Utjecaj meda na koroziju kositra

Raguž, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:733875

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-30**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ MEDA NA KOROZIJU KOSITRA

ZAVRŠNI RAD

IVANA RAGUŽ

Matični broj: 973

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ MEDA NA KOROZIJU KOSITRA

ZAVRŠNI RAD

IVANA RAGUŽ

Matični broj: 973

Split, 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

THE INFLUENCE OF HONEY ON TIN CORROSION

BACHELOR THESIS

IVANA RAGUŽ

Parent number: 973

Split, 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada: Utjecaj meda na koroziju kositra

Mentor: Prof. dr. sc. Zoran Grubač
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ MEDA NA KOROZIJU KOSITRA
Ivana Raguž, 973

Sažetak: Ispitivano je djelovanje meda *Satureja subspicata* Vis. kao inhibitora korozije kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 pri temperaturi 25°C. Korištene su metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca b_k i b_a, gustoće korozijske struje j_{kor}, vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor} i polarizacijski otpor R_p. U ispitivanom koncentracijskom području med *Satureja subspicata* Vis. inhibira koroziju kositra i djeluje kao mješoviti inhibitor.

Ključne riječi: Kositar, med, korozija, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rad sadrži: 39 stranica, 23 slike, 3 tablice, 24 literarne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Zoran Grubač
2. Izv. prof. dr. sc. Slobodan Brinić
3. Prof. dr. sc. Igor Jerković

Datum obrane: 26. 9. 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Chemical Technology

Scientific area: Natural Sciencies

Scientific field: Chemistry

Thesis subjec: Impact of Honey on the Corrosion of Tin

Mentor: Prof. Zoran Grubač

Technical assistance:

Impact of Honey on the Corrosion of Tin

Ivana Raguž, 973

Abstract: The ability of the honey *Satureja subspicata* Vis. to protect tin against corrosion in 3% NaCl solution, pH 3.0 at 25°C was investigated. Linear polarization methods and electrochemical impedance spectroscopy method were used. Corrosion kinetics parameters: the cathodic and anodic Tafel slopes b_k i b_a, corrosion current densities j_{corr}, values of corrosion potential E_{corr} and polarization resistance R_p were derived. In investigated concentration range honey *Satureja subspicata* Vis. inhibited tin corrosion and acts as mixed inhibitor.

Keywords: Tin, honey, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

Thesis contains: 39 pages, 23 pictures, 3 tables, 24 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Prof. Zoran Grubač
2. Prof. Slobodan Brinić
3. Prof. Ivo Jerković

Defence date: 26. 9. 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 prof. dr. sc. Zoran Grubač u vremenskom razdoblju od travnja do lipnja 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na uloženom trudu i vremenu, savjetima te stručnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji koja mi je pružila bezuvjetnu podršku i koja me istinski bodrila tijekom studiranja.

Veliko hvala i mojim prijateljima koji su mi bili potpora tijekom studiranja i koji su uljepšali boravak u ovom studentskom gradu**.**

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Odrediti mogućnost korištenja meda *Satureja subspicata* Vis. kao inhibitora korozije kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0.

Ispitivanja provest slijedećim metodama:

- metodom određivanja polarizacijskog otpora (R_p)

- metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca

- metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

SAŽETAK

Ispitivano je djelovanje meda *Satureja subspicata* Vis. kao inhibitora korozije kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 pri temperaturi 25°C. Korištene su metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca b_k i $b_{a,}$ gustoće korozijske struje $j_{kor,}$ vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor} i polarizacijski otpor R_p. U ispitivanom koncentracijskom području med *Satureja subspicata* Vis. inhibira koroziju kositra i djeluje kao mješoviti inhibitor.

SUMMARY

The ability of the honey *Satureja subspicata* Vis. to protect tin against corrosion in 3% NaCl solution, pH 3.0 at 25°C was investigated. Linear polarization methods and electrochemical impedance spectroscopy method were used. Corrosion kinetics parameters: the cathodic and anodic Tafel slopes b_k i b_a, corrosion current densities j_{corr} values of corrosion potential E_{corr} and polarization resistance R_p were derived. In investigated concentration range honey *Satureja subspicata* Vis. inhibited tin corrosion and acts as mixed inhibitor.

SADRŽAJ

1. Opći dio 1

1.1 Kositar 1

1.1.1.Pourbaixov dijagram za kositar 3

1.2. Korozija 4

1.3. Elektrokemijska korozija 5

1.4. Teorija mješovitog potencijala 6

1.5. Metode ispitivanja korozije 7

1.5.1. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije 8

1.5.2. Metoda mjerenja polarizacijskog otpora 8

1.5.3. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca 9

1.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 10

1.6.Inhibitori korozije 13

1.7. Med 15

1.7.1. Kemijski sastav meda 16

1.7.2. Fizikalna svojstva meda 17

2. Eksperimentalni dio 18

2.1. Korozijska ćelija 18

2.2. Elektrode 18

2.3. Aparatura 19

2.4. Otopine 19

2.5. Provedba mjerenja 20

3. Rezultati 21

4. Rasprava 29

5. ZAKLJUČAK 35

6. LITERATURA 36

UVOD

Kositar je poznat od davnih vremena (~2000. godine prije Krista). Rimljani su ga zvali stagnum od čega je nastao latinski naziv stannum. Naziv kositar dolazi od grčkog naziva za mineral kasiterit (SnO_2) - kassiteros. To je srebreno bijeli, mekani, elastični metal čija se izložena površina prevuče zaštitnim oksidnim filmom. Stabilan je na zraku i u vodi. Topljiv je u kiselinama i lužinama. Organski spojevi kositra mogu biti jako toksični. Zbog svoje stabilnosti na zraku upotrebljava se kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima, osobito željezu (bijeli lim). Vrlo važna primjena kositra je za dobivanje legura (bronca, bijele ležajne kovine, legura za lemljenje).[1]

Ambalaža od bijelog lima koristi se u prehrambenoj industriji za čuvanje hrane. U kiselom mediju podložna je koroziji, a korozijski produkti štetno djeluju na zdravstvenu ispravnost hrane.[2]

Jedna od metoda za sprječavanje korozije metala je primjena inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari čijim dodatkom vlažnim plinovima ili elektrolitima dolazi do usporavanja, odnosno sprječavanja korozije metala ili legura.

1. Opći dio

1.1 Kositar

Kositar je metal srebrenobijele boje. Dobro se polira te posjeduje visoku sposobnost refleksije. Kositar je polimorfan metal, koji ima dvije alotropske modifikacije: α-kositar (sivi kositar) s kubičnom rešetkom te β-kositar, obični bijeli metal tetragonske strukture. Najvažnija ruda kositra je kasiterit, SnO_2. Glavna nalazišta ove rude nalaze se na Malajskom poluotoku, u Indoneziji i Boliviji. Iz kasiterita metal se dobiva tako da se ruda najprije usitnjava i ispire vodom. Tako se odijeli teški kasiterit od laganije jalovine. Ruda se ponekad koncentrira flotacijom i magnetskom separacijom (kasiterit je nemagnetičan), što ovisi o sastavu rude. Koncentrirana ruda zatim se prži. Prženjem se uklanjaju sumpor i arsen u obliku SO_2 odnosno As_4O_6, a prisutni metali prevode se u okside.[1] Nakon tog stupnja djelomično pročišćeni kasiterit reducira se ugljikom pri visokoj temperaturi:

$$SnO_2 + C(s) \rightarrow Sn(l) + 2CO(g) \qquad (1.1)$$

Naravno reduciraju se i drugi metalni oksidi pa je dobiveni kositar jako onečišćen, osobito željezom. Za daljnje čišćenje sirovi kositar se zagrije malo iznad tališta na kosoj podlozi. Kositar se rastali i otječe po nagnutom dnu podloge, a teže taljive legure kositra s prisutnim metalima zaostanu na podlozi. Tako dobiveni sirovi kositar dalje se pročišćava elektrolizom.[3]

Kositar kao elementarna tvar ima malu tvrdoću, ali je izvanredno kovak pa se može izvaljati u vrlo tanke listove (staniol). Osim te metalne modifikacije, kositar se javlja još i u nemetalnoj sivoj modifikaciji, koja ima dijamantnu strukturu. Metalni kositar prelazi u nemetalnu modifikaciju na temperaturi nižoj od 13 °C. Pri ovoj temperaturi brzina pretvorbe je neobično malena, ali se povećava sniženjem temperature. Isto tako, brzina prijelaza povećava se ako je metalni kositar u doticaju sa sivom modifikacijom. Siva se modifikacija vrlo lako, često samo dodirom, može usitniti u prah pa se zbog toga prijelaz bijelog i metalnog kositra u sivi, dodirom na niskim temperaturama naziva kositrena kuga. Pri običnoj temperaturi kositar se praktički ne mijenja na zraku ili u vodi. S kisikom se spaja u SnO_2, tek na temperaturi bijelog žara (iznad 1300°C). U razrijeđenim kiselinam otapa se jako sporo, dajući odgovarajuće kositrove(II) soli:

$$Sn(s) + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2(g) \quad (1.2)$$

U koncentriranim kiselinama otapanje je brže, a otapanjem u koncentriranoj dušičnoj kiselini nastaje SnO_2 :

$$Sn(s) + 4HNO_3(aq) \rightarrow SnO_2(s) + 4NO_2(g) + 2H_2O \quad (1.3)$$

Kositar se otapa i u vrućim lužinama pri čemu nastaju odgovarajući stanati(II):

$$Sn(s) + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_4^{2-} + H_2(g) \quad (1.4)$$

U vrijućim lužinama oksidacija kositra ide do stanata(IV):

$$Sn(s) + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_6^{2-} + 2H_2(g) \quad (1.5)$$

Kositar vrlo lako reagira s halogenim elementima. Tako s klorom nastaje kositrov tetraklorid:

$$Sn(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow SnCl_4(s) \quad (1.6)$$

Zbog svoje stabilnosti na zraku kositar se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima, osobito željezu. Tako se bijeli lim, koji je zapravo željezo s tankom prevlakom kositra, dobiva na način da se očišćeno željezo uroni u rastaljeni kositar, ili se kositar elektrolitski nanese na željezo. Bijeli lim se u golemim količinama upotrebljava za izradu limenki. Ipak ovdje treba istaknuti da prevlaka od kositra štiti željezo samo dok je kompaktna. Ošteti li se ta prevlaka samo na jednom mjestu, dolazi do snažne korozije željeza, jer se stvara galvanski članak u kojem se željezo anodno otapa. Već upotrijebljeni lim služi također kao dragocjen izvor za dobivanje kositra. Postupak se sastoji u djelovanju suhog klora na lim. Suhi klor ne reagira sa željezom, a s kositrom daje tetraklorid. Vrlo je važna primjena kositra za dobivanje njegovih legura, u prvom redu raznih bronca. Od ostalih legura treba spomenuti tzv. bijelu kovinu ili leguru za klizne ležajeve, koja se sastoji od kositra, antimona i nešto bakra. Legura kositra i bakra upotrebljava se za lemljenje metalnih predmeta.[3]

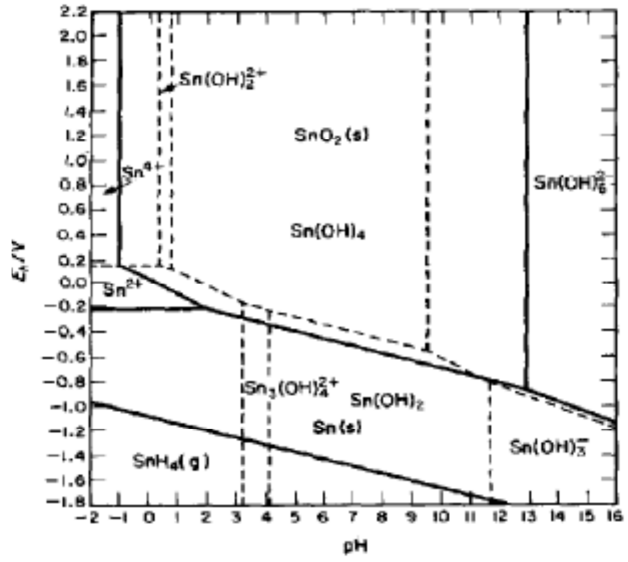
1.1.1.Pourbaixov dijagram za kositar

U cilju jedinstvenog tumačenja korozijskih procesa veliki je doprinos dao Marcel Pourbaix,[4] koji je izradio elektrokemijske ravnotežne dijagrame (tzv. potencijal/pH dijagrame) u kojima su kao funkcija pH prikazane kemijske i elektrokemijske jednadžbe. Primjenom termodinamičkih podataka i Nernstove jednadžbe za elektrodne potencijale moguće je odrediti područja unutar kojih je metal (ili neki spoj) termodinamički stabilan.

Vodoravne crte u Pourbaixovom dijagramu prikazuju redoks ravnoteže neovisne o pH, dok okomite crte predstavljaju ravnoteže koje ne uključuju promjenu stupnja oksidacije, pa su prema tome neovisne o potencijalu. Isprekidane crte označavaju redoks ravnoteže kisika i vodika.

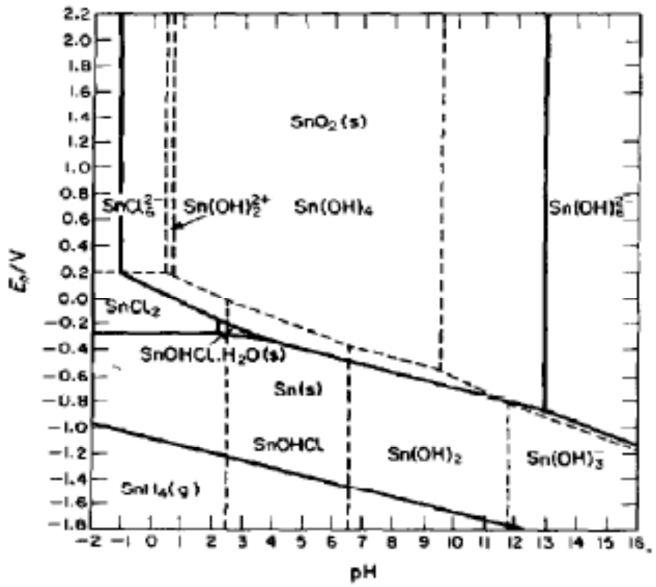
Na dijagramu se uočavaju područja pasiviteta, imuniteta i korozije. Nedostatak Pourbaixov-a dijagrama je ponajprije u tome da ne govori ništa o kinetici odvijanja korozijskog procesa. Pourbaix-ovi dijagrami za svaki metal konstruirani su za određene vrijednosti temperature i tlaka, te za određene koncentracije ionskih vrsta. Većina dijagrama razmatra čiste tvari. U područjima u kojima Pourbaix-ovi dijagrami pokazuju postojanje stabilnih oksida, ti oksidi ne moraju nužno imati dobra zaštitna svojstva.

Na sljedećoj slici prikazan je Pourbaixov dijagram za Sn pri 25°C[5]



Slika 1.1. Pourbaixov dijagram za kositar u vodi pri 25°C

Kositar se može istaložiti iz otopine u obliku“aktivnih“ oksida i hidroksida, s tim da su prisutni hidrosksidi nestabilni u odnosu na okside (Slika 1.1.). Oksidacija kositra u pH području od 2-12 u početku proizvodi hidrokside, što je izuzetno nestabilno, te može proći i progresivnu dehidrataciju do n SnO x n H_2O.[5]



Slika 1.2. Pourbaixov dijagram za kositar u otopini kloridnih iona koncentracije 1.00 mol dm^{-3} pri 25°C

1.2. Korozija

Korozija (lat. corrodere, nagrizati) definira se kao trošenje čvrstog materijala kemijskim djelovanjem okoline. Očituje se najčešće nagrizanjem i razaranjem površine, čime se mijenjaju svojstva konstrukcija i tehničkih sustava koji su od njih izrađeni. Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu. Na afinitet i otpore korozijskom procesu djeluju vanjski i unutarnji faktori korozije, tj. karakteristike okoline i konstrukcijskog materijala.

Ti se faktori s vremenom redovito mijenjaju, pa brzina korozije u većini slučajeva nije konstantna, a tok korozije nije linearan. Pojave korozije klasificiraju se prema mehanizmu procesa, prema mediju u kojem se nalazi metal, prema industrijskim granama, prema vrsti postrojenja i prema geometriji korozijskog razaranja. Temeljna je podjela prema mehanizmu procesa i to na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.[6]

Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, pri čemu nastaju metalni spojevi s nemetalnim elementima. Kemijska korozija nastaje u vrućim plinovima i u nevodenim tekućinama koje ne provode električnu struju (npr. nafti i njezinim derivatima).

1.3. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je kemijski oksidoredukcijski proces u sustavu koji provodi električnu struju, kao što je sustav metal/elektrolit. U elektrokemijskim korozijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane.[6] Pod utjecajem jedne ili više komponenti elektrolita, oksidirajućih agensa, dolazi do oksidacije metala. Metal time gubi svoje osnovne karakteristike. Termodinamička stabilnost metala ocjenjuje se vrijednošću elektrokemijskog potencijala. Metali s pozitivnijim potencijalom su stabilniji. Brzina elektrokemijske korozije u principu je veća od brzine kemijske korozije.[7,8]

Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u sokovima biološkog podrijetla, u talinama soli hidroksida te u atmosferi.

Elektrokemijska korozija može se u principu odvijati tako da se ionizacija metala i depolarizacija zbivaju na istom mjestu metalne površine. To se međutim rijetko događa u praksi. Redovito su pojedini dijelovi metalne površine u elektrolitu, zbog neravnomjernosti unutarnjih ili vanjskih korozijskih faktora, elektrokemijski toliko različiti da su neki od njih pogodniji za odvijanje ionizacije metala, a drugi za odvijanje depolarizacije. Zbog toga se obično procesi depolarizacije i ionizacije metala lokalno razdvajaju na metalnoj površini.

Za tok redoks-procesa potreban je afinitet koji je u izobarno-izotermnim uvjetima definiran izrazom:

$$\Delta G = -zF\Delta E \tag{1.7}$$

Afinitet iznosi:

$$A = zF\Delta E_r \tag{1.8}$$

gdje je:

z - broj elektrona koji sudjeluju u procesu

F - Faradayeva konstanta, F = $9.648\text{X}10^{4}\text{C mol}^{-1}$

ΔE_{r} - Razlika ravnotežnih potencijala

Za elektrokemijsku koroziju postoji, dakle afinitet samo ako je ravnotežni potencijal depolarizacije pozitivniji od ravnotežnog potencijala ionizacije metala.

1.4. Teorija mješovitog potencijala

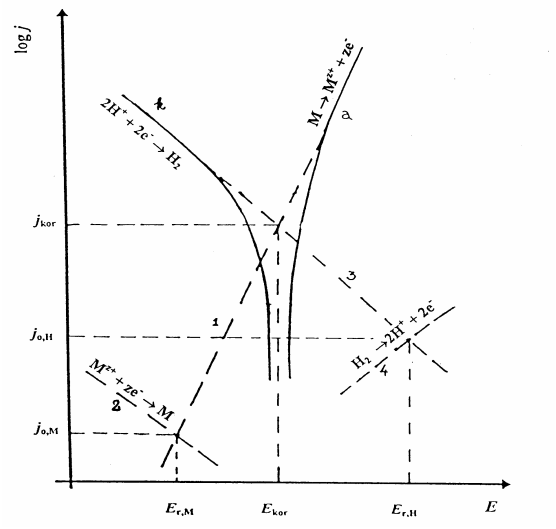
Teorijske osnove ispitivanja elektrokemijske korozije izvedene su iz teorije mješovitog potencijala. U osnovi, ova teorija zastupa mišljenje da je pri korozijskom potencijalu suma svih parcijalnih anodnih struja jednaka sumi svih parcijalnih katodnih struja.[6] U slučaju lokalizacije anodnih i katodnih procesa njihova ukupna gustoća struje pri korozijskom potencijalu nije jednaka nuli. Brzina anodnog i katodnog procesa pri elektrokemijskoj koroziji može se prikazati polarizacijskom krivuljom koja predstavlja grafičku ovisnost potencijala procesa *E* o gustoći struje *j*.[9]

Na slici 1.3. prikazan je proces otapanja i taloženja metala (krivulje 1 i 2) odgovarajućom strujom izmjene $j_{0,\text{M}}$ i proces izdvajanja i ionizacije vodika na metalu (krivulje 3 i 4) strujom izmjene $j_{0,\text{H}}$. Iz dijagrama je vidljivo da se katodna krivulja izdvajanja vodika (3) i anodna krivulja otapanja metala (1) međusobno sijeku. Upravo pri potencijalu koji odgovara ovom sjecištu ispunjen je uvjet jednakosti katodne i anodne struje i taj se potencijal naziva mješoviti potencijal ili korozijski potencijal (E_{kor}).

Anodna struja otapanja metala koja odgovara ovom potencijalu naziva se korozijska struja (j_{kor}). Polarizacija elektrode je razlika između potencijala na kojem se elektroda trenutno nalazi i korozijskog potencijala elektrode. Uzroci pojave anodne polarizacije metala pri elektrokemijskoj koroziji su:

-sporiji prijelaz iona metala u elektrolit u odnosu na brzinu kretanja elektrona,

-spora difuzija iona s površine metala u masu elektrolita.



Slika 1.3. Polulogaritamski prikaz polarizacijske krivulje otapanja metala uz razvijanje vodika

1.5. Metode ispitivanja korozije

Za razlikovanje korozijskih pojava dovoljan je kvalitativan opis promjene površine metala tj. kvalitativno prikazivanje određenih deformacija. Istraživanje uzroka korozije, kao i mogućnosti zaštite metala, zahtijeva uz kvalitativne pokazatelje i kvantitativne. One su povezane s određenim mjernim brojevima koji su proporcionalni stupnju napredovanja korozije, odnosno brzini korozije. Potrebno je naglasiti da i najbolje pripremljen eksperiment može pratiti samo nekoliko parametara. Zbog toga i najpažljivije odabrana metoda određivanja brzine korozije daje jednostrane rezultate. Osnovni razlog ove činjenice je u tome što je korozijski proces toliko raznolik da je jako teško pronaći jednoznačne parametre koji ga opisuju.[7]

Zbog toga je razvijen velik broj tehnika i metoda ispitivanja korozije. Najjednostavnija podjela ovih ispitivanja je prema lokaciji izvođenja eksperimenta, pa tako možemo provoditi laboratorijsko ispitivanje i ispitivanje na licu mjesta (pogonski test).

U okviru laboratorijskog ispitivanja radi se sljedeće:

- određuje se mehanizam i kemizam korozijskog procesa,
- određuju se mogući efekti korozijskog propadanja metala,
- ispituje se najpogodnija sredina za korozijski test,
- pronalaze se najpogodnije legure za date uvjete,
- pronalazi se mogući zaštitni postupak.

U okviru ispitivanja na licu mjesta provodi se:

- odabir najpogodnijih materijala za određenu namjenu,
- procjena najefektnije metode za sprječavanje korozije.

Velik broj laboratorijskih mjerenja spada u područje elektrokemijskih metoda ispitivanja korozije.[7]

1.5.1. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije

U kemijskoj kinetici određuju se konstante brzine reakcije i red reakcije. U elektrokemijskoj kinetici dodatna mogućnost proizlazi iz činjenice da su reaktanti ioni tj. nabijene čestice, pa na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Dakle, na brzinu elektrokemijske reakcije može se utjecati promjenom potencijala. U analizi elektrodnih procesa značajno je eksperimentalno određivanje međuovisnosti gustoće struje i elektrodnog potencijala (prenapona).[7]
Elektrokemijske metode koje se koriste za ispitivanje korozije su indirektne metode zasnovane na Faradayevim zakonima, koji dovode u vezu tok mase po jedinici površine i vrijeme sa strujnim tokom. Najveća prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, točnost i mogućnost kontinuiranog praćenja brzine korozije. Značajan nedostatak uobičajenih elektrokemijskih metoda je promjena korodirajućeg sustava pri polarizaciji. Polarizacija može dovesti do više ili manje ireverzibilnih promjena kao što su hrapavost, adsorpcija i apsorpcija vodika, stvaranje površinskih slojeva, redoks reakcije inhibitora. Mali signal pulsne polarizacije i mjerenja impendancije izmjeničnom strujom (AC) omogućavaju da se spriječi visoka polarizacija koja izaziva promjene korodirajućeg sustava.

1.5.2. Metoda mjerenja polarizacijskog otpora

Promjene svojstava korodirajućeg sustava pri velikim polarizacijama mogu se izbjeći mjerenjima polarizacijskog potencijala u blizini korozijskog potencijala. Polarizacijski otpor Rp definiran je kao tangenta polarizacijske krivulje na korozijskom potencijalu, tj.

kada prenapon η teži nuli. Može se mjeriti pri stacionarnim i nestacionarnim uvjetima polarizacije, koristeći niske amplitude:

$$R_p = (dE/dj) \tag{1.9}$$

Kao što se za Butler-Volmerovu jednadžbu, pri dovoljno malim vrijednostima prenapona koristi njena linearna aproksimacija, tako se za područje kod malih polarizacija kod korozijskih mjerenja može koristiti jednadžba u obliku:

$$j_{kor} = [b_a \times b_k/2.303\ (b_a + b_k)] / R_p = B / R_p \tag{1.10}$$

poznata kao Stern-Geary jednadžba.[9]

Osnovni nedostatak metode određivanja polarizacijskog otpora je nepoznavanje nagiba Tafelovih pravaca kako bi se mogla izračunati gustoća korozijske struje j_{kor}.

1.5.3. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

Ova metoda primjenjivana je u slučaju reakcija koje su kontrolirane prijelazom naboja te daju definirane Tafelove pravce. U slučaju procesa kontroliranih difuzijom ekstrapolirane vrijednosti strogo ovise o svojstvima reagirajuće interfaze i hidrodinamičkih uvjeta.[9,10] Za korozijski proces ako su katodna i anodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja (aktivacijska polarizacija) može se primjeniti Wagner-Traud-ova jednadžba.[9]

$$j = j_{kor}\left\{\exp\left[\frac{2.3(E - E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[-\frac{2.3(E - E_{kor})}{b_k}\right]\right\} \tag{1.11}$$

u kojoj su b_a i b_k Tafelovi nagibi za katodni i anodni proces, E potencijal na kojemu se nalazi elektroda, a E_{kor} korozijski potencijal. Polarizacijske krivulje mogu biti snimane u troelektrodnom sustavu (radna elektroda, referentna elektroda, protuelektroda) pod stacionarnim ili nestacionarnim uvjetima, galvanostatski i potenciostatski koristeći velike amplitude signala polarizacije:

$$(|\eta| = |E - E_{kor}| >> RT / F) \tag{1.12}$$

Ovako velike polarizacije mogu uzrokovati ireverzibilne promjene u korozijskom sustavu, zbog čega ova metoda ima ograničenu vrijednost u praćenju toka korozije.

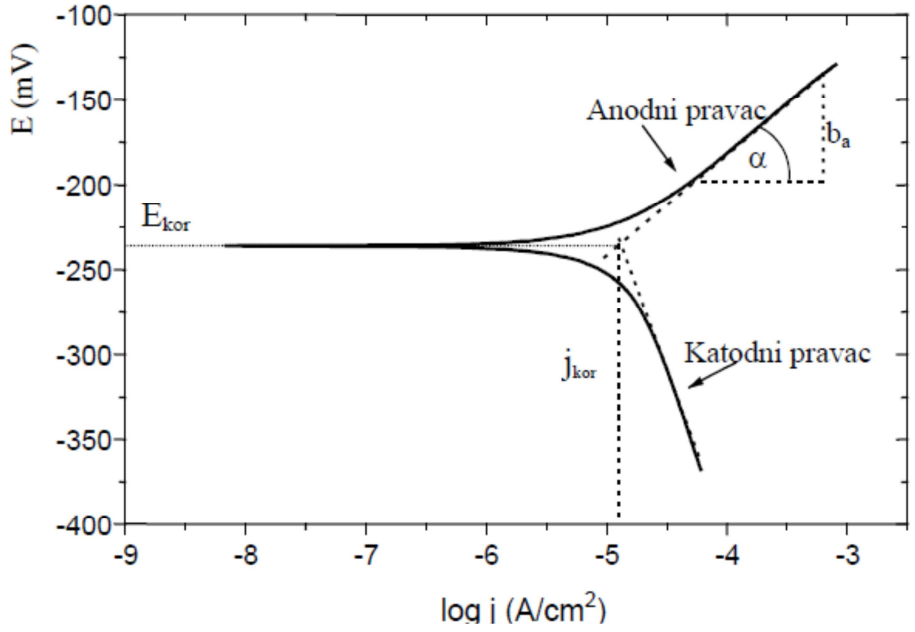
Mnogi sustavi pokazuju ravnomjernu koroziju metala u kiselom mediju. Brzina korozije određena prema jednadžbama 1.7 i 1.8 veoma dobro se slaže s mjerenjima gubitka

mase. U slabo kiselom elektrolitu koji sadrži kisik, neutralnim ili slabo alkalnim elektrolitima, gustoća korozijske struje često je određena difuzijom kontroliranim procesom redukcije kisika:

$$j_{kor} = \left| j_{d,O_2} \right| \tag{1.13}$$

gdje j_{d,O_2} predstavlja gustoću granične difuzijske struje redukcije kisika. Pod ovim uvjetima voluminozni porozni sloj oksidnih korozijskih produkata predominantno se formira na površini korodirajućeg metala. Zbog toga brzina korozije ovisi o vremenu i hidrodinamičkim uvjetima.

U sustavima koji sadrže inhibitore, adsorpcijsko ponašanje inhibitora, brzina njegove adsorpcije ili desorpcije i redoks procesi moraju se uzeti u razmatranje za točno određivanje gustoće korozijske struje.



Slika 1.4 Princip određivanja gustoće korozijske struje j_{kor}, korozijskog potencijala E_{kor}, nagiba anodnog i katodnog Tafelovog pravca b_a i b_k iz potencijal - gustoća struje karakteristike.

1.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koristi se za ispitivanje korozijskog ponašanja metala sa zaštitnim filmom ili bez njega. Osniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Ova tehnika nije destruktivna i ne uzrokuje ubrzanje korozijskih reakcija. EIS može biti korištena za

nadgledanje korozije sustava ili otpornosti prevlaka kao funkcije vremena. Pad otpora prevlaka ukazuje na prodor elektrolita kroz prevlaku ili na greške u prevlaci.

Impedancija, mjerena u omima, definirana je kao ukupni otpor kod električnog strujnog kruga pri prolazu izmjenične struje kod pojedinih frekvencija.[11] Kombinacija je otpora i reaktivnog otpora. Izraz za reaktivni otpor upotrebljava kompleksni broj $j = -1^{0.5}$, a impedancija Z može biti izražena kao:

$$Z = Z' + jZ'' \tag{1.14}$$

gdje Z' i Z'' predstavljaju realnu i imaginarnu komponentu impedancije.

Kod istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = E / I \tag{1.15}$$

Za izmjeničnu struju, gdje frekvencija nije nula, imamo analogiju s prethodnim izrazom:

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \tag{1.16}$$

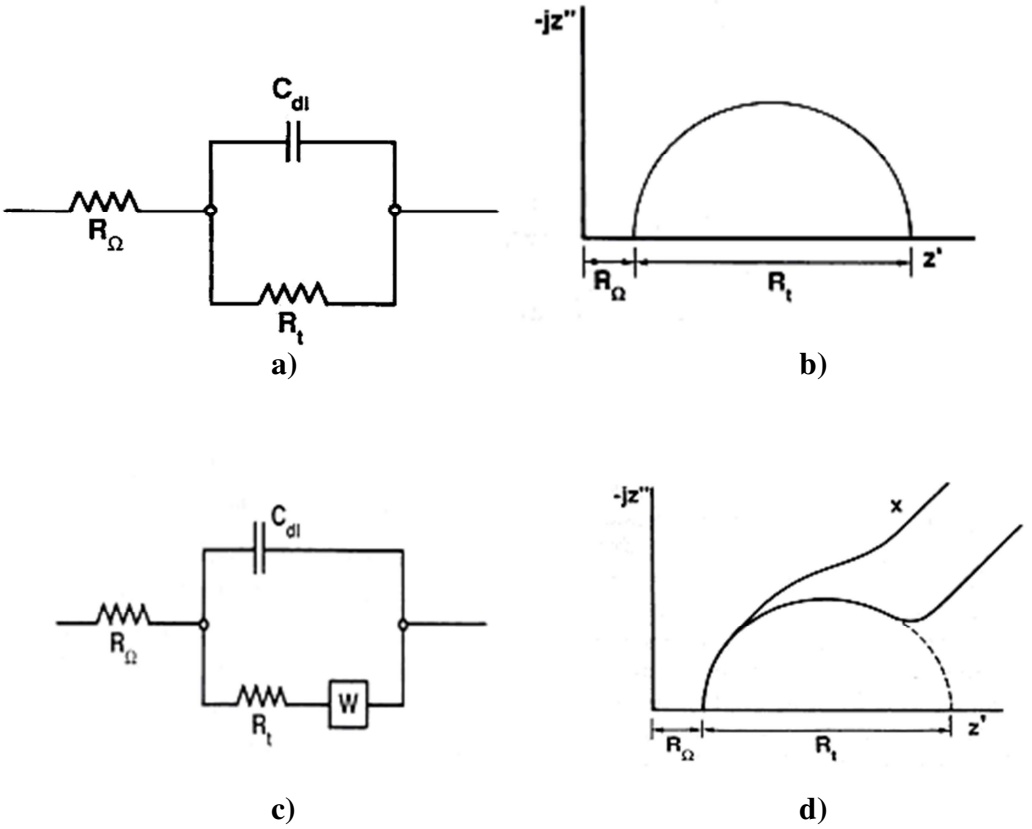
gdje su E i I vrijednosti izmjeničnog napona, odnosno struje, a

$$\omega = 2 \pi f \tag{1.17}$$

gdje je f frekvencija.

Smatra se da se korodirajuća elektroda ponaša na način sličan Randles tipu ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 1.4.[9] Kod visokih i niskih frekvencija impedancija ekvivalentnog kruga određena je omskim otporima R_Ω i $R_\Omega + R_t$, gdje je R_t otpor prijelazu naboja. Te vrijednosti dobivamo na mjestima gdje polukrug siječe realnu os Z'. U ovom slučaju imaginarna komponenta je jako mala, fazni kut (ω) blizu 0^o, a impedancija ne ovisi o frekvenciji. Između ove dvije granične točke do izražaja dolazi imaginarni udio u impedanciji ili njen kapacitativni učinak (C_{dl}).

Fazni kut nije više nula, nego se njegova vrijednost mijenja s frekvencijom, a frekvencija koja odgovara vrhu polukruga, odnosno ω (φ = max) uzima se za računanje kapaciteta.



Slika 1.5. Randlesov tip ekvivalentnog kruga bez (a) i sa (c) Warburg impedancijskom komponentom (W) i odgovarajući odzivi kompleksne ravnine (b) i (d).

Pod uvjetom da je korozija pod aktivacijskom kontrolom, a ne pod kontrolom difuzije, veličina R_t jednaka je nagibu $\Delta E/\Delta j$ u Stern-Geary jednadžbi, odnosno polarizacijskom otporu R_p.

Problemi nastaju kad je korozija pod difuzijskom kontrolom. Zbog efekta difuzije neophodno je dodati još jedan element kruga *W*, u seriji sa R_t, kao što je prikazano na slici 1.5.c. Ovaj element poznat kao 'Warburgova impedancija' opisuje impedanciju procesa koji se odnosi na difuziju, a na kompleksnoj ravnini Nyquistovog dijagrama predstavljena je pravcem koji ima nagib 45^o prema osi (slika 1.5.d). Pod tim uvjetima, vrijednost R_t dobiva se ekstrapolacijom polukruga na realnu os (slika 1.5.d).

U slučajevima gdje je polukrug toliko poremećen difuzijom ili drugim efektima tako da ekstrapolacija nije moguća (npr. x na slici 1.5.d) moraju se koristiti drugi postupci za dobivanje R_t.

Iz dobivenih ovisnosti može se doći do korisnih informacija o prirodi elektrokemijskog sustava. Da bi se analizirao frekvencijski odziv elektrokemijskog sustava ekvivalentnim krugom, općenito moraju biti prihvaćena četiri uvjeta:[12-15]

- odziv je uzrokovan samo AC- signalom,
- odziv je neovisan o amplitudi AC-signala,
- odziv je konačan pri frekvencijam $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$,
- sustav ostaje nepromijenjen nakon primjene AC-signala.

Impedancija može biti mjerena korištenjem osciloskopa i generatora sinusnih valova ili modernih analizatora frekvencijskih odziva koji istovremeno proizvode i analiziraju signal. Koriste se još i računala koja prate eksperiment i prikupljaju podatke, tako da su danas impedancijska mjerenja visoko automatizirana.

1.6.Inhibitori korozije

Inhibitori korozije su tvari čijim dodatkom vlažnim plinovima ili elektrolitima dolazi do usporavanja, odnosno sprječavanja korozije metala ili legura. Prema načinu djelovanja inhibitori mogu biti anodni, katodni i mješoviti, ovisno o tome sprječavaju li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju vodika ili kisika (katodnu reakciju) ili oba procesa. Posebnu skupinu tvore hlapivi inhibitori korozije, koji štite metale od atmosferske korozije.[7] Inhibitori se široko primjenjuju pri konzervaciji različitih proizvoda. Po sastavu ih dijelimo na anorganske i organske.

Inhibitori djeluju selektivno,tj. samo u određenim sustavima metal-elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe:

- njihova koncentracija
- pH vrijednost otopine
- temperatura

Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa, jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski.

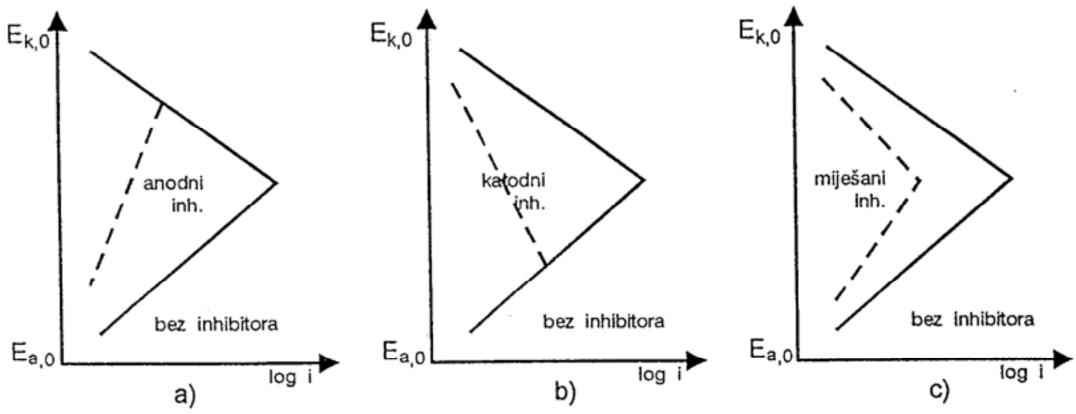
Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku ukupnu koncentraciju.

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira osnovni metal, tj. sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, kao što su kromati, nitriti, molibdati, volframati, koji u otopinama pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje.

Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala nastalim na lokalnim anodama stvaraju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (natrijev silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide golim okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu.

Katodni inhibitori izravno sprječavaju katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje i anodno i katodno. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekularnih filmova, a često se nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin. Hlapivi inhibitori korozije su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom okolni zrak učinile nekorozivnim. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri i spužvaste tvari. Molekule organskih inhibitora su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za negativnu površinu, a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare.[7]



Slika 1.6. Prikaz djelovanja korozijskih inhibitora: a) anodni, b) katodni i c) miješani.

Inhibicija korozije uglavnom započinje adsorpcijom inhibitora na površini metala. Međudjelovanje inhibitora i metalne površine najčešće se opisuje pomoću fizikalne adsorpcije i kemisorpcije.

1.7. Med

Sukladno Pravilniku o medu (Narodne novine, 93/2009), med je sladak, gust, viskozan, tekući ili kristaliziran proizvod što ga proizvode medonosne pčele *(Apis mellifera).* Mogu ga proizvoditi od nektara medonosnih biljaka, sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim djelovima biljaka, koje pčele sakupljaju. Dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (ANON, 2009.).[16]

Sukladno Pravilniku o kakvoći uniflornog meda (Narodne novine, 122/2009), med se može označiti prema određenoj biljnoj vrsti, ako u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45% peludnih zrnaca iste biljne vrste, uz iznimke za med pitomog kestena *(Castanea sativa Mill.)*, gdje je potrebno izbrojati 85%, odnosno za med vrijeska *(Satureja montana L.)* 20% peludnih zrnaca, a za med planike *(Arbutus unedo L.)* i agruma *(Citrus spp.)* samo 10% peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu (ANON, 2009.).

Podjela meda[16] prema podrijetlu medonosnih biljaka ili medne rose:

1. Nektarni med je proizvod što ga proizvode medonosne pčele od nektara cvjetova medonosnih biljaka različitih vrsta (lipa, bagrem, kadulja, lavanda i dr.), a može biti:

- sortni ili monoflorni - mora imati svojstveni okus i miris označene medonosne biljke
- cvjetni ili poliflorni - med od više biljnih vrsta

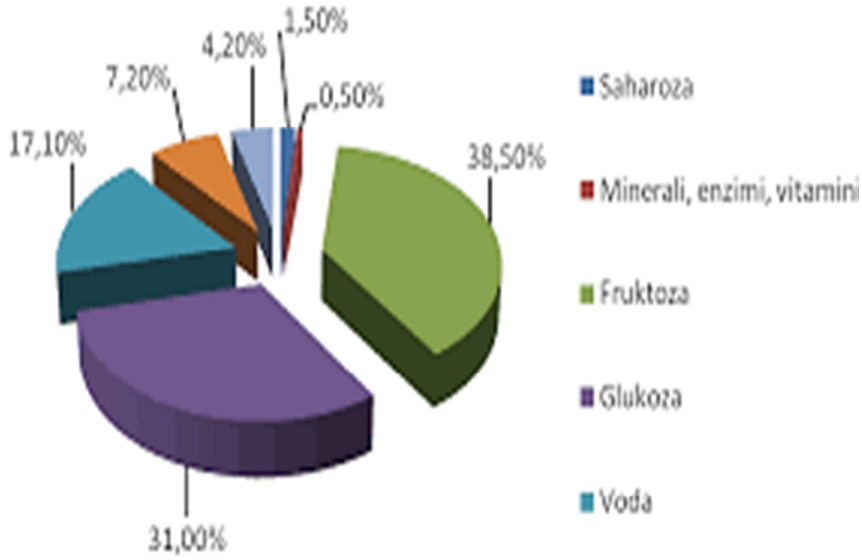
2. Medljikovac je proizvod što ga medonosne pčele proizvode od medne rose crnogoričnih i bjelogoričnih biljaka (četinarki i lišćara) ili iz sekreta kukaca roda Hemiptera koji sišu žive dijelove biljaka.

1.7.1. Kemijski sastav meda

U kemijskom pogledu med predstavlja izvanredno složenu smjesu više od 70 različitih komponenata. Neke od njih u med dodaju pčele, neke potječu od medonosne biljke, a neke nastaju tijekom zrenja meda u saću. Unatoč razvoju različitih analitičkih metoda sastav meda do danas nije u potpunosti razjašnjen. Možda najvažnije svojstvo kojim se može opisati kemijski sastav meda je varijabilnost i praktički ne postoje dva uzorka meda koja su u potpunosti identična.

Različite vrste meda, kao i med unutar pojedine vrste razlikuju se po svom sastavu u ovisnosti o biljnom i geografskom podrijetlu, klimatskim uvjetima, pasmini pčela te sposobnostima samog pčelara (način dorade i skladištenje meda).

Najzastupljeniji sastojci su ugljikohidrati, i to većinom fruktoza i glukoza, te voda koji zajedno čine više od 99 % meda. Ostatak čine proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome (hlapljivi spojevi) i razni derivati klorofila. Iako je udio tih tvari u medu vrlo mali (< 1 %) one su uvelike odgovorne kako za senzorska tako i za nutritivna svojstva meda. [16]



Slika 1.6. Kemijski sastav meda

1.7.2. Fizikalna svojstva meda

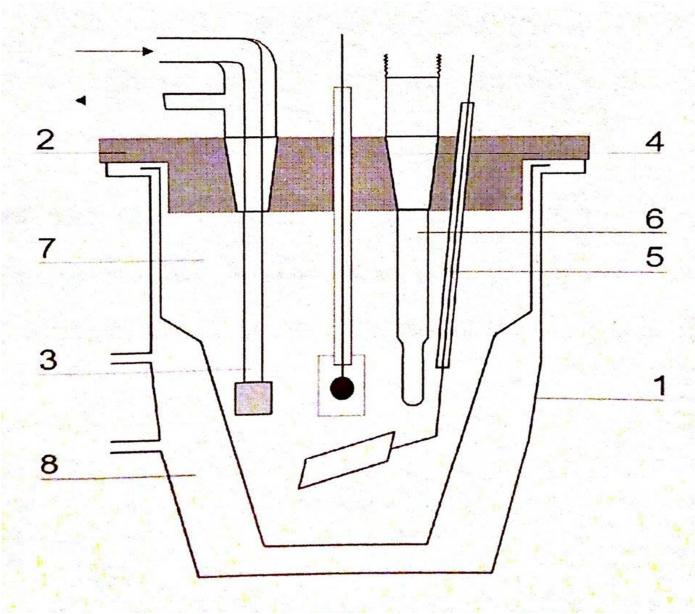
U fizikalna svojstva meda ubrajaju se kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna vodljivost, optička svojstva, indeks refrakcije te specifična masa i usko su povezana kemijskim sastavom meda. Zbog razlika u sastavu meda normalno je očekivati da će vrijednosti ovih parametara pojedinih vrsta meda biti specifične i različite.

Pojedini sastojci meda utječu na određeno svojstvo ili istovremeno na nekoliko njih. Tako, na primjer, o udjelu vode ovisi viskoznost, indeks refrakcije i specifična masa. Optička aktivnost je povezana sa sastavom i udjelom pojedinih ugljikohidrata, a električna vodljivost ovisi prije svega o udjelu mineralnih tvari.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Korozijska ćelija

Za elektrokemijska mjerenja korištena je elektrokemijska staklena ćelija u kojoj su bile smještene tri elektrode: radna elektroda, protuelektroda te referentna elektroda.



Slika 2.1. Elektrokemijska ćelija**:** tijelo ćelije (1), poklopac ćelije (2), uvodnik za plinove (3), radna elektroda (4), protuelektroda (5), referentna elektroda (6), elektrolit (7) i termoplašt (8)

2.2. Elektrode

Radna elektroda je izrađena od 99,5 % Sn. Elektroda u obliku valjka promjera 6 mm izolirana je poliesterom te je nezaštićena samo osnovica površine 0.283 cm^2. Zalemljenom bakrenom žicom ostvaren je električni kontakt na drugom kraju valjka.

Površina radne elektrode mehanički je obrađivana prije svakog mjerenja. Obrađivanje je vršeno vodobrusnim papirima gradacija 600, 800 i 1000. Elektroda je potom polirana namočenom vodenom suspenzijom Al_2O_3 finoće čestica 1.0 µm i 0,05 µm do zrcalnog sjaja. Radna površina elektrode ispirana je destiliranom vodom u ultrazvučnoj vodenoj kupelji u trajanju od 4 minute. Nakon ispiranja u vodi odmašćena je u etanolu, isprana destiliranom vodom i osušena.

Kao protuelektroda korištena je platinska elektroda izrađena u obliku pločice. Navedena elektroda postavljena je točno nasuprot radne elektrode, a osiguravala je uspostavu homogenog električnog polja.

Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl/zasićeni KCl, čiji potencijal iznosi +0.205 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Svi potencijali u ovom radu prikazani su u odnosu na referentnu elektrodu.

2.3. Aparatura

Aparatura za provedbu mjerenja sastojala se od:

-elektrolitske ćelije

-potenciostata/galvanostata Solartron SI1287

-analizatora frekvencija Solartron SA1255

-osobnog računala

Osobno računalo korišteno je za kontrolu potenciostata/galvanostata i analizatora frekvencija, prikupljanje i obradu podataka. Programi koji su korišteni tijekom rada za vođenje eksperimenta i prikupljanje podataka su ZPlot i CorrWare. Programi koji su korišteni za obradu podataka su Zview i CorrView.

2.4. Otopine

Osnovni elektrolit bila je 3 %-tna otopina NaCl u 1×10^{-3} M HCl. pH vrijednost ove otopine bila je 3.0.

Izvorna otopina meda u vodi priređena je otapanjem 40 grama meda *Satureja subspicata* Vis. u 100 mL destilirane vode. Utjecaj meda na elektrokemijko ponašanje kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl pH = 3.0 studiran je dodavanjem određenog volumena izvorne otopine meda u vodi (MV) u 100 mL osnovnog elektrolita. Izvorna otopina meda u vodi dodavana je u osnovni elektrolit mikropipetom.

2.5. Provedba mjerenja

Struja potencijal karakteristike kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl u 1×10^{-3} M HCl bez i uz dodatak otopine meda određivane su u uskom području potencijala od -0.01 V do +0.01 V vs. E_{OCP} brzinom promjene potencijala od 1 mVs^{-1}. Iz ovih krivulja određen je polarizacijski otpor R_p kao koeficijent smjera pravca provučenog kroz krivulju ovisnosti potencijala E o gustoći struje j.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pod potenciostatskom kontrolom na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Spektri su snimljeni u području frekvencija od 100 kHz do 50 mHz, dok je amplituda izmjeničnog napona iznosila 10 m V .

Nakon EIS mjerenja struja potencijal karakteristike snimljene su i u širokom području potencijala od -0.2 V do +0.15 V vs. E_{OCP} brzinom promjene potencijala od 1 m Vs^{-1}.

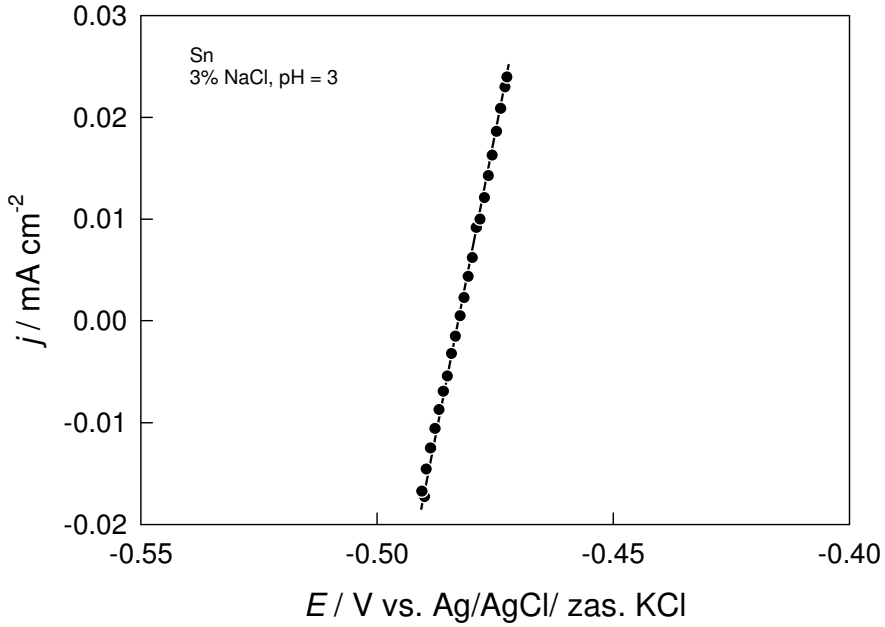
Sva mjerenja vođena su računalom uz odgovarajuće programe koji u potpunosti kontroliraju korištenu aparaturu, bilježe dobivene rezultate i služe za njihovu obradu.

3. Rezultati

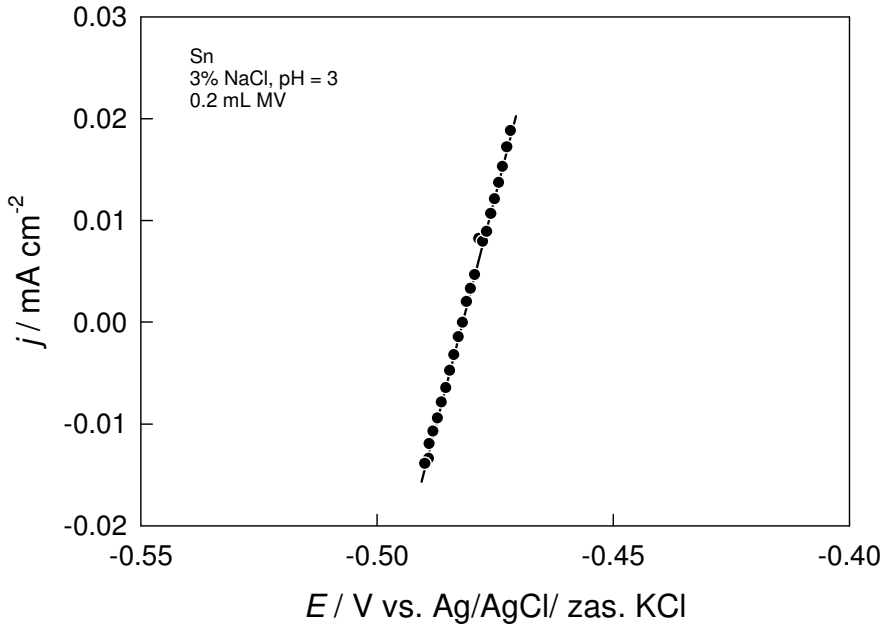
Za ispitivanje korozijske otpornosti kositra u 3%-tnoj otopini natrijevog klorida pH = 3.0 korištena je metoda linearne polarizacije. Na slikama 3.1.-3.6. prikazane su struja potencijal krivulje snimljene u uskom području potencijala ($\pm$10 mV) oko korozijskog potencijala brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}. polarizacijski otpor R_p određen je kao koeficijent smjera pravca provučenog kroz krivulju ovisnosti potencijala E o gustoći struje j.

Na slikama 3.7.-3.12. prikazane su struja potencijal krivulje elektrode od kositra snimljene u širokom području potencijala ($\pm$200mV) oko korozijskog potencijala. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određeni su nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca b_k i b_a , te vrijednosti korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor}. Za određivanje vrijednosti nagiba anodno i katodnog Tafelovog pravca te korozijskog potencijala i korozijske struje korišten je program CorrView.

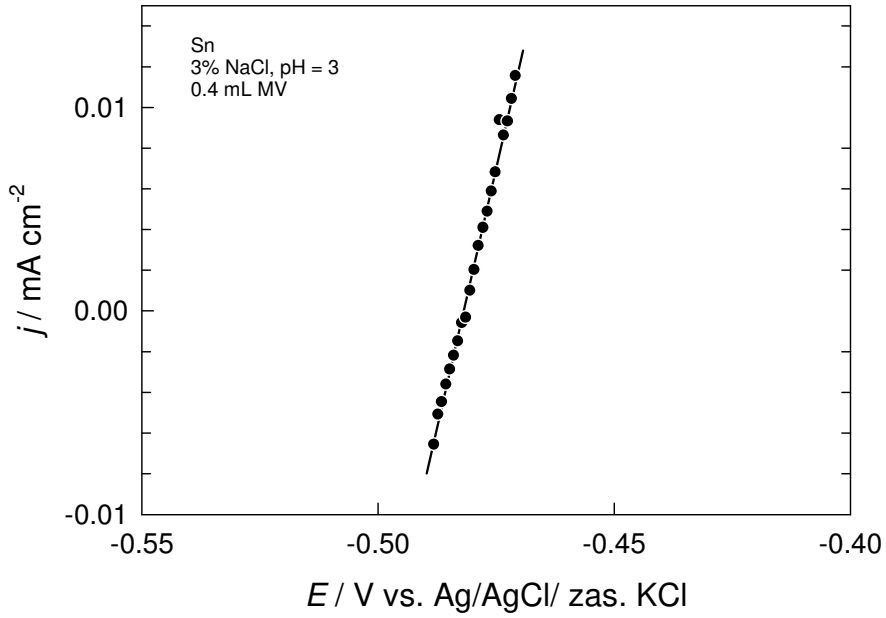
Na slici 3.13. prikazana je ovisnost realne komponente impedancije, Z_{real} o imaginarnoj komponenti impedancije Z_{imag} za elektrodu od kositra u 3%-tnoj otopini natrijevog klorida pH = 3.0 bez i uz dodatak otopine meda u vodi (MV). Impedancijski spektri snimljeni su u području frekvencija od 100 kHz do 50 mHz s amplitudom pobude ± 10 mV. U Nyquistovom prikazu vidljivo je da povećanjem koncentracije meda u elektrolitu raste radijus kapacitivnog polukruga i raste ukupna impedancija sustava.



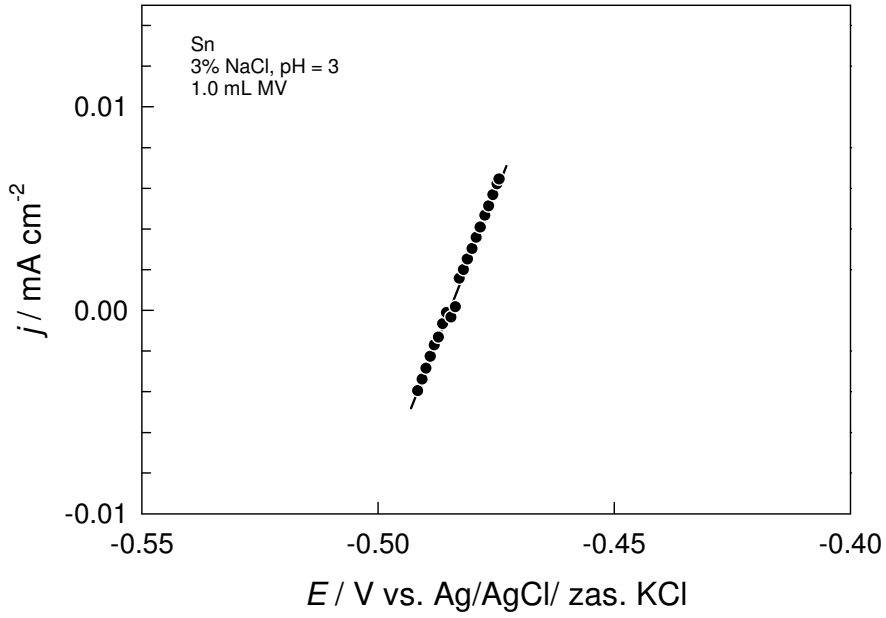
Slika 3.1. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



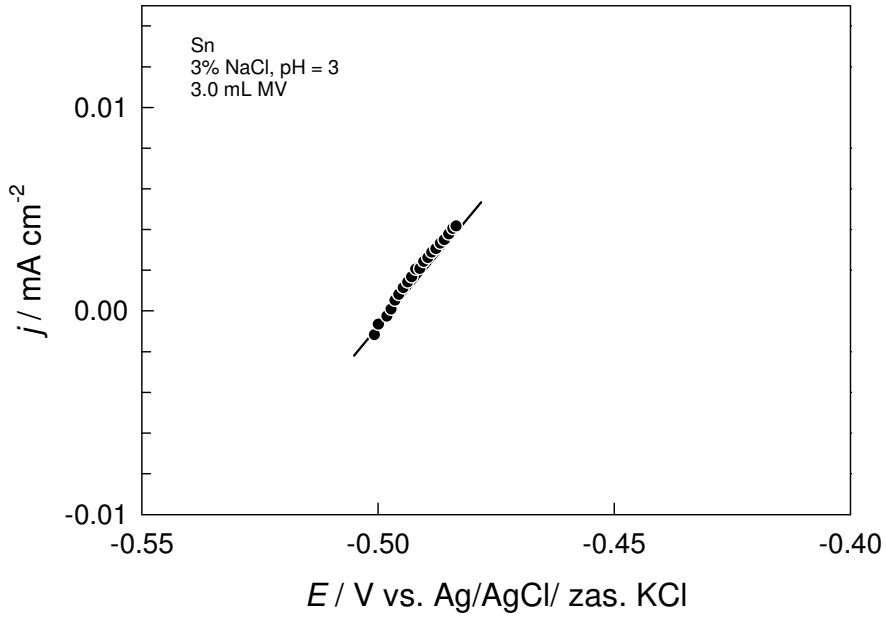
Slika 3.2. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 0.2 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



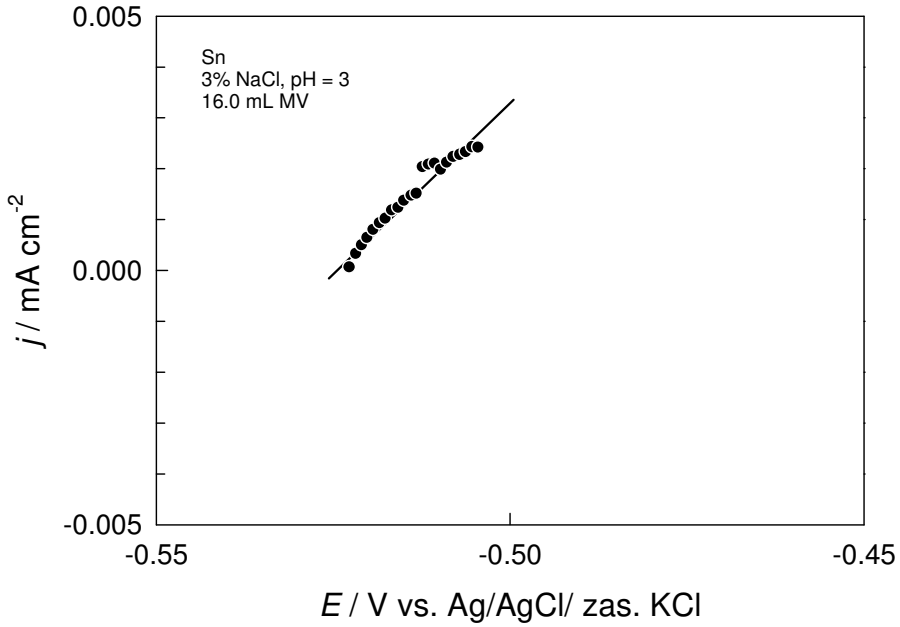
Slika 3.3. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 0.4 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



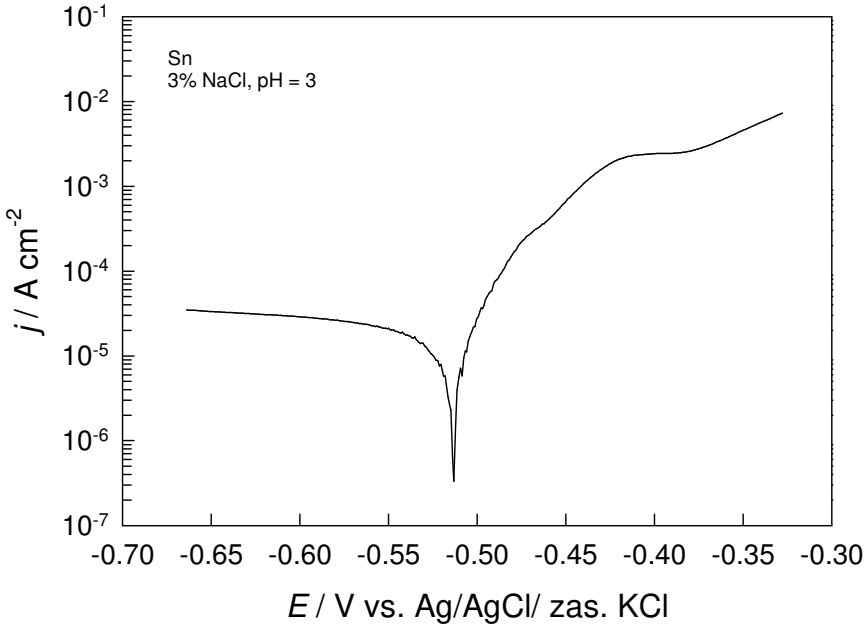
Slika 3.4. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 1 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



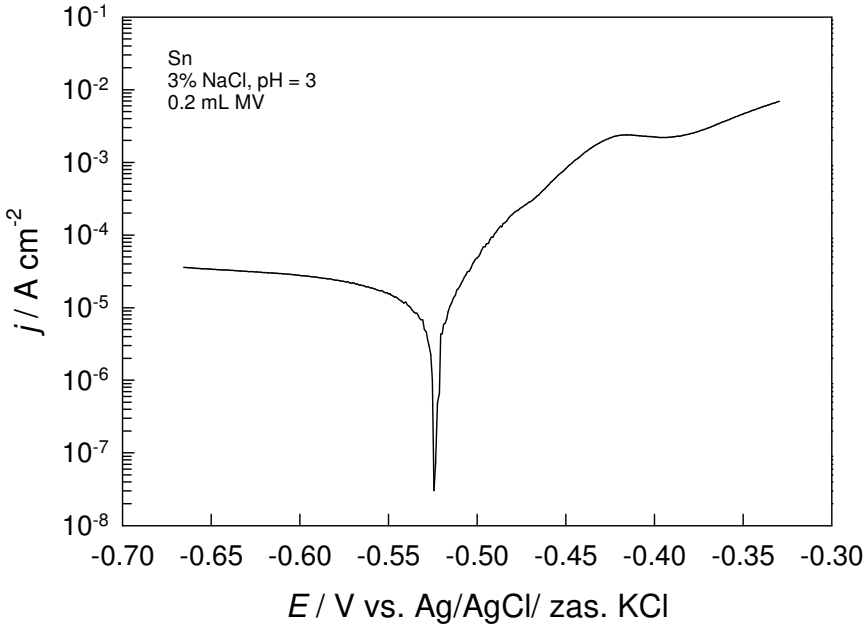
Slika 3.5. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 3 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



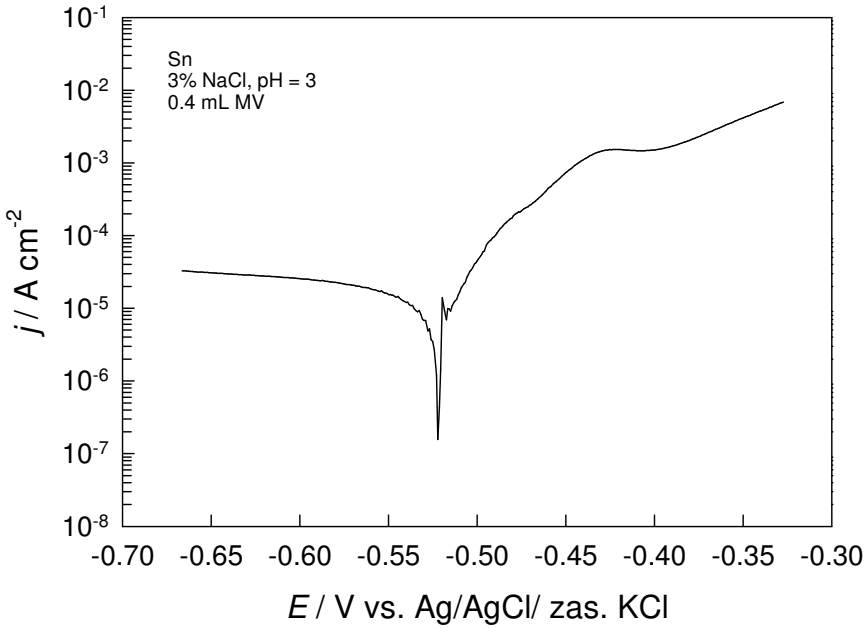
Slika 3.6. Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 16 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1}



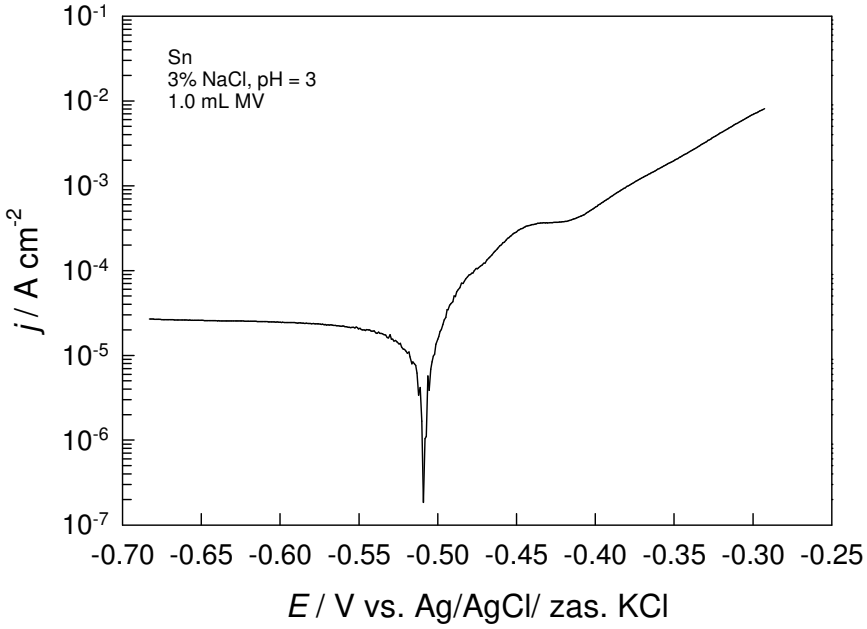
Slika 3.7. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



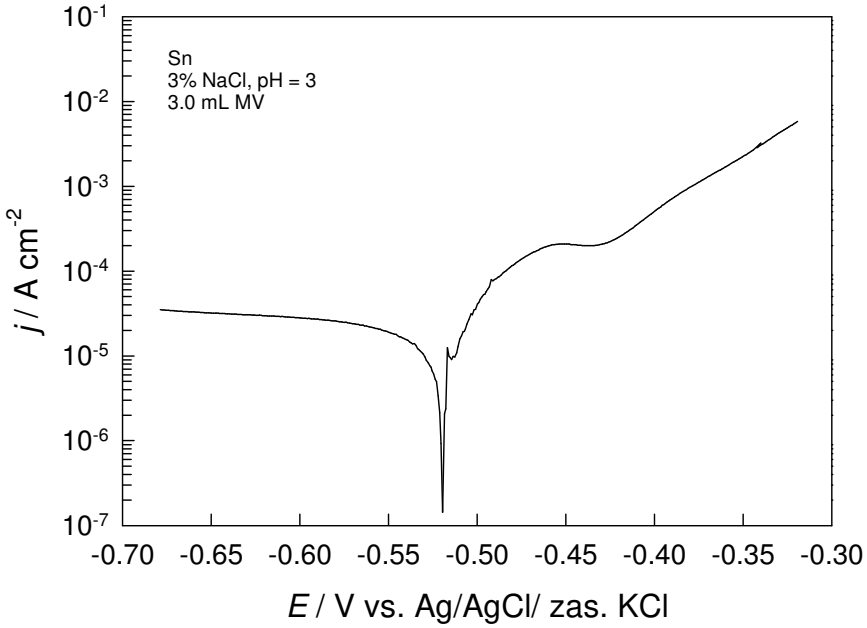
Slika 3.8. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 0.2 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



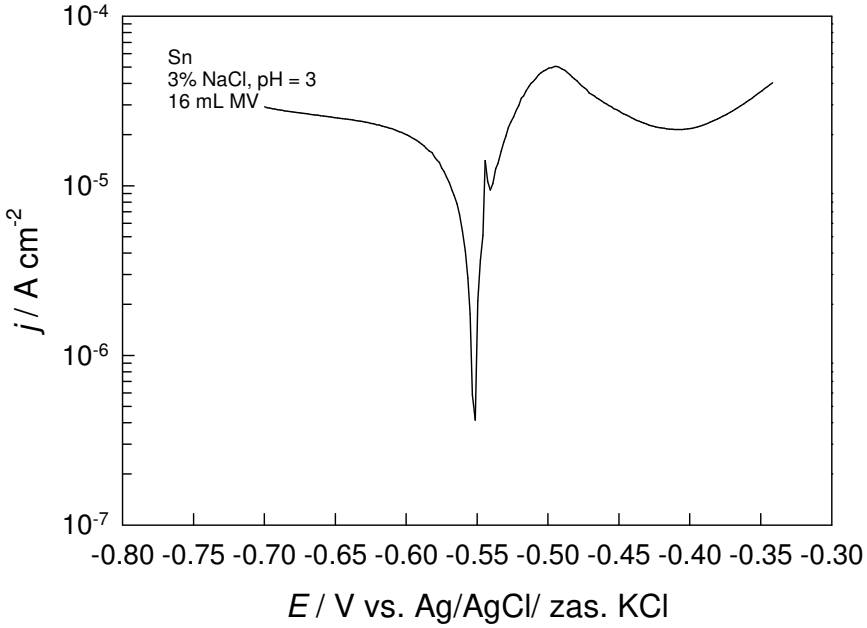
Slika 3.9. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 0.4 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



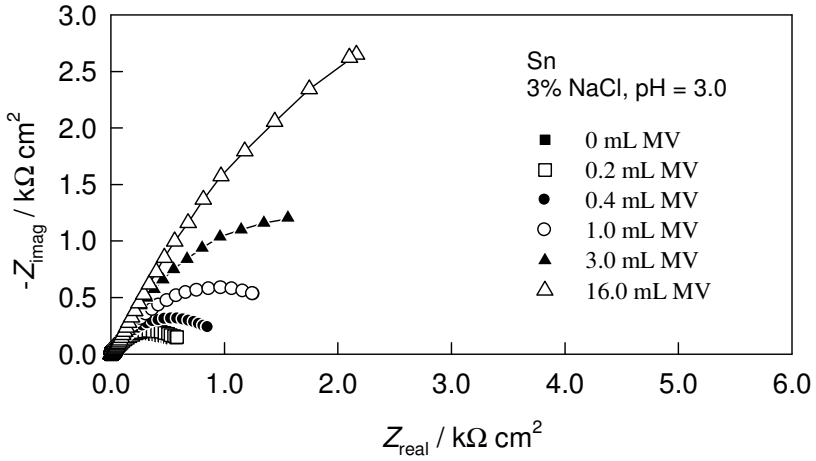
Slika 3.10. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 1 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



Slika 3.11. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 3 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



Slika 3.12. Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 16 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



Slika 3.13. Nyquistov prikaz utjecaja meda na impedancijske spektre elektrode Sn u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, pri potencijalu otvorenog strujnog kruga

4. Rasprava

Nekoliko studija potvrdilo je mogućnost primjene meda kao inhibitora korozije na različitim metalima i legurama.[17-22]

Prethodna istraživanja meda *Satureja subspicata* Vis. pokazala su da prefenat derivati, osobito fenilalanin i metil-siringat dominiraju u njemu, a ekstrakti meda pokazali su snažnije antioksidacijsko djelovanje u odnosu na sam med.[17]

Potencijal-vrijeme karakteristike kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 bez i uz dodataka otopine meda snimljene su praćenjem potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OCP}) u trajanju od 20 minuta. Nađeno je da se tijekom 20 minuta uspostavlja stabilni korozijski potencijal.

Struja-potencijal karakteristike elektrode od kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 bez i uz dodataka otopine meda određene su u uskom i širokom području potencijala.

Karakteristike određene u uskom području potencijala (±10 mV vs. E_{kor}) analizirane su metodom određivanja polarizacijskog otpora. Iz dobivenog polarizacijskog otpora određena je djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra u ispitivanom elektrolitu iz izraza:

$$\eta_{\mathrm{i}} = \frac{\mathrm{R_{pi}} - \mathrm{R_{po}}}{\mathrm{R_{pi}}} \qquad (4.1)$$

gdje je:

R_{pi}- polarizacijski otpor elektrode određen uz prisutnost inhibitora

R_{po}- polarizacijski otpor elektrode u otopini bez prisutnosti inhibitora

Vrijednosti polarizacijskog otpora R_{P}, korozijskog potencijala E_{kor} i djelotvornosti inhibicije korozije η_{i} prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Vrijednosti polarizacijskog otpora R_P, korozijskog potencijala E_{kor} i djelotvornosti inhibicije korozije η_i Sn elektrode u 3 %- tnoj otopini natrijevog klorida, pH = 3.0 bez i uz dodatak vodene otopine meda dobivene metodom određivanja polarizacijskog otpora.

V (MV) / mL	R_P / Ω cm^2	E_{kor} / V	η_i / %
0	445	-0.483	0.00
0.2	558	-0.481	20.25
0.4	969	-0.481	54.08
1.0	1652	-0.485	73.07
3.0	3314	-0.498	86.57
16.0	7505	-0.524	94.07

Iz tablice 4.1. vidljivo je da polarizacijski otpor R_P određen iz nagiba struja potencijal krivulja raste s povećanjem koncentracije meda u ispitivanom koncentracijskom području, dok se korozijski potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima. Povećanje polarizacijskog otpora R_p uzrokuje smanjenje korozijske struje j_{kor}. Najveću djelotvornost inhibicije korozije uzrokovao je dodatak 16 mL vodene otopine meda (94%).

Struja potencijal karakteristike elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini natrijevog klorida, pH =3 dobivene tijekom linearne polarizacije u širokom području potencijala bez i uz dodatak meda prikazane su na slikama 3.1. – 3.6.

Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca uz pomoć programa CorrView određene su vrijednosti katodnog i anodnog pravca b_k i b_a, gustoća korozijske struje j_{kor}, i vrijednost korozijskog potencijala E_{kor}. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4.2.

Vrijednosti nagiba anodnih Tafelovih pravaca su 30 mV dec-1 i odgovaraju reakciji otapanja kositra i nastajanja Sn^{2+} iona. Vrijednosti katodnih Tafelovih pravaca su visoke, iznad 200 mV dec^{-1} što ukazuje da je površina kositra prekrivena površinskim filmom te se reakcija razvijanja vodika odvija preko filma, a ne na čistom kositru.

Povećanjem količine meda u 3%-tnoj otopini natrijevog klorida, pH = 3.0 smanjuju se vrijednosti anodne i katodne gustoće struje, snižava se gustoća korozijske struje te pomiče korozijski potencijal u katodnom smjeru. Može se zaključiti da med djeluje kao mješoviti inhibitor. Djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra u 3% -tnoj otopini natrijevog klorida, pH = 3.0 za rezultate dobivene ekstrapolacijom Tafelovih pravaca određena je iz izraza :

$$\eta_i = \frac{j_{koro} - j_{kori}}{j_{koro}} \qquad (4.2)$$

gdje je:

j_{kor0}- korozijska struja elektrode određena bez prisutnosti meda

j_{kori}- korozijska struja elektrode određena uz prisutnost meda

Tablica 4.2. Korozijski kinetički parametri Sn elektrode bez i uz dodatak meda u 3 % tnoj otopini natrijevog klorida pri pH = 3.0 dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih pravaca

V / mL	b_a / mV	$-b_k$ / mV	E_{kor} / V	j_{kor} /A cm^{-2}	η /%
0.0	30	280	-0.532	1.51 x 10^{-5}	-
0.2	30	276	-0.525	1.47 x 10^{-5}	2.6
0.4	38	293	-0.521	1.46 x 10^{-5}	3.3
1.0	30	276	-0.525	1.17 x 10^{-5}	22.5
3.0	30	230	-0.493	1.04 x 10^{-5}	31.1
16.0	30	210	-0.544	1.06 x 10^{-5}	29.8

Iz tablice 4.2. vidljivo je da djelotvornost zaštite od korozije raste s porastom koncentracije meda.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije na elektrodi od kositra bez i uz prisutnost meda provedena su pod potenciostatskom kontrolom na potencijalu otvorenog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 50 mHz na temperaturi

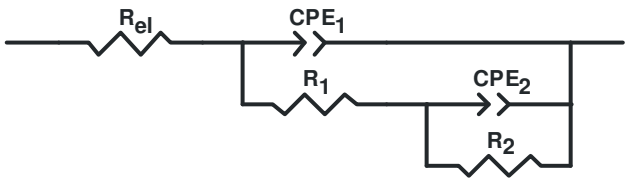
25^{o}C. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog prikaza ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} na slici 3.13.

U Nyqustovom prikazu u niskom frekvencijskom području uočljiv je linearni dio s nagibom od otprilike 45^{o} što ukazuje da se proces korozije odvija pod difuzijskom kontrolom. S povećanjem koncentracije meda radijus kapacitativnih polukrugova se povećava, a njihov centar nalazi se ispod realne osi. Ovakav odnos je u suprotnosti s odzivom idealnog Randlesovog kruga koji se sastoji od otpora elektrolita R_{el} serijski vezanog s paralelnom kombinacijom kapaciteta dvostrukog sloja C_{dl} i polarizacijskog otpora R_{p}. Ova anomalija pripisuje se fraktalnim svojstvima hrapave površine. Iako je površina elektrode polirana, granica faza elektroda / elektrolit na mikroskopskom nivou nije glatka i uniformna površina. Ona ima veliki broj površinskih defekata, kao što su izbočine, jamice, lokalne nehomogenosti naboja, adsorbirane specije. Za opisivanje ovakvih odziva u korozijskim procesima koristi se konstantno fazni element[14,15,23,24] (CPE), čija se impedancija može napisati u obliku:

$$Z_{CPE} = [Q\,(j\omega)^{n}]^{-1} \qquad (4.3)$$

gdje koeficijent konstantnog faznog elementa Q ovisi o svojstvima površine i elektroaktivne specije, a $j = -1^{0.5}$. Eksponent konstantnog faznog elementa n može poprimiti vrijednosti između 1 i -1. Za neke specifične vrijednosti n, jednadžba (4.3) opisuje otpor (n = 0), kapacitet (n = 1), induktivitet (n = -1), Warburgovu impedanciju (n = 0.5).

Impedancijski podaci su analizirani korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.1.



Slika 4.1. Shema električnog ekvivalentnog kruga korištenog za matematičko usklađivanje rezultata

U ovom ekvivalentnom električnom krugu konstantno fazni element CPE_1 je paralelno vezan s otpornikom R_1 koji je u seriji s paralelnom kombinacijom CPE_2 i R_2. Konstantno fazni element CPE_1 pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a R_1 otporu prijelazu naboja. Druga CPE_2 - R_2 kombinacija pripisuje se površinskom filmu. Vrijednosti eksponenta n_2 konstantno faznog elementa CPE_2 imaju vrijednosti ≈ 0.7 što ukazuje na odstupanje od kapacitivnog ponašanja. To znači da mehanizam korozije nije kontroliran samo prijelazom naboja, nego i difuzijom. Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga, dobivene matematičkim usklađivanjem, korištenjem programa Zview, prikazane su u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za impedancijske spektre elektrode od kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 na potencijalu otvorenog strujnog kruga bez i uz dodatak meda.

V (MV) / mL	R_{el} / Ω cm^2	$10^4 \times Q_1$ / Ω^{-1} cm^{-2} s^n	n_1	R_1 / Ω cm^2	$10^4 \times Q_2$ / Ω^{-1} cm^{-2} s^n	n_2	R_2 / Ω cm^2	η_i / %
0	3.5	4.21	0.700	57	5.42	0.686	533	0
0.2	3.7	6.84	0.641	76	4.06	0.754	631	16
0.4	3.3	3.13	0.687	65	4.59	0.669	1012	45
1.0	3.3	1.96	0.720	42	5.69	0.664	1938	70
3.0	3.8	2.63	0.708	25	5.74	0.718	4452	87
16.0	4.1	1.78	0.727	29	4.44	0.697	19068	97

Vrijednost otpora elektrolita je približno konstantna. Također, vrijednost otpora prijelazu naboja je približno konstantna. Jasno se uočava da dodatak meda u otopinu NaCl znatno povećava vrijednost otpora filma R_2.

Djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra u ispitivanim elektrolitima za rezultate elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena je iz izraza:

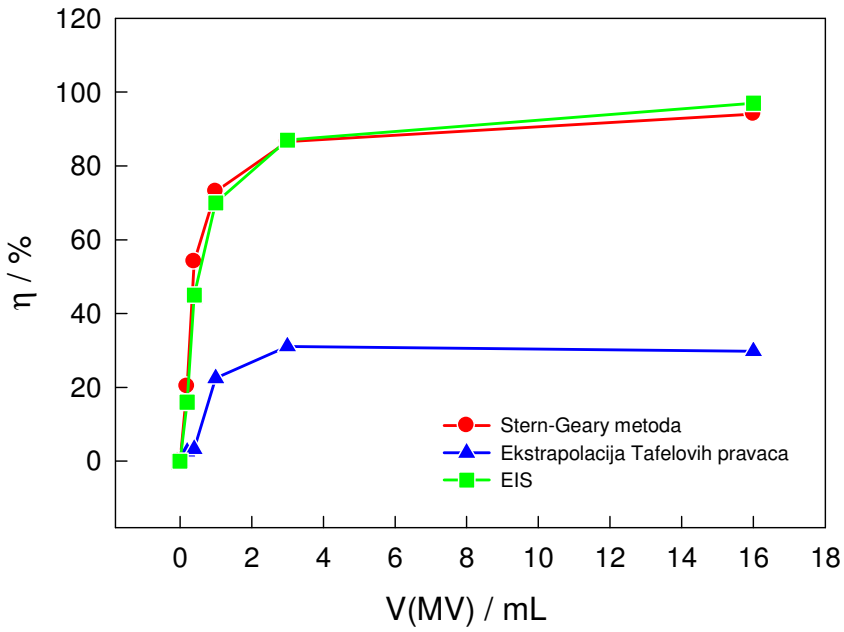
$$\eta_j / \% = ((R_{pi} - R_{p0}) / R_{pi}) \times 100 \qquad (4.4)$$

gdje su:

R_{pi} – polarizacijski otpor elektrode u prisutnosti meda ($R_1 + R_2$),

R_{p0} – polarizacijski otpor elektrode bez prisustva meda ($R_1 + R_2$).

Usporedbom rezultata prikazanih u tablicama 4. 1 i 4.3 vidljivo je da su rezultati impedancijske spektroskopije i rezultati linearne polarizacije u uskom području potencijala pokazuju jako dobro slaganje. Djelotvornost inhibicije kositra medom određena ekstrapolacijom Tafelovih pravaca je znatno niža u odnosu na djelotvornost određenu drugim dvjema metodama, što može biti pripisano blokiranjem površine kositra vodikom prilikom linearne polarizacije iz katodnog prema anodnom području.



Slika 4.2. Usporedba djelotvornosti inhibicije kositra medom u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 određene iz polarizacijskog otpora u uskom području potencijala, ekstrapolacijom Tafelovih pravaca i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivano je djelovanje meda *Satureja subspicata* Vis. kao inhibitora korozije Sn u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 pri temperaturi 25°C.

Struja-potencijal karakteristike elektrode od Sn određene su linearnom polarizacijom u uskom i širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga bez i uz dodatak meda *Satureja subspicata* Vis.

Iz struja-potencijal karakteristika određenih u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga određen je polarizacijski otpor kao koeficijent smjera pravca provučenog kroz krivulju ovisnosti potencijala E o gustoći struje j. Iz dobivenog polarizacijskog otpora određena je djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra.

Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti nagiba katodnog i anodnog pravca b_k i b_a, gustoća korozijske struje j_{kor}, i vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} iz struja-potencijal karakteristika određenih u širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Povećanjem količine meda u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 smanjuju se vrijednosti anodne i katodne gustoće struje, snižava se gustoća korozijske struje te korozijski potencijal se pomiče u katodnom smjeru. Ispitivani med djeluje kao mješoviti inhibitor korozije.

Eksperimentalni podaci o ispitivanom sustavu dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, matematičkim modeliranjem opisani su ekvivalentnim električnim krugom sa dvije vremenske konstante korištenjem programa Zview. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog prikaza ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real}. Eksperimentalni podaci mogu se uspješno opisati ekvivalentnim električnim krugom, kojeg karakteriziraju sljedeći elementi: otpor elektrolita, kapacitet dvostrukog sloja, otpor prijelazu naboja, otpor površinskog filma te difuzijski procesi.

Sve tri korištene metode pokazale su da se u ispitivanom koncentracijskom području med *Satureja subspicata* Vis. može uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u 3%-tnoj otopini natrijevog klorida pH = 3.0.

6. LITERATURA

1. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/index.html, 01.073.2018.
2. A. Ninčević Grassino , Z. Grabarić , A. Pezzani , G. Squitieri , G. Fasanaro, M. Impembo, Food Addit. Contam. Part A, 26 (2009) 1488-1494.
3. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 894-896.
4. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. 1974, Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers
5. C.I. House, G.H. Kelsall, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1459-1464.
6. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrucijskih materijala, Zagreb, 2007., str. 74-79.
7. F. Szebeny, L. Hackl, Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980., str. 42-44.
8. M. Milenković, S. Mladenović, I. Vučković, Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd, 1966., str. 11-21., str. 33-35.
9. J. O. Bockris, A. K. N. Ready, Modern Electrochemistry, Fundamentals of Electrodics, Plenum Press, New York, 1981., str. 682-690.
10. D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, Instrumental methods in electrochemistry, University of Southampton, England, 2001., str. 24-25.
11. Z. Šporer, A. Kuntarić, Repetitorij fizike, Školska knjiga, Zagreb, 1991., str. 60-61.
12. M. B. Kannan, L. Orr, Biomed. Mater. 6 (2011) 045003 (11pp).
13. A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, Acta Biomater. 5 (2009) 2322-2330.
14. Z. Grubač, R. Babić, M. Metikoš – Huković, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 431- 438.

15. M. Metikoš – Huković, R. Babić, Z. Grubač, S. Brinić, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 35-41.

16. K. Batinić, D. Palinić, Priručnik o medu, Mostar, 2014., str. 27-35.

17. I. Jerković, M. Kranjac, Z. Marijanović, M. Zekić, A. Radonić, C.I.G. Tuberoso, *Molecules* 21 (2016) 377-388.

18. I. Jerković, A. Radonić, M. Kranjac, M. Zekić, Z. Marijanović, S. Gudić, M. Kliškić, Chem. Pap. 70 (2016) 726–736.

19. I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Corros. Sci. 50 (2008) 1498–1504.

20. R. Rosliza, W.B. Wan Nik, S. Izman, Y. Prawoto, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 923–929.

21. L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić, Ind. J. Chem. Tech. 19 (2012) 96–102.

22. H. Gerengi, H. Goksu, P. Slepski, Mater. Res. 17 (2014) 255–264.

23. J. R. MacDonald, J. Electroanal. Chem., 223 (1987) 25-50.

24. F. B. Growcock, Chemtech., September, (1989) 564-572.