava otopine. Sve promjene u sustavu koje dovode do toga da struja izmjene anodnog i katodnog procesa, odnosno vrijednosti gustoće korozijskih struja budu manje, imaju za rezultat smanjenje brzine korozije. Taj efekt može se postići ako se u otopinu dodaju tvari koje se mogu adsorbirati na površinu metala, i na taj način inhibirati bilo katodnu, anodnu ili obje reakcije. Stoga razlikujemo anodne, katodne ili miješane inhibitore. Krajnji rezultat bit će smanjenje brzine korozije metala. Prema kemijskoj prirodi inhibitore možemo podijeliti na tvari organskog i anorganskog podrijetla, a prema kemijskim svojstvima dijelimo ih na oksidirajuće i neoksidirajuće spojeve. Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju i pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru (slika 7). Oni smanjuju brzinu korozije iz dva razloga: smanjuju otapanje metala i izazivaju pasivaciju anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova. Kao anodni inhibitori koriste se nitriti, benzoati, silikati, karbonati i dr. Katodni inhibitori djeluju na prenapon katodnog procesa. Porastom prenapona katodnog procesa pomiče se korozijski potencijal u negativnom smjeru i tako sprječava korozija. Oni usporavaju katodni proces djelujući na reakciju izlučivanja vodika (u kiselim otopinama) ili redukciju kisika (u neutralnim i lužnatim otopinama). Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije na sljedeće načine: smanjuju površinu katode putem taloženja netopljivih ili slabo topljivih produkata korozije čime smanjuju brzinu katodne reakcije. Miješani inhibitori istovremeno anodno i katodno polariziraju metal, pri čemu se uspostavljeni potencijal uglavnom ne mijenja, već se značajno smanjuje korozijska struja. U ovu grupu inhibitora spadaju organski spojevi (s različitim funkcionalnim grupama kao na primjer : -NH_2 , -COOH , -PO(OH)_2 itd.) koji se adsorbiraju na površinu metala pa se često zovu adsorpcijski inhibitori (slika 8).

Adsorbirani sloj inhibitora djeluje kao fizička barijera odnosno odjeljuje površinu metala od okolne agresivne sredine. Formirani sloj sprječava difuziju reaktanata prema površini metala ili produkata s površine metala u masu otopine. Sprječavanjem prijenosa tvari dolazi do inhibicije korozijskog procesa.²¹



Slika 7. Krivulje E-logi za a) anodni, b) katodni i c) miješani inhibitor.

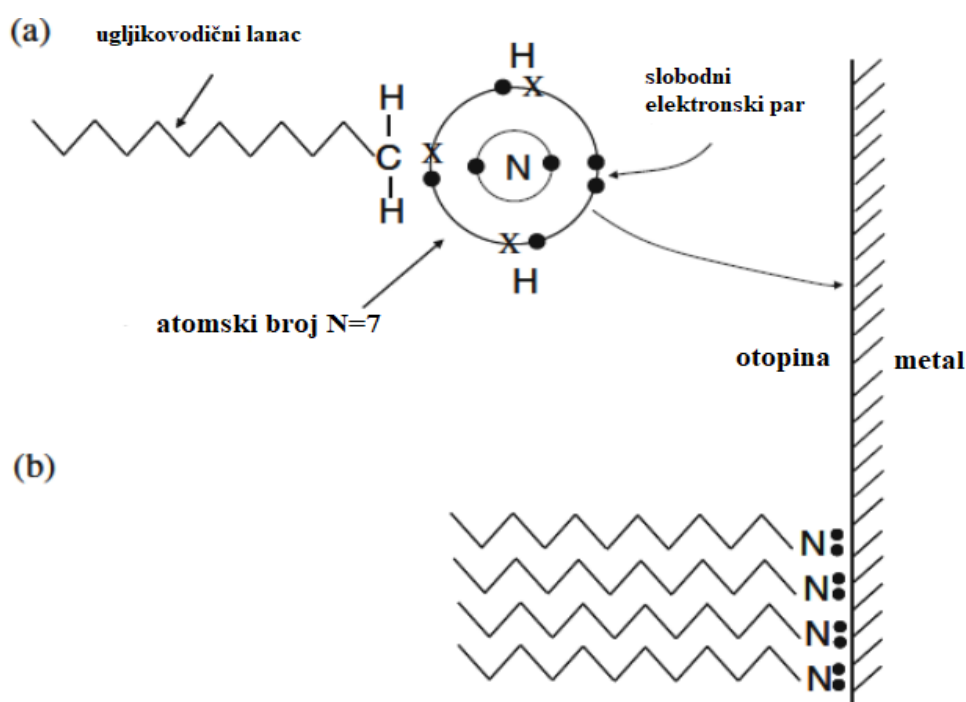


Slika 8. Adsorpcijski inhibitori.

2.3.1. ORGANSKI INHIBITORI

Organski inhibitori su jedni od najupotrebljivanijih inhibitora korozije zahvaljujući velikoj primjeni u naftnoj industriji. Najčešće su to miješani inhibitori pa usporavaju i katodne i anodne reakcije.²² Djelovanje ovih inhibitora sastoji se u prekrivanju aktivnih mjesta u filmu ili na goloj površini metala procesom adsorpcije te ako su dodani u odgovarajućoj koncentraciji utječu na brzinu korozije. Njihova uspješnost u sprečavanju korozije ovisi o mnogo faktora kao što su: afinitet organskog spoja prema površini metala, naboj površine metala, molekulska struktura i kemijski sastav inhibitora korozije.²³ Osim o kemijskim čimbenicima, fizikalni uvjeti koji su također uvelike bitni za stvaranje filma su temperatura, tlak te brzina kretanja.

Ovoj skupini inhibitora pripadaju: aldehidi, amini, amidi, spojevi sa sumporom i dušikom, Na-soli aromatskih karboksilnih kiselima te soli viših masnih kiselina. Glavne vrste međudjelovanja između inhibitora i metalne površine predstavljaju fizikalna adsorpcija i kemisorpcija (slika 9).²⁴ Karakteristično je za kemisorpciju da se kovalentne veze uspostavljaju dok se ne stvori monosloj i time se kemisorpcija prekida, dok kod fizisorpcije postoje višeslojni filmovi adsorbera. Organski spojevi se vežu polarnim dijelom molekule koja sadrži funkcionalnu grupu za površinu metala dok su prema okolini usmjereni nepolarni ugljikovodični lanci koji tvore dodatni zaštitni sloj površini metala te za vezivanje drugih funkcionalnih skupina. Tako inhibitori korozije iz grupe alifatskih organskih amina imaju slobodan elektronski par na atomu dušika preko kojega ostvaruju koordinativnu vezu s površinom metala.

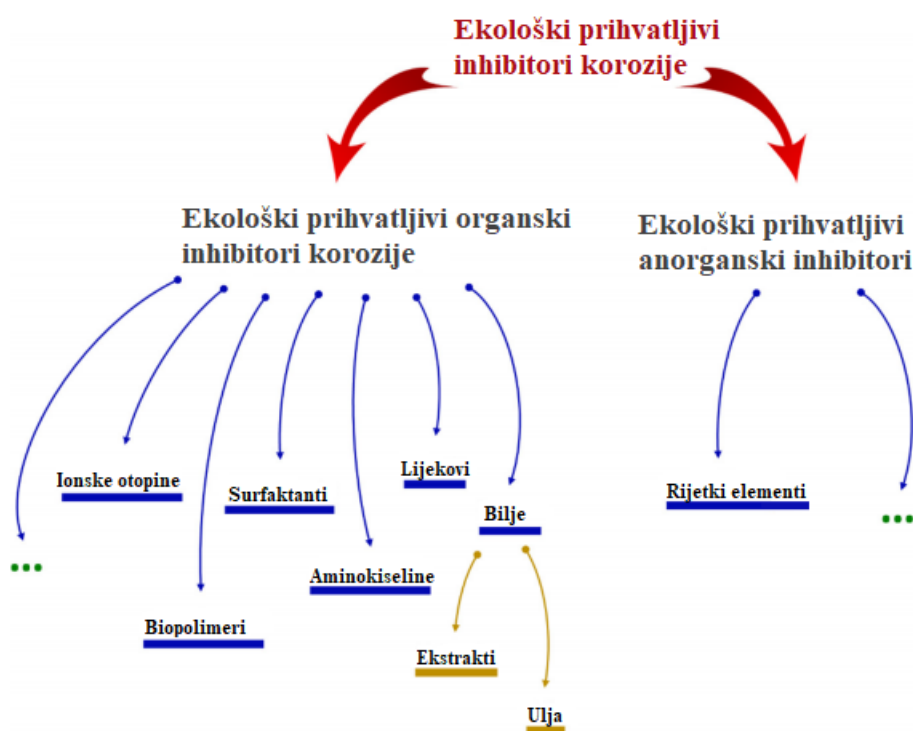


Slika 9. a) Kemisorpcija organskog inhibitora na metalnoj površini

b) Formiranje monosloja organskog inhibitora na površini metala.²⁵

2.3.2. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI INHIBITORI KOROZIJE

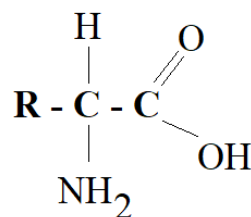
Klasični inhibitori korozije su najčešće kemijski spojevi koji imaju negativni utjecaj na okoliš i zdravlje čovjeka. Za izvjestan broj inhibitora u novije vrijeme dokazana je i kancerogenost. Rad s takvim tvarima iziskuje oprez, ali unatoč svemu česte su velike emisije opasnih tvari u okoliš, i što je najvažnije česta su i akutna i kronična trovanja ljudi. Povećana briga za zdravlje ljudi i očuvanje okoliša dovela je do strožih normi u pogledu primjene spojeva koji se mogu koristiti kao inhibitori korozije.²¹ Tako se u protekla dva desetljeća nastojalo usmjeriti istraživanja na pronalazak jeftinih, djelotvornijih molekula koje nemaju utjecaja na okoliš kako bi se zamijenili za okoliš štetni spojevi (slika 10). Ova istraživanja obuhvatila su anorganske i organske spojeve. Jedni od potencijalnih spojeva koji se mogu koristiti kao sigurni inhibitori korozije su aminokiseline.



Slika 10. Ilustracija ekološki prihvatljivih inhibitora korozije.¹⁸

2.4. AMINOKISELINE

Aminokiseline, aminokarboksilne kiseline su organski spojevi koji u svojoj molekuli pored jedne ili više karboksilnih skupina (-COOH) imaju i najmanje jednu amino skupinu (-NH₂), određenu bočnu skupinu (R) i vodikov atom neposredno vezan na ugljikov atom. Veoma su rasprostranjene, a ubrajaju se u najvažnije kemijske spojeve jer izgrađuju biljne i životinjske bjelančevine. U prirodi se rjeđe pojavljuju u slobodnom stanju. Svojstva aminokiselina ovise o njihovoj građi kao i o tome na kojem se ugljikovu atomu nalazi karboksilna skupina, odnosno amino skupina. Posebno se označuje svaki ugljikov atom u njihovoj molekuli. Karboksilna grupa uvijek se nalazi na kraju ugljikova lanca, a ugljikov atom na koji je ona vezana označuje se grčkim slovom α , drugi pak ugljikovi atomi slovima β , γ , δ , itd. Na taj se način po položaju amino skupine prema karboksilnoj skupini razlikuju α -, β -, γ -, δ - itd. aminokiseline. Aminokiseline koje su se koristile u ovom radu pripadaju α -aminokiselinama. Njima odgovara opća formula:



Slika 11. Opća formula α -aminokiselina.

Aminokiseline su najvećim dijelom kristalne čvrste tvari visokih tališta, topive u vodi, a netopive u nepolarnim organskim otapalima. Visoka tališta i topljivost u vodi posljedica su njihove amfoternosti. One imaju svojstva kiselina i baza jer u istoj molekuli imaju karboksilnu i amino skupinu. U ovom radu korištene su tri aminokiseline i to alanin, valin i izoleucin., a njihove karakteristike prikazane su u tablici 1.

Alanin je jedna od najjednostavnijih i najzastupljenijih aminokiselina u proteinima. Zanimljivo je da su mnoge druge aminokiseline neposredni derivati alanina (npr. valin, izoleucin, serin, cistein, cistin, fenilalanin, tirozin, triptofan, histidin). To je aminokiselina s alifatskih bočnim lancem te kao i sve nepolarne hidrofobne aminokiseline, ima tendenciju da se okuplja u tijelu proteina i svojim hidrofobnim interakcijama stabilizira strukturu. Alanin nije esencijalna aminokiselina, što znači da je ljudsko tijelo može sintetizirati i da je nije potrebno unositi izravno hranom.

Postoje dvije vrste enantiomera alanina: α -alanin i β -alanin. α -alanin optički je aktivan, kristalizira u bezbojnim iglicama i slatkastog je okusa. Lako se topi u toploj vodi, teško u alkoholu, a netopljiv je u eteru. Pojavljuje se u sastavu većine proteina, ali obično u manjim količinama. β -alanin je jedina β -aminokiselina koja postoji u prirodi, ali ne u sastavu proteina.

Valin je aminokiselina s alifatskim pobočnim lancem. To je jedna od tri aminokiseline koje imaju razgranati pobočni lanac, uz leucin i izoleucin. Ovaj lanac nije reaktivan, ali igra važnu ulogu u stabilizaciji proteina svojim hidrofobnim interakcijama. Kristalizira u finim bezbojnim šestorokutnim listićima i također je slatkastog okusa. Lako se topi u vodi, a netopljiv je u eteru. Valin je esencijalna aminokiselina koju ljudski organizam ne može sintetizirati te se mora unijeti preko hrane. U manjem se postotku nalazi u većini proteina, a najviše ga sadrže kazein i proteini jajeta.

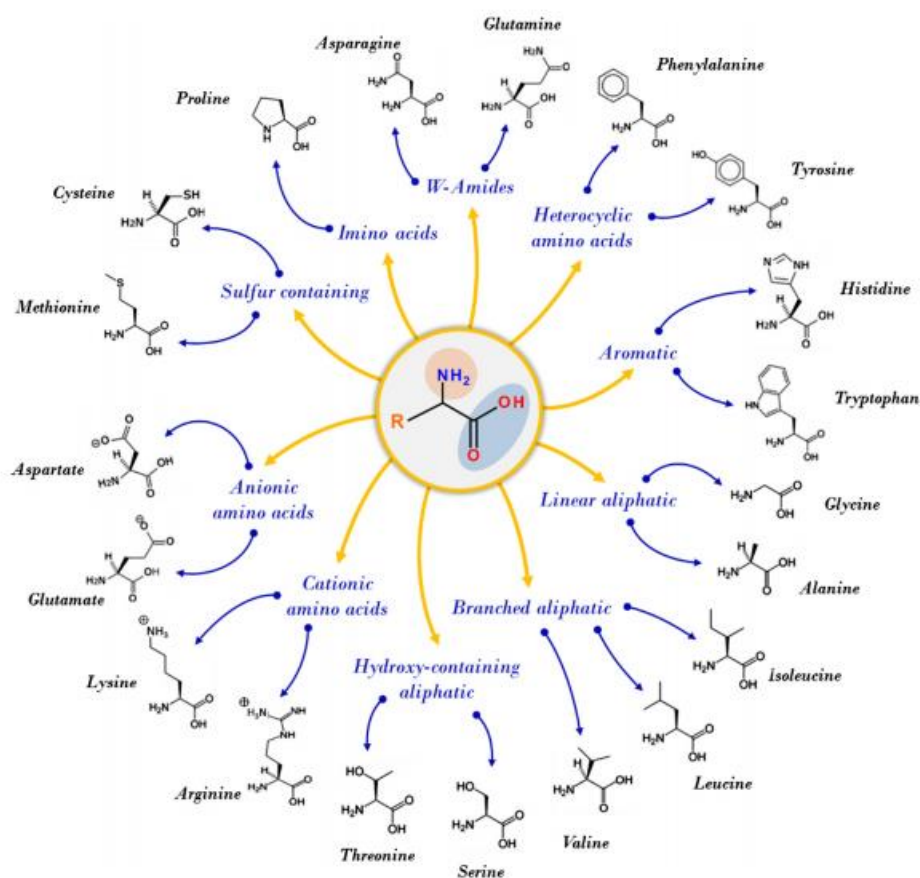
Izoleucin je također aminokiselina s alifatskim pobočnim lancem. Ima za jedan ugljikov atom u odnosu na valin duži nereaktivni razgranati pobočni lanac koji također ima važnu ulogu u stabiliziranju proteina. Kristalizira u bijelim pločicama. Dosta se teško topi u vodi, a netopljiv je u eteru. Esencijalna je aminokiselina. Prisutan je u mnogim proteinima, većinom zajedno s leucinom, od kojega se teško odvaja.²⁹

Tablica 1. Karakteristike pojedinih aminokiselina.

	Alanin	Valin	Izoleucin
IUPAC ime	2-aminopropanska kiselina	2-amino-3-metilbutanska kiselina	2-amino-3-metilpentanska kiselina
Molekulska formula	$C_3H_7NO_2$	$C_5H_{11}NO_2$	$C_6H_{13}NO_2$
Molarna masa	89,09 g/mol	117,15 g/mol	131,12 g/mol
Točka tališta	297°C	315°C	280°C
Strukturna formula	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $

2.4.1. AMINOKISELINE KAO INHIBITORI KOROZIJE

Svojstvo inhibicije korozije pomoću aminokiselina proučavalo je nekoliko istraživača diljem svijeta. Ovi spojevi imaju posebnu važnost zbog svoje netoksičnosti i biorazgradivosti. Štoviše, oni su topljivi u vodenim medijima, a sinteza aminokiseline visoke čistoće je jednostavna i relativno jeftina. Postoji dvadeset različitih aminokiselina (slika 12) koje se koriste za izgradnju proteina, svih organizama, od bakterija do ljudi. Aminokiseline se mogu svrstati u podskupine prema njihovoj sličnosti u ugljikovom lancu i supstituentnim skupinama. Osim ekološkog aspekta, prisutnost heteroatoma (npr. S, N i O) ili konjugiranog sustava π -elektrona u njihovim molekularnim strukturama privukli su pozornost znanstvenika da istraže potencijal njihove primjene kao ekoloških inhibitora korozije. Osim toga, aminokiseline pronalaze različite primjene u tehnologiji kako za ljude tako i za životinje, kao i te intermedijeri za u kemijskoj industriji.¹⁸



Slika 12. Struktura dvadeset aminokiselina i njihova kemijska podjela.¹⁸

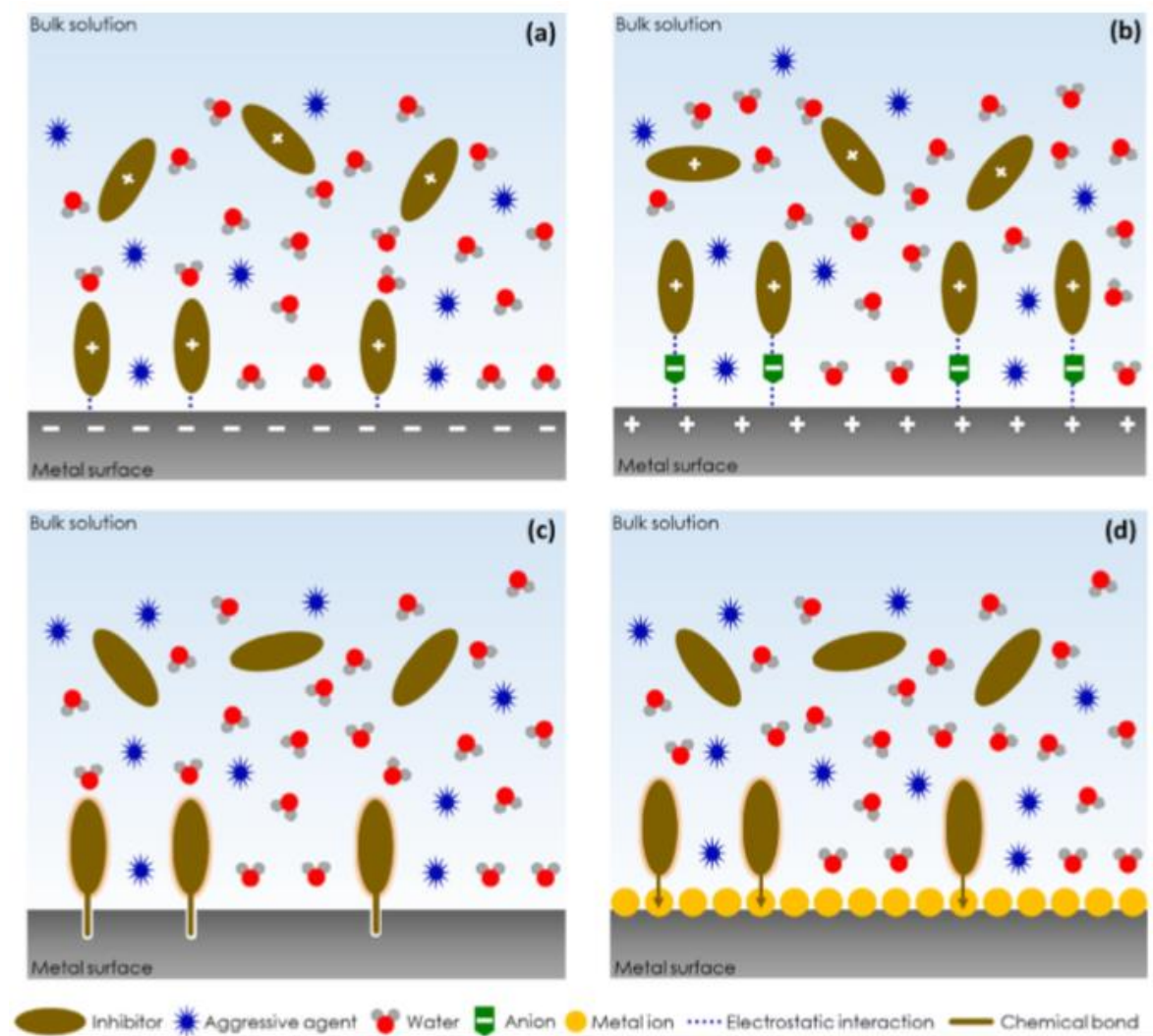
Inhibicija korozije je složen fenomen, a učinkovitost inhibitora ovisi o različitim faktorima i uzajamnom djelovanju različitih kompetitivnih procesa. Prema literaturnom pregledu, na slici 13 su prikazani najutjecajniji čimbenici koji utječu na učinkovitost inhibicije aminokiselinama.



Slika 13. Faktori koji utječu na učinke djelovanja inhibitora korozije.¹⁸

Aminokiseline i njihovi srodni spojevi pokazali su dobru sposobnost kontrole korozije različitih metalnih materijala u različitim okruženjima. Slično većini organskih inhibitora korozije, inhibitorni učinak tih spojeva pripisuje se nakupljanju inhibitorских molekula „izravnom“ ili „neizravnom“ adsorpcijom na metalnu površinu, što smanjuje kontakt metala s korozivnim tvarima u otopini. Na slici 14 prikazana su neka od međudjelovanja aminokiselina s površinom metala u procesu inhibicije:

- a) Elektrostatska interakcija nabijene aminokiseline s metalnom površinom nabijenom suprotnim nabojem.
- b) Elektrostatska interakcija, adsorpcija se pojavljuje posredno preko već adsorbiranih aniona na pozitivno nabijenoj metalnoj površini.
- c) Donor-akceptorska interakcija, aminokiseline su elektron donori, a atomi metala na površini su elektron akceptori.
- d) Inhibitorni učinak aminokiseline na koroziju metala stvaranjem netopljivog kompleksa između metalnih iona prisutnih na površini i aminokiseline.



Slika 14. Pojednostavljena shema nekih međudjelovanja aminokiselina sa površinom metala u procesu inhibicije.¹⁸

2.5. EKSPERIMENTALNE METODE

2.5.1. ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE ELEKTROKEMIJSKIM TEHNIKAMA

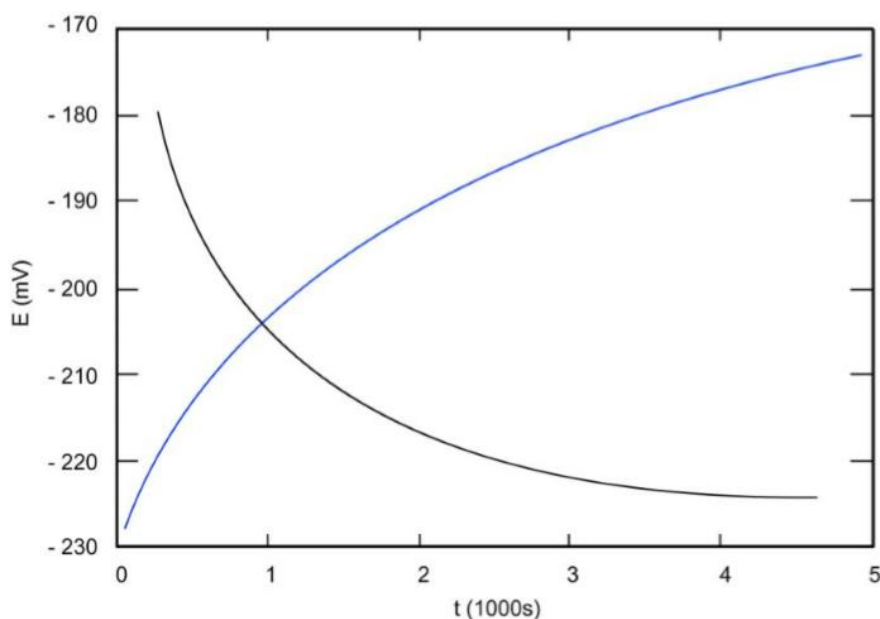
Razvijeno je niz metoda mjerenja ovisnosti električnih veličina o drugim veličinama kojima se na pogodan način mogu dobiti karakteristični parametri. Elektrokemijske metode omogućavaju primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje brzine korozije te djelotvornosti inhibitora. Metode su zasnovane na Faradayevim zakonima, a dovode u vezu fluks mase po jedinici površine i vrijeme sa strujnim fluksom i vrijeme sa strujnim tokom. Koriste se dvije različite tehnike, s istosmjernom (DC-tehnike) i izmjeničnom strujom (AC-tehnike).³² Eksperimentalne metode korištene za karakterizaciju površine kositrove radne elektrode prije i poslije nanošenja aditiva su: metoda linearne kvazi - potenciostatske polarizacije (engl. *Stern-Geary linear polarization method*), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca (engl. *Tafel extrapolation method*). Površina radne elektrode prije i poslije elektrokemijskih mjerenja snimljena je optičkim mikroskopom.

2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA ISTOSMJERNOM STRUJOM

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Potenciostatska polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja - potenciostatsa, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatske polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima. Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.³²

2.5.2.1. MJERENJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA

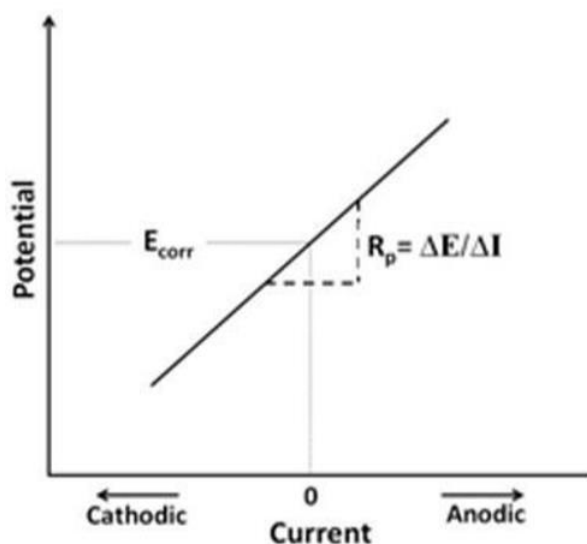
Sustav metal-elektrolit se prije početka polarizacijskog mjerenja treba stabilizirati odnosno nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode se pusti otvorenim. Prati se razlika potencijala između referentne i radne elektrode kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena, na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{ok} ili korozijskom potencijalu, E_{kor} uspostavlja se stacionarno stanje na površini metala koji je uronjen u elektrolit. Anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera $I_a = I_k = I_{kor}$. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 15, a one ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok} moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju. Naime, pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini), negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju), ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije. Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.¹⁵



Slika 15. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.³³

2.5.2.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metoda linearne polarizacije je brza nedestruktivna metoda ispitivanja korozijske otpornosti materijala. Teorijske osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary koji su ustvrdili da se u području potencijala od 10 do 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje linearna ovisnost struje i potencijala.^{29,30} Mjerenje počinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se struja u ovisnosti o potencijalu. Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala (slika 16).



Slika 16. Grafički prikaz polarizacijskog otpora.³¹

Polarizacijski otpor (R_p), definira se jednadžbom:

$$R_p = \frac{dE}{dj}, \Omega \text{cm}^{-2} \quad (5)$$

Odnos između korozijske struje i polarizacijskog otpora dan je Stern i Geary-evom jednadžbom:²⁹

$$j_{kor} = \frac{b_a \times b_k}{2,303(b_a + b_k) \cdot R_p}, \text{Am}^{-2} \quad (6)$$

gdje su b_a i b_k anodni i katodni Tafelovi nagibi, a j_{kor} korozijska struja.

Skraćeno se ovaj izraz može pisati:

$$j_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p}, \text{ Am}^{-2} \quad (7)$$

Iz Stern – Geary jednadžbe proizlazi da će manja vrijednost korozijske struje, odnosno manja brzina korozije biti ako je vrijednost polarizacijskog otpora veća.

2.5.2.3. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu:^{34,35}

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

gdje je:

j - gustoća struje, Am^{-2}

j_0 - gustoća struje izmjene, Am^{-2}

η - prenapon (elektrodni potencijal), V, $\eta = E - E_0$

z - broj elektrona

F - Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

R - opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T - termodinamička temperatura, K

α - koeficijent prijenosa (vrijednosti od 0 do 1)

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje. Povećavanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler-Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (9)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednačbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (10)$$

što se može pisati u sljedećem obliku te se naziva Tafelova jednačba:

$$\eta = \alpha + b \cdot \log j \quad (11)$$

Parametri Tafelove jednačbe su:

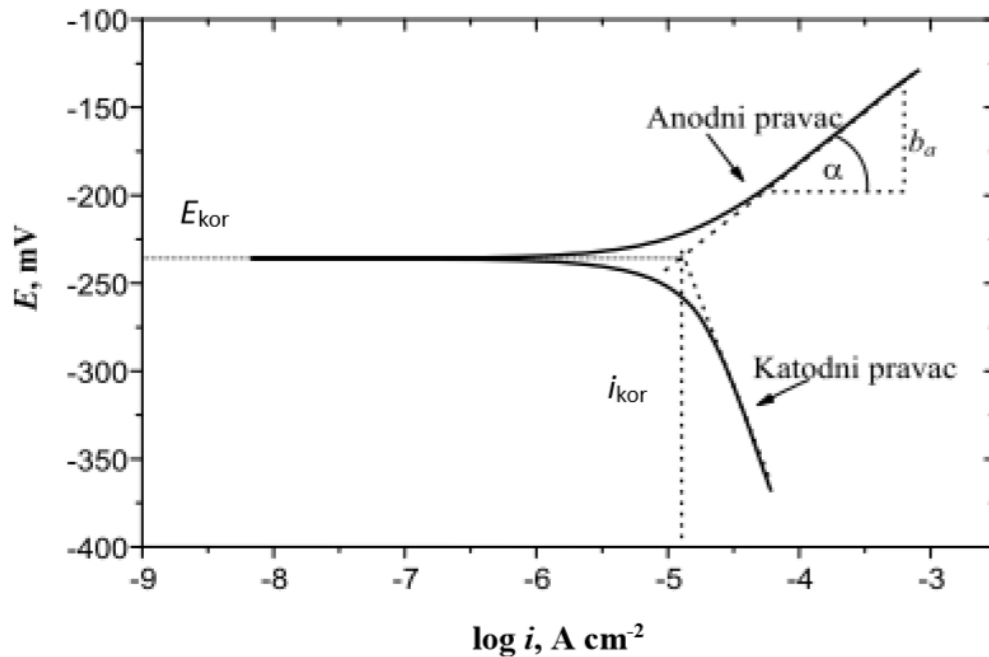
$$\alpha_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0; \quad (12) \quad b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (13)$$

$$\alpha_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0; \quad (14) \quad b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (15)$$

gdje je: b_a - nagib anodnog Tafelovog pravca, b_k - nagib katodnog Tafelovog pravca,

a_a - odsječak anodnog Tafelovog pravca, a_k - odsječak katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje.



Slika 17. Princip Tafelove ekstrapolacije.⁴⁰

Na slici 17 prikazana je polarizacijska krivulja s dva linearne područja, tzv. Tafelova područja. Jedno linearne područje je smješteno na anodnom dijelu krivulje, a drugo na katodnom dijelu krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje.

2.5.3. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA IZMJENIČNOM STRUJOM

Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC-tehnika), dolazi do narušavanja sustava. Posljedica toga je promjena stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri ispitivanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.³³

2.5.3.1. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

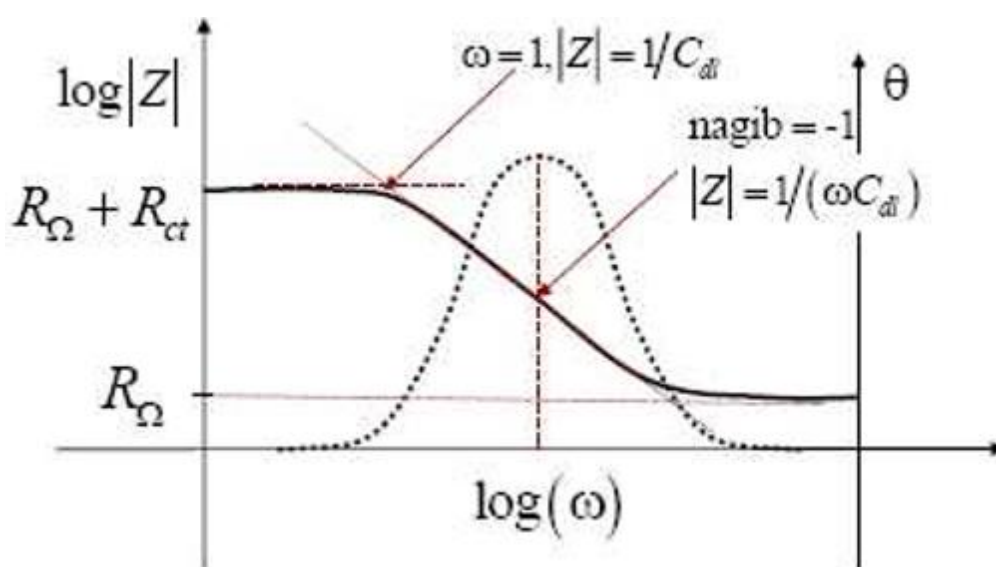
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna metoda ispitivanja koja ne uzrokuje ubrzanje korozijskih reakcija. Ima široke primjene koje se odnose na određivanje korozijskog ponašanja metala sa zaštitnim filmom ili bez njega, ispitivanje prevlaka i inhibitora korozije, istraživanje pasivnih slojeva itd. Ova metoda predstavlja elektrokemijsko ispitivanje koje se zasniva na odzivu elektrode prema izmjeničnim naponskim ili strujnim signalima malih amplituda (5-10 mV) te širokog spektra frekvencija (1 mHz – 1 MHz).³⁶ Prilikom EIS mjerenja elektrokemijski sustav pobuđuje se izmjeničnim naponom, e , male amplitude, E , pri čemu se kao izlazni signal bilježi izmjenična struja, i . Obje veličine su vremenski ovisne:

$$e = E \cdot \sin(\omega t) \quad (16)$$

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (17)$$

gdje je ω kutna frekvencija; $\omega = 2\pi f$, f frekvencija u Hz, a θ predstavlja fazni pomak.

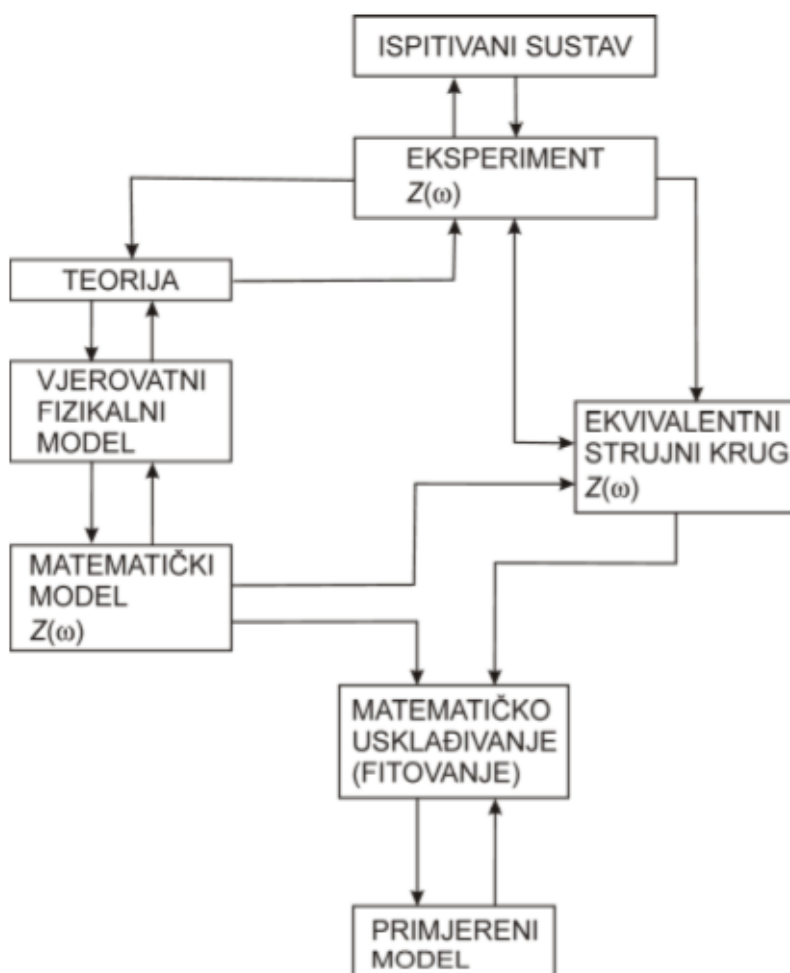
Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene konfiguracije električnih ekvivalentnih krugova i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukrugova i pravaca. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje. Veliki nedostatak Nyquistovih dijagrama je nedostatak podatka o frekvenciji za pojedinu točku. Kako bi se mogla pratiti frekvencijska ovisnost prikazuje se ovisnost apsolutne vrijednost impedancije ($|Z|$) o logaritmu frekvencije ($\log f$). Ukoliko se na istom dijagramu prikaže ovisnost faznog kuta o $\log f$ onda se taj dijagram zove Bodeov dijagram (slika 19).



Slika 19. Bodeov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga.³⁷

Bodeov grafički prikaz karakterističan je po tome što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi te se iz njega lako uoči ovisnost impedancije o frekvenciji. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu iz razloga da se obuhvati široki raspon impedancija i frekvencija.³⁹ Kakvi će se procesi odvijati na granici faza elektroda / elektrolit, a u vezi s time i izgled ekvivalentnog strujnog kruga kojim možemo opisati promatrani sustav, ovisi o velikom nizu čimbenika (vrsti elektrode, vrsti i sastavu elektrolita, potencijalu, temperaturi, pH itd.). Eksperimentalni impedancijski podaci (impedancijski frekvencijski spektar) podvrgavaju se analizi čiji je dijagram toka prikazan na slici 20. Pri analizi se koristi egzaktni, teorijski izveden matematički model koji daje teorijsku impedanciju ili ekvivalentni strujni krug, sastavljen od idealnih otpornika (R), kondenzatora (C), i zavojnica (L), ukupne impedancije (Z).

Svrha analize je dobivanje primjerenog modela s optimalnim vrijednostima elemenata što se postiže korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata, odnosno usklađivanjem (fitovanjem) eksperimentalno dobivenih impedancijskih spektara teorijskim i empirijskim impedancijskim spektrima.³⁷



Slika 20. Dijagram toka analize eksperimentalno dobivenog impedancijskog spektra.³⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE

Radna elektroda korištena u ovom radu izrađena je rezanjem kositrenog valjka čistoće 99,9 % nakon čega su dobiveni valjkasti uzorci kositra zalemljeni za bakrenu žicu koja osigurava električni kontakt. Elektroda je potom izolirana Polirepar masom sa svih strana, osim s prednje strane čija je površina iznosila 0,283 cm², a bila je u izravnom kontaktu s elektrolitom pri mjerenjima (slika 21). Površina elektrode se prije svih mjerenja trebala brusiti i polirati do zrcalnog sjaja. Brušenje se izvodilo sukcesivno pomoću brusnih papira finoće: 800, 1000, 1200, 1500, 1800 te 2000. Nakon toga se površina elektrode ispirala s destiliranom vodom te se potom polirala pastama za poliranje različite veličine zrna: pasta Al₂O₃ finoće 1 μm kojom se poliralo ručno i pastom Al₂O₃ finoće 0,05 μm kojom se poliralo strojno do zrcalno sjajne površine. Kada smo postigli željeni izgled površine elektrode, elektroda je isprana u destiliranoj vodi te je premještena u ultrazvučnu kupelj u 96 % - tni etanol u trajanju od 4 minute. Nakon odmašćivanja u kupelji elektroda je osušena prije smještanja u elektrolitsku ćeliju.



Slika 21. Radna Sn elektroda.⁴⁰

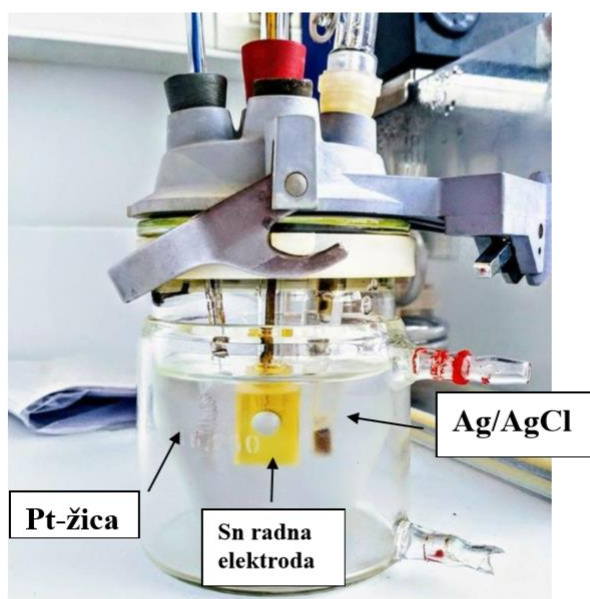
3.2. RADNA ELEKTRODA I PROTUELEKTRODA

Za sva mjerenja kao protuelektroda korištena je platinska žica koja je bila smještena nasuprot radnoj elektrodi čime je postignuto simetrično električno polje.

Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda, čiji je potencijal +0,209 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sve vrijednosti izmjerenih potencijala u ovom radu prikazane su u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu.

3.3. PRIPREMA OTOPINE

Ispitivanja su provedena u osnovnom elektrolitu, tj. 0,5 M otopina NaCl koja je svježe pripremljena prije mjerenja na način da se u 1 L deionizirane vode otopilo 29,2 g NaCl, čistoće p.a. Dodatkom nekoliko kapi 0,1 M otopine HCl podešena je pH vrijednost elektrolita na 6. Pri svim mjerenjima volumen elektrolita u elektrolitskoj ćeliji (slika 22) iznosio je 100 mL. Ispitivanje inhibicijskog djelovanja aminokiseline provedeno je dodatkom 0,01 M aminokiseline, odnosno otapanjem izvagane, na analitičkoj vagi, količine aminokiseline u krutom stanju, pojedinačno alanina, valina i izoleucina u 100 mL 0,5 M NaCl otopine.



Slika 22. Prikaz elektrolitske ćelije korištene u radu.⁴⁰

3.4. APARATURA

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- stakleni elektrokemijski reaktora dvostrukih stijenki volumena 100 mL koji je opremljen referentnom Ag/AgCl elektrodom, Pt-protuelektrodom i radnom elektrodom,
- potenciostat/galvanostat "Solartron SI 1287" (slika 23)
- računalo.

Površina radne elektrode prije mjerenja također je snimana optičkim mikroskopom (metalografski mikroskop, A 13.0908-A) i digitalnim fotoaparatom (Canon EOS 550 d).



Slika 23. Potenciostat/galvanostat "Solartron SI 1287".

3.5. METODE MJERENJA

Za određivanje korozijskog ponašanja elektrode od kositra u elektrolitskoj otopini 0,5 M NaCl, pH 6 i sobnoj temperaturi korištene su elektrokemijske i spektroskopijske metode.

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta
- metoda linearne polarizacije
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- potenciodinamička polarizacijska metoda

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Sn u 0,5 M NaCl otopini praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01M).

Odmah nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, pristupilo se određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije oko potencijala otvorenog strujnog kruga (± 15 mV) promjenom brzine potencijala od 0,3 mV/s.

Potom je snimljen elektrokemijski impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 30 mHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV.

Metoda potenciodinamičke polarizacije (metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca) je posljednja metoda koja je korištena, a provedena je u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{ok} do +250 mV s obzirom na E_{ok} brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

Sva mjerenja vođena su računalom uz odgovarajuće programe koji u potpunosti kontroliraju korištenu aparaturu, bilježe dobivene rezultate i služe za njihovu obradu.

Prije i poslije elektrokemijskih mjerenja elektroda je snimljena optičkim mikroskopom uvećanjem od 200 puta.

Sva navedena mjerenja provedena su na nezaštićenoj Sn elektrodi, a potom na zaštićenoj elektrodi nakon nanošenja aditiva, odnosno aminokiseline.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. RAČUNALNO MODELIRANJE U INHIBICIJI KOROZIJE

Tehnike računalnog modeliranja su prikladne za proučavanje mehanizma djelovanja inhibitora korozije. Primjena tehnika računalnog modeliranja na korozijske sustave zahtijeva razumijevanje fizičke pojave korozije i matematike koja upravlja procesom korozije. Osim toga, poznavanje numeričkih postupaka koji su osnova računalnog modeliranja bitno je za točne računalne analize. AM1, PM3, MNDO su poluempirijske metode koje se koriste da bi se dobile kvalitativne informacije o molekuli, kao što su njezine molekulske orbitale, atomski naboji ili vibracijska stanja.¹⁹

Princip tvrde i mekane kiselo bazne interakcije (engl. *Hard Soft Acid Base Interaction* - HSAB interakcija) kojeg je predložio Pearsons uspješno se primjenjuje za razumijevanje adsorpcijskih veza i inhibicijskog učinka. Prema HSAB principu metali se promatraju kao tvrde, mekane i prijelazne kiseline, a inhibitori, kao tvrde, mekane i prijelazne baze. U grupu tvrdih kiselina i baza spadaju mali ioni visokog naboja, koji su manje skloni polarizaciji (tj. velike elektronegativnosti). Suprotno ovome, veći ioni niskog naboja koji su više skloni polarizaciji, lako se oksidiraju te imaju malu elektronegativnost, predstavljaju mekane kiseline i baze. Prema Pearsonsu, tvrde kiseline preferirano reagiraju s tvrdim bazama (tvrdo-tvrdo interakcija) dok mekane kiseline reagiraju s mekanim bazama (mekano-mekano interakcija).⁴¹

Energija orbitala je vrlo važan faktor u predviđanju stabilnosti i reaktivnosti molekule. HOMO-LUMO postupak (granične orbitale) ističe orbitale za koje je najvjerojatnije da u toku reakcije uzajamno djeluju. To su najviša popunjena molekulska orbitala (engl. *the highest occupied molecular orbitale* - HOMO) i najniža prazna molekulska orbitala (engl. *the lowest unoccupied molecular orbitale* - LUMO). Molekula s najvećom vrijednosti HOMO energije će najlakše otpustiti svoje elektrone i na taj način biti će najreaktivnija. S druge strane, molekula s najnižom vrijednosti LUMO energije najlakše će primiti elektrone. Prema opisu granične orbitalne teorije, HOMO se često povezuje sa sposobnošću doniranja elektrona molekule inhibitora. Visoke vrijednosti E_{HOMO} ukazuju na to da molekula ima tendenciju da daruje elektrone metalu s praznim molekulskim orbitalima.

Niže vrijednosti E_{LUMO} ukazuju na sposobnost molekula da prihvate elektrone s metalne površine. Razlika između HOMO i LUMO energetske razine inhibitornih molekula je još jedan važan faktor, a niske apsolutne vrijednosti energetskog gapa ($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) znače dobru inhibicijsku učinkovitost.¹⁹

Razvijajući HSAB model, Pearsons uvodi jednadžbe za pojmove kemijskog potencijala, μ , i apsolutne tvrdoće, η :

$$-\mu = \frac{(I+A)}{2} = \chi \quad (21)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (22)$$

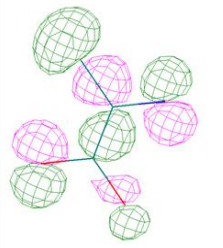
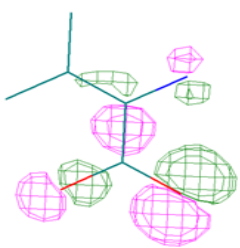
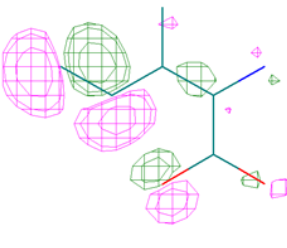
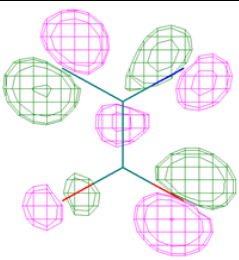
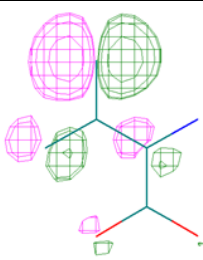
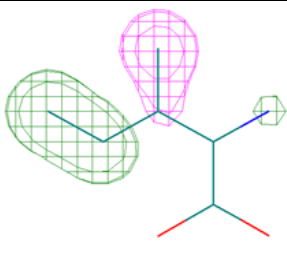
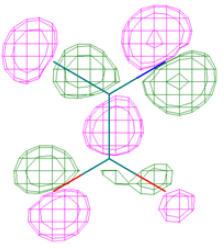
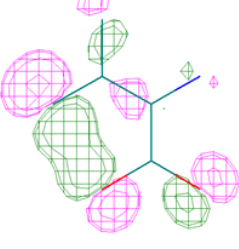
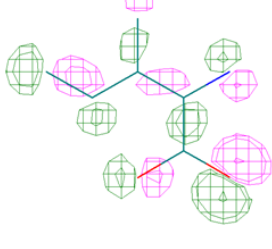
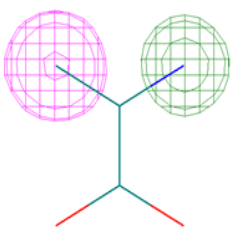
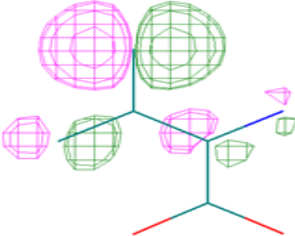
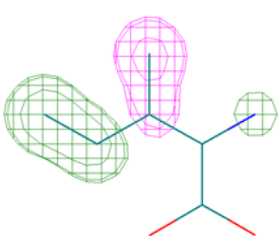
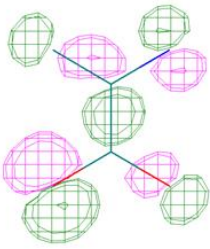
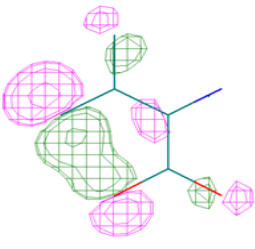
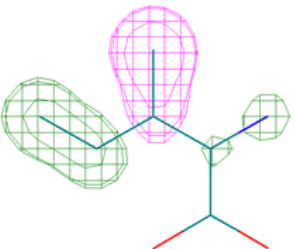
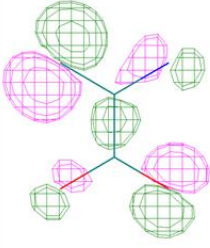
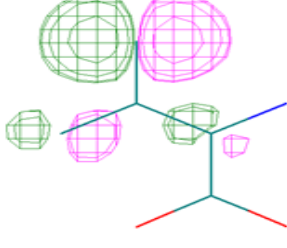
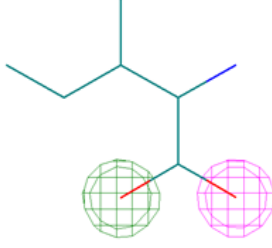
u kojim I predstavlja ionizacijski potencijal, a A afinitet prema elektronima. Mekanost spoja, σ , obrnuto je proporcionalna njegovoj gustoći. Kemijski potencijal i tvrdoća su molekulska svojstva reaktanta. U kiselo-baznoj reakciji odnosno u reakciji gdje je kiselina A akceptor elektrona, a baza B donor elektrona, elektroni će teći od popunjene molekulske orbitale komponente B u praznu molekulsku orbitalu komponente A . Prema Koopmanovu teoremu energije graničnih orbitala dane su izrazima:

$$-E_{\text{HOMO}} = I \quad (23)$$

$$-E_{\text{LUMO}} = A \quad (24)$$

Eksperimentalnim putem moguće je odrediti vrijednosti za I , A .

Tablica 2. Geometrijske optimizacije aminokiselina dobivene semiempirijskim metodama.

METODA	ALANIN	VALIN	IZOLEUCIN
α - AM1			
β - AM1			
α - PM3			
β - PM3			
α -MDNO			
β -MDNO			

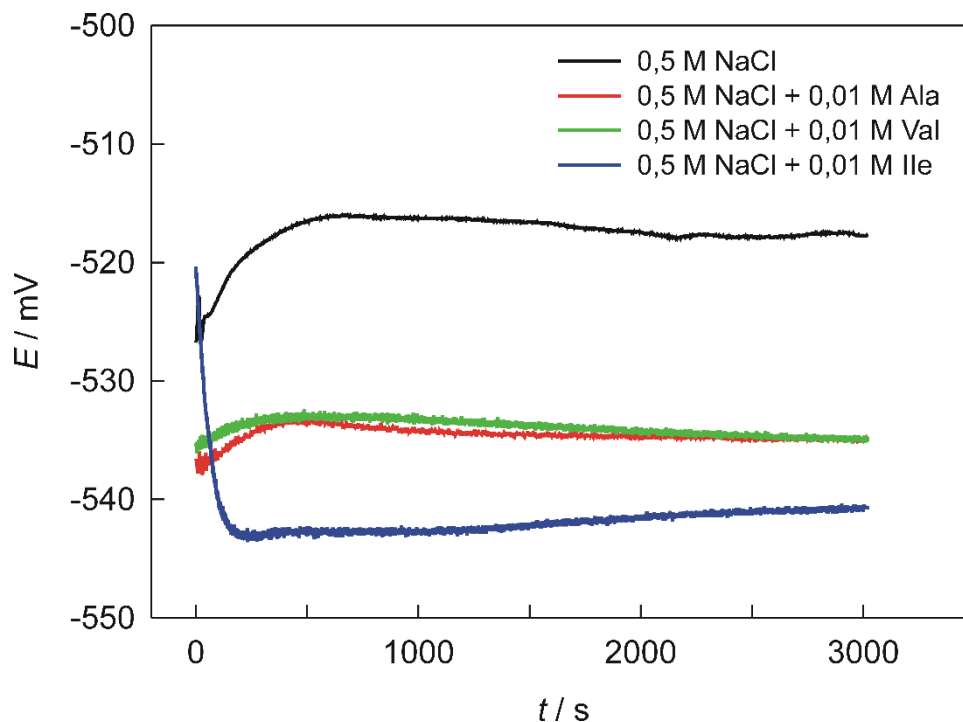
Tablica 3. Kvantni kemijski parametri korištenih spojeva dobiveni kvantnom metodom.

METODA	AMINOKISELINA	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}	$ \Delta E /eV$	η/eV	μ/D
AM1	Alanin	-11,65984	-3,1552	8,50464	-7,40752	2,68
	Valin	-11,03469	-5,84173	7,450517	-7,3094315	7,151
	Izoleucin	-10,22377	-3,336374	6,887396	-6,780072	2,8
PM3	Alanin	-11,20365	-3,173734	8,029916	-7,188692	2,268
	Valin	-10,83892	-3,394526	7,444394	-7,116723	6,112
	Izoleucin	-11,6211	-4,236928	7,384172	-7,929014	3,424
MNDO	Alanin	-11,43231	-3,434769	7,997541	-7,4335395	4,158
	Valin	-10,6773	-2,978484	7,698816	-6,827892	6,172
	Izoleucin	-10,4876	-2,944624	7,542976	-6,716112	0,7072

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 vidljivo je da izoleucin ima najnižu vrijednost (za sve metode) energetskog gapa, stoga možemo zaključiti da ima najbolje inhibicijsko djelovanje. Izoleucin ima najviše vrijednosti E_{HOMO} za dvije metode; AM1 I MNDO što ukazuju na to da ta aminokiselina ima tendenciju da daruje elektrone metalu u prazne molekulske orbitale.

4.2. MJERENJE POTENCIJALA OTVORENOG STRUJNOG KRUGA

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za 99,9% Sn u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M) pri 25 °C prikazana je na slici 24. Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



Slika 24. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga za 99,9% Sn u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu.

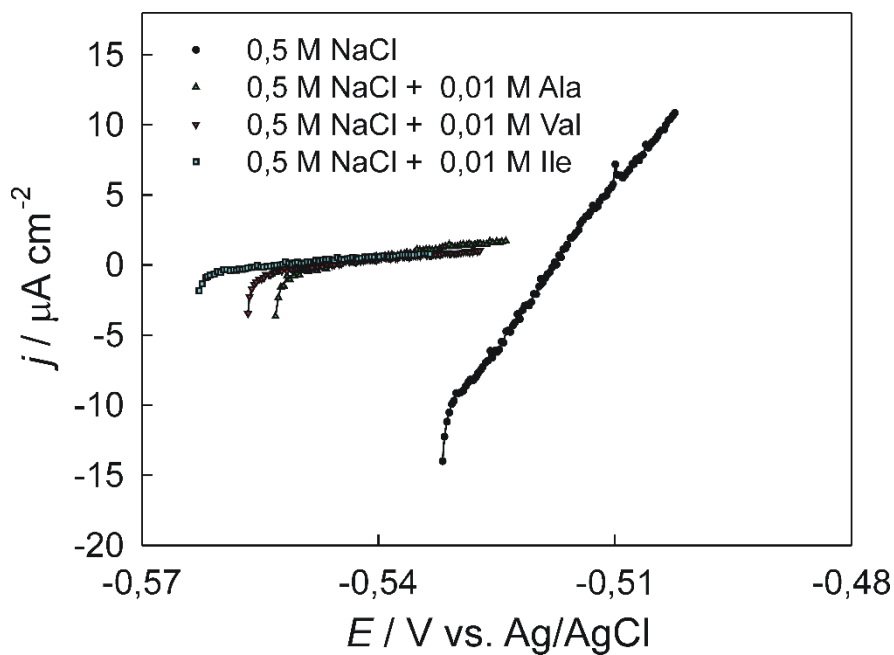
Iz grafa ovisnosti potencijala o vremenu se može vidjeti da, dodatak inhibitora, aminokiseline znatno pomiče vrijednosti potencijala prema negativnijim vrijednostima. Također je vidljivo da se vrijednosti potencijala smanjuju dodatkom aminokiselina (0,01 M) redom: alanin, valin te izoleucin.

4.3. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metodom linearne polarizacije snimljene su linearne polarizacijske krivulje prikazane na slici 25. Vrijednosti dobivenih polarizacijskih otpora, korozijskih potencijala i gustoća korozijskih struje su prikazane u tablici 4. Mjerenja su izvedena u uskom području potencijala brzinom promjene potencijala od 0,3 mV/s. Djelotvornost filma određenih aminokiselina za rezultate dobivene Stern - Geary metodom određene su pomoću izraza:

$$\eta / \% = \frac{R_p - R_n}{R_p} \quad (25)$$

gdje je R_p vrijednost polarizacijskog otpora za zaštićenu elektrodu od kositra, a R_n vrijednost polarizacijskog otpora za nezaštićenu elektrodu od kositra.



Slika 25. Linearne polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu snimljene brzinom promjene potencijala 0,3 mV s⁻¹.

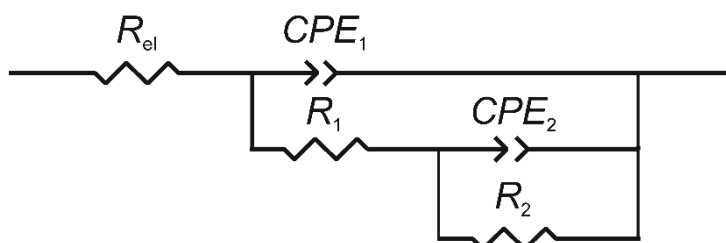
Tablica 4. Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja dobivene Stern-Geary metodom za elektrodu od kositra u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).

	E_{kor} / V	$R_p / \Omega cm^2$	$j_{kor} / \mu A cm^{-2}$	$\eta / \%$
0,5 M	0,518	1175	22,19	-
0,5 M NaCl + 0,01 M Ala	0,545	9923	2,63	88,2
0,5 M NaCl + 0,01 M Val	0,546	14314	1,82	91,8
0,5 M NaCl + 0,01 M Ile	0,553	16628	1,57	92,9

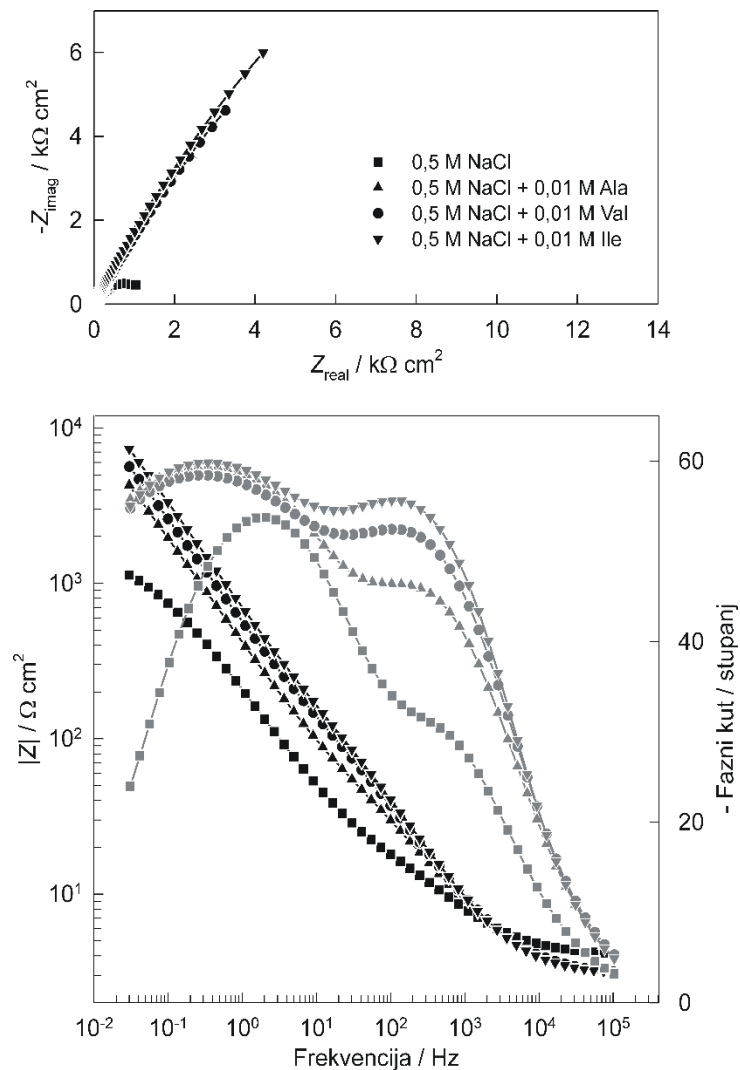
Kao što se može vidjeti iz navedenog grafičkog prikaza (slika 25) i iz tablice 4, dodatak aminokiseline povoljno utječe na korozijsku otpornost kositra (povećanje nagiba krivulje). Najveću korozijsku otpornost odnosno najveći polarizacijski otpora ima Sn kada je u 0,5 M NaCl, pH 6 dodan izoleucin (0,01 M).

4.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijski impedancijski spektri snimljeni u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga prikazani su na slici 27. Spektri su snimljeni u 0,5 M otopini NaCl, pH 6 pri sobnoj temperaturi u frekvencijskom području od 100 kHz do 30 mHz amplitudom pobudnog signala od 5 mV. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog prikaza impedancijskih spektara. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) prema realnoj komponenti impedancije (Z_{real}), a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije ($\log |Z|$) te faznog kuta (θ) o logaritmu frekvencije ($\log f$). U Nyquistovom prikazu uočava se kapacitivni polukrug čiji je promjer jednak polarizacijskom otporu. Vrijednost polarizacijskog otpora je pokazatelj korozijske otpornosti koji je inverzno proporcionalan brzini korozije. Impedancijski spektri analizirani su ekvivalentnim električnim krugom (EEK) koji je prikazan na slici 26. U ekvivalentnom krugu konstantno fazni element (CPE_1) je paralelno vezan s otpornikom (R_1) koji je u seriji s paralelno vezanim konstantno faznim elementom (CPE_2) i otpornikom (R_2). Konstantno fazni element (CPE_1) pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a R_1 otporu prijelaza naboja. Kapacitet filma i otpor putovanja iona kroz film predstavljaju CPE_2 i R_2 .



Slika 26. Prikaz ekvivalentnog električnog kruga koji je korišten za analizu EIS spektra.



Slika 27. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra elektrode od kositra u 0,5 M NaCl, pH 6, na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).

Na slici 27 su prikazani impedancijski spektri elektrode od kositra snimljeni u 0,5 M NaCl, pH 6, na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M). Ispitivanja su provedena u mirujućoj otopini. U Nyquistovom prikazu, promjer kapacitivnog polukruga raste s dodatkom aminokiseline, odnosno polarizacijski otpor dobiven je za dodatak izoleucina (0,01 M) u 0,5 M otopinu NaCl, pH 6. Stoga se može zaključiti da najveću otpornost prema koroziji pokazuje Sn elektroda zaštićena izoleucinom.

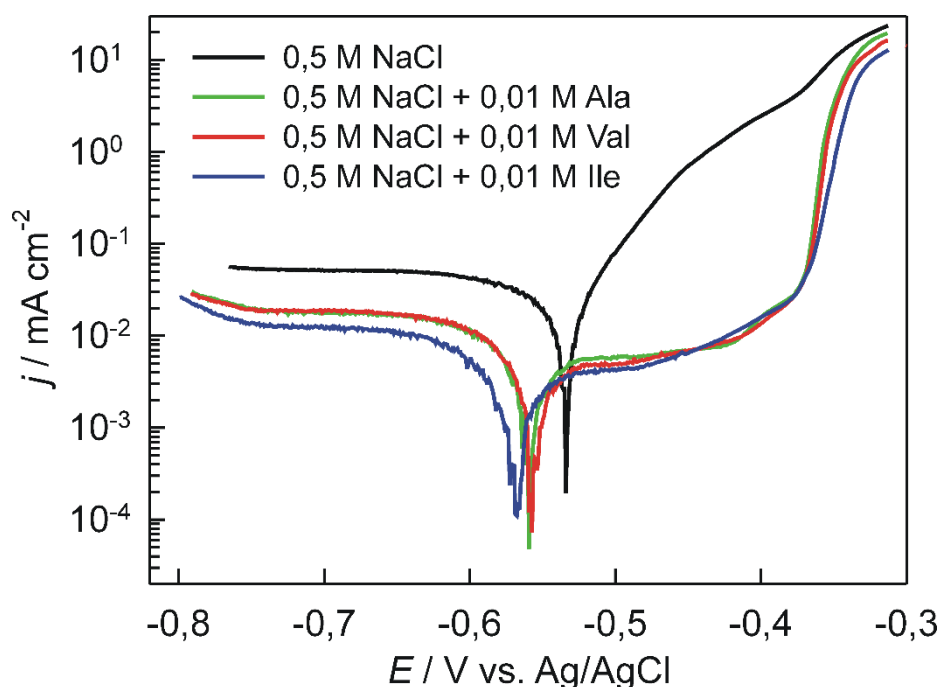
Tablica 5. Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za impedancijske spektre elektrode od kositra u 0,5 M NaCl, pH 6 na potencijalu otvorenog (E_{ok}) strujnog kruga bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).

	$10^5 \times Q_1 / \Omega^{-1}cm^{-2}s^n$	n_1	$R_1 / \Omega cm^2$	$10^6 \times Q_2 / \Omega^{-1}cm^{-2}s^n$	n_2	$R_2 / k\Omega cm^2$	$\eta / \%$
0,5 M NaCl	56,19	0,658	23	75,65	0,714	1,6	-
0,5 M NaCl + 0,01 M Ala	42,44	0,661	112	26,44	0,722	39,3	95,8
0,5 M NaCl + 0,01 M Val	30,76	0,668	245	21,26	0,7674	45,5	96,4
0,5 M NaCl + 0,01 M Ile	23,76	0,716	310	17,16	0,679	48,7	96,7

Iz podataka navedenih u tablici 5 vidljivo je da dodatkom aminokiselina polarizacijski otpor ($R_p = R_1 + R_2$) elektrode od kositra raste dodatkom aminokiseline (0,01 M) u osnovni elektrolit (0,5 M NaCl, pH 6). Također, vrijednost konstatno faznog elementa, Q_2 , koja je obrnuto proporcionalna debljini zaštitnog filma, dodatkom aminokiseline pada. Iz navedenih podataka također je vidljivo da porastom broja atoma ugljika bočne skupine aminokiseline a samim time i molarne mase dodane aminokiseline kapacitivni polukrug tj. polarizacijski otpor S_n elektrode raste. Tako je najveća djelotvornost od 96,7% dobivena za dodatak izoleucina.

4.5. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA

Na slici 28 prikazan je Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja za elektrodu od kositra u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M). Mjerenja su provedena u širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga brzinom promjene potencijala 1 mV/s pri sobnoj temperaturi. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti korozijskih parametara: gustoća korozijske struje (j_{kor}), korozijski potencijal (E_{kor}) te nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca (b_k i b_a). Te vrijednosti prikazane su u tablici 6.



Slika 28. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja za elektrodu od kositra u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M) snimljene u širokom području potencijala brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

Iz slike 28 i tablice 6 je vidljivo da gustoće anodnih i katodnih korozijskih struja elektrode od kositra opadaju dodatkom aminokiseline u otopinu, što za posljedicu ima povećanje korozijske otpornosti. Najveći pad anodnih i katodnih korozijskih struja vidljiv je dodatkom izoleucina u otopinu, zatim valina pa alanina.

Tablica 6. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za elektrodu od kositra u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).

	$-b_c / \text{mV}$	b_a / mV	$j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{\text{kor}} / \text{mV}$	$\eta / \%$
0,5 M NaCl	427	55	29,24	534	-
0,5 M NaCl + 0,01 Ala	212	39	6,98	559	76,13
0,5 M NaCl + 0,01 Val	177	38	6,35	556	78,28
0,5 M NaCl + 0,01 Ile	162	32	3,97	574	86,42

Iz danih vrijednosti za gustoće korozijskih struja djelotvornost korištenih aminokiselina (0,01 M) dodanih u 0,5 M otopinu NaCl, pH 6 (tablica 6) izračunate su pomoću izraza:

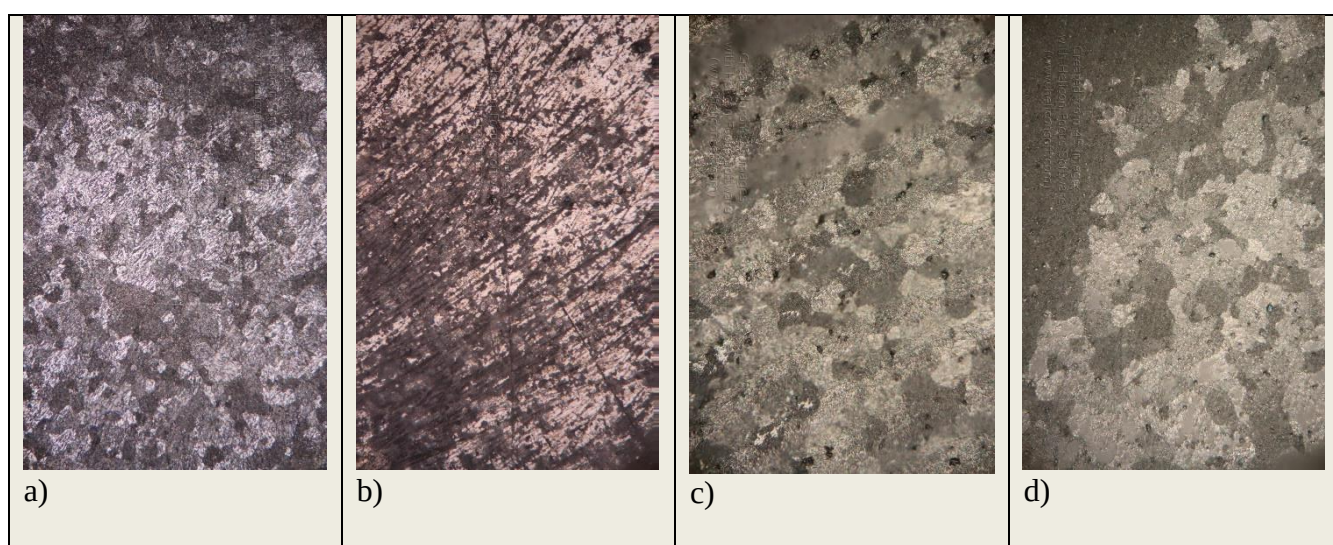
$$\eta / \% = \frac{j_n - j_p}{j_n} \quad (26)$$

gdje je j_n vrijednost gustoće korozijske struje nezaštićene elektrode od kositra, a j_p vrijednost gustoće korozijske struje zaštićene elektrode od kositra.

Ovim mjerenjima najveća djelotvornost i to 86,42 % postignuta je također dodatkom aminokiseline izoleucina. Ostale aminokiseline su pokazale visoke djelotvornosti odnosno učinkovite su za formiranje filmova koji uspješno sprječavaju korozijsko djelovanje elektrolita na ispitivanu elektrodu od kositra. Najbolji pokazatelj inhibitornog djelovanja korištenih aminokiselina je gustoća korozijske struje čija je vrijednost vidljivo snižena.

4.6. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM

Nakon elektrokemijskih mjerenja elektrode su izvađene iz elektrokemijske ćelije, osušene i analizirane pomoću optičkog mikroskopa s uvećanjem od 200 puta u svrhu određivanja stanja površine. Na slici 29 prikazane su površine Sn elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja u 0,5 M NaCl, pH 6 bez i uz dodatak aminokiseline u otopinu (0,01 M).



Slika 29. Mikroskopske slike:

- a) površina Sn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl, pH 6,*
- b) površina Sn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl uz dodatak 0,01 M alanina,*
- c) površina Sn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl uz dodatak 0,01 M valina i*
- d) površina Sn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl uz dodatak 0,01 M izoleucina. Uvećanje optičkog mikroskopa na svim snimkama je 200 puta.*

Na slici 29 na kojoj je prikazano stanje površine Sn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,5 M otopini NaCl, pH 6, vidljivo je da dolazi do opće korozije kositra. Ispitivanjem stanja površine Sn elektroda nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl pH 6 uz dodatak 0,01 M aminokiseline može se vidjeti da je površina elektroda u velikoj mjeri ostala sačuvana, što ukazuje na visoka zaštitna svojstva ispitivanih aminokiselina za kositar u otopini NaCl.

5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu provedena su ispitivanja inhibicijskog djelovanja aminokiselina na koroziju Sn u 0,5 M NaCl otopini, pH 6. Ispitano je djelovanje 0,01 M alanina dodanog u 0,5 M NaCl, pH 6 u krutom stanju u otopinu, kao i djelovanje 0,01 M valina dodanog u 0,5 M NaCl, pH 6 te djelovanje 0,01 M izoleucina dodanog u 0,5 M NaCl, pH 6 u krutom stanju u otopinu.
- Korištena je metoda računalnog modeliranja, prikazujući geometrijsku optimizaciju aminokiselina dobivenu semiempirijskim metodama, a iz energetskog gapa ΔE vidljivo je da izoleucin (za sve metode) ima najnižu apsolutnu vrijednost, stoga možemo zaključiti da ima najbolje inhibicijsko djelovanje. Izoleucin također ima najviše vrijednosti E_{HOMO} za dvije metode; AM1 I MNDO što ukazuju na to da ta molekula aminokiseline ima tendenciju da daruje elektrone.
- Elektrokemijska mjerenja su provedena metodom mjerenja otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca te pomoću optičkog mikroskopa.
- Iz rezultata mjerenja ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga Sn elektrode o vremenu može se zaključiti da dodatkom aminokiseline u 0,5 M NaCl pH 6 dolazi do pomaka potencijala u negativnom smjeru, što može ukazivati na to da dolazi do adsorpcije iona na površinu Sn elektrode.
- Metoda linearne polarizacije pružila je općenit uvid u korozijsko ponašanje nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra. Veća vrijednost gustoće korozijske struje (j_{kor}) odnosno manja vrijednost polarizacijskog otpora karakteristike su nezaštićene elektrode budući da su kod zaštićene elektrode gustoće korozijske struje snižene, a R_p se vidno povećao. Dodatak aminokiseline povoljno utječe na korozijsku otpornost kositra (povećanje nagiba krivulje). Nagib krivulje najveći je za dodatak 0,01 M izoleucina.
- Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su dobiveni spektri prikazani u obliku Nyquistovih i Bodeovih prikaza. Spektri su analizirani korištenjem električnog ekvivalentnog kruga. Polarizacijski otpor određen je kao suma pojedinačnih otpora električnog ekvivalentnog kruga i korišten je kao mjera zaštite od korozije.

U Nyquistovom prikazu, promjer kapacitivnog polukruga raste s dodatkom aminokiseline, a najveći promjer kapacitivnog polukruga, tj. najveći polarizacijski otpor dobiven je za dodatak 0,01 M izoleucina.

- Za određivanje gustoće korozijske struje, korozijskog potencijala i nagiba Tafelovih pravaca korištena je metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca. Iz dobivenih grafičkih i tabličnih prikaza vidljivo je da vrijednosti gustoće anodnih i katodnih korozijskih struja opadaju u odnosu na nezaštićenu elektrodu te se to očituje u porastu korozijske otpornosti Sn elektrode.
- Najveći pad anodnih i katodnih korozijskih struja vidljiv je za dodatak 0,01 M izoleucina u otopinu, zatim 0,01 M valina u otopinu pa 0,01 M alanina u otopinu.
- Ispitivanjem površine Sn elektroda nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 M otopini NaCl pH 6 uz dodatak 0,01 M aminokiseline može se vidjeti da je površina elektroda u velikoj mjeri ostala sačuvana, što ukazuje na visoka zaštitna svojstva ispitivanih aminokiselina za kositar u otopini NaCl.
- Elektroda čije je površina zaštićena filmom aminokiseline izoleucina pokazala je najveću otpornost prema korozijskom djelovanju NaCl - a. Ostale aminokiseline pokazale su također da ih je moguće koristiti kao inhibitore korozije.
- Rezultatima ovog završnog rada potvrđena je učinkovitost i visokopostotna djelotvornost aminokiseline kao inhibitora korozije, a najveća djelotvornost pripada izoleucinu.

6. LITERATURA

1. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html> , (20. 6. 2019)
2. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kositar> , (20. 6. 2019)
3. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin#/media/File:Sn-Alpha-Beta.jpg> , (20. 6. 2019)
4. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str.844
5. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin#/media/File:Cassiterite09.jpg> , (20. 6. 2019)
6. URL: <http://images-of-elements.com/tin.php> , (20. 6. 2019)
7. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin> , (20. 6. 2019)
8. HRN EN ISO 8044:2015, Korozija i zaštita metala i legura - Osnovni nazivi i definicije, Hrvatski zavod za norme, 2015.
9. E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
10. V. Alar, *Kemijska postojanost metala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
11. URL: <http://brod.sfsb.hr/~saracic/Poslijedipl/slike%20za%20predavanja/New%20Folder/KMZ.pdf> , (20. 6. 2019)
12. I. Esih, Z. Dugi; *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
13. L. L. Sheir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion 1*, Butterworth Heinemann, Oxford, Engleska, 1994.
14. M. Šoš, *NiTi legure s efektom prisjetljivosti oblika*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.
15. M. Šoš, *Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
16. A. Belošević, *Fizikalno-kemijska svojstva vodorazrjedivog premaza*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
17. F. L. LaQue, H. R. Copson, *Corrosion resistance of metals and alloys*, Reinhold Publishing Company, New York, 1965.
18. B. El Ibrahim, A. Jmial, L. Bazzi, S. El Issam , *Amino Acids and their Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys* (2017)
19. B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu, *Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview* (2012)
20. V. S. Sastri, *Green corrosion inhibitors*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2011.
21. S. Gudić, *Inhibitori korozije metala*, Skripta za internu uporabu, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2006.
22. N. Hackerman, A.C.Makrides, *Ind. Eng. Chem.* (1993) 46, str.287.

23. A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **90** (2015) 572–584.
24. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1986.
25. I. L.J. Jevremović, *Primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougljeničnog čelika u prisutstvu CO₂*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2015.
26. A. Sahaya Raja, S. Rajendran, J.Sathiyabama and P. Angel, *Corrosion Control by Aminoacetic acid (Glycine) an Overview* (2007).
27. Nigri Soraya, Djemil Rayenne, Messaoudi Boulanouar, Oumeddour Rabah, *Structure-Corrosion Inhibition Performance Relationship: Application to Some Natural Free Acids and Antioxidants* (2018).
28. URL: <http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/aminokiseline.pdf>, (21. 6. 2019)
29. M. Stern, A. L. Geary, *Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve*, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56-63
30. M. Stern, *Corrosion, A method for determining corrosion rates from linear polarization data*, *Soc.* **14** (1958) 440.
31. URL: <https://www.corrosionpedia.com/corrosion-assessment-8-corrosion-tests-that-helpengineers-mitigate-corrosion/2/1389>, (21. 6. 2019)
32. J. Radošević, *Elektrokemija*, Skripta za internu upotrebu, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
33. B. Židov, *Utjecaj emulzija na brzinu korozije čeličnog obratka*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
34. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
35. D. Landolt, *Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion*
36. Stojanović I., *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjeditivih premaza*, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
37. I. Š. Rončević, *Razvoj biograzgradivih metalnih implantata: utjecaj modifikacije površine na brzinu dekompozicije i biokompatibilnost*, Doktorski rad, Prirodoslovno- matematički fakultet, Zagreb, 2013, str. 11- 13, 18-19.
38. D. Čudina, *Utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure*, Diplomski rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
39. I. Ivanić, *Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2017.

40. A. Lukin, *Korozijska zaštita kositra modifikacijom površine masnim kiselinama*, Završni rad, Sveučilište u Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
41. R. Mathammal, N. Jayamani, and N. Geetha, *Molecular Structure, NMR, HOMO, LUMO, and Vibrational Analysis of O-Anisic Acid and Anisic Acid Based on DFT Calculations* (2013)