

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Јованка Н. Пејић

**Синергетско дејство цистеина и његових
деривата са лантаноидима као зеленим
инхибиторима корозије алуминијумских
легура**

докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Technology and Metallurgy

Jovanka N. Pejić

**Synergistic effect of cysteine and its derivatives
with lanthanoids as green corrosion inhibitors of
aluminum alloys**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

МЕНТОР:

Др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

МЕНТОР:

Др Мирослав Павловић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, Институт од националног значаја за Републику Србију

ЧЛАН КОМИСИЈЕ:

Др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАН КОМИСИЈЕ:

Др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАН КОМИСИЈЕ:

Др Боре Јегдић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, Институт од националног значаја за Републику Србију

ЧЛАН КОМИСИЈЕ:

Др Бојана Радојковић, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, Институт од националног значаја за Републику Србију

ДАТУМ ОДБРАНЕ: _____

Захвалница

Велику захвалност дугујем ментору проф. др Јелени Бајат, редовном професору Технолошко-металушког факултета Захвална сам јој на свим савјетима, сугестијама и критикама приликом израде и писања ове дисертације. Још више јој хвала на досадашњем педагошком ангажовању током свих нивоа студија.

Такође, желим да се захвалим и ментору др Мирославу Павловићу, научном савјетнику Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду, на ангажовању, подршци и корисним савјетима.

Захваљујем се члановима комисије, др Бранимиру Гргуру, редовном професору Технолошко-металушког факултета, др Милицу Гвозденовић, редовном професору Технолошко-металушког факултета, и др Бојани Радојковић, вишем научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију, на корисним коментарима, корекцијама, и сугестијама које су допринеле побољшању квалитета ове докторске дисертације.

Огромну захвалност дугујем др Бору Јегдићу, научном савјетнику Института за хемију, технологију и металургију који ме је увео у свијет науке и електрохемије. Искрено му се захваљујем на посвећености, несебично подјељеном знању и искуству, као и на указаном повјерењу и усмеравању приликом израде дисертације. Захвална сам Вам на свакој научној дискусији и разговору.

Хвала проф. др Александру Маринковићу на досадашњој сарадњи. Његовим идејама и руковођењем постигнуто је много у претходном периоду. Желуим да му се захвалим на идеји из које је произашла ова докторска дисертација.

Велика захвалност свим професорима, истраживачима и пријатељима са Катедре за електрохемију и Катедре за органску хемију Технолошко-металушког факултета, као и Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду.

Највећу захвалност дугујем својој породици и пријатељима. Овај успијех је заједнички!

Ова дисертација је посвећена мојој породици, посебно сину Јовану и супругу Младену.

Синергетско дејство цистеина и његових деривата са лантаноидима као зеленим инхибиторима корозије алуминијумских легура

САЖЕТАК

Циљ ове тезе је испитивање инхибиторског понашања цистеина и његових деривата у комбинацији са неорганским солима лантаноида (CeCl_3 , LaCl_3 , NdCl_3) у погледу заштите од корозије алуминијумских легура серије 7xxx (AA7075 и AA7049). Кроз детаљно истраживање анализирани су различити инхибиторски системи као што су и цистеин и његов дериват цистин и новосинтетисани комплекс церијум-цистеин (Ce-Cys), као и синергетско дејство цистеина са церијум-хлоридом (Ce-цистеин), лантан-хлоридом (La-цистеин) и неодијум-хлоридом (Nd-цистеин).

Примијењене су различите методе анализе укључујући инфрацрвену спектроскопију са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), нуклеарну магнетну резонанцу (NMR) и елементарну анализу како би се одредила тачна хемијска структура синтетисаног Ce-Cys комплекса.

Да би се пронашао најефикаснији инхибитор, његова оптимална концентрација и вријеме инхибиције испитиван је широк опсег концентрација инхибитора, током дужег времена дјеловања, примјеном следећих електрохемијских техника: линеарна поларизациона отпорност (LPR), спектроскопија електрохемијске импеданције (СЕИ) и поларизациона мјерења (LSV).

За анализу структуре и морфологије инхибитора и површине испитиваних алуминијумских легура примјењене су различите аналитичке методе као што су скенирајућа електрохемијска спектроскопија опремљена са енергетски дисперзионом атомском спектроскопијом (SEM/EDS), микроскопија атомских сила (AFM) и рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS). При томе, анализе морфологије површине алуминијумских легура и квантитативни параметри су пружили важне увиде у механизам инхибиције и ефикасности предложених инхибитора корозије. Теоријски прорачуни, уз термодинамичке и кинетичке студије, допуњују експерименталне резултате.

Ова теза даје увид у механизме дејства различитих инхибитора на испитиване алуминијумске легуре серије 7xxx (AA7075 и AA7049) и развија нове стратегије за њихову заштиту примјеном предложених инхибитора. Сва испитивана једињења су показала задовољавајући проценат инхибиторске ефикасности, а на основу добијених резултата, синергетско дејство цистеина са церијумом (Ce-цистеин) показало се као најефикаснији инхибитор корозије, што је потврђено и електрохемијским мјерењима и микроскопском анализом.

Кључне ријечи: алуминијумске легуре, зелени инхибитори корозије, соли лантаноида, цистеин, аминокиселине, СЕИ, SEM/EDS, AFM, XPS.

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Synergistic effect of cysteine and its derivatives with lanthanoids as green corrosion inhibitors of aluminium alloys

ABSTRACT

This thesis aims to investigate the inhibitory behaviour of cysteine and its derivatives in combination with inorganic lanthanoid salts (CeCl_3 , LaCl_3 , NdCl_3) in terms of corrosion protection of aluminium alloys series 7xxx (AA7075 and AA7049). Various inhibitory systems, such as cysteine and its derivatives cystine, the newly synthesized complex cerium-cysteine (Ce-Cys), and the synergistic effect of cysteine with cerium-chloride (Ce-cysteine), lanthanum-chloride (La-cysteine) and neodymium-chloride (Nd-cysteine), were analysed in detail.

Different analytical methods, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) and elemental analysis, were applied to determine the exact chemical structure of the synthesized Ce-Cys complex.

In order to find the most effective inhibitor, its optimal concentration and inhibition time, inhibitor concentration was analysed within a broad range, during prolonged exposure time, using various electrochemical methods: linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization measurements (LSV).

To analyse the structure and morphology of the inhibitors and the surfaces of the examined aluminium alloys several analytical methods were used, such as scanning electrochemical spectroscopy equipped with energy dispersive atomic spectroscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At the same time, analyses of the surface morphology of aluminium alloys and quantitative parameters provided important insights into the inhibition mechanism and effectiveness of the proposed corrosion inhibitors. Theoretical calculations along with thermodynamic and kinetic studies complement the experimental results.

This thesis offers a deep insight into the mechanisms of the inhibitory effect of different inhibitors on the examined aluminium alloys series 7xxx (AA7075 and AA7049) and develops new strategies for their protection by applying the proposed inhibitors. All tested compounds showed a satisfactory inhibitory efficiency, and based on the obtained results, the synergistic effect of cysteine with cerium (Ce-cysteine) proved to be the most effective corrosion inhibitor, which was confirmed by electrochemical measurements and microscopy.

Keywords: Aluminium alloy, green corrosion inhibitors, lanthanoid salts, cysteine, amino acids, EIS, SEM/EDS, AFM, XPS.

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДИО.....	5
2.1. Алуминијум и алуминијумске легуре	5
2.2. Корозија и врсте корозије.....	8
2.3. Инхибитори корозије	10
2.3.1. Катодни инхибитори корозије	11
2.3.2. Анодни инхибитори корозије	12
2.3.3. Мјешовити инхибитори корозије	13
2.4. Подјела инхибитора према хемијској природи.....	13
2.4.1. Органски инхибитори корозије	14
2.4.2. Неоргански инхибитори корозије	20
2.4.3. Остали инхибитори	21
2.5. Стандардне методе испитивања инхибитора корозије	22
2.5.1. Испитивање структуре синтетисаног инхибитора корозије	22
2.5.2. Неелектрохемијске методе испитивања.....	24
2.5.3. Електрохемијске технике испитивања инхибитора корозије.....	28
2.6. Кратак преглед досадашњих резултата из литературе.....	31
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО.....	33
3.1. Материјали	33
3.2. Методе.....	34
3.2.1. Синтеза комплекса церијум-цистеина (Ce-Cys).....	34
3.2.2. Испитивање структуре синтетисаног Ce-Cys комплекса	35
3.2.4. Неелектрохемијске методе испитивања.....	36
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	38
4.1. Хемијска и структурна карактеризација синтетисаног Ce-Cys комплекса	38
4.1.1. ATR-FTIR	38
4.1.2. NMR.....	39
4.1.3. Елементарна анализа.....	41
4.2. SEM/EDS анализа микроструктуре алуминијумских легура AA7049 и AA7075 прије излагања корозионој средини.....	41
4.3. Резултати испитивања електричне проводљивости	44
4.4. Корозиона стабилност алуминијумских легура AA7049 и AA7075 у раствору NaCl	45
4.4.1. Резултати СЕИ мјерења.....	45
4.4.2. Резултати поларизационих мјерења.....	46
4.4.3. SEM анализа.....	47
4.5. Одређивање оптималне концентрације инхибитора корозије.....	48
4.5.1. Линеарна поларизациона отпорност.....	48

4.5.2.	Спектроскопија електрохемијске импеданције.....	50
4.5.3.	Потенциодинамичка поларизациона мјерења	55
4.6.	Инхибиторски ефекат Ce-Cys комплекса у односу на смјешу: цистеин + CeCl ₃	57
4.6.1.	СЕИ мјерења	57
4.6.2.	Потенциодинамичка поларизациона мјерењалици 38.....	60
4.6.3.	FTIR анализа након електрохемијских мјерења.....	61
4.7.	Инхибиторски ефекат цистеина у присуству лантаноида	62
4.7.1.	СЕИ мјерења	62
4.7.2.	Потенциодинамичка поларизациона мјерења	64
4.8.	Детаљнија анализа смјеше Се-цистеина	65
4.8.1.	СЕИ мјерења	65
4.8.2.	LSV мјерења.....	67
4.9.	SEM/EDS анализа након електрохемијских испитивања у присуству инхибитора	69
4.10.	AFM анализа алуминијумске легуре са и без присуства инхибитора	73
4.11.	XPS анализа алуминијумске легуре са присуством инхибитора корозије.....	74
4.12.	Одређивање угла квашења	77
4.13.	Изглед узорака третираних раствором NaCl у присуству испитиваних инхибитора корозије.....	78
4.14.	Ефикасност инхибитора корозије у зависности од температуре и њихова термодинамика.....	79
4.14.1.	Кинетички параметри	79
4.14.2.	Адсорпциона изотерма	81
4.14.3.	Термодинамички параметри адсорпције инхибитора	83
4.15.	Теорије функционалне густине DFT	84
5.	ЗАКЉУЧАК.....	87
	Литература	90

1. УВОД

Алуминијум и његове легуре имају важну улогу у савременој индустрији, при чему је последице челика алуминијум други метал по заступљености и има широку примјену у инжењерству. Алуминијумске легуре серије 7xxx, као што су AA7075 (Al-Zn5,5-Mg-Cu) и AA7049 (Al-Zn8-Mg-Cu), карактеристичне су по својој високој чврстоћи, малој густини, термичким својствима и могућности полирања, што их чини основним материјалом у разним индустријама. Користе се у војној индустрији, претежно за морнарицу и војску, као и у поморском, аутомобилском и ваздухопловном сектору¹.

Најзначајнија карактеристика алуминијума је његова отпорност на корозију, као и способност спонтаног формирања заштитног филма (Al_2O_3) на површини. Међутим, ова отпорност на корозију се лако нарушава у киселим и алкалним условима. Присуство хлоридних јона, посебно у морској води или морској атмосфери, негативно утиче на алуминијум и његове легуре, смањујући им отпорност на корозију¹. У присуству хлоридних јона, ове легуре су склоне локализованим типовима корозије, као што су тачкаста корозија, интеркристална корозија, раслојавајућа корозија и напонска корозија^{2,3}. Легура алуминијума AA7075 се обично користи након једноступеног или двоступеног термичког таложења (старења). Током једноступеног старења (Т6 термички третман) формирају се Guinier-Preston (GP) зоне и полукохерентни преципитати η' који обезбјеђују максималну чврстоћу легура. Током друге фазе старења, легура алуминијума AA7075 добија микроструктуру која обезбјеђује високу отпорност на напонску корозију, са специфичним смањењем чврстоће (Т76 и Т73 термички третмани)⁴⁻⁷. Након једноступеног и двоступеног старења, легуре алуминијума AA7075 и AA7049 имају релативно ниску отпорност на тачкасту корозију. Стога је значајно развити поступак за заштиту алуминијумских легура од корозије у присуству хлоридних јона.

Корозија је процес пропадања материјала услед хемијских и електрохемијских реакција са околном средином. Овај процес посебно погађа метале, а један од метала који је посебно подложен корозији је алуминијум, као и његове легуре. Корозија алуминијума се обично јавља као резултат реакције алуминијума или његових легура са кисеоником у присуству влаге или воде. Главна форма корозије алуминијума је стварање танког слоја оксида на површини метала, познатог као алуминијум оксид (Al_2O_3). Међутим, овај оксидни слој дјелује као заштита од даље корозије, јер спрјечава продор воде и кисеоника до површине метала. Под одређеним условима, као што су висока влажност, изложеност агресивним хемикалијама или присуство других метала, може се убрзати процес корозије алуминијума. Када се оксидни слој оштети, може доћи до континуиране корозије која може довести до пропадања алуминијума. Да би се смањили ризици од корозије алуминијума, користе се различите методе заштите.

Избор и примјена одговарајућих метода спрјечавања корозије су од суштинског значаја за заштиту и ефикасну употребу металних конструкција. Већина индустрија укључујући нафтну и гасну индустрију, индустрију десалинизације воде и хемијску индустрију имају проблем корозије који резултују огромним економским губицима. Међу различитим стратегијама контроле корозије, употреба инхибитора корозије је можда најједноставнији, најекономичнији и најефикаснији приступ који се користи у индустрији. Инхибитор корозије се може дефинисати као супстанца која када се дода у одговарајућој количини у корозиону средину, значајно смањује степен корозије. Додавањем инхибитора у корозиону средину, брзина корозије се смањује на прихватљив ниво^{8,9}. Већ дуги низ година, хромати се веома успјешно користе као одлични инхибитори корозије. Механизам њиховог дјеловања се заснива на редукцији хрома са Cr^{6+} на Cr^{3+} јоне и формирању заштитног филма хром-хидроксида на површини метала.

Међутим, употреба једињења која садрже хексавалентни хром је ограничена у Европској унији због њихове високе токсичности и канцерогености^{10,11}. Данас није довољно да инхибитори буду само ефикасни у заштити од корозије, већ би ова једињења требало да буду еколошки прихватљива и да не наносе штету по људско здравље.

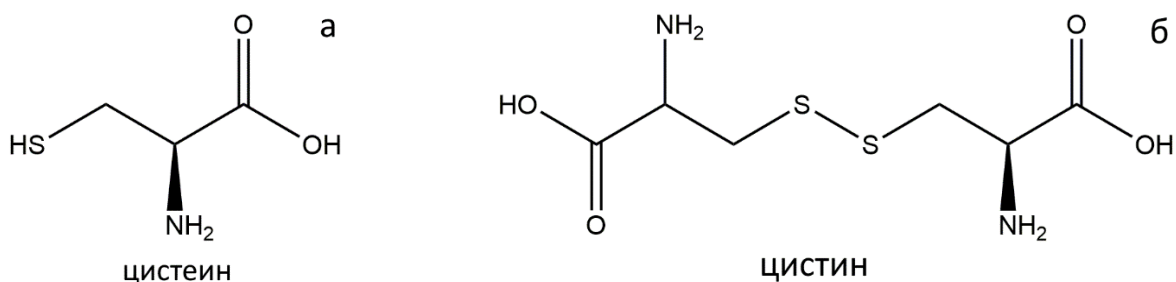
Еколошки безбједни инхибитори се могу подијелити у двије категорије, а то су *органски* и *неоргански* инхибитори. Ови инхибитори су познати и као зелени (*engl. Eco-friendly*) инхибитори. Посљедњих деценија, многи истраживачи су посветили велику пажњу проналажењу еколошки прихватљивих инхибитора корозије, који имају заштитни ефекат упоредив са инхибиторима хромата. Најпознатији неоргански инхибитори корозије су лантаноиди (*engl. Rare Earth Metals, REM*). Њихове соли су се показале као ефикасна заштита легура алуминијума, као и разних других метала, а такође нису штетне по животну средину. За сада је познато да су соли церијума веома добри инхибитори корозије и од свих лантаноида оне су највише испитиване^{11,12}.

Arnott и сар.^{13,14} су истраживали хлориде различитих лантаноида као потенцијалних инхибитора корозије за алуминијумске легуре AA7075 у раствору NaCl. Показало се да церијум-хлорид (CeCl_3) има најбољи инхибиторски ефекат за алуминијумску легуру AA7075. Улога церијум-хлорида (CeCl_3) као инхибитора корозије је добро позната и објашњена рН вођеним процесом¹⁵⁻¹⁷. Наиме, Се-оксид/хидроксид се таложи на катодним укључцима и на тај начин смањује брзину катодне реакције, а самим тим и укупан процес корозије. Испитиване су различите неорганске соли церијума како би се повећала инхибиторска ефикасност једињења на бази церијума, а неке од њих су нитрати¹⁸⁻²⁰, перхлорати²¹ и сулфати^{18,21-27}. Поред неорганских соли церијума^{18,21,26,27}, анализирани су и органске соли церијума као што су дифенил фосфат²⁴, формијат²³, ацетат^{23,28-30}, цитрат³¹ и пропионат²³.

Научници су све више заинтересовани за органска једињења која могу бити потенцијални инхибитори корозије, у замјену за до сада најчешће коришћене штетне инхибиторе³²⁻³⁵. Најефикаснији инхибитори корозије припадају органским једињењима која садрже хетероатоме (као што су P, S, N, O) и вишеструке везе, уз додатак неких функционалних група³³. Такође је познато да су органска једињења која имају -ОН, -COOH, NH₂ итд. групе, одлични инхибитори корозије посебно у киселим срединама³⁵. Једна од група једињења која садрже двије функционалне групе различите хемијске природе су аминокиселине. Аминокиселине се истичу као потенцијални еколошки (зелени) инхибитори. Оне су нетоксичне, растворљиве у води, релативно јефтине, биоразградиве и потичу из природе^{36,37}. Ове киселине садрже двије функционалне групе различите хемијске природе: амино (-NH₂) групу и карбоксилну (-COOH) групу. Аминокиселине које садрже сумпор и дужи ланац угљоводоника показале су већи инхибиторски ефекат. Додатне групе, или групе које повећавају густину електрона на α-С атому, такође имају бољу инхибиторску активност.

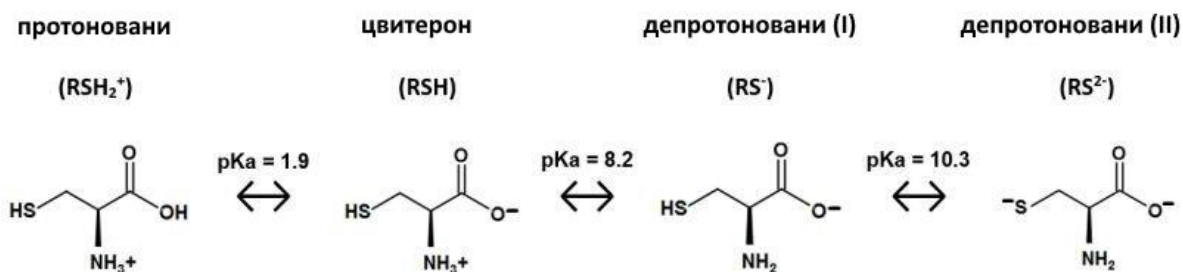
Цистеин је веома честа аминокиселина која се налази у многим протеинима и ензимима (нпр. кератин у коси), и у роговима и перју. Хемијска формула цистеина је C₃H₇NO₂S (Слика 1.а). Цистеин садржи амино (-NH₂), карбоксилну (-COOH) и тио (-SH) групу и може да комплексира многе метале. Поред тога, цистеин може да формира везе са површином метала³⁸, тј. може да се веже за површину метала преко све три функционалне групе, што му даје велики број могућности заштите од корозије.

Цистин (Слика 1.б) је дисулфид који се добија оксидацијом аминокиселине цистеина. Аминокиселина цистин је присутна у дигестивним ензимима, ћелијама имуног система, скелетном и везивном ткиву, кожи и коси, али се најчешће добија из два молекула цистеина. Из формуле цистина (SCH₂CH(NH₂)CO₂H)₂ се види да у свом саставу има двије карбоксилне групе, двије амино групе и дисулфидну везу.



Слика 1. Дводимензионална (2D) хемијска структура: а) цистеина и б) цистина.

Дакле, хемија L-цистеина је сложена, и он може имати различите хемијске облике у зависности од рН средине (Слика 2).



Слика 2. Хемијски облик L-цистеина у зависности од вриједности рН раствора³⁴.

Цистеин је до сада испитан као инхибитор корозије на легурама алуминијума Al-Mn (AA3003)³⁴, легурама угљеничног челика³⁹, као и на легурама бакра Cu-30Ni⁴⁰, Cu5-Zn-5Al-1Sn⁴¹ и Cu(111)⁴². Мјешавина два различита једињења (синергетски ефекат) се често користи за повећање ефикасности инхибитора корозије као и за смањење њихове цијене^{32,39,43,44}. Нека истраживања су показала синергетски ефекат органских инхибитора корозије са неорганским солима у различитим киселим, алкалним и неутралним срединама, међутим истраживања међусобног дејства два и више једињења се и даље испитују⁴⁵⁻⁴⁷. Forsyth и Hinton су испитивали синтетисане комплексе на бази лантаноида са различитим органским једињењима као ефикасним инхибиторима на легурама алуминијума^{48,49} и челицима⁵⁰⁻⁵². У литератури⁴⁸ постоје подаци о смањењу густине струје корозије синтетисаних једињења церијум-меркаптоацетата или празеодијум-меркаптоацетата (MAcet) у поређењу са смјешама CeCl₃ или PrCl₃ са Na-MAcet. Nam и сар.⁵⁰ су користили још једно органско једињење лантаноида, празеодијум-4-хидроксицинамат, као ефикасан мјешовити инхибитор на челику у присуству CO₂. Vlin и сар.⁵¹ су испитивали REM(4-OHcin)₃ и добили резултате који показују да је у питању ефикасан мјешовити инхибитор корозије на челику који се састоји од дебљег горњег слоја и танког, отпорнијег унутрашњег слоја. Преглед најважнијих истраживања о лантаноид-органским инхибиторима на челику Универзитета Monash и Deakin дат је у литератури⁵². Дакле, механизми инхибиције два једињења која дјелују заједно могу бити обезбијеђени њиховим синергетским дејством или формирањем комплекса када формирају различит број лиганда доступних за потенцијалну адсорпцију и инхибицију.

Међутим, још увијек не постоји јасно мишљење о томе који би од ова два приступа довео до већег инхибиторског ефекта на легуре алуминијума. Иако је објављен велики број радова који разматрају инхибиторски ефекат соли церијума на различите легуре алуминијума, као што су AA2024 и AA7075, мјешавина јона церијума и цистеина је испитана за сада само на угљеничним челицима P110⁵³.

Ова докторска теза усмјерена је на развој и процјену еколошки прихватљивих инхибитора корозије за легуре алуминијума AA7075 и AA7049. Примарни циљ је истраживање ефеката инхибиције корозије цистеина, његовог деривата цистина и новосинтетизованог комплексног једињења церијум-цистеина (Ce-Cys).

Инхибиторска својства цистеина и његових деривата у раствору NaCl биће процењивана применом уобичајених електрохемијских техника: спектроскопије електрохемијске импеданције (СЕИ), потенциодинамичке поларизације (LSV), и линеарне поларизационе отпорности (LPR). Хемијска и структурна својства синтетисаног инхибитора биће испитивана примјеном елементарне анализе, нуклеарном магнетном резонанцом (NMR) и инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Поред тога, морфологија површине метала биће испитана оптичком микроскопијом (ОМ) и скенирајућом електронском микроскопијом (SEM), док ће се присуство инхибиторског слоја, као и његов састав и физико-хемијска својства на површини метала потврдити енергетско-дисперзивним спектрометром (EDS), рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (XPS) и микроскопијом атомских сила (AFM).

Значајан аспект овог истраживања је да се испита синергетски ефекат јона церијума и цистеина, јер су се досадашње студије углавном фокусирале само на испитивање церијумових соли на различитим легурама алуминијума, док је комбинација церијума и цистеина испитана само на угљеничном челику. Ова студија има за циљ да употпуни ову празнину испитивањем међусобног утицаја церијума и цистеина на инхибицију корозије алуминијумских легура AA7075 и AA7049. Истраживањем ће се процијенити ефикасност и неорганских (на бази лантаноида: церијум, лантан, неодијум) и органских (на бази цистеина) инхибитора, фокусирајући се на утицај различитих концентрација инхибитора и различитих температура на процес инхибиције корозије како би се добили кинетички и термодинамички параметри.

Истраживање ће допринијети бољем разумијевању механизма инхибиције корозије кроз квантитативне процјене инхибиторских својстава и оптимизације услова за максималну заштиту легура. Прорачуни помоћу теорије функционалне густине (DFT) ће се радити како би допунио експериментални рад и добио детаљнији увид у механизме инхибиције.

Ово истраживање има за циљ да понуди нове увиде у механизме корозије и инхибиције, отварајући пут развоју ефикасних и еколошки прихватљивих инхибитора корозије.

2. ТЕОРИЈСКИ ДИО

2.1. Алуминијум и алуминијумске легуре

Алуминијум високог степена чистоће спада у меке метале са максималном чврстоћом од 10 МРа, те се као такав не користи у индустрији. Присуство нечистоћа (Fe и Si), даје алуминијуму већу чврстоћу. Додавањем различитих легирајућих елемената у алуминијумску основу побољшавају се својства алуминијума, као што су отпорност на корозију, могућност ковања и ваљања, чврстоћа и сл. Такав алуминијум је комерцијално употребљив (има чистоћу 99-99,6%) и као такав представља алуминијумску легуру. Због своје јачине, мале густине и отпорности на корозију, легуре алуминијума се користе у индустријама, а најчешће у грађевинарству, аутомобилској и ваздухопловној индустрији.

У алуминијумским легурама, алуминијум се користи као основа, а као примарни легирајући елементи додају се Mg, Si, Cu, Mn, Zn и Li. Алуминијумске легуре се могу класификовати у осам категорија, у односу на легирајуће елементе који улазе у њихов састав. Различите серије легура и главни легирајући елементи су⁵⁴:

- 1xxx: чист алуминијум, нема легирајућих елемената;
- 2xxx: бакар, бакар и магнезијум;
- 3xxx: манган;
- 4xxx: силицијум,
- 5xxx: магнезијум;
- 6xxx: магнезијум и силицијум,
- 7xxx: цинк, магнезијум и бакар
- 8xxx: остали елементи који нису у другим серијама (Li).

Алуминијумске легуре серије 7xxx су врста легура које су познате по својој изузетној чврстоћи. Легуре су састављене од алуминијума, и цинка као примарног легирајућег елемента, уз додавање магнезијума и бакра у мањим количинама. Ове легуре алуминијума се широко користе и имају разне примјене како у индустрији, тако и у комерцијалној употреби.

Једна од примарних примјена алуминијумских легура серије 7xxx је у ваздухопловству. Алуминијумске легуре серије 7xxx се такође често користе у конструкцији свемирских ракета и сателита јер могу да издрже екстремне температурне промјене и висок ниво радијације, а такође и њихова добра отпорност на замор чини их одличним материјалом за примјене које захтијевају континуирани удар и напрезање па се користе у индустрији спортске опреме. Још једна значајна примјена алуминијумских легура серије 7xxx је у транспортној индустрији. Изузетна чврстоћа и отпорност на корозију овог материјала чини га одличним за поморску употребу, као што су трупови чамаца и пропелери. Висок однос чврстоће и тежине ових легура чини их погодним за различите структурне компоненте. Алуминијумске легуре серије 7xxx су широко примјенљиван материјал за индустрије које захтијевају материјале одличних својстава.⁵⁴

Номинални састав алуминијумских легура из серије 7xxx, као и њихова примјена, приказане су у Табели 1.

Табела 1. Номинални састав легуре алуминијума серије 7xxx (% тежине) и њена примјена

Легура	Легирајући елементи	Садржај Al	Примјена
7005	Zn 4,5; Mn 0,45; Mg 1,4; Zr 0,14; Cr 0,13; Ti 0,04;	93,3	Екструзија
7010	Zn 6,2; Cu 1,7; Mg 2,35; Zr 0,1;	93,3	Ваздухопловство
7022	Zn 4,7; Mn 0,2; Cu 0,7; Mg 3,1; Cr 0,2;	91,1	Плоче, калупи ⁵⁵
7034	Zn 11; Cu 1,0; Mg 2,3;	85,7	Кидање 750тпа ⁵⁶
7039	Zn 4,0; Mn 0,2; Mg 3,3; Cr 0,2;	92,3	Ваздухопловна оклопна плоча
7049	Zn 7,7; Cu 1,6; Mg 2,45; Cr 0,15;	88,1	Универзалан, Ваздухопловство. <i>За израду дијелова за ковање са високом отпорношћу на пуцање, нпр., компоненти авиона и дијелова пројектила укључујући стајни трап, хидрауличне цилиндри и дијелове за екструзију. Има високу чврстоћу и отпорност на замор скоро исту као AA 7079, али са већом жилавошћу</i>
7050	Zn 6,2; Cu 2,3; Mg 2,3; Zr 0,1;	89,0	Универзалан, Ваздухопловство
7055	Zn 8,0; Cu 2,3; Mg 2,3; Zr 0,1;	87,2	Плоча, екструзија, ваздухопловство ⁵⁷
7065	Zn 7,7; Cu 2,1; Mg 1,6; Zr 0,1;	88,5	Плоча, ваздухопловство ⁵⁸
7068	Zn 7,6; Cu 2,0; Mg 2,5; Zr 0,12;	87,6	Ваздухопловство, Кидање 710тпа
7072	Zn 1,0;	99,0	Лист, фолија
7075	Zn 5,6; Cu 1,6; Mg 2,5; Cr 0,23;	90,0	Универзалан, Ваздухопловство, ковање <i>За израду оквира авиона, калуца и конструкцијских дијелова високог напрезања са високом чврстоћом и отпорношћу на корозију</i>
7079	Zn 4,3; Mn 0,2; Cu 0,6; Mg 3,3; Cr 0,15;	91,4	-
7085	Zn 7,5; Cu 1,6; Mg 1,5;	89,4	Дебела плоча, ваздухопловство ⁵⁹
7090	Zn-Al-Mg-Cu са Co 1,5%		Висока чврстоћа, дуктилност/растељивост и отпорност на напонску корозију ⁶⁰
7091	Zn-Al-Mg-Cu са Co 0,4%		Висока чврстоћа, дуктилност/растељивост и отпорност на напонску корозију ³
7093	Zn 9,0; Cu 1,5; Mg 2,5; O 0,2; Zr 0,1;	86,7	Ваздухопловство
7116	Zn 4,5; Cu 0,8; Mg 1;	93,7	-
7129	Zn 4,5; Cu 0,7; Mg 1,6;	93,2	-
7150	Zn 6,4; Cu 2,2; Mg 2,35; O 0,2; Zr 0,1;	89,05	Ваздухопловство
7178	Zn 6,8; Cu 2,0; Mg 2,7; Cr 0,26;	88,1	Универзалан, Ваздухопловство
7255	Zn 8,0; Cu 2,3; Mg 2,1; Zr 0,1;	87,5	Плоча, ваздухопловство ⁶¹
7475	Zn 5,7; Cr 0,22; Mg 2,3; Si 1,5;	90,3	Универзалан, Ваздухопловство

У овом раду су испитиване алуминијумске легуре AA7075 и AA7049, које су веома значајне легуре алуминијума јер се често користе у различитим индустријским секторима због својих добрих механичких својстава.

AA7075 (ISO ознака AlZn5,5MgCu)

Састав: AA7075 је легура алуминијума високе чврстоће која укључује алуминијум, цинк, магнезијум, и бакар као основне елементе.

Карактеристике: Позната је по изузетној чврстоћи и високој жилавости, што је чини погодном за употребу у авио индустрији, аеронаутици, војним возилима, и другим захтјевним примјенама. Такође има добру отпорност на корозију. Поред тога, може имати добра својства отпорности на замор, што је кључно у авио индустрији гдје материјал мора издржати константно оптерећење током времена.

AA7049 (ISO ознака AlZn8MgCu)

Састав: AA7049 је такође легура алуминијума високе чврстоће која садржи алуминијум, цинк, магнезијум, и бакар, али обично садржи и мање количине других елемената, као што су манган и цирконијум.

Карактеристике: AA7049 је посебно дизајнирана за употребу у авио индустрији и војним примјенама, због отпорности на замор. Ова легура обично има боља својства на високим температурама и бољи отпор на корозију у агресивним срединама.

Ознака термичке обраде (термичког третмана)

Ознаке термичке обраде су⁵⁴:

- F: фабрички произведен
- H: деформационо ојачан (хладно обрађен) са или без термичке обраде
- O: потпуно жарен (меко жарен)
- W: само термички обрађен чврсти раствор
- T: термички обрађен за постизање стабилности

Ознакама T73 и T6 се приказују различите термичке обраде које се примјењују на алуминијумске легуре, као што су AA7075 или AA7049, којима се постижу одређена механичка својства. Обрадом T6 се постиже максимална чврстоћа, док се T7 обрадом добија максимална жилавост.

Ознака T6 представља термички обрађен чврсти раствор и вјештачки старен узорак. Термичко стање T6 је уобичајено за алуминијумске легуре као што су AA7075 и AA7049. Ово термичко стање доприноси високој чврстоћи и добрим механичким својствима, али може имати недостатке по питању жилавости, што га чини пригодним за примјене гдје је неопходна висока чврстоћа.

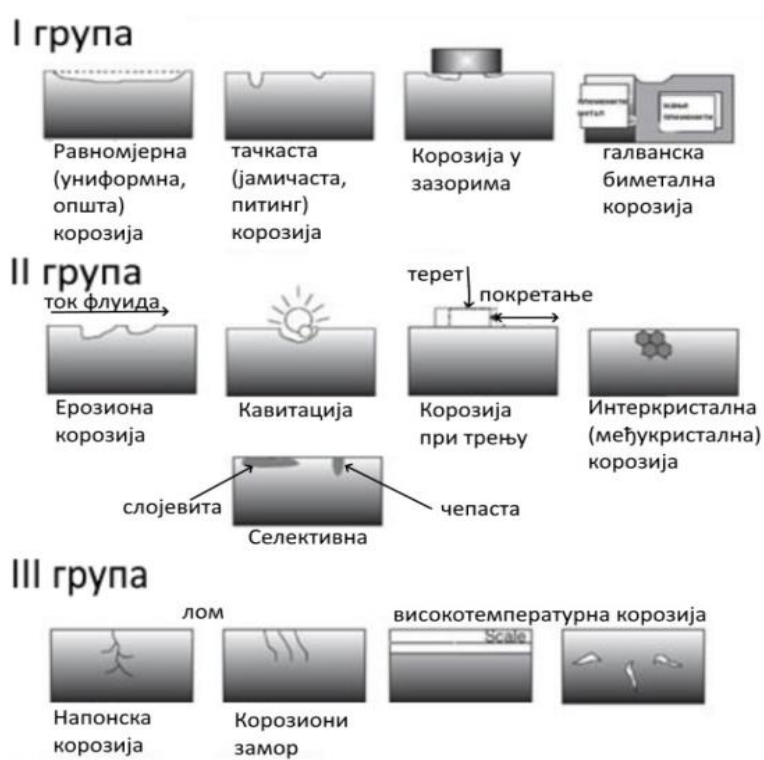
Ознака T73 представља термички обрађен чврсти раствор и стабилизован узорак. Термичко стање T73 је често примјењивано на алуминијумским легурама AA7075 и AA7049. Главни циљ T7 термичке обраде је постизање жилавости и отпорности на лом, посебно на високим температурама и често се користи за војне примјене.

2.2. Корозија и врсте корозије

Корозија се може дефинисати на различите начине, али најчешће се под тим појмом подразумева деструктиван процес који настаје као резултат хемијске или електрохемијске реакције између метала, односно легуре метала, и његовог окружења^{62,63}.

Корозија метала се јавља у различитим облицима, и најчешће се може примјетити визуелно или примјеном одговарајућег микроскопа. Корозија која се јавља у експлоатационим условима се често анализира помоћу експерименталних техника које укључују и експерименталну анализу⁶⁴.

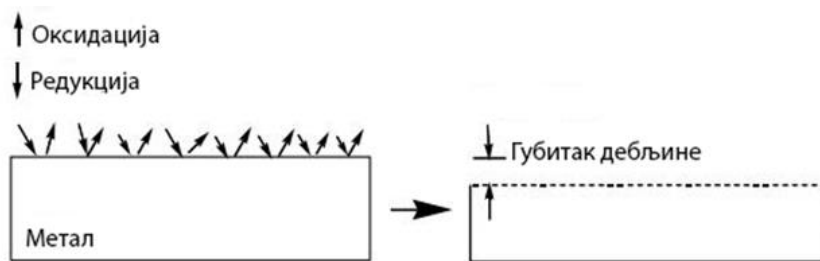
Различите врсте корозије приказане су на Слици 3. У прву групу спадају равномјерна (униформна) корозија, тачкаста (питинг) корозија, галванска (биметална) корозија и корозија у зазорима. У другу групу спадају ерозиона корозија, кавитација, корозија при трењу, селективна корозија и интеркристална корозија, док у трећу групу спадају напонска корозија, корозиони замор и високотемпературна корозија.



Слика 3. Најчешћи облици корозије метала^{63,65}.

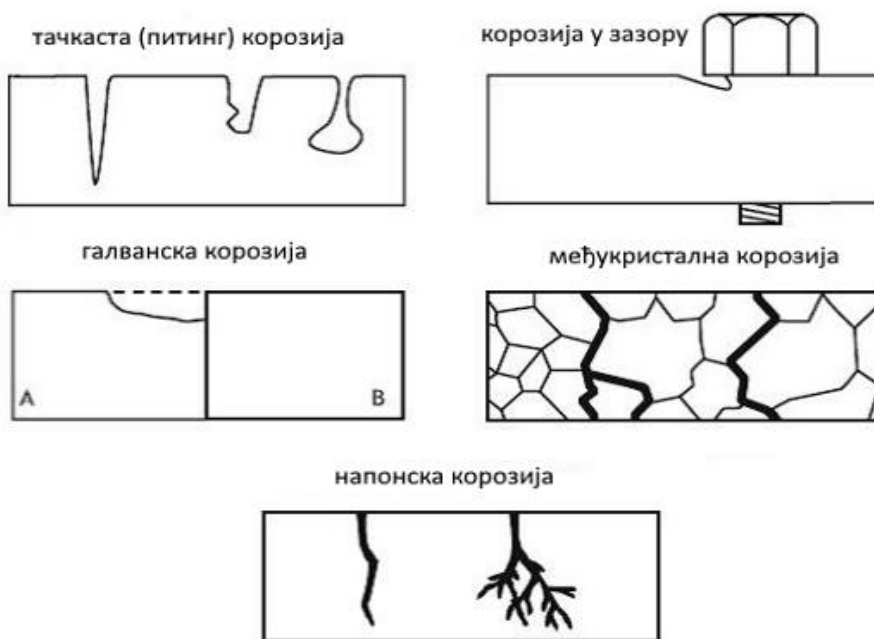
Електрохемијска корозија се по типу, може подијелити на *хомогену* и *нехомогену* корозију.

Хомогена (униформна, равномјерна, општа) корозија се одвија равномјерно преко цијеле површине метала. То значи да је брзина корозије једнака на свим дијеловима површине и као резултат долази до подједнаког смањења читаве дебљине метала^{54,66}. Ова врста корозије се може визуелно детектовати и уобичајена је у окружењима гдје су метали изложени влажним условима или агресивној средини. Шематски приказ равномјерне корозије метала приказан је на Слици 4.



Слика 4. Шематски приказ равномјерне (униформне) корозије метала⁶⁴.

Нехомогена (неуниформна, локализована) корозија се дешава неравномјерно на површини метала, и јавља се интензивније на неким дијеловима док друга мјеста остају мање оштећена или нетакнута. У ову врсту корозије спадају тачкаста (питинг, јамичаста) корозија, корозија у зазорима, галванска, интеркристална (међукристална) корозија и напонска корозија (Слика 5).



Слика 5. Шематски приказ најчешћих видова нехомогене корозије метала⁶⁷.

Тачкаста (питинг или јамичаста) корозија се одвија на металима који имају оксидни заштитни филм, у присуству анјона као што су нпр. хлориди, сулфати, бромиди, флуориди и сл. Агресивни анјон раствара оксидни филм, и оштећује метал испод оксида у виду малих рупица (питинга).

Корозија у зазору настаје зато што у зазору дође до брзе потрошње оксидационог средства. Тада потенцијал метала у зазору постаје негативнији, а зазор постаје анодно мјесто и убрзано се раствара. Катодна површина обухвата област метала ван зазора и она је много већа у односу на анодну површину унутар зазора. Услијед тога површина метала у зазору се додатно убрзано раствара.

Галванска (контактна или биметална) корозија се јавља код споја два метала која имају различите електронске потенцијале у присуству корозионе средине. Метал који има позитивнији електродни потенцијалом се понаша катодно, док се метал са негативнијим потенцијалом понаша анодно и раствара се брже него када није у контакту са катодним металом.

Међукристална (интеркристална) корозија је карактеристична за легуре које подлијежу неадекватној термичкој обради. Под дејством термичке обраде на граници зрна може доћи до издвајања одређених фаза или област непосредно уз границе зрна бива осиромашена појединим компонентама легуре које су критичне за корозиону стабилност, нпр. код алуминијумских легура серије 2xxx, 5xxx, 6xxx и 7xxx, или услед формирања хромом осиромашених зона по границама зрна код аустенитних нерђајућих челика. Код алуминијумских легура серије 2xxx на граници зрна долази до издвајања фаза богатих баком, уз формирање зона уз границу зрна које имају нижи садржај бакра и које се лако растварају. Код аустенитних нерђајућих челика, на границама зрна се издвајају хром карбиди, а формиране области у близини граница зрна су осиромашене хромом и лако се растварају. Код алуминијумских легура серије 5xxx, 6xxx и 7xxx фазе које се издвајају на граници зрна су анодне, оне се растварају и доводе до интеркристалне корозије.

Напонска корозија настаје код метала и легура који су дуготрајно подвргнути затезном напрезању. Поред напрезања довољне јачине за одигравање процеса напонске корозије неопходно је да метал или легура буду склони ка напонској корозији и да буде присутна специфична корозиона средина (нпр. амонијак у случају месинга, хлориди у случају алуминијумских легура, OH^- јони у случају меког челика, итд.). Формира се прлина која постепено расте док се не створе услови за нагли механички лом. За одвијање процеса напонске корозије неопходно је да буду испуњена сва три претходно наведена услова. Ако један од наведених услова није испуњен, до напонске корозије неће доћи.

Да би се метал заштитио од електрохемијске корозије користе се различите методе као што су премазивање заштитним слојевима боје (лак, боја, пластична маса), галванизација цинком или другим металима, катодна заштита (метал постаје катода), легирање метала додавањем хрома или никла и анодизација (повећава се оксидни филм метала). Поред поменутих метода, употреба инхибитора корозије представља ефикасан начин заштите. Ова метода је погодна јер омогућава заштиту тешко доступних површина, што је главни недостатак поменутих метода. Употреба инхибитора је економски исплатива и лака за примјену у разним индустријама.

2.3. Инхибитори корозије

Инхибитори корозије су различита органска или неорганска једињења која се додају у корозиону средину и који утичу на брзину корозионих реакција. Инхибитори корозије се сматрају хемијским супстанцама које, када се додају у малим количинама у корозиону средину, могу смањити или спријечити тј. контролисати корозију метала.

Инхибитори корозије се сматрају првом линијом одбране метала од корозије у нафтној и хемијској индустрији⁶⁸. Они су дизајнирани да обезбиједо привремену заштиту метала током транспорта и складиштења, као и да обезбиједо заштиту од локализованих видова корозије која може настати услед локалне акумулације агресивних јона.

Еколошка прихватљивост инхибитора, њихова цијена, доступност и нетоксичност су неки од фактора који би требало да имају изузетно важну улогу када је у питању избор инхибитора корозије⁶⁹. Токсичност, биоразградивост и биоаккумуляција најчешће заступљених комерцијалних инхибитора корозије који се испуштају у животну средину представљају велики проблем. Иако штетност комерцијалних инхибитора корозије на животну средину није у потпуности дефинисана, није непознато да њихове хемијске компоненте имају опасан утицај како на људе тако и на околину⁷⁰.

Ефикасни инхибитори корозије треба да буду исплативи, компатибилни са околном средином и да произведу жељени инхибиторски ефекат при ниским концентрацијама⁷¹. Ефикасност инхибитора корозије (IE) се може израчунати примјеном следеће формуле:

$$IE = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

гдје су: v_0 – брзина корозије у раствору без присуства инхибитора, а v_i – брзина корозије у раствору у присуству инхибитора

Пошто је ефикасност инхибитора корозије у директној вези са степеном покривености површине (θ) инхибитором, од велике је важности познавање адсорпционе изотерме по којој се одиграва адсорпција. Постоји неколико врсти изотерми, а најпознатија је Ленгмирова изотерма. Степен покривености (θ) се рачуна по следећој формули:

$$\theta = \frac{I.E.}{100 (\%)} = \frac{m - m_i}{m} = \frac{j - j_i}{j} \quad (2)$$

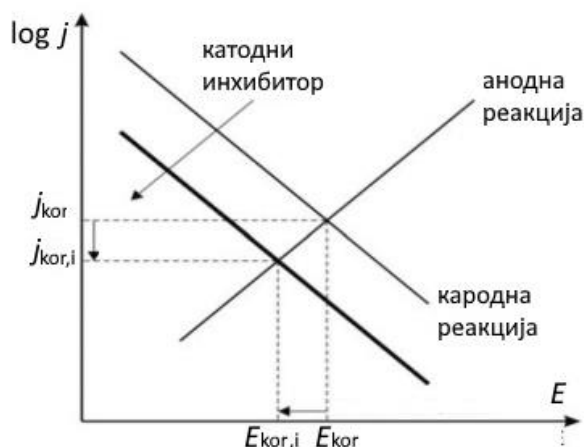
гдје су: m – губитак масе узорка у раствору без инхибитора, m_i – губитак масе узорка у раствору са инхибитором, j – густина струје корозије у раствору без инхибитора, j_i – густина струје корозије у раствору са инхибитором.

Инхибитори корозије се према електрохемијској реакцији коју успоравају могу подијелити на *катодне*, *анодне* и *мјешовите* инхибиторе, док се према хемијској природи дијеле на *органске* и *неорганске* инхибиторе.

2.3.1. Катодни инхибитори корозије

Катодни инхибитори корозије смањују брзину катодних реакција (редукција кисеоника или водоника) стварањем заштитног слоја на катодним површинама. Они дјелују на успоравање катодне реакције, што доводи до смањења густине струје корозије, не утичу или занемарљиво мало утичу на брзину анодне реакције⁷².

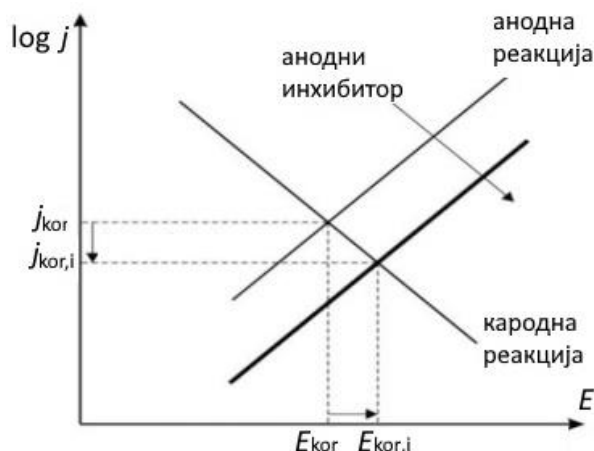
За катодне инхибиторе корозије је карактеристично да у њиховом присуству корозиони потенцијал постаје негативнији. На Евансовом дијаграму (Слика 6) су приказане потенциодинамичке поларизационе криве са и без присуства катодног инхибитора корозије.



Слика 6. Теоријски приказ потенциодинамичких поларизационих кривих за метал са и без присуства катодног инхибитора корозије на Евансовом дијаграму⁷².

2.3.2. Анодни инхибитори корозије

Анодни инхибитори на површини метала формирају заштитни оксидни слој и тиме смањују брзину растварања метала. Познати су и као пасивациони инхибитори будући да смањују брзину анодних реакција стварањем тешко растворљивих наслага (хидроксида, оксида или соли) у неутралним срединама. Ови инхибитори преводе метал у пасивно стање, помјерањем корозионог потенцијала у анодну област. На Евансовом дијаграму (Слика 7) су приказане потенциодинамичке поларизационе криве са и без присуства анодног инхибитора корозије.



Слика 7. Теоријски приказ потенциодинамичких поларизационих кривих за метал са и без присуства анодног инхибитора корозије на Евансовом дијаграму⁷².

Најпознатији анодни инхибитори садрже хромате, нитрите, фосфате, силикате, миолибдате, волфрамате, и сл. као и нека органска једињења.

Инхибитори на бази *хромата* садрже или натријум хромате (Na_2CrO_4) или натријум дихромате ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Заштитни пасивни филм који се формира садржи мјешавину гвожђе-оксида и хром-оксида који чине ове инхибиторе врло ефикасним. Шестовалентни хромати се редукују до тровалентног хрома електронима ослобођених при оксидацији гвожђа.

Нитрити се користе у заштити гвожђа и других метала (бакара, калаја и никла при $\text{pH} = 9-10$, као и алуминијума и алуминијумских легура) у различитим електролитима. Они су анодни инхибитори корозије и стварају заштитни филм на бази гвожђе-оксида/хидроксида на површини метала. Нитрити се користе у затвореним системима, јер би у супротном дошло до оксидације нитрита у нитрате, чиме се повећава ризик да дође до микробиолошке корозије. У присуству хлорида долази до оштећења пасивног филма, и ефикасност заштите се смањује⁶⁴.

Фосфати се користе као инхибитори корозије због своје способности да формирају заштитне слојеве на површини метала. Они дјелују са јонима метала из раствора стварајући нерастворне фосфатне слојеве који пасивирају површину метала. Користе се у системима за хлађење и водоводним инсталацијама. Као и код нитрита, у присуству хлорида може доћи до оштећења заштитног филма⁶⁴.

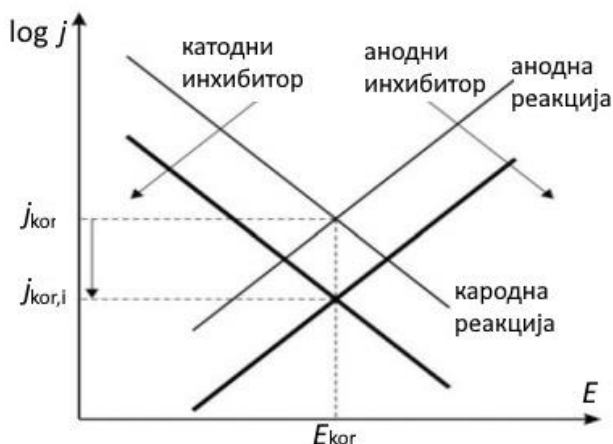
Силикати се као анодни инхибитори корозије најчешће користе у воденој средини. Они реагују са јонима метала из водених раствора и стварају нерастворне филмове који се таложе на површини метала и тако га штите. Силикати су еколошки прихватљиви, нетоксични и стабилни у широком опсегу pH , и самим тим су погодни за примјену у индустрији и домаћинству⁶⁴.

Молибдати се такође користе као анодни инхибитори корозије због своје способности да формирају заштитне оксидне филмове на површини метала. Они су посебно ефикасни у

неутралним и благо алкалним срединама, и користе се у разним индустријским системима (системи за гријање, хлађење). Слично као силикати, молибдати су еколошки прихватљиви и немају лош утицај на околину, а могу се користити у комбинацији са неким другим инхибиторима како би се постигао синергетски ефекат заштите⁶⁴.

2.3.3. Мјешовити инхибитори корозије

Мјешовити инхибитори корозије смањују брзину и катодне и анодне реакције (Слика 8). У овом случају инхибитор има једнак утицај и на анодну и на катодну реакцију па долази до смањења густине струје корозије, док корозиони потенцијал остаје непромјењен. Међутим, уколико је ефекат инхибитора на катодну реакцију јачи него на анодну реакцију, корозиони потенцијал може да се помјери у негативнију област, а уколико је ефекат инхибитора јачи за анодну него за катодну реакцију, онда се корозиони потенцијал помјера ка позитивнијим вриједностима.



Слика 8. Теоријски приказ потенциодинамичких поларизационих кривих за метал са и без присуства мјешовитог инхибитора корозије на Евансовом дијаграму⁷².

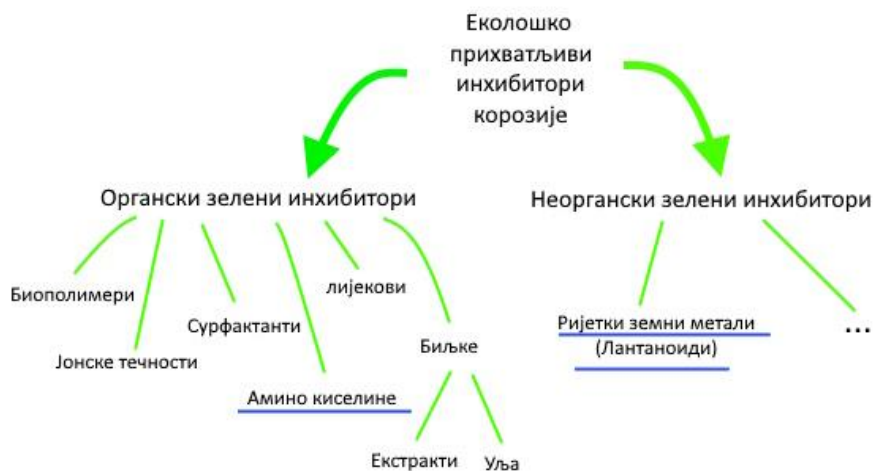
Органска једињења која се користе као инхибитори корозије се често не могу сврстати ни у катодне ни у анодне инхибиторе, и стога су познати као мјешовити инхибитори корозије. Мјешовити инхибитори пружају највећу заштиту од корозије, јер утичу на брзину и анодне и катодне реакције. Механизам заштите ових инхибитора се одвија на три начина: формирањем филма на површини метала, физичком адсорпцијом или хемијском адсорпцијом инхибитора на површину метала.

2.4. Подјела инхибитора према хемијској природи

Инхибитори корозије, поред тога што треба да буду ефикасни у заштити од корозије, треба да буду еколошки прихватљиви са што мање штете по људско здравље и околину. Због тога су новија истраживања усмјерена на проналазак зелених тј. еколошки прихватљивих инхибитора корозије. Овакви инхибитори треба да заштите метал и продуже животни вијек конструкцијама, а треба да буду нетоксични и да немају штетан утицај. Ови инхибитори потичу из обновљивих извора, нису скупи и лако су доступни. Еколошки прихватљиви инхибитори могу се подијелити на *органске* и *неорганске* инхибиторе као што је приказано на Слици 9.

Еколошки прихватљиви инхибитори корозије се користе за заштиту метала, опреме и конструкција и таква једињења треба да буду нетоксична и еколошки прихватљива због

неопходне безбједности животне средине. Управо таква еколошки прихватљива једињења се називају *зелени инхибитори* или *eco-friendly* инхибитори.



Слика 9. Подјела еколошки прихватљивих инхибитора корозије.

Ефикасност до сада испитаних зелених инхибитора је мања од ефикасности комерцијалних штетних инхибитора, при чему је углавном потребно користити веће концентрације зелених инхибитора. Такође, зелени инхибитори корозије, иако еколошки прихватљиви, имају неке значајне недостатке. Будући да се често добијају из природних ресурса, њихов састав може варирати због фактора као што су климатске промјене, генетске разлике биљака и састав земљишта, што доводи до неуједначене ефикасности. Такође, мање су ефикасни у агресивним корозионим срединама, а органски инхибитори могу подстакнути раст микроорганизама, што представља ризик од биолошког загађења, посебно у водоводним системима. Неке од ових супстанци су склоне деградацији, што смањује њихову дугорочну ефикасност и захтијева често одржавање. Управо због ових фактора, примјена зелених инхибитора може бити ограничена у одређеним условима. Међутим, у скорој будућности се очекује да оваква врста инхибитора постане доминантнија.

2.4.1. Органски инхибитори корозије

Органски инхибитори корозије се широко користе у разним индустријама због своје задовољавајуће ефикасности, могућности примјене у широком температурном опсегу, компатибилности са материјалима које штите, добре растворљивости и релативно ниске токсичности^{73,74}.

Органски инхибитори дјелују тако што стварају филм на површини метала и могу дјеловати као анодни, катодни или мјешовити инхибитори. Њихова инхибиција повезана је са њиховом хемијском структуром и физичко-хемијским својствима (врста функционалних група, густина електрона на атомима донора, карактер π -орбитале и сл.).

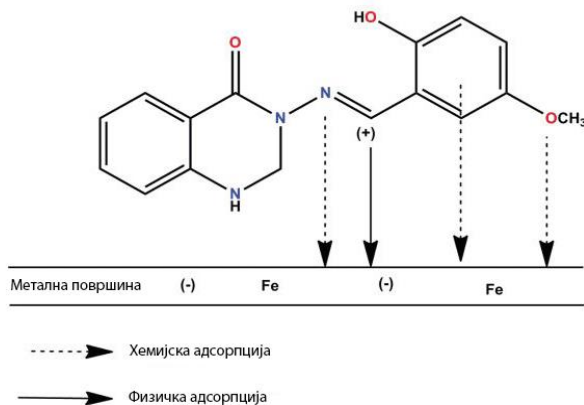
Инхибиција корозије се најчешће приписује адсорпцији и стварању заштитног филма⁸. Стварање заштитног филма догађа се уз помоћ јаких интеракција, попут адсорпције π -орбитале, хемисорпције или електростатичке адсорпције које спријечавају корозионе врсте да нападају површину метала⁷⁵. Ова адсорпција је обично дебљине једног молекулског слоја и не продире у унутрашњост метала⁷⁶. Физичко-хемијска својства као што су функционалне групе, стерни фактори, ароматичност, π -орбитални карактер донирајућих електрона, густина електрона на

атомима донора и електронска структура молекула управљају процесом адсорпције^{77,78}.

Ефикасност дјеловања органског инхибитора корозије зависи од његове адсорпционе способности као и механичких, структурних и хемијских карактеристика адсорпционих слојева формираних у одређеном окружењу⁷⁹. Међу различитим органским инхибиторима корозије, најдоступнија су хетероциклична једињења. Органска једињења која имају хетероатоме и која имају више О, Н и С атома, имају већи алкални карактер и густину електрона и тако дјелују као бољи инхибитори корозије^{8,9,70,80,81}. Органска једињења која садрже атоме кисеоника, азота и/или сумпора су активни центри за процес адсорпције тј. блокирају активна мјеста корозије адсорбујући се на површину метала. Ефикасност инхибиције треба да слиједи следећи редослијед: $O < N < S < P$, и он је обрнут од редослиједа електронегативности ових атома⁸².

Ефикасан органски инхибитор корозије обично садржи поларне функционалне групе са атомима S, O или N у молекулу и хидрофобни дио који ће од површине метала одбити корозионе врсте које садрже воду. Сматра се да је поларна глава молекула одговорна за успостављање адсорпционог слоја³³.

Органски инхибитори корозије дјелују на начин да се адсорбују на површини метала, формирајући заштитни филм који истискује воду са површине и тако штити метал од корозије. Овај поступак није чисто физичке или чисто хемијске природе, јер на адсорпцију утичу хемијска структура органских инхибитора, природа и количина наелектрисања, расподјела наелектрисања у молекулу и врста окружења (pH раствора или потенцијал електроде). *Физичка адсорпција* се заснива на електростатичкој интеракцији између наелектрисане површине метала и наелектрисаног молекула инхибитора корозије⁸². *Хемијска адсорпција* је повезана са интеракцијом донор-акцептор између слободних електронских парова и празне *d*-орбитале ниске енергије молекула инхибитора и метала (Слика 10)⁸². Снага везе код хемисорпције зависи од густине електрона на атому донора код функционалне групе, као и од поларизације те групе. Када је атом Н који је везан за С у прстену, замијењен супституентном групом (-NH₂, -NO₂, -СНО или -COOH) побољшава се инхибиција корозије³⁵.



Слика 10. Шематски приказ адсорпционог механизма Шифове базе на челику⁸².

Аминокиселине

Аминокиселине су органска једињења тј. органске киселине. Органске киселине су углавном показале добре инхибиторске карактеристике, а значајно је да оне нису штетне по људско здравље и околину. Ове киселине и њихови деривати садрже хемијски и структурно различита једињења и садрже атоме као што су O, N, S и P за које се зна да имају већу густину електрона која им даје боља инхибиторска својства. Међу органским киселинама које показују

потенцијално добре инхибиторске карактеристике најзначајнији су деривати аминокиселина, али и други деривати попут никотинске, танинске, мравље, сирћетне киселине и сл.

Аминокиселине су молекули који посједују најмање једну карбоксилну (-COOH) и једну амино (-NH₂) групу која је обично везана за исти атом угљеника (α -угљеник или 2-угљеник). Остали лиганди на α -угљенику су -N или -R групе различитих величина, облика и хемијских својстава. Присуство -R група као што су OH, SH или фенил, молекулу аминокиселине помажу да се боље адсорбују на површину метала. Њихове различите структурне комбинације омогућавају постизање различитих карактеристика једињења која се тичу хетероатома и која се могу наћи на функционалним групама или ароматичним прстеновима у молекулским структурама. У присуству -R група, одабрана једињења могу хемијски или електростатички реаговати са површином метала, формирајући молекулски слој који штити или смањује контакт површине са агресивним агенсима у околини. На Слици 11. је приказана структура аминокиселина и њихова хемијска класификација³⁵.

У литератури су приказани ефекти неких аминокиселина на гвожђу и челику (*метионин* 97.8% и *тирозин*; синергетско дејство *метионин-пиридин* 95%)⁸³, баку и његовим легурама-бронзи (*глицин* 91%, *тирозин* 98%, *аланин* и *валин* до 75%; *L-цистеин* преко 90%)^{39,84}, алуминијуму и алуминијумским легурама (*L-цистеин*)¹⁸, као и на цинку и калају и већина њих је показала инхибиторску ефикасност преко 90%. Велико интересовање научника за ову врсту инхибитора корозије се може повезати са жељом за њиховом индустријском примјеном на поменутих металима.

El-Sayed⁸⁵ је истраживао антикорозионо дејство неких аминокиселина, као што су *глицин*, *валин*, *леуцин*, *цистеин*, *метионин*, *хистидин*, *треонин*, *фенилаланин*, *лизин*, *пролин*, *аспарагинска киселина*, *аргинин* и *глутаминска киселина* на угљеничном челику у хлоридном раствору, примјеном електрохемијске методе: спектроскопија електрохемијске импеданције (СЕИ). Показано је да су све аминокиселине дјеловале као инхибитори мјешовитог типа, док су *цистеин*, *фенилаланин*, *аргинин* и *хистидин* имали изузетно високу ефикасност инхибиције корозије у концентрацији од 10 mM/dm³. Присуство функционалних група као што су -OH, -SH или фенил групе, помажу молекулу аминокиселине да се боље адсорбује на површину метала⁸⁵.

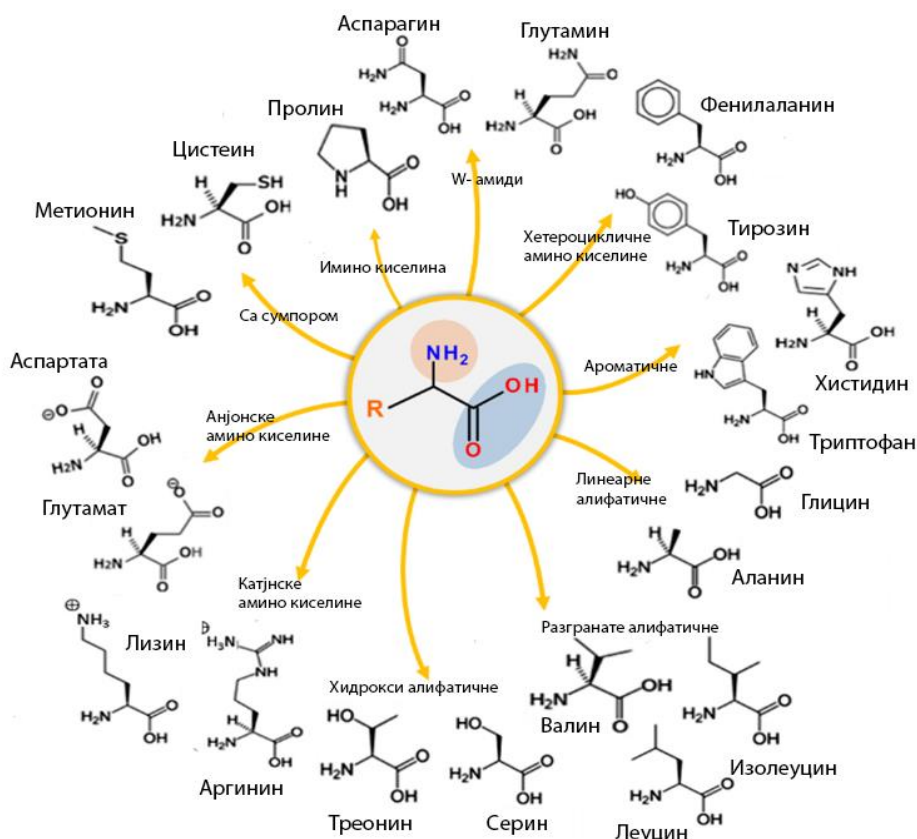
Mobin и сар.⁸⁶ су проучавали инхибиторско понашање меркапто групе која садржи аминокиселину *L-цистеин* на меком челику у 1 M HCl раствору мјерењем губитка масе (WL) и СЕИ техником. Максимална ефикасност од 85,6% на 30 °C постигнута је са концентрацијом инхибитора од 500 ppm (*engl. part per million*)⁸⁶.

Vang и сар.⁸⁷ су проучавали понашање корозије бронзе прекривене CuCl патином у присуству *цистеина* користећи СЕИ технику и технику рендгенске фотоелектронске спектроскопије (XPS). СЕИ резултати су показали да *цистеин* може истовремено инхибирати бронзану подлогу и ефикасно стабилизovati CuCl патину. Ефикасност је достигла највишу вриједност од 95,3% при концентрацији од 5 mmol/L. XPS резултати су показали да се хемисорпција *цистеина* на површини CuCl одиграва преко атома сумпора у тио и атома азота у аминокиселинској групи⁸⁷.

Zeino и сар.⁸⁸ истраживали су дјеловање *полиапартинске киселине* на меком челику у 3% раствору NaCl. *Полиапартинска киселина* је показала умјерену ефикасност од 61% при 2,0 g/L, а са додатом цинковог јона показала је ефикасност од 97%, при смањеној концентрацији са 2,0 g/L на 0,5 g/L. Аутори су проучавали површинску морфологију меког челика користећи SEM технику и технику микроскопије атомских сила (AFM). Квантни прорачун и Monte-Carlo симулација помогли су ауторима да постигну увид у молекулски ниво сложеног механизма адсорпције⁸⁸.

Ituen и сар.⁸⁹ истраживали су ефикасност једињења на бази *N-ацетил цистеина* на J55 меком челику и Ks80 челику на различитим температурама (30–90 °C). Једињења заснована на

N-ацетил цистеину показала су инхибиторску ефикасност до 91% на 90 °C⁸⁹.



Слика 11. Структура аминокиселина и њихова хемијска класификација³⁴.

У наставку текста приказана је Табела 2. са неким од досадашњих резултата добијених испитивањима аминокиселина на различитим металима (бакар, челик, гвожђе и њихове легуре) у различитим срединама⁹⁰.

Табела 2. Аминокиселине и њихови деривати као инхибитори корозије за бакар, челик, гвожђе и њихове легуре⁹⁰

Број	Метал	Раствор	Инхибитор	Метода
1	Гвожђе	9 g/L NaCl	метионин, метионин-метил естар и метионин-етил естар	PP са RCE
2	Гвожђе	1 M HCl	метионин, цистеин, цистин, глицин, леуцин, аргинин, серин, глутамин, орнитин, лизин, аспартинска кис, аланин, валин, аспарагин, глутаминска кис, треонин	WL, PP, CEI, DFT
3	Гвожђе	хлоридни раствор лимунске киселине (pH 5)	метионин-етил естар	PP, CEI
4	Гвожђе	0,5 M HCl	метионин-метил естар, глицин-метил естар, леуцин-метил естар, фенилаланин-метил естар, цистин-метил естар,	WL, PP
5	Меки челик	1 M H ₂ SO ₄	Леуцин	OCP, PP, SEM, IR
6	Меки челик	0,5 M H ₂ SO ₄	Цистеин	PP, CEI, DFT
7	Меки челик	0,1 M H ₂ SO ₄	цистеин, серин, аминок бутарна кис, тхреонин,	WL, DFT

			аланин, валин, фенилаланин, триптофан, тирозин	
8	Меки челик	1 M HCl	цистеин, N-ацетил-l-цистеин, N-ацетил-S-бензил-l-цистеин, N-ацетил-S-хексил-l-цистеин,	WL, PP, DFT
9	Меки челик	1 M HCl	Аланин	PP, CEI
10	Меки челик	1 M HCl	поли(винил-алкохол-хистидин)	WL, PP, LPR, CEI, SEM
11	Меки челик	1 M HCl	поли(винил-алкохол-леуцин)	WL, PP, CEI, UV-Vis
12	Меки челик	0,5 M H ₂ SO ₄ и 1 M HCl	Цистеин	PP, CEI
13	Меки челик	1 M HCl	триазолил бис-аминокиселина од треонина и од фенилаланина	WL, PP, SIE, SEM, DFT
14	Меки челик	0,5 M H ₂ SO ₄	полиаспаринска кис.	WL, PP, EIS, SEM, XPS, FTIR
15	Меки челик	0,1 M H ₂ SO ₄	метионин + SDS и СТАВ	WL, PP, AFM, SEM
16	Меки челик	1 M HCl	Глутамин	WL, DFT
17	Меки челик	1 M HCl	поли(винил-алкохол-цистеин)	UV, FTIR, SEM/EDS, WL, PP, CEI
18	Меки челик	1 M HCl	дециламиди од тирозина, глицина, аланина и валина	WL, PP, XPS, IR
19	Меки челик	Синтетички слани раствор 35 ppt (pH 8)	термал полиаспарат	OCP, LP, CEI, SEM/EDS
20	Меки челик	2 M HCl	глутаралдехид + глицин, глутаралдехид + метионин	WL, PP, IR
21	Меки челик	1 M HCl	1,4-дисубституисани 1,2,3-триазолил бис-аминокис. конституисан са серином, тхреонином, фенилаланином и тирозином	WL, PP, CEI, SEM
22	Меки челик	15% HCl	два деривата: 2-(2-оксо-2-фенотиазин-10-ил) етиламино)-3-меркаптопропанска кис. и 2-(2-оксо-2-фенотиазин-10-ил) етиламино) ацетатна кис.	WL, PP, CEI, SEM
23	Угљенични челик	0,5 M H ₂ SO ₄	полиспартанска кис.	WL, PP, CEI, SEM, FTIR
24	Угљенични челик	200 ppm NaCl (различите pH)	N,N-бис(фосфоно метил) глицин + Zn ²⁺ јони	WL, PP, XPS, FTIR, SEM
25	Угљенични челик	200 ppm NaCl (pH 5-9)	N,N-бис(фосфоно метил) глицин + Zn ²⁺ јони (tungstate)	WL, PP, XPS, FTIR, SEM
26	Угљенични челик	Средина са малом концентрацијом хлорида	N,N-бис(фосфоно метил) глицин + Zn ²⁺ јони (ascorbate)	WL, PP, XPS, FTIR, SEM
27	Угљенични челик	Бунарска вода (pH 8)	фенилаланин + Zn ²⁺ јони	WL, PP, CEI, SEM/EDS
28	Угљенични челик	1 M HCl	четири алкиламид деривата од тирозина и глицина	WL, PP

29	Угљенични челик	2 М Н ₃ Р ₄	цистеин дериват: метил естер хидрохлорид	WL, PP, CEI,
30	Угљенични челик	Засићени раствор СаОН + NaCl (0,1; 0,3; 1 М) + NaOH 0,01 М (pH 12,6)	серин, цистеин, фенилаланин, аспартат, аспаргин, и 70 органских једињења	CP
31	NST-44 меки челик	Течност касаве и лимете (биљке/воће)	леуцин, аланин, метионин и глутаминска кис.	WL, OM
32	Нискоугљенични челик (SNCLCS) Насипни челик (BLCS)	0,5 М Н ₂ SO ₄	Метионин	OCP, PP, CEI, DRX, AFM
33	Нискоугљенични челик	1 М HCl	Триптофан	WL, PP, DFT
34	Нисколегирани челик	0,2 М амонизована лимунска киселина	триптофан, тирозин и серин	PP, CEI, OM, EFM
35	Нисколегирани ASTM A213	0,5 М HCl	Серин	PP, XPS, EFM
36	Нисколегирани челик	0,6 М HCl 0,6 М и HSO ₃ NH ₂	Триптофан	PP, CEI, EFM, OM
37	Нисколегирани челик	1 mM NaCl + 1 М Н ₂ SO ₄	Метионин	PP
38	Челик	CaSO ₄ + MgCl ₂ + NaHCO ₃ + NaSO ₄ раствори са дејонизованом водом (pH 3,5-12)	полиаспартинска кис.	WL, CEI са RDE
39	Челик (UNS G10180)	Раствор различитих pH (8-12)	аспартинска кис.	WL, CEI са RDE
40	Хладно-ваљани челик	1 М HCl	серин, тхреонин, глутамин	WL, PP, EFM, AFM, SEM, DFT
41	16/14 аустенитни нерђајући челик	HCl	метионин, аланин и глицин цитрулин и хидроксифолин	PP, PR
42	Нерђајући челик (S41000)	Синтетичка морска вода	тирозин, полиакрилна кис. и квасац	PP, CEI
43	Легирани челик са ниским садржајем хрома	0,5 М HCl	Тирозин	PP, WL, CEI, EFM, SEM/EDS
44	Челик 08-кр	0,5 М Н ₂ SO ₄	Цистеин	PP, WL, SEM
45	Меки челик	0,1 М Н ₂ SO ₄	метионин + SDS + СТАВ	ML, PP, SEM, AFM
46	Угљенични челик	CO ₂ -засићени раствор соли	цистеин + дериват имидазолина	OCP, PP, CEI, WL, XPS
47	Угљенични челик	1 М HCl	деривати леуцина, фенилаланина и метионина	PP, CEI
48	Угљенични челик	0,1 М Н ₂ SO ₄	метионин, цистеин, серин, аргинин, глутамин и аспарагин	PP, CEI, DFT
49	Угљенични челик	Морска вода	полиаспартинска кис. - глицин	PP, CEI, SEM/EDS
50	Меки челик	1 М HCl	тетра-N-бутил амониум метионин	OCP, PP, SEM/EDS, DFT
51	Бакар	1 М HCl и 0,6 М NaCl	цистеин + Cu ²⁺	PP, CEI
52	Бакар	0,5 М HCl	серин, треонин, глутаминска кис.	PP, CEI, FTIR
53	Бакар	0,5 М HCl	аспартинска кис., глутаминска кис., аспарагин,	PP, CEI

			глутамин	
54	Бакар	0,5 М HCl	метионин + Zn ²⁺	CV, PP, SEI
55	Бакар	0,5 М H ₂ SO ₄ у O ₂ засићеном раствору	глицин, аланин, валин и тирозин	PP, LP, SEI, EFM, ICP-AES
56	Бакар	0,5 М HCl	глицин, треонин, фенилаланин и глутаминска кис.	PP
57	Бакар	0,5 М HCl	метионин + цетримониум бромид и цетилпиридијум бромид	PP, SEI, CV
58	Бакар	0,5 М HCl	глутаминска кис. цистеин, глицин, глутатион (дериват)	EIS, CV
59	Бакар	2 М HNO ₃	цистеин метил естер хидлохлорид	WL
60	Бакар	0,5; 1 и 1,5 М H ₂ SO ₄	Цистеин	WL, PP, SEI
61	Бакар	8 М H ₃ PO ₄	Пролин, цистеин, фенилаланин, аланин, хистидин, глицин	PP
62	Бакар	0,5 М HCl	Фенилаланин	WL, PP, SEI, FTIR, SEM/EDS
63	Бакар	3,5% NaCl (pH 8,5)	Цистеин	PP, SEI, SEM.
64	Бакар	3,5% NaCl (pH 8,5)	Метионин	PP, SEI, SEM
65	Бакар	1 М HCl	аланин, аспартанска кис. глутамин и лизин	PP, PR
66	Бакар	0,1 М H ₂ SO ₄	метионин, цистеин, серин, аргинин, глутамин, аспарагин	PP, SEI, DFT
67	Cu10Ni	3,5% NaCl + 16 ppm Na ₂ S	валин, аланин, глицин	PP, SEI, EFM, SEM/EDS
68	Cu10Ni	3,5% NaCl + 20 ppm Na ₂ S	Глицин	EFM, PP, SCC, SEM
69	Cu10Al5Ni	3,5% NaCl	цистеин, N-ацетилцистеин, метионин	OCP, PP, SEI, SEM.

НАПОМЕНА: PP-потенциодинамичка поларизација, WL-губитак масе, OCP-потенцијал отвореног кола (корозиони потенцијал), IR-инфрацрвена спектроскопија, UV-VIS-ултраљубичаста и видљива свјетлост, CP-циклична поларизација, EFM-електрохемијска фреквенција модулације, RDE-ротирајућа диск електрода, CV-циклична волтаметрија, SCC-напонска корозија.

2.4.2. Неоргански инхибитори корозије

Неоргански инхибитори корозије су група инхибитора у којима је активна супстанца неорганско једињење. Додавање електро-позитивних соли метала у корозиону средину представља један од најједноставнијих начина за побољшање пасивности метала. Међутим, јон који штити метал мора имати редокс потенцијал позитивнији од метала који штити. Уколико је редокс потенцијал јона који штити метал позитивнији, јон онда може да се разелектрише на површини метала коме је потребна заштита. Многи неоргански ањони, попут хромата (CrO₄²⁻), фосфата (H₂PO₃⁻), нитрата (NO₂⁻), силиката (SiO₄⁴⁻) и молибдата (MoO₃⁻), такође пружају заштиту пасивирајући површину метала тако што се уграђују у оксидни слој метала који штите⁸⁶.

Неоргански инхибитори корозије, нпр. *арсенати, фосфати, хромати* и *дихромати*, иако су показали високу ефикасност инхибиције корозије, показали су се и као небезбједни због лошег утицаја на људско здравље⁹¹.

Исто тако, еколошки и здравствени ризици повезани са неорганским и органским

инхибиторима корозије подстакли су науку да пронађе нетоксичне зелене инхибиторе корозије који би пружили максималну заштиту металним конструкцијама, а да при томе имају најмање могуће штетан утицај на човјечанство и природу⁹¹.

Једињења лантаноида

Закони о заштити животне средине усвојени су како би се спријечила употреба неприхватљивих материјала као што су соли хромата, јер је познато да је хром (Cr^{6+}) високо токсичан и канцероген^{71,92}. Здравствени проблеми повезани са употребом хромата и трошкови повезани са њиховом безбједном употребом и одлагањем довели су до тога да се пронађу добре алтернативе као што су једињења лантаноида. Први рад који је објављен 1984. године бавио се проучавањем соли *церијум-хлорида* као инхибитора корозије¹³. Hinton и сар. објавили су прегледни рад у коме су истакли употребу неких лантаноида као зелених инхибитора корозије⁵⁰. Свеобухватан преглед развоја инхибитора корозије на бази лантаноида може се видјети из рада која су објавили Forstyh и сар.⁹² и књиге коју су уредили Forsyth и Hinton⁹³.

Посљедњих деценија, једињења на бази лантаноида привлаче све већу пажњу међу научницима јер се показало да имају изузетна инхибиторска својства на различитим легурама метала. У литератури су доступни подаци о испитивањима синергетског дејства *церијум-сулфата* $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, и *фенилаланина* који су имали ефикасност од 82,7%³²; соли *церијума* $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Ce}(\text{III})$ на алуминијуму^{94,95}, *хлориди церијума* и *лантана* на алуминијумским легурама⁸³ и *итријум*⁸⁷. Лантаноиди су се показали као инхибитори корозије, а могу се користити и као боје за разне легуре попут алуминијума, цинка, бронзе, челика и композита. Примјећен је ефикасан инхибиторски ефекат *соли церијума* на челику^{84,87,95,96}. Хлориди церијума и лантана су испитивани на алуминијуму и његовим легурама, брзина корозије се знатно смањила у присуству инхибитора, а помоћу SEM методе показано је да на катодним интерметалним честицама долази до формирања нерастворних лантаноид-оксида/хидроксида⁹⁷.

Инхибиторски ефекат лантаноида на површини метала објашњава се стварањем нерастворљивог оксидног и/или хидроксидног филма на површини испитиване легуре. На оксиду или хидроксиду лантаноида, катодна редукција кисеоника постаје много спорија, што доводи до смањења брзине корозије, тј формирано нерастворно филм лантаноид-оксид/хидроксида се таложи на катодним интерметалним честицама, чиме се њихово растварање успорава или онемогућује⁹⁸.

Лантаноиди имају мању токсичност и то их чини изузетно атрактивним за индустријску примјену. Ова једињења имају и мање штетних утицаја на животну околину, а такође имају добре инхибиторске карактеристике. Лако се уграђују у премазе, и имају изузетну способност спорог отпуштања, а показало се да су ови инхибитори осјетљиви на рН, те се могу у будућности разматрати у изради паметних превлака (*Self-healing* превлака).

2.4.3. Остали инхибитори

Инхибитори корозије познати као зелени инхибитори корозије су врло ефикасни, јефтини и мање токсични, или су потпуно нетоксични за људе и околину. Молекули површински активних супстанци састоје се од поларне хидрофилне групе или „главе“ и неполарне хидрофобне групе или „репа“. У воденим растворима адсорпција сурфактанта се одиграва или хемисорпцијом (хемијска адсорпција) или физисорпцијом (физичка адсорпција). Критична концентрација мицеле је најважнији параметар када је у питању проучавање инхибиције корозије код површински активних супстанци⁹⁹. Међу таква једињења спадају јонске течности, које су скоро стекле широку популарност као зелени инхибитори корозије. Јонске течности су течне соли које садрже природни катјон и различите ањоне, који могу бити у течном облику

на/или испод собне температуре¹⁰⁰. По дефиницији, јонске течности су материјали који се састоје од јона са тачком топљења испод 100 °C¹⁰⁰. Јонске течности имају изузетна својства, попут високе поларности, ниже тачке топљења, малог степена токсичности, нижег притиска паре, врло високе термичке и хемијске стабилности, имају примјену и у неким другим областима хемије и хемијског инжењерства¹⁰¹.

Најіrouр и Rafіее су направили општу класификацију јонских течности на основу њихове сличности у погледу проводљивости, растворљивости, вискозности, киселости или алкалности и могућности мијешања са водом¹⁰². На основу те класификације јонске течности као инхибитори корозије могу се подијелити на: неутралне, киселе, алкалне, амфотерне, функционализоване, протичке, био јонске и поли јонске течности.

2.5. Стандардне методе испитивања инхибитора корозије

За испитивање структуре органских инхибитора корозије као и за испитивање њихове ефикасности могу да се користе разне методе.

За одређивање структуре синтетисаног органског инхибитора корозије погодне технике су: инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, спектроскопија нуклеарне магнетне резонанце и елементарна анализа.

Структура одабраних легура (AA7075 и AA7049) и стања површине метала прије и након електрохемијских испитивања уобичајено се анализирају коришћењем неелектрохемијских метода, док се за детаљно проучавање ефикасности инхибитора корозије користе електрохемијске методе.

Под неелектрохемијске технике спадају скенирајућа електронска микроскопија са енерго-дисперзивном спектрометријом, рендгенска фотоелектронска спектроскопија, микроскопија атомских сила, мјерења електричне проводљивости и оптичка микроскопија.

Од електрохемијских метода погодне су метода линеарне поларизационе отпорности, спектроскопија електрохемијске импеданције и потенциодинамичка поларизација. За теоријски прорачун често се користи теорија функционалне густине.

2.5.1. Испитивање структуре синтетисаног инхибитора корозије

Структура синтетисаног органског инхибитора потврђује се одређивањем температуре топљења, елементарном анализом, као и употребом FTIR и NMR метода. Температура топљења се одређује на Stuart SMP30 апарату.

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

FTIR је метода која обухвата како квалитативну тако и квантитативну анализу узорака. Ова техника се користи за идентификацију функционалних група присутних у органским и неорганским једињењима мјерењем њихове апсорпције инфрацрвеног зрачења у опсегу таласних дужина¹⁰³. Основа инфрацрвене спектроскопске технологије је заснована на атомским вибрацијама молекула који апсорбује само одређене фреквенције и енергије инфрацрвеног зрачења¹⁰⁴. Подручја интересовања у инфрацрвеној (IR) спектроскопији обухватају блиску IR област од 14000 до 4000 cm⁻¹, средњу IR област од 4000 до 400 cm⁻¹, као и далеку IR област од 400 до 10 cm⁻¹.

Средња IR област, која је широко прихваћена као стандард за инфрацрвену спектроскопију, садржи карактеристичне траке које су кључне за идентификацију хемијских супстанци. Мјерење енергије инфрацрвеног свјетла помаже у индуковању вибрација молекулских структура. Функционалне групе унутар молекула производе јединствене

вибрационе енергије, што доводи до формирања карактеристичних трака у резултујућем IR спектру. Различити узорци, приказују различите вибрације, што резултује различитим IR спектром. Спектар се може подијелити у четири главне области. Почетак спектра, са високим таласним дужинама до 2500 cm^{-1} , карактеристичан је за једноструке везе. Између 2500 cm^{-1} и 2000 cm^{-1} , присутне су троструке везе, док се област истезања двоструких веза примјећује између 2000 cm^{-1} и 1500 cm^{-1} . Посљедњи дио спектра, познат као област отиска прста (*engl. fingerprint region*), представља изазовну област за тумачење. Иако је ово подручје најсложеније за анализу, истовремено представља и најкарактеристичнији дио спектра, обезбијеђујући јединствени "хемијски отисак прста" узорка.¹⁰⁵

Спектроскопија нуклеарне магнетне резонанце

Спектроскопија нуклеарне магнетне резонанце је моћна аналитичка техника која се користи за истраживање структуре молекула, а посебно за анализу електронског окружења атома у молекулама. Основни принцип ове методе је да атомска језгра, која се налазе у магнетном пољу, могу да се поравнају са тим пољем и да имају специфичан магнетни моменат који зависи од броја протона и неутрона у језгру. Нуклеарни магнетни моменат је узрокован магнетним спином протона и неутрона, а у случају језгра са непарним бројем протона и неутрона, појављује се магнетни момент који реагује на спољашње магнетно поље. Када се атоми изложе магнетном пољу, они могу да преузму два могућа поравнања: поравнање ниске и високе енергије. Прелазак из једног у други енергетски ниво зависи од фреквенције магнетне резонанце, која се мјери и користи за добијање информација о структури молекула.^{105,106}

Магнетно поље атома потиче од магнетног спина електрона. Спин електрона, као и њихово кретање око језгра (орбитални моменат), производе магнетно поље које доприноси укупном магнетном пољу атома. Неспарени електрони, који имају нето магнетни моменат, изазивају највећи допринос у укупном магнетном пољу атома, док упарени електрони не дају такав ефекат. Осим тога, оријентација орбиталног момента електрона, која је дефинисана магнетним квантним бројем, такође доприноси магнетним својствима атома. NMR спектроскопија анализира овај магнетни моменат атома и користи га за детекцију, идентификацију и структуралну анализу молекула. Метода је веома осјетљива на карактеристике молекулске структуре јер и сусједни атоми утичу на сигнале појединачних језгара, а то је важно за одређивање 3D структуре молекула NMR метода се обично примјењује за детаљно одређивање структуре молекула у раствору. Поред тога, NMR спектроскопија обезбјеђује информације о кинетици кретања молекула, структурној флексибилности и међусобном дјеловању током хемијских реакција. Може се користити за одређивање облика и структуре великих сложених молекула.¹⁰⁶

Елементарна анализа

Елементарна анализа је неизоставна у области аналитичке хемије, гдје се детаљно истражује састав узорака материјала, као што су вода, минерали и тјелесне течности, са циљем утврђивања њиховог елементарног састава. Ова анализа може бити квалитативна или квантитативна. Квалитативна је фокусирана на идентификацију присутних елемената, док је квантитативна усмјерена на одређивање количине тих елемената.

Помоћу елементарне анализе одређује се садржај угљеника, водоника, азота, сумпора и кисеоника у истраживаном материјалу. Ова метода анализе користи процес тренутне и потпуне оксидације узорака, путем поступка познатог као „*flash*“ сагоријевање. Ово сагоријевање преводи сваку органску и неорганску супстанцу у продукте сагоријевања, док се настали гасови сагоријевања анализирају ради утврђивања концентрације различитих елемената.¹⁰⁷

Ова метода елементарне анализе има широку примјену, посебно у одређивању

елементарног састава и чистоће непознатих једињења. Прилично је корисна за одређивање тежинског процента елемената у једињењима, што је битно за хемијску карактеризацију и идентификацију различитих хемијских супстанци.

2.5.2. Неелектрохемијске методе испитивања

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM/EDS)

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) се обично користи у комбинацији са енергетском дисперзионом атомском спектроскопијом (EDS). Примјеном SEM могуће је анализирати морфологију и микроструктуру површине узорка без и у присуству инхибитора корозије, док се примјеном EDS анализе одређује хемијски састав фаза које су присутне на површини узорка. SEM техника користи одбијене (површинске) електроне како би се постигла висока резолуција снимака пружајући јасне и детаљне слике површине структуре. EDS метода се заснива на мјерењу енергије рендгенских зрака који се ослобађају при интеракцији електрона са површином материјала. То омогућава добијање информације о присутним елементима на површини материјала.¹⁰⁸

Микроскопија атомских сила (AFM)

AFM (*engl. Atomic Force Microscope*) је техника за детаљну анализу површине и наноструктуре материјала. AFM техника користи микроскоп са скенирајућом сондом и заснива се на мјерењу међумолекулских сила које дјелују између атома испитиваног узорка и атома мјерне сонде. Мјерење се врши са сваке појединачне тачке, а подаци са свих испитених тачака се затим комбинују у један снимак површине која се испитује. Користећи ову технику визуализације метала, постиже се резолуција снимања од неколико пикометара (pm), што омогућава снимање узорка на атомском нивоу. AFM може радити у различитим режимима, укључујући контактни, тунелски и скенирајући режим, што омогућава анализу различитих врста узорка.¹⁰⁹

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS)

XPS (*engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy*) представља аналитичку методу за анализу хемијског састава површине метала и његовог хемијског стања на атомском нивоу. Ова метода омогућава квантификацију и идентификацију хемијских елемената присутних на површини узорка, као и разумијевање њихових хемијских стања. XPS функционише на принципу фотоемисије, тј. узорак се излаже X-зрачењу што узрокује избацавање фотоелектрона из унутрашњих нивоа атома. Енергетски профил ових атома омогућава одређивање хемијског састава и стања узорка. Мјерењем енергије и броја емитованих фотоелектрона могу се одредити хемијски састав узорка као и оксидациона стања појединих атома у узорку. Ова метода је посебно корисна за анализу површинских слојева танких филмова, нано-структура и композитних материјала, омогућавајући детаљније проучавање хемијских веза и оксидационих стања.¹¹⁰

Електрична проводљивост (СИГМА ТЕСТ)

Уређај познат под називом „СИГМА ТЕСТ 2,069“ представља инструмент за анализу електричне проводљивости површине материјала. Ова технологија се примарно користи у истраживањима физичко-хемијских својстава металних материјала. За алуминијумске легуре AA7049 и AA7075 и за њихова различита термичка стања познате су вриједности електричне проводљивости и IACS % фактора. IACS % фактор је однос проводљивости дате алуминијумске легуре или њеног термичког стања и проводљивости чистог бабра. На основу вриједности електричне проводљивости или IACS % фактора, може се одредити да ли је правилно изведена

термичка обрада испитиване легуре. Степен термичког таложења (старења) алуминијумске легуре је у корелацији са вриједностима електричне проводљивости.¹¹¹

Утицај температуре на ефикасност инхибитора

Физичка адсорпција настаје као резултат електростатичког привлачења између молекула инхибитора и површине метала. Инхибитори који се физички адсорбују брзо интерагују са површином метала, али се лако и десорбују са површине. Повећање температуре обично подстиче десорпцију ових молекула, што смањује њихову инхибиторску ефикасност. Насупрот томе, хемисорпција која укључује дијелење или трансфер електрона између молекула инхибитора и површине метала, чини инхибиторе значајно ефикаснијим. Хемисорпција се повећава са растом температуре због јачања хемијских веза.

Међутим, повећање температуре обично није погодно за органске инхибиторе корозије, јер се многи органски молекули лако разлажу на повишеним температурама. Инхибитори који се физички адсорбују показују смањену ефикасност на вишим температурама, што захтијева веће концентрације инхибитора да би се одржала заштита метала. С друге стране, ефикасност хемисорбованих инхибитора корозије расте са порастом температуре до тачке на којој долази до разлагања молекула.

Кинетички параметри процеса корозије могу се описати Аренијусовом једначином, која даје зависност константе брзине хемијске једначине од енергије активације и температуре и може се представити на следећи начин¹¹²:

$$j_{kor} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Гдје су j_{kor} густина струје корозије и директно је пропорционална брзини корозије метала, A предекспоненцијални члан, E_a енергија активације, T температура изражена у [K] и R универзална гасна константа.

Други облик Аренијусове једначине представља се као¹¹²:

$$j_{kor} = \frac{RT}{N_h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (4)$$

Гдје су ΔH° активациона енталпија, ΔS° активациона ентропија, h Планкова константа и N Авогадров број.

Повећање енергије активације процеса и смањење брзине корозије могу указивати на формирање заштитног филма инхибитора. Процес адсорбовања молекула органских инхибитора на површини метала има сложену природу те га углавном није могуће сматрати само физичком или само хемијском адсорпцијом.

Енталпија активације (ΔH°) је разлика енергије активације директне и индиректне реакције. Код сложених реакција енергија активације је тзв. привидна или ефективана енергија која у себи укључује допринос свих елементарних реакција које чине механизам сложене реакције. Она је аналогна термодинамичкој промјени енталпије, али се односи на енергију која је потребна да се реактанти претворе у активациони комплекс прије него што се претворе у производе. Позитивна вриједност енталпије активације ($\Delta H^\circ > 0$) указује на ендотермну природу процеса растварања метала у одсуству и присуству инхибитора.

Ентропија активације (ΔS°) представља мјеру промјене у распореду и кретању молекула у прелазном стању. Висока активациона ентропија обично указује на неусмјерено прелазно стање, док ниска активациона ентропија указује на добро уређено прелазно стање.

Кинетички параметри корозије укључују брзину реакције (v), енергију активације (E_a), активациону енталпију (ΔH°) и активациону ентропију (ΔS°). Ови параметри су неопходни за разумијевање и контролу корозионих процеса, јер се посматра како промјене енталпије и ентропије утичу на брзину реакције корозије или инхибиције корозије.

Адсорпциона изотерма

Адсорпциона изотерма пружа основне информације о адсорпцији инхибитора на површини метала, под претпоставком да је ефекат инхибиције корозије последица адсорпције. Адсорпциона изотерма описује однос између површинске покривености инхибитора и његове концентрације у раствору.

Да би се добила адсорпциона изотерма, неопходно је одредити степен покривености површине (θ) у зависности од концентрације инхибитора. Вриједности θ могу се утврдити помоћу спектроскопије електрохемијске импеданције, израчунатих као $IE(\%)/100$, гдје је $IE(\%)$ ефикасност инхибиције добијена СЕИ методом.

Математичке форме адсорпционих изотерми користе се за анализу способности инхибитора корозије да се адсорбује на површину метала у зависности од концентрације¹¹³. За прилагођавање адсорпције инхибитора на површини метала, неопходно је емпиријски одредити која изотерма најбоље описује процес. Модел Ленгмирове изотерме је један од најчешће коришћених модела за описивање адсорпције молекула (као што су инхибитори корозије) на површинама метала. Овај модел ретпоставља да се молекули адсорбују у једном слоју на фиксним активним мјестима, без интеракције између адсорбованих молекула. Ова изотерма је погодна када концентрација инхибитора није превисока и када нема формирања вишеслојних структура. Ленгмиров модел описује линијску зависност између количине адсорбованог инхибитора и његове концентрације у раствору, што је типично за многе системе адсорпције. Због своје једноставности и способности да даје добре резултате у овим условима, често се користи за одређивање параметара као што је константа адсорпције што помаже у процјени ефикасности инхибитора.

Ленгмирова изотерма је дата следећом једначином^{114–116}:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{\text{ads}}C \quad (5)$$

гдје је K_{ads} константа адсорпције, а C моларна концентрација инхибитора. Ленгмирова изотерма се такође може представити у следећем облику:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (6)$$

Високе вриједности константне адсорпције (K_{ads}) указују на неометану и јаку адсорпцију инхибитора на површини метала, што резултује побољшаном ефикасношћу инхибиције¹¹⁷.

Термодинамика корозије

У контексту термодинамике корозије, промјене у енталпији ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$), ентропији ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) и Гибсовој енергији ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) пружају увид у енергетске аспекте корозионих процеса. Ове термодинамичке промјене су кључне за предвиђање и анализу спонтаних или индукваних корозионих реакција на површинама метала.

Термодинамички параметри адсорпције инхибитора пружају информације о спонтаности адсорпције и термодинамичкој стабилности инхибитора на површини метала. Такође, они указују на промјене у енергији и расподјели енергије у процесу корозије или инхибиције

корозије, што је кључно за избор и примјену адекватних инхибитора корозије.

Да би се примјенили резултати мјерења брзине корозије у израчунавању термодинамичких параметара везаних за адсорпцију инхибитора, неопходно је утврдити модел адсорпционих изотерми који најбоље описује степен покривености површине метала и израчунати константу адсорпције испитиваних инхибитора.

Слободна енергија адсорпције повезана је са константом адсорпције, преко следеће једначине¹¹⁸:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \quad (7)$$

Гдје вриједност 55,5 представља концентрацију воде у раствору изражену у mol/L.

Вриједности $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ позитивније од -20 kJ/mol указују на електростатичке интеракције између наелектрисаних молекула и наелектрисане површине метала (физисорпција), док вриједности негативније од -40 kJ/mol указују на дијељење или трансфер електрона од молекула инхибитора до површине метала у процесу хемисорпције¹¹⁹.

Температурна зависност константе адсорпције израчунава се помоћу Вантхофове једначине:

$$\ln K_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} + \text{const} \quad (8)$$

Термодинамички параметри указују на укупну промјену енергетских стања током реакције, односно укупну промјену енергије и ентропије између почетног и коначног стања реакције (између реактаната и продуката који се налазе у равнотежи). Ове величине пружају информације о енергетским аспектима одвијања реакције корозије и инхибиције корозије.

Теоријски прорачуни

Теоријски прорачуни, посебно они базирани на теорији функционалне густине (DFT), играју значајну улогу у подржавању експерименталних резултата добијених током истраживања. Ови прорачуни омогућавају моделовање молекула инхибитора и оптимизацију процеса инхибиције, чиме се добијају квантно-хемијски параметри који су кључни за разумијевање њихових својстава и ефеката.

Кључни параметри добијени DFT прорачунима укључују енергије НОМО (енергија попуњене орбитале на највишем енергетском нивоу) и LUMO орбитале (енергија непопуњене орбитале на најнижем енергетском нивоу), као и њихову разлику $\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$.

Енергија НОМО орбитале ($E_{\text{НОМО}}$) представља показатељ способности молекула да отпусти електроне. Већа вриједност $E_{\text{НОМО}}$ указује на већу тенденцију молекула да донира електроне празним орбиталама молекула акцептора. С друге стране, енергија LUMO орбитале изражава способност молекула да прими електроне, а нижа вредност E_{LUMO} указује на већу способност молекула да прихвати електроне.

Вриједност енергетске разлике (ΔE_g) је важан параметар за праћење зависности јачине адсорпције молекула на површини метала у односу на реактивност молекула. Смањење вриједности ΔE_g указује на повећану реактивност молекула, што олакшава адсорпцију и повећава ефикасност инхибитора.

Коришћењем DFT методе, могу се идентификовати реакциони центри молекула инхибитора и оцијенити дозор-акцепторске интеракције са површином метала, што доприноси бољем разумијевању механизма инхибиције и оптимизацији ефикасности инхибитора^{120,121}.

2.5.3. Електрохемијске технике испитивања инхибитора корозије

Поларизациона крива представља графички приказ зависности струје од потенцијала ($I-E$) на металу у електрохемијским условима, чиме пружа информације о различитим фазама корозије. Ова крива се добија мјерењем струје која тече кроз површину металнуа када се примјени спољашњи потенцијал, и може да открије процесе као што су активна корозија, пасивација или формирање питинга. Струја се обично повећава са растом потенцијала, али се може успорити или зауставити у фази пасивације. Анализа поларизационе криве омогућава добијање важних параметара као што су корозиони потенцијал и брзина корозије. Ако се контролише потенцијал електроде и прати одзив струје онда се метода назива потенциостатска или потенциодинамичка. Најчешће електрохемијске технике за одређивање опште корозије су поларизациона отпорност (R_p) и Тафелова екстраполација¹²².

Линеарна поларизациона отпорност

Метода линеарне поларизационе отпорности је широко коришћена електрохемијска техника за мјерење брзине корозије. Примјењује се на метале, њихове легуре и инхибиторе корозије. Поларизациона отпорност (R_p) се одређује из нагиба криве потенцијал-густина струје ($\Delta E/\Delta j$) на корозионом потенцијалу (Слика 12). Поларизациона отпорност је повезана са густином струје корозије (j_{kor}) следећом једначином⁶⁵:

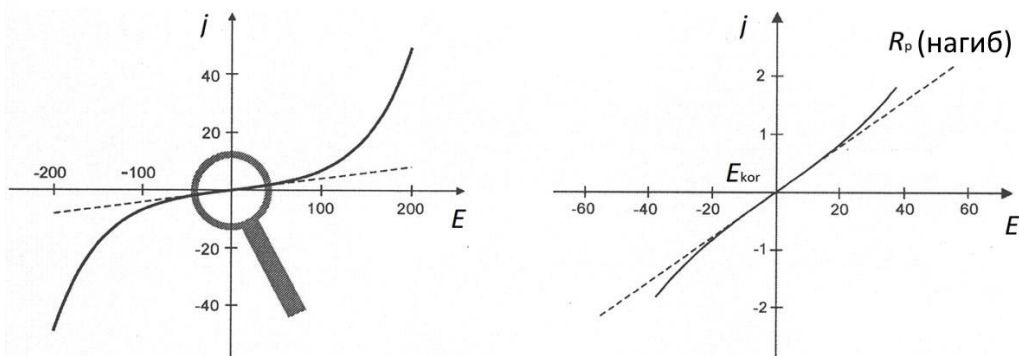
$$R_p = \frac{B}{j_{kor}} \quad (9)$$

гдје је B константа поларизационе отпорности, која зависи од анодног (b_a) и катодног (b_k) Тафеловог нагиба према једначини:

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \quad (10)$$

Мања густина струје корозије, или спорија брзина корозије, одговара већој поларизационој отпорности и обрнуто.

Тафелови нагиби (b_a , b_k) могу се одредити експериментално из дијаграма зависности потенцијала од логаритма густине струје, или се њихове вриједности могу добити из литературе. Добијена густина струје корозије може се претворити у брзину корозије (нпр. у mm/god) коришћењем Фарадејевог закона или одговарајућих конверзионих таблица.

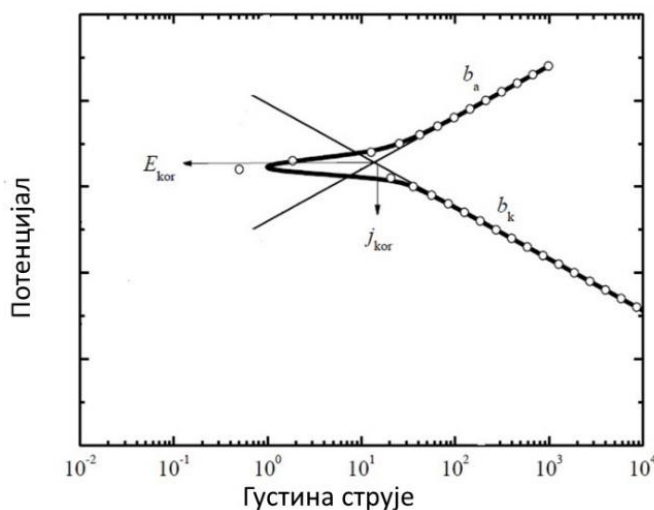


Слика 12. Област потенцијала у којој важи линеарна поларизациона отпорност (LPR).

LPR метода је често коришћена електрохемијска техника за процјену брзине корозије и у лабораторијским и у реалним условима. Током тестирања, радна електрода се поларизује релативно малом брзином промјене потенцијала (стандардна вриједност је 0,167 mV/s, мада се некада користе и веће вриједности све до 1 mV/s), у опсегу потенцијала од ± 15 mV у односу на корозиони потенцијал (E_{kor}). Зависност струја-потенцијал у близини корозионог потенцијала је приближно линеарна (Слика 12). Промјена потенцијала од ± 15 mV у односу на корозиони потенцијал резултује минималним поремећајем површине електроде, односно корозионог система.

Потенциодинамичка поларизација

На Слици 13. шематски је приказана поларизациона крива у анодној и катодној области потенцијала у облику зависности потенцијала од логаритма густине струје тзв. Тафелов дијаграм, дијаграм зависности катодне и анодне поларизације електроде од логаритма густине струје (пуне дебље линије). Овај однос се обично примјећује током испитивања корозије метала и њихових легура, као и инхибитора корозије. При већим вриједностима поларизације те зависности прелазе у праволинијске зависности (тзв. Тафелови правци), тако да је њиховом екстраполацијом до корозионог потенцијала (E_{kor}) (тање линије), могуће одредити вриједност густине струје корозије (j_{kor}).



Слика 13. Тафелов дијаграм⁶⁴.

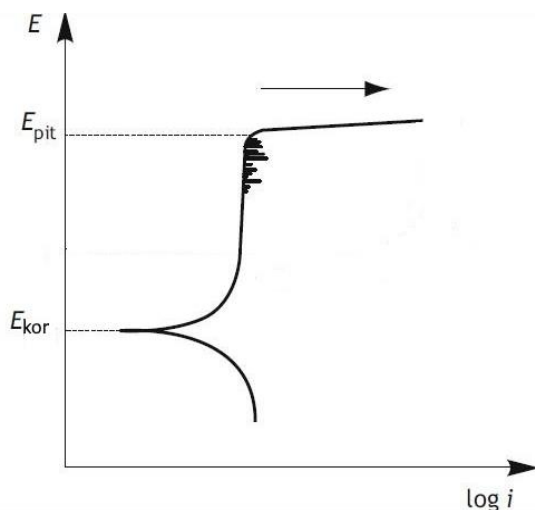
Брзина корозије се израчунава на основу одређене вриједности j_{kor} . Метода потенциодинамичке поларизације (Тафелова метода или *engl. Linear sweep voltametry, LSV*) се може успјешно извести примјеном одговарајућег електрохемијског уређаја потенциостата.

Одређивање потенцијала питинга (E_{pit})

Потенциодинамичка поларизациона испитивања у циљу одређивања питинг потенцијала се могу успјешно извести примјеном одговарајућег потенциостата. При томе најчешће се примјењује брзина промјене потенцијала од 1 mV/s. Након успостављања релативно стабилног корозионог потенцијала потенциодинамичка поларизациона мјерења се започињу од потенцијала -0,25 V у односу на E_{kor} (у катодној области). Поларизација се наставља до појаве стабилних питова (у анодној области). Та вриједност потенцијала одговара питинг потенцијалу E_{pit} (Слика 14).

Одређивање E_{pit} је посебно важна за испитивања метала и њихових легура који се пасивирају (нпр. Al легуре или нерђајући челик) у растворима који садрже инхибиторе корозије.

Код метала који се не пасивирају довољно је одредити отпорност метала према општој корозији у основном раствору и у раствору који садржи инхибитор корозије. Међутим, код метала који се пасивирају неопходно је одредити њихову отпорност према формирању питова у основном раствору и у раствору који садржи инхибитор корозије.



Слика 14. Одређивање питинг потенцијала (E_{pit})⁶⁷.

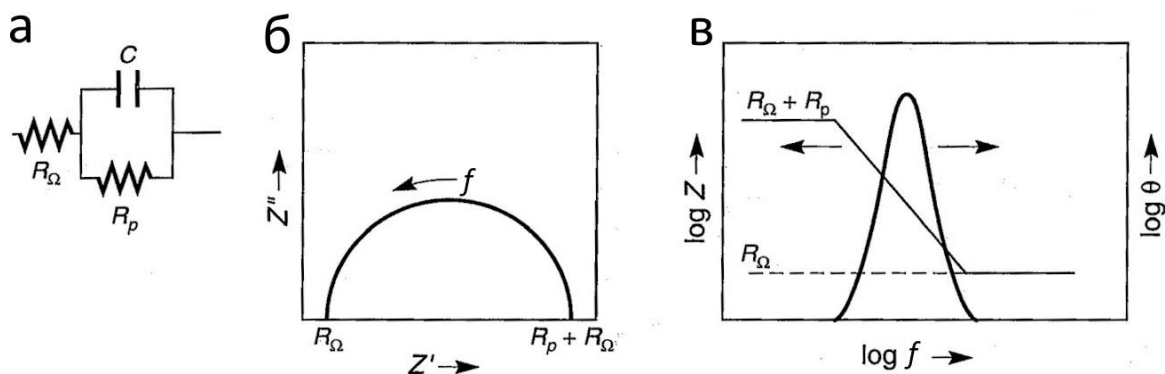
Спектроскопија електрохемијске импеданције

Последњих деценија, спектроскопија електрохемијске импеданције се успјешно примјењује за проучавање процеса корозије, мјерење брзине корозије и процјену ефикасности инхибитора.

Код СЕИ методе периодично промјенљиви синусоидни потенцијал са малом амплитудом (± 10 mV) се примјењује на електроду. Одговор електроде на овакав улазни сигнал је периодично промјенљива струја, такође синусног облика, али фазно помјерена у односу на примијењени потенцијал. Однос примијењеног потенцијала и резултујуће струје познат је као импеданција.

Важна предност ове методе, у односу на друге методе, је могућност примјене сигнала малих амплитуда, који минимално утичу на површину метала који се испитује. Одговарајући инструмент за СЕИ мјерења региструје одзив система дајући стварне и имагинарне компоненте импеданције и правећи одговарајуће дијаграме. Међу овим дијаграмима, најчешће се користе Најквистов (Слика 15.б) и Бодеев дијаграм (Слика 15.в). Слика 15.а приказује еквивалентно електрично коло (ЕЕК) за корозиони систем.

Отпорност електролита (R_{Ω}), се добија при великим вриједностима фреквенције, а поларизациона отпорност (R_p) (пречник полукруга) се добија као разлика вриједности отпорности при ниским фреквенцијама ($R_{\Omega} + R_p$) и при високим фреквенцијама (R_{Ω}). Густина струје корозије се одређује из вриједности R_p примјеном једначине (9)⁶². СЕИ метода се може успјешно извести примјеном одговарајућег електрохемијског уређаја потенциостата.



Слика 15. а) Електрично еквивалентно коло (ЕЕК), б) Најквистов дијаграм и в) Бодеве дијаграми⁶².

2.6. Кратак преглед досадашњих резултата из литературе

Приказан је кратак преглед досадашњих литературних резултата испитивања цистеина и цистина као инхибитора корозије на различитим металима и њиховим легурама, у Табели 3¹²³.

Табела 3. Преглед резултата испитивања цистеина и цистина као инхибитора корозије на различитим металима и њиховим легурама

Број	Метал	Раствор	Инхибитор	Метода	Референце
1	Меки челик	1 М НСl	цистеин и др.	PP, EIS	79
2	Меки челик	Кисела средина	цистеин	EIS	124
3	Меки челик	1 М НСl	цистеин и др.	PP, EIS, EFM, ISP-AES	38
4	Cu-Ni легура	0,5 М H ₂ SO ₄	цистеин	PP, EIS, OCP	40
5	Бронза	0,2 g/L NaHCO ₃ + 0,2 g/L Na ₂ SO ₄ (pH 5)	цистеин и др.	XRF	125
6	Меки челик	5% H ₂ SO ₄ , на 40 °C	цистеин и др.	isoterme	126
7	Бакар	Нитратни раствор	цистеин и др.	WL, EIS	127
8	Меки челик	Кисела средина	цистеин и др.	OCP, PP, EIS	128
9	Pb-Ca-Sn легура	H ₂ SO ₄	цистеин и др.	PP, EIS, WL, SEM	129
10	Cu-Ni легура	Водени раствор хлорида	цистеин и др.	PP, EIS	130
11	Бакар	0,5 М НСl	цистеин и др.	WL, PP, EIS	131
12	Меки челик	40% H ₃ PO ₄	цистеин и др.	EIS, CDC	132
13	Бакар	H ₂ SO ₄	цистеин	EIS	133
14	Меки челик	H ₃ PO ₄	цистеин и др.	EIS	134
15	Бакар	8 М H ₃ PO ₄	цистеин и др.	PP	135
16	Угљенични челик	CO ₂ засићен раствор NaCl, на различитим pH	Цистеин	PP, EIS	136
17	Бакар	0,5 М Na ₂ SO ₄ (pH 7 и 9)	цистеин	PP	137
18	Меки челик	0,5 М H ₂ SO ₄ и 1 М НСl	цистеин	EIS, MD	138
19	Меки челик	1 М НСl	цистеин и др.	PP, EIS, DFT	36
20	Гвожђе	1 М НСl	цистеин и др.	PP, EIS	38
21	Меки челик	1 М H ₂ SO ₄	цистин	PP	139
22	Гвожђе	НСl	цистеин и	PP	140

			цистин		
23	Лимена плоча	Лимунска кис.	цистеин и др.	PP	141
24	Цинк	HCl	цистеин и др.	PP	142
25	Бакар	1 M HCl и 0,6 M NaCl	цистеин	EIS, PP	143
26	ВНИ од СРП (гвожђе)	0,5 M H ₂ SO ₄	цистеин	EIS, PP	144
27	Бакар	0,5 M HCl	цистеин и др.	PP, EIS	145
28	Бронза	0,2 g/L NaHCO ₃ + 0,2 g/L Na ₂ SO ₄ (pH 5)	цистеин и др.	EIS	146
29	Меки челик	5% H ₃ NSO ₃	Цистеин, цистин и др.	PP, EIS	126
30	Бакар	0,5 M HCl	цистеин	EIS	147
31	Ванадиум	Водени раствор различитих pH	цистеин и др.	OCP, EIS	128

НАПОМЕНА: ISP-AES- Атомска емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме, XRF-рендгенска флуоресцентна спектрометрија, CDC- Угљеници добијени из карбида (*Carbide derived carbons*), MD-молекуларна динамика.

Цистеин је до сада испитиван на више метала, укључујући и неке алуминијумске легуре. Он је коришћен као инхибитор корозије на легурама алуминијума Al-Mn (AA3003)³⁴, угљеничног челик³⁹, као и на легурама бакра Cu-30Ni⁴⁰, Cu5-Zn-5Al-1Sn⁴¹ и Cu(111)⁴². Док је сам цистеин опширно проучаван, његов дериват цистин, је мање истражен. Међутим Zang и сар. су испитивали цистеин и цистин као зелене инхибиторе корозије на челику у 1M HCl, и показали су да је у тим условима цистин ефикаснији од цистеина. Цистин потенцијално нуди већу стабилност због своје двије -NH и -COOH групе које се могу стабилно адсорбовати, док цистеин има и -SH групу која је, иако се такође може адсорбовати, склона оксидацији и формирању дисулфидних веза¹⁴⁸.

Истраживања ефеката церијумових соли на различите легуре алуминијума су добро документована, међутим, мјешавина јона церијума и цистеина је испитана само на угљеничним челицима. Ова студија има за циљ да истражи синергетски ефекат јона лантаноида (церијума, лантана и неодијума) и цистеина на инхибицију корозије легура алуминијума (AA7075 и AA7049), што представља област која раније није детаљније проучавана.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

3.1. Материјали

Узорци за испитивање припремљени су од алуминијумске легуре AA7049-T73 димензија 15 mm × 20 mm × 5 mm, као и од алуминијумске легуре AA7075-T6 димензија 20 mm × 20 mm × 5 mm. Узорци алуминијумских легура су прво термички обрађени, а прије испитивања су влажно полирани абразивним папирима (SiC) све веће финоће (до 1500 grit), одмашћени су етанолом, испрани дестилованом водом и осушени. Хемијски састав алуминијумских легура одређен је помоћу XRF (Olympus Vanta C Series Handheld XRF Analyzer) методе и приказан је у Табели 4.

Табела 4. Хемијски састав алуминијумске легуре, мас. %

	Zn	Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Al
AA7049	7,34	2,73	0,26	0,24	1,72	0,07	0,10	остатак
AA7075	6,90	2,64	0,27	0,24	1,62	0,09	0,20	остатак

Термичка обрада алуминијумских легура као предприпрема за експериментални рад

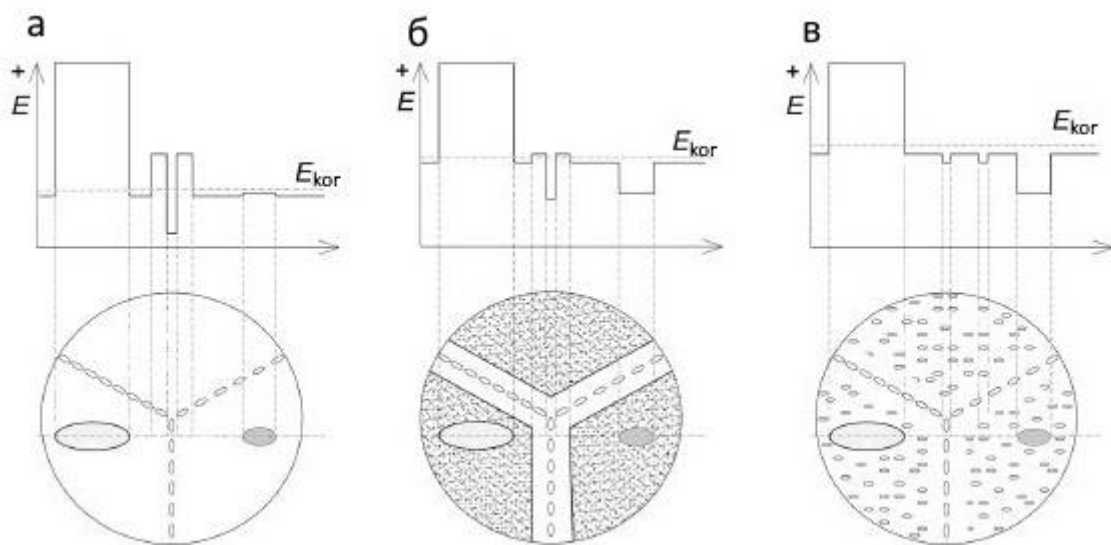
7075-T6 хомогенизационо жарење на 480 °C у трајању од 1 h, затим каљење у хладној води и термичко таложење на 120 °C током 24 h - (једностепено старење).

7075-T73 хомогенизационо жарење на 480 °C у трајању од 1 h, затим каљење у хладној води и термичко таложење на 105 °C током 6h, па онда на 163°C током 24 h - (двостепено старење).

7049-T73 хомогенизационо жарење на 468 °C у трајању од 1 h, затим каљење у води температуре 60 °C, узорци су остављени 48 h да природно старе, потом термичко таложење на 120 °C током 24 h па на 160°C током 14 h - (двостепено старење).

Термичка обрада (старење) је изведена у складу са литературом^{149,150}.

Слика 16. шематски приказује микроструктуру испитиване легуре AA7075 у различитим термичким стањима. Слика 16.б приказује микроструктуру AA7075 након једностепеног старења. Горњи дио Сlike 16.б шематски приказује промјену потенцијала површине легуре, за наведено термичко стање (једностепено старење, T6). Интерметалне честице катодног карактера (свијетле честице на Слици 16.б) имају позитивнији потенцијал у односу на корозиони потенцијал алуминијума (E_{kor}). Интерметалне честице анодног карактера (тамне честице на Слици 16.б) имају негативнији потенцијал у односу на корозиони потенцијал алуминијума (E_{kor}). На Слици 16. шематски су приказане микроструктуре испитиване алуминијумске легуре AA7075 и њене промјене након каљења (Слика 16.а), након једностепеног термичког старења (Слика 16.б) и након двостепеног термичког старења (Слика 16.в). На основу оваквог шематског приказа микроструктуре алуминијумске легуре AA7075, у различитим термичким стањима, може се оквирно предвидјети отпорност према питинг корозији, интеркристалној корозији и другим врстама локализоване корозије.



Слика 16. Шематски приказ структуре алуминијумске легуре AA7075 након: а) каљења, б) једностепеног старења и в) двостепеног старења³¹.

Припрема раствора

За припрему раствора коришћене су следеће хемикалије: NaCl (Sigma Aldrich, p.a. grade), $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Across Organics, 99 %), цистеин (Sigma Aldrich, ≥ 98 %), цистин (Across Organics, 99 %) и бидестилована вода (вода високе чистоће - Millipore, 18 M Ω cm отпор, произведена коришћењем уређаја Milli-Q Water Purification Systems).

Испитивања су обављена у 0,1 М раствору NaCl са и без присуству инхибитора корозије. У даљем тексту, инхибитор цистеина у присуству хлорида лантаноида (LaCl_3 , NdCl_3 , и CeCl_3 , Sigma-Aldrich) биће означен као лантаноид-цистеин: La–цистеин, Nd–цистеин и Ce–цистеин, редом. Инхибитор цистеина у присуству хлорида лантаноида представља испитивање синергетског ефекта ова два инхибитора.

3.2. Методе

3.2.1. Синтеза комплекса церијум-цистеина (Ce-Cys)

Комплекс је синтетисан тако што је аминокиселина цистеин (цистеинска киселина) прво преведена у со (натријум-цистеин), коришћењем NaOH. Коришћен је еквимоларни однос Ce:цистеин 1:3. Идеја је била да се добије комплекс цистеина са тровалентним Ce јоном и већим бројем лиганата који би могли да се вежу за површину метала. Мјешавина 10 mmol CeCl_3 и 150 ml етанола је додата у балон, са рефлуксом, уз магнетно мјешање, а затим је додата со натријум-цистеина (30 mmol). Синтеза је трајала 10 h, на собној температури (25 ± 1 °C) и у атмосферским условима (отворен систем). Добијена смјеша је охлађена, а производ је након кристализације филтриран и осушен на 40 °C. Добијено једињење је пречишћено кристализацијом из метанола и осушено под вакуумом (2000 Pa). Принос чистог Ce-Cys комплекса био је 67 %.

3.2.2. Испитивање структуре синтетисаног Ce-Cys комплекса

Структура синтетисаног органског инхибитора испитује се елементарном анализом, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR и одређивањем температуре топљења. Температура топљења је одређена на Stuart SMP30 апарату и износила је $239,8^\circ\text{C}$ (теоријска вриједност је $T_f=240^\circ\text{C}$).

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ATR-FTIR)

Квалитативна карактеризација хемијске структуре синтетисаног (Ce-Cys) комплекса извршена је методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовим трансформацијама и пригушеном тоталном рефлексијом (ATR-FTIR). Спектри су снимани у опсегу $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ са резолуцијом од 4 cm^{-1} , у режиму 20 скенирања, на собној температури коришћењем уређаја Nicolet iS10 (Thermo Fisher SCIENTIFIC, USA) са додатком за узорковање Smart iTR.

Нуклеарна магнетна резонанца (NMR)

Спектри нуклеарне магнетне резонанце ^1H NMR и ^{13}C NMR као и 2D спектри синтетисаног (Ce-Cys) комплекса снимљени су у деутерисаној води (D_2O) на Bruker Avance III спектрометру опремљеном широком директном сондом на 400 MHz за ^1H NMR и на 100 MHz за ^{13}C NMR.

Елементарна анализа.

Узорак праха синтетисаног (Ce-Cys) комплекса, обрађен паром, анализиран је коришћењем Vario EL III CHNS/O елементалног анализатора за одређивање садржаја угљеника (C), водоника (H), азота (N) и сумпора (S) у синтетисаном једињењу.

3.2.3. Електрохемијске технике испитивања инхибитора корозије на бази цистеина

Ефикасност инхибитора корозије је испитана примјеном електрохемијских техника као што су линеарна поларизациона отпорност, спектроскопија електрохемијске импедансе и потенциодинамичка поларизација.

Линеарна поларизациона отпорност

Линеарна поларизациона мјерења су коришћена за одређивање вриједности поларизационе отпорности (R_p) испитиваних узорака алуминијума (AA7049 и AA7075) у корозионој средини (0,1 M NaCl) са и без присуства инхибитора корозије (цистеин, цистин, CeCl_3 , синтетисани Ce-Cys комплекс, смјеша (Ce-цистеин), CeCl_3 , LaCl_3 и NdCl_3). Узорак испитиване легуре алуминијума у раствору је поларизован у уском опсегу потенцијала ($E = \pm 15/20\text{ mV}$) у односу на корозиони потенцијал, почевши од катодне до анодне области, и регистрована је одговарајућа густина струје (j). Примјењена брзина промене потенцијала (sweep rate) била је $0,167\text{ mV/s}$. R_p је одређен као нагиб експерименталне криве $E-j$, на потенцијалу корозије. Линеарне поларизационе криве снимане су у електрохемијској ћелији са три електроде.

Спектроскопија електрохемијске импедансе

Мјерења спектроскопије електрохемијске импедансне су обављена у конвенционалној троелектродној електрохемијској ћелији у раствору 0,1 M NaCl са и без присуства испитиваних инхибитора корозије. Након успостављања релативно стабилног $E_{\text{кор}}$, примјењен је сигнал синусног напона од $\pm 10\text{ mV}$ у односу на потенцијал корозије у фреквенцијском опсегу од

100.000 до 0,01 Hz. Резултати СЕИ мјерења су обрађени коришћењем софтвера Gamry Echem Analyst.

Потенциодинамичке поларизационе криве

Потенциодинамичке поларизационе криве алуминијумске легуре снимане су у раствору 0.1 M NaCl са и без присуства одабраних инхибитора корозије брзином промјене потенцијала од 1 mV/s почевши од катодног потенцијала (-0.2 V у односу на E_{kor}), до појаве питинг потенцијала у анодној области.

Електрохемијска опрема и инструментизација

За све електрохемијске експерименте коришћене су исте електрохемијске ћелије и три електроде. Радна електрода је била легура алуминијума (AA7049 и AA7075) површине 1 cm², контра електрода је била Pt мрежа, док је референтна електрода била засићена каломелова електрода (ЗКЕ).

Сва електрохемијска мјерења су спроведена помоћу одговарајућег уређаја potentiostat/galvanostat/ZRA GAMRY 1010E и GAMRY 620.

3.2.4. Неелектрохемијске методе испитивања

Скенирајућа електронска микроскопија

Микроструктурне анализе узорака алуминијумске легуре (AA7049 и AA7075) прије и после електрохемијских испитивања извршене су коришћењем скенирајуће електронске микроскопије. Прије анализе, узорци алуминијумске легуре су полирани абразивним папиром гранулације до 1500, а потом су полирани употребом Al₂O₃ пасте за полирање са гранулацијама од 5, 1 и 0,3 μm. Узорци су очишћени у воденом ултразвучном купатилу у трајању од 20 min, а затим су одмашћени етанолом. SEM/EDS анализа је урађена употребом скенирајућег електронског микроскопа JEOL JSM-6610LV, опремљеног за EDS мјерења.

Микроскопија атомских сила

Морфологија површине узорака алуминијумске легуре (7 mm × 7 mm × 5 mm) припремљених по истом поступку као за SEM анализу испитивана је помоћу уређаја AFM (NanoScope 3D; Veeco). AFM Слике су добијене у амбијенталним условима у контактном режиму помоћу софтвера за обраду Слике NanoScope. Коришћене су сонде од силицијум нитрида са константом опруге од 20–60 N/m.

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Спектри рендгенске фотоелектронске спектроскопије су добијени коришћењем SPECS система опремљеног са XP50M рендгенским извором за Focus 500 и RHOIBOS 100/150 анализатора. Испитни спектри (0–1000 eV енергија везивања) снимљени су са константном енергијом проласка од 40 eV, величином корака од 0,5 eV и временом задржавања од 0,2 s, у режиму преноса фиксног анализатора (FAT). Извор рендгенског зрачења је подешен на AlKα (1486,74 eV) на 12,5 kV и 32 mA. Спектри високе резолуције су снимљени са константном енергијом проласка од 20 eV, величином корака од 0,1 eV и временом задржавања од 2 s, у FAT режиму. Мјерења су вршена при притиску од 1×10^{-8} mbar. Да би се умањили ефекти наелектрисања на узорцима, за неутрализацију наелектрисања коришћен је SPECS FG15/40 електронски пиштољ. Поред тога, узорци су третираны снопом аргона PU IQE 12/38, у трајању од 20 s, да би се уклониле површинске нечистоће и танак површински инхибиторски слој. Сви положаји пикова су референцирани у односу на C 1s (284,8 eV). Спектри су прикупљени

помоћу SpecsLab софтвера за анализу података и анализирани помоћу комерцијалног софтверског пакета CasaXPS.

Оптичка микроскопија

Микрографије узорака добијене техником оптичке микроскопије дате су за узорке алуминијумске легуре серије 7xxx, након 10 дана излагања корозионој средини (0,1 М NaCl) са и без присуства инхибитора корозије (CeCl₃, смјеше Се-цистеина, синтетисаног Се-Cys комплекса, цистеина и цистина). Коришћен је оптички микроскоп Delta Optical Smart 5MP PRO digital USB microscope.

Угао квашења

Угао квашења (контактни угао) на површини узорака легуре алуминијума је мјерен након 24 h потапања у 0,1 М раствору NaCl у присуству инхибитора корозије CeCl₃, смјеше Се-цистеина, синтетисаног Се-Cys комплекса, цистеина и цистина. Након потапања у корозионој средини, узорци алуминијума су извађени, испрани бидестилованом водом и осушени на собној температури. Мјерење је вршено на собној температури, стављањем капљице бидестиловане (Milli-Q) воде на узорак алуминијумске легуре. Сва мјерења су обављена под истим условима. Контактни угао је снимљен коришћењем оптичког микроскопа Delta Optical Smart 5MP PRO digital USB microscope, а одређивање угла квашења вршено је помоћу софтвера за анализу Сликe Image-Pro Plus 4.0 (Mediji Cibernetics Inc., Rockville, MD, SAD).

Електрична проводљивост (СИГМА ТЕСТ)

Електрична проводљивост, односно IACS % фактор (*engl. International Annealed Copper Standard*) је однос проводљивости испитиване алуминијумске легуре и проводљивости чистог бакра, изражене у процентима. Чисти „стандардни“ бакар има проводљивост $5,8001 \times 10^7$ S/m, и он се узима као 100 % IACS на 20 °C. Мјерења се спроводе да би се процијенио степен термичког старења испитиване алуминијумске легуре односно да би се процијенило да ли је правилно изведен процес термичке обраде једноступеног и двоступеног термичког старења. Мјерење електричне проводљивости је извршено помоћу инструмента Foerster Sigmatest 2,069, који ради на бази вртложне струје. У оквиру ASTM стандардизације, критеријуми за тврдоћу и електричну проводљивост (IACS %) су развијени за алуминијумску легуру AA7049 и AA7075, и на основу тих критеријума може се процијенити квалитет изведене термичке обраде као и отпорност тих легура на раслојавајућу и напонску корозију¹⁵¹.

Теоријски прорачуни – Теорија функционалне густине

Оптимизације геометрије и DFT прорачуни су изведени на следећим инхибиторима: цистеин и синтетисани Се-Cys комплекс. DFT прорачуни су изведени коришћењем B3LYP/6-31g(d) нивоа теорије за C, H, S, N и O атоме. За централни метал коришћени су 28 електронских квази релативистичких ефективних потенцијала језгра (ECP) и сегментирани базични скупови: MWB28^{152,153}. Да би се процијенило енергетско понашање комплекса, извршени су прорачуни енергије HOMO-LUMO. Сви прорачуни су обављени коришћењем програмског пакета Gaussian09¹⁵⁴ на PARADOX суперкомпјутерском постројењу.

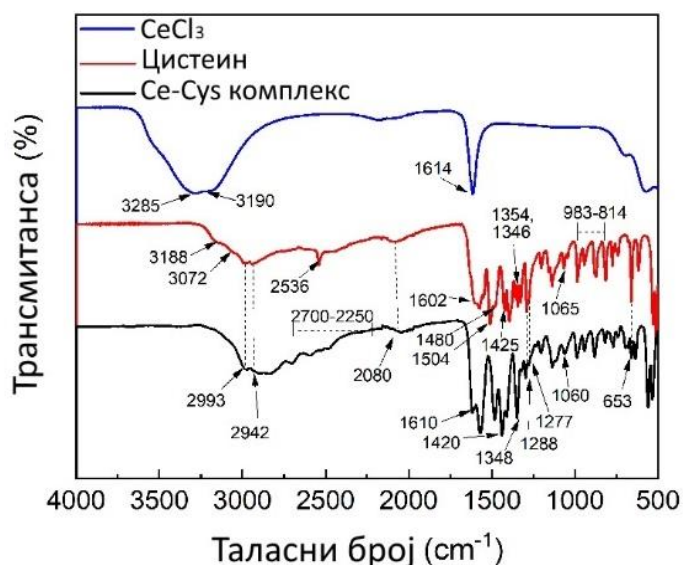
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Хемијска и структурна карактеризација синтетисаног Се-Сус комплекса

У циљу разумијевања сложене природе синтетисаног Се-Сус комплекса, урађена је детаљна карактеризација његових хемијских и структурних својстава. Коришћене методологије, укључујући инфрацрвену спектроскопију са Фуријеовом трансформацијом, нуклеарну магнетну резонанцу и елементарну анализу, пружају увид у молекулску структуру функционалних група присутних унутар комплекса. Употреба FTIR методе има за циљ да протумачи вибрационе модове и функционалне групе, док NMR метода нуди детаљно испитивање молекулског окружења и повезаности атома. Поред тога, елементарна анализа квантитативно процијењује елементарни састав комплекса, на тај начин повезујући експерименталне податке са теоријским предвиђањима. Заједно, ове технике доприносе приказу тачне структуре синтетисаног комплекса.

4.1.1. ATR-FTIR

Метода инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом је коришћена за квалитативну анализу испитиваних инхибитора. Испитиван је церијум-хлорид ($\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), цистеин и синтетисани Се-Сус комплекс, са циљем да се утврди структура комплекса. На FTIR спектру (Слика 17) се јасно виде разлике у структури синтетисаног Се-Сус комплекса и полазних реагенаса (комерцијалних једињења) цистеина и церијум-хлорида.



Слика 17. FTIR спектри за CeCl_3 , цистеин и синтетисани Се-Сус комплекс.

Пикови на таласним дужинама 3285, 3190 и 1614 cm^{-1} за церијум хлорид указују на присуство хидроксилне (-OH) групе повезане са водом у молекулу. На FTIR спектру цистеина, пикови на 3188 и 3072 cm^{-1} се приписују амонијумској групи (N-H) асиметричних вибрационих истежања, као и пикови који се јављају код Се-Сус комплекса у области од $2700\text{-}2250$ и 2080 cm^{-1} . Код цистеина се јавља карактеристичан пик на 2536 cm^{-1} , који одговара вибрацији истежања тио (-SH) групе. Изражене траке на 1602 и 1425 cm^{-1} су последица асиметричних и симетричних вибрација карбоксилне (-C=O) групе. Деформације у равни амина (-NH₂) групе, и

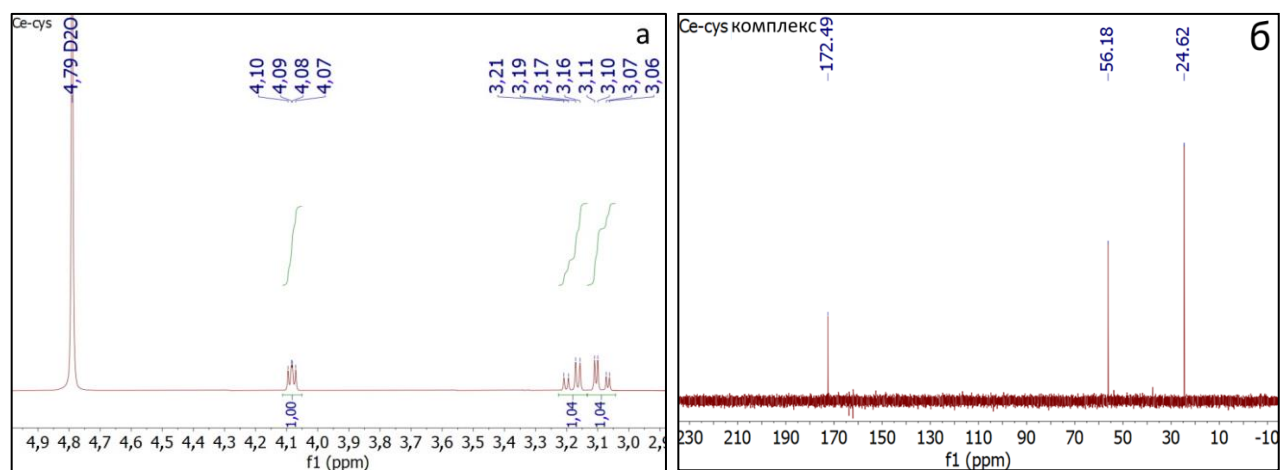
деформације вибрације $\delta(\text{NH}^{3+})$ појављују су се на дужини од 1508 и 1480 cm^{-1} у спектру цистеина. Деформације метил и метиленске групе, за цистеин јављају се на 1354 и 1346 cm^{-1} , док се за Се-Сус комплекс овај пик јавља на 1348 cm^{-1} . Фреквенција истезања CN групе, јавља се на 1288 и 1277 cm^{-1} , док су деформационе вибрације амонијум (N-H) групе примјећене на таласној дужини од 1065 и 1060 cm^{-1} , за цистеин и Се-Сус комплекс, редом. Савијање и „махање“ ван равни, CH_2 и NH_2 група, које се налазе у области 983-814 cm^{-1} примјећују се и код цистеина и код Се-Сус комплекса. Карактеристично протезање C-S (карбон моносулфид) групе на 653 cm^{-1} , јавља се и код цистеина и код Се-Сус комплекса.

Постоје уочљиве промјене у помјерању пикова или у њиховом интензитету за Се-Сус комплекс у односу на полазне реагенсе (комерцијална једињења цистеина и церијум-хлорида). Помјерање пика у области 3000-2100 cm^{-1} и нестанак пикова на 2536 cm^{-1} указује на то да тио (S-H) група учествује у стварању везе са Се(IV) катјоном у оквиру Се-Сус комплекса. Поред тога, мала помјерања пикова на 1610 и 1420 cm^{-1} , као последица асиметричних и симетричних вибрација карбоксилне (C=O) групе, указују на промјену јачине везе услед учешћа карбоксилатног ањона у формирању Се-Сус комплекса. Пикови на ниским таласним дужинама су карактеристични за свако појединачно једињење.

Резултати добијени помоћу ATR-FTIR спектроскопије су показали да је дошло до формирања комплекса, међутим, добијени резултати нису били довољни да се одреди тачна структура синтетисаног једињења. Ради тога примјењена је NMR метода.

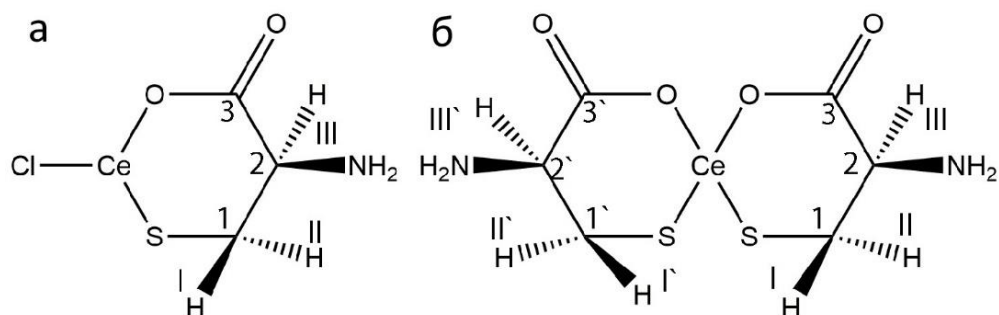
4.1.2. NMR

Као наставак анализе примјеном ATR-FTIR спектроскопије, извршена су мјерења примјеном нуклеарне магнетне резонанце. Циљ NMR анализе је био да се добију ^1H NMR и ^{13}C NMR спектри, који се користе за одређивање врста и броја атома водоника и угљеника присутних у молекулу синтетисаног комплекса. Ови спектри се користе као потврда стварне структуре синтетисаних једињења, у овом случају за потврђивање тачне структуре синтетисаног Се-Сус комплекса. Резултати за ^1H NMR и ^{13}C NMR спектре приказани су на Слици 18.



Слика 18. NMR резултати добијени експериментално за: а) ^1H -NMR спектар и б) ^{13}C -NMR спектар синтетисаног Се-Сус комплекса.

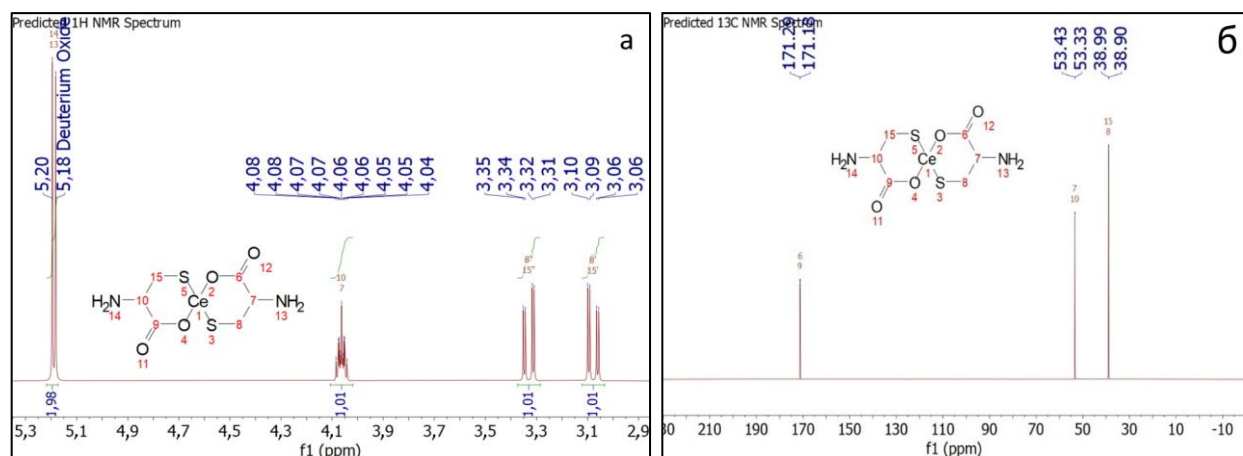
Према анализи NMR резултата, могу се претпоставити двије потенцијалне структуре молекула и то једна структура са Се(III) катјоном, а друга са Се(IV) катјоном, Слика 19. Да би се лакше објаснили NMR резултати, C атоми су обилежени бројевима 1, 2, 3, 1', 2' и 3', док су H атоми означени римским бројевима I, II, III, I', II' и III' (Слика 19).



Слика 19. Хемијска структура: а) Ce(III)-Cys комплекса и б) Ce(IV)-Cys комплекса.

Као што се може видјети на Слици 19.а, H атоми означени са I и II показују два дублета. Оба дублета се састоје од четири мања пика, са центром на 3,183 ppm за H(I) и на 3,085 ppm за H(II), Слика 18.а. Као примјер, H(I) је куплован (спојен) и са H(II) и са H(III) са двије различите константе. H(III) је у *trans*-позицији у односу на једноструку C(1)-C(2) везу и због *spin-spin* спреге изазива цијепање сигнала H(I) у дублет, са константом $^3J_{H(II)H(III)} = 5,7$ Hz. Штавише, ови пикови су подјелени терминалним купловањем са H(II) у дублет, са константом $^3J_{H(I)H(II)} = 15$ Hz. Сигнал за H атом, означен са III у C(2)H(III) метантри-ил групи, у близини сусједних H атома, H(I) и H(II), и H(III), због комплексне *spin-spin* спреге се јавља као мултиплитет у опсегу од 4,07-4,10 (Слика 18.а). Поред тога, протон из NH₂ групе се преклапа са пиком растварача (деутерисана вода D₂O). Ово је уобичајена појава, јер се лабилни атоми NH лако замјењују са деутерисаном водом. Сви сигнали за атоме H (Слика 19.а) који су означени са I, II, III се поклапају са H атомима означеним са I', II', III', и исти су.

Пик за атом угљеника C(1) јавља се на 24,62 ppm, за C(2) на 56,18 ppm и за C(3) на 172,49 ppm (Слика 18.б). Сви сигнали, за C атом, означени као 1, 2, 3 (Слика 19), преклапају се са оним C атомима који су означени као 1', 2', 3'. Као потврда, извршено је и ¹H NMR и ¹³C NMR теоријско предвиђање у програму Mestranova, под истим условима 400 MHz за ¹H-NMR и 100 MHz за ¹³C-NMR, у D₂O (Слика 20), а добијени резултати су у доброј корелацији са експериментално добијеним спектрима (Слика 18).



Слика 20. NMR резултати добијени на основу теоријског предвиђања за: а) ¹H-NMR спектар и б) ¹³C-NMR спектар синтетисаног Ce-Cys комплекса, користећи програм Mestranova.

Резултати NMR спектра могу се приказати и на следећи начин:

$^1\text{H-NMR}$ и $^{13}\text{C-NMR}$: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, D_2O): 3.11-3.06(dd, 2H, S- CH_2 -CN, $J=14.9$ Hz), 3.21-3.16(dd, 2H, S- CH_2 -CN, $J=15.0$ Hz), 4.10-4.07(m, 2H, C(O)- CH -N, $J=5.7$ Hz), Слика 18.а;
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, D_2O): 24.62(2C, S- C -CN), 56.18(2C, SC- CN -CO), 172.49(2C, O-C(O)-CN), Слика 18.б;

Пошто су NMR резултати показали да је могуће формирање двије различите структуре (Слика 19), у циљу одређивања тачне хемијске структуре синтетисаног Се-Сус комплекса, урађена је елементарна анализа.

4.1.3. Елементарна анализа

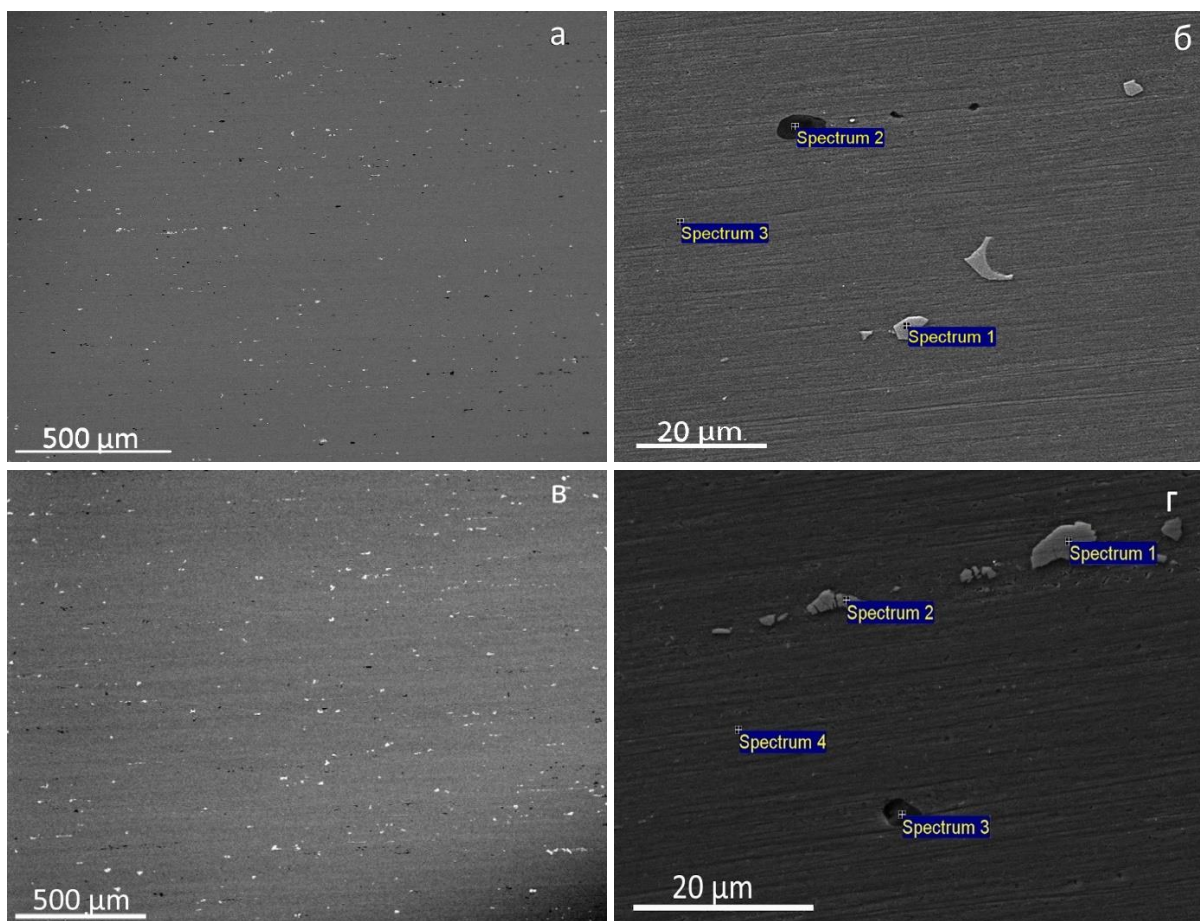
Теоријски израчунате моларне масе за синтетисани комплекс износиле су: $259,2 \text{ g mol}^{-1}$ за Се(III)-Сус комплекс (Слика 19.а) и $378,3 \text{ g mol}^{-1}$ за Се(IV)-Сус комплекс (Слика 19.б). Предвиђене теоријске вриједности елементарне анализе су за Се(III)-Сус комплекс: $[\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{S})]$, су: N, 4,75; C, 12,23; H, 1,71; S, 10,88 % (масени %), а за Се(IV)-Сус комплекс: $[\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{S})_2]$, су: N, 7,40; C, 19,05; H, 2,66; S, 16,95 % (масени %).

Вриједности одређених елемената присутних у синтетисаном инхибитору, добијених елементарном анализом су: 19,36 % C; 2,99 % H, 7,49 % N; и 16,82 % S (масени %). Ови резултати потврђују да однос Се:цистеин износи 1:2, што одговара структури за Се(IV)-Сус комплекс (Слика 19.б). Експериментално утврђене вриједности елементарне анализе за синтетисани Се-Сус комплекс занемарљиво су се разликовали од теоријски израчунатих вриједности.

Као резултат детаљних испитивања која су урађена помоћу FTIR, NMR и елементарне анализе, утврђена је тачна структура синтетисаног Се-Сус комплекса, и она одговара четворовалентном комплексу, приказаном на Слици 19.б.

4.2. SEM/EDS анализа микроструктуре алуминијумских легура AA7049 и AA7075 прије излагања корозионој средини

Морфологија површине и хемијски састав полираних алуминијумских легура AA7049 и AA7075 је анализиран помоћу SEM/EDS микроскопа. Легуре AA7049 и AA7075 имају сложену структуру. Поред ојачавајућих преципитата нанометарске величине (GP зоне и η' преципитати), ове легуре имају интерметалне честице (*engl. Intermetallic compounds*, ИМС) микрометарске величине које могу бити анодне или катодне природе у односу на алуминијумску матрицу^{11,155-158}. Интерметални укључци у легурама AA7049 (Слика 21.а и б, и спектри 1 и 2) и AA7075 (Слика 21.в и г, и спектри 1, 2 и 3) виде се као свијетле и тамне честице. Најчешће катодне интерметалне честице су $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al}, \text{Cu})_6(\text{Fe}, \text{Cu})$, и Al_3Fe , док су најчешће анодне интерметалне честице Mg_2Si ¹⁵⁹⁻¹⁶³.

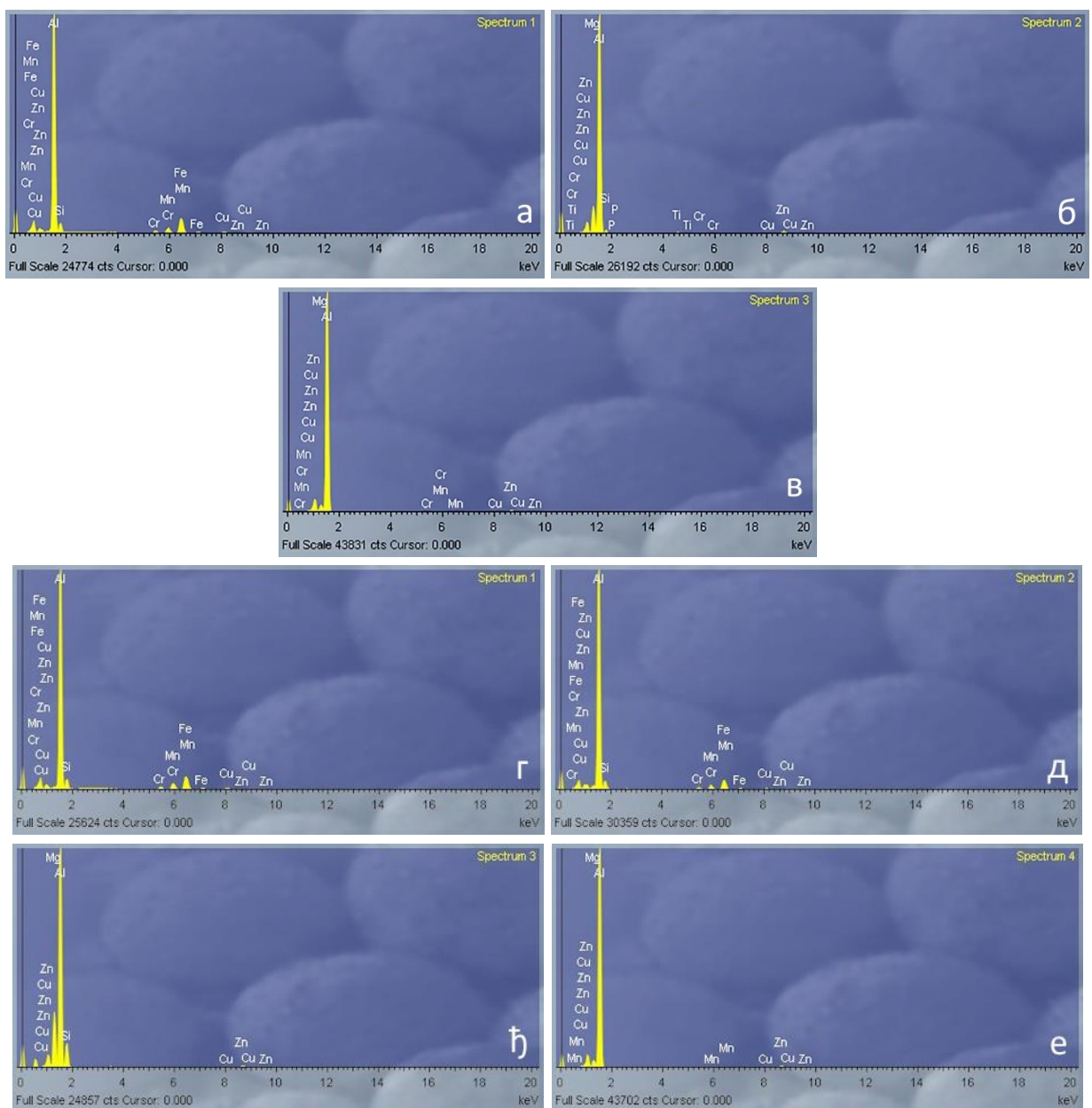


Слика 21. Микроструктура алуминијумских легура на различитим увећањима добијена примјеном SEM спектроскопије за алуминијумске легуре: (а,б) AA7049 и (в,г) AA7075, на различитим увећањима.

Интерметалне честице богате Mg, Zn и Si су мање племените у поређењу са алуминијумском матрицом. Оне се растварају у почетном периоду процеса корозије и не погоршавају значајно процес корозије испитиване алуминијумске легуре. Анодне честице су на SEM сликама тамније боје од алуминијумске матрице (spectrum 2, Слика 21.б и spectrum 3, Слика 21.г).

Катодне интерметалне честице обогаћене са Fe и Cu јављају се као свијетла поља (Слика 21.б, spectrum 1 и Слика 21.г, spectrum 1 и 2) на SEM сликама, у односу на алуминијумску матрицу. Реакција редукције кисеоника се јавља на површини катодне интерметалне честице, током процеса корозије у неутралном раствору натријум-хлорида. По ободима честица долази до анодног растварања алуминијумске матрице и до стварања ровова (тречева), након чега долази до постепеног формирања локализоване корозије (питинг и интеркристалне корозије). Као резултат тога, ове честице значајно погоршавају корозиона својства испитиване алуминијумске легуре. Слика 21.б, Spectrum 3, и Слика 21.г, Spectrum 4, се односе на алуминијумску матрицу испитиваних легура.

Резултати EDS анализе приказани су на Слици 22. и у Табели 5.



Слика 22. Резултати EDS анализе алуминијумске легуре: (а, б, в) AA7049, обиљежених тачака са Сликe 21.б и (г, д, ђ, е) AA7075, обиљежених тачака са Сликe 21.г.

Табела 5. Резултати EDS анализе алуминијумске легуре AA7049, означених тачака са Сликe 21.б и 22.(а, б, в), и легуре AA7075, означених тачака са Сликe 21.г и 22.(г, д, ђ, е) у мас. %

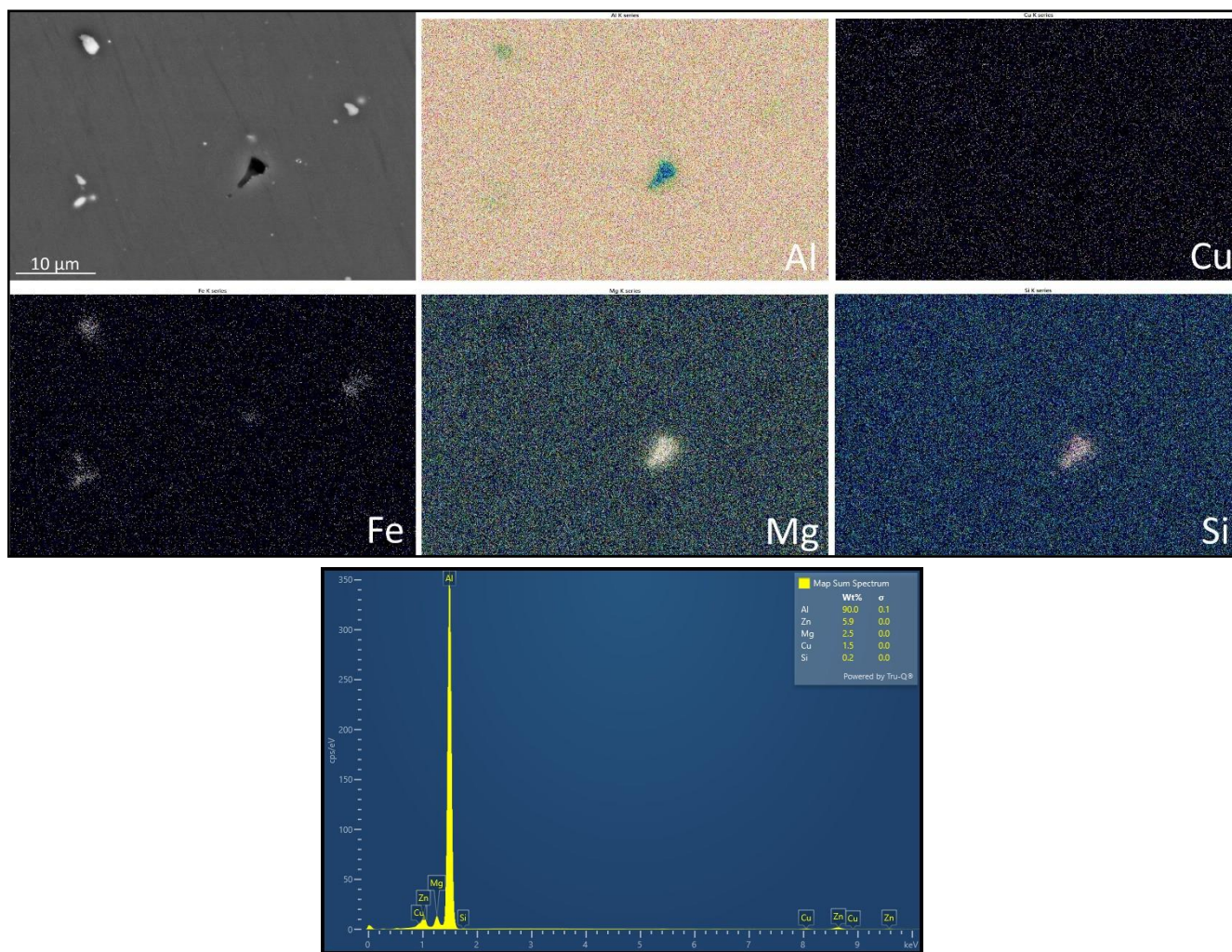
		Zn	Mn	Cu	Mg	Cr	Si	Fe	Al
AA 7049	Spectrum 1	2,0	5,9	3,5	0	2,3	4,6	9,3	Rest
	Spectrum 2	9,3	0,0	2,1	7,7	0,4	2,1	0,0	Rest
	Spectrum 3	7,5	0,2	1,6	1,9	0,4	0,0	0,0	Rest
AA7075	Spectrum 1	2,1	5,7	3,8	0,0	2,2	4,5	16,4	Rest
	Spectrum 2	2,7	5,1	3,5	0,2	2,2	4,3	15,8	Rest
	Spectrum 3	6,8	0,0	1,5	12,6	0,0	12,8	0,0	Rest
	Spectrum 4	7,8	0,3	1,9	1,8	0,0	0,0	0,0	Rest

Садржај елемената у интерметалним честицама се може лако уочити на основу мапирања површине примјеном EDS методе. На Слици 23. је приказано мапирање полираног узорка

алуминијумске легуре AA7075 који претходно није био третиран раствором натријум-хлорида. Свјетлија поља означавају већи удио неког елемента, док тамнија поља означавају мањи удио тог елемента тј. његово одсуство.

На Слици 23. се види да бијеле интерметалне честице садрже Cu и Fe, док интерметална честица која се налази у средњем дијелу дијаграма садржи Mg и Si. Као што је претходно дискутовано, интерметалне честице богате са Cu и Fe се понашају катодно и на њима долази до катодне реакције, као и до таложења јона церијума (Ce), уз формирање Ce-оксида/хидроксида.

Анодне честице богате Mg и Si се растварају у почетном периоду дејства корозионе средине, тако да оне не утичу у значајној мјери на укупну отпорност легуре према корозији. Наиме, њихове димензије износе неколико микрометара тако да након њиховог растварања површина метала остаје неоштећена.



Слика 23. SEM микрофотографија интерметалних честица и EDS мапа за елементе присутне у укључцима за полирани узорак алуминијумске легуре AA7075.

4.3. Резултати испитивања електричне проводљивости

Електрична проводљивост алуминијумске легуре AA7075 мјерена је након једноступеног (Т6) и двоступеног (Т73) термичког старења. За узорке који су били подвргнути једноступеном старењу добијена вриједност електричне проводљивости је 33,4 IACS %, док је за узорке који су

били подвргнути двостепеном старењу вриједност електричне проводљивости била 39,24 IACS %.

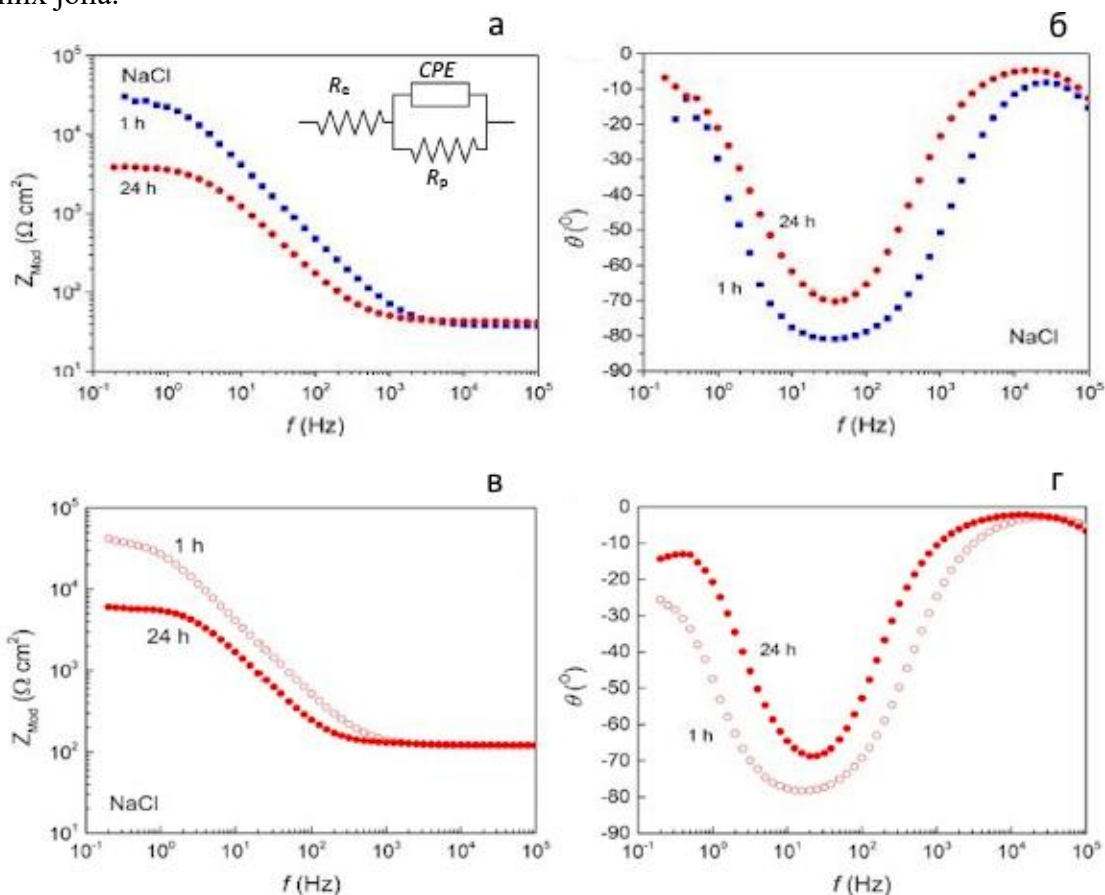
Код узорака који су третирани једностепеним поступком старења, стварају се еластична напрезања око кохерентних GP зона и полукохерентне η' фазе. Ова напрезања изазивају расипање електрона, тако да се код ових узорака добијају ниже IACS % вриједности.

Код двостепеног старења, појава полукохерентне η' фазе и стабилне некохерентне η фазе, $Mg(Zn, Cu)_2$, доводи до смањења еластичног напрезања и проводљивост легуре се повећава^{164,165}. Добијене вриједности електричне проводљивости, односно IACS % фактора потврђују да је правилно изведена термичка обрада (старење) испитиваних алуминијумских легура.

4.4. Корозиона стабилност алуминијумских легура AA7049 и AA7075 у раствору NaCl

4.4.1. Резултати СЕИ мјерења

На Слици 24. су приказани Бодеоу (Bode) дијаграми за алуминијумске легуре AA7049 и AA7075 у чистом раствору NaCl. Бодеоу дијаграми зависности модула импеданције (Z_{Mod}) од фреквенције (Слике 24.а и в) показују да вриједност модула импеданције при ниском фреквенцијама опада након 24 h. То указује на напредовање процеса корозије у присуству хлоридних јона.

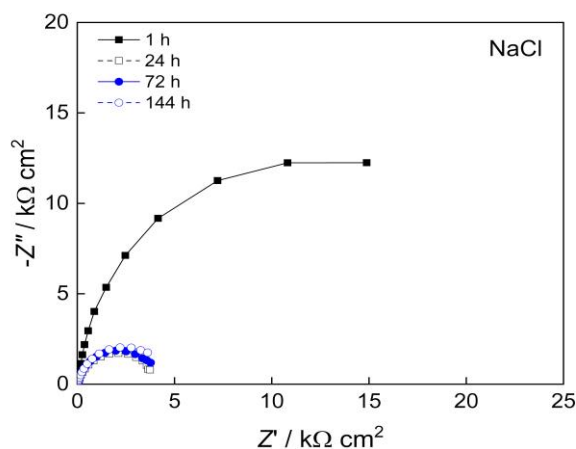


Слика 24. Бодеоу дијаграми: а) зависности модула импеданције од фреквенције, б) зависности фазног угла од фреквенције, за алуминијумску легуру AA7049 у раствору NaCl; в) зависности модула импеданције од фреквенције и г) зависности фазног угла од фреквенције, за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl.

Уметак на Слици 24.а приказује еквивалентно електрично коло (ЕЕК) које је коришћено за обраду и анализу СЕИ резултата. ЕЕК се састоји од отпорности електролита (R_e), елемента са констатним фазним углом СРЕ (*engl. Constant Phase Element*) и поларизационе отпорности (R_p) инхибиторског и/или пасивног оксидног филма. Временска константна специфична за инхибиторски филм није се могла раздвојити од временске константне везане за оксидни филм. Оксидни слој на алуминијумским легурама АА7049 и АА7075 је компактан у почетном периоду испитивања, па је поларизациона отпорност релативно висока, а примјећује се и да је Бодеев дијаграм зависности фазног угла од фреквенције након 1 h испитивања шири и да је врх помјерен ка нижим вриједностима фазног угла (Слике 24.б и г), у односу на испитивања након 24 h. Током времена, у присуству хлоридних јона поларизациона отпорност је мања и јавља се карактеристично сузаване криве на Бодеевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције. Компактност пасивног филма је оштећена и формирају се тзв. јаме (питинг) у близини катодних интерметалних укључака (Слика 27), што доводи до знатно ниже поларизационе отпорности.

Током мјерења СЕИ методом дошло је до расипања експерименталних тачака на ниским фреквенцијама, тако да обрада добијених резултата на тим фреквенцијама није била могућа, па су те тачке изостављене са графика.

На Слици 25. приказани су Најквистови дијаграми за легуру АА7049 у чистом раствору NaCl. Из овог дијаграма, може се видјети да је на реалном дијелу импеданције највећа вриједност R_p била након 1 h испитивања. Након 24 h вриједност R_p се знатно смањује, док током испитиваног периода (у следећих пар дана) вриједност остаје приближно иста.



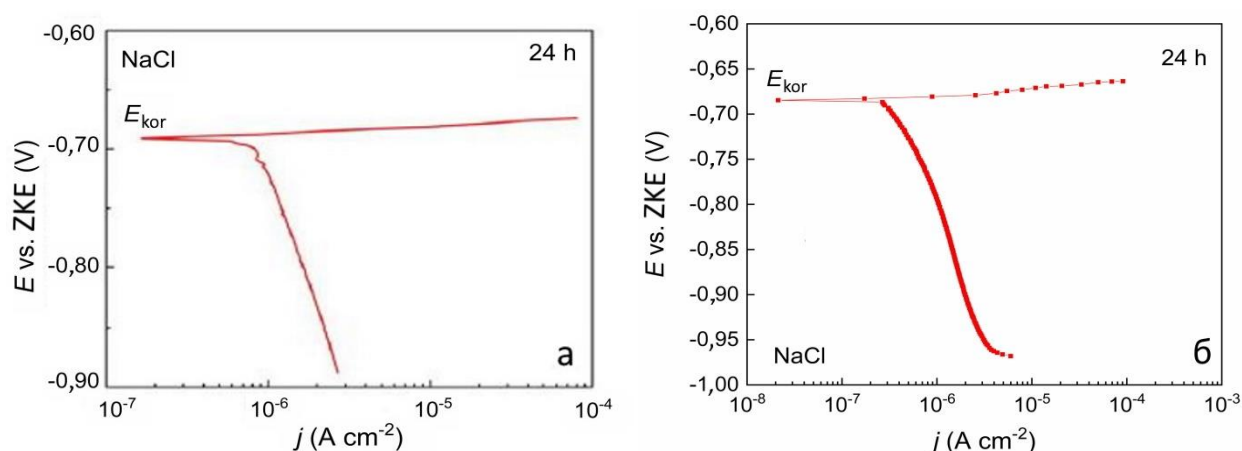
Слика 25. Најквистови дијаграми за алуминијумску легуру АА7049 у чистом раствору NaCl, за различите временске периоде.

4.4.2. Резултати поларизационих мјерења

Потенциодинамичка поларизациона крива након 24 h излагања чистом раствору NaCl приказан је на Слици 26. Током електрохемијског потенциодинамичког испитивања алуминијумских легура АА7049 и АА7075, јавља се нагло повећање струје одмах након достизања корозионог потенцијала (прелаз из катодне у анодну област). Питинг потенцијал у раствору NaCl се поклапа са корозионим потенцијалом код обје легури, односно не јавља се псеудо-пасивна област.

На основу анализе литературних података великог броја легура алуминијума од стране McCafferti¹⁶⁶, извршена је подјела алуминијумских легура у двије групе. У прву групу спадају

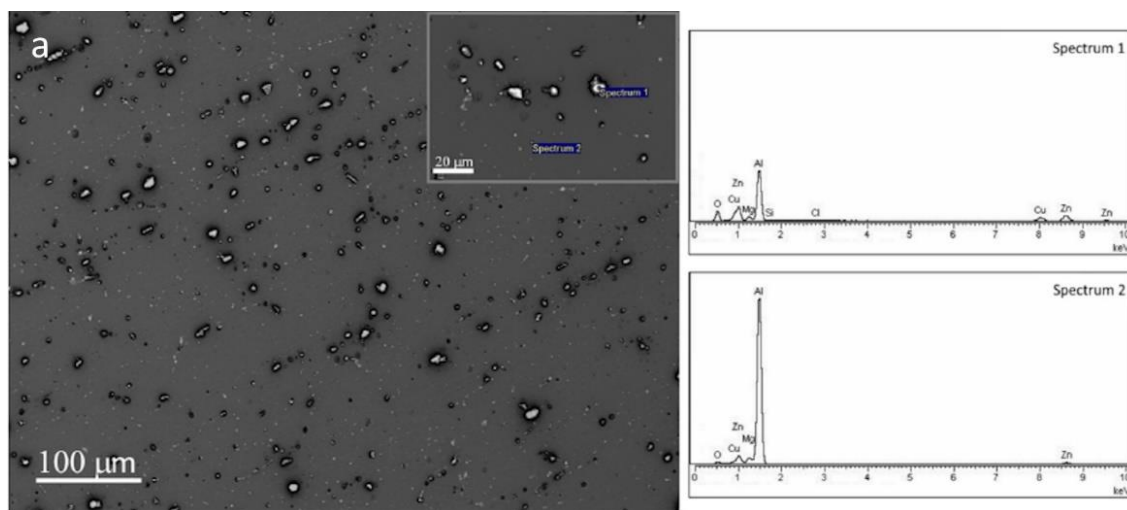
оне алуминијумске легуре чији је питинг потенцијал позитивнији од корозионог потенцијала ($E_{\text{pit}} > E_{\text{kor}}$), док у другу групу спадају оне алуминијумске легуре чија је вриједност питинг потенцијала једнака корозионом потенцијалу ($E_{\text{pit}} = E_{\text{kor}}$). Може се закључити на основу ове анализе да алуминијумске легуре AA7049 и AA7075 спадају у другу групу.

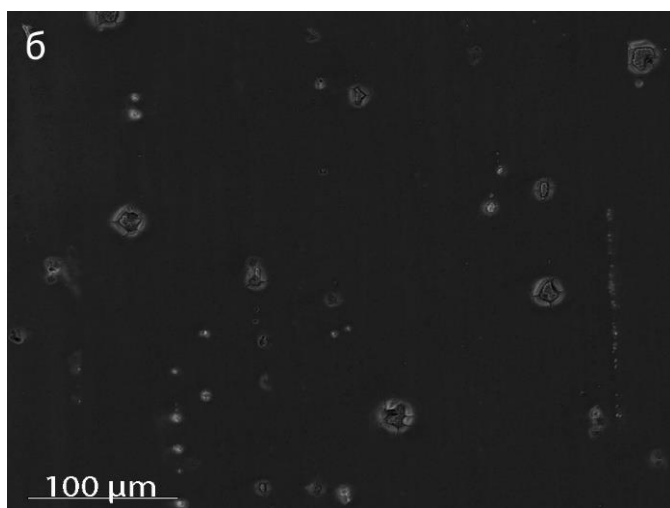


Слика 26. Потенциодинамички поларизациони дијаграм за алуминијумске легуре: а) AA7049 и б) AA7075, у чистом раствору NaCl на собној температури.

4.4.3. SEM анализа

Резултати SEM анализе алуминијумских легура AA7049 и AA7075 након 24 h излагања третману у 0,1 М раствору NaCl, дати су на Слици 27. Јасно се виде канали (ровови) дуж ивице катодних интерметалних укључака као резултат питинг корозије алуминијумских легура AA7049 (Слика 27.а) и AA7075 (Слика 27.б). Појава питинг корозије се јавља услед присуства хлоридних јона у раствору, тј. због изложености узорака агресивној средини.





Слика 27. SEM микрофотографија површине алуминијумских легура: а) AA7049 и б) AA7075 након 24 h третмана у чистом раствору NaCl.

На основу SEM испитивања алуминијумских легура AA7049 и AA7075 прије и након електрохемијских мјерења, тј. прије и након изложености хлоридном раствору, може се уочити да нема велике разлике између легура AA7075 и AA7049. Потребно је напоменути да резултати прелиминарних електрохемијских испитивања ове двије алуминијумске легуре у присуству инхибитора корозије нису показала значајну разлику, па ће у наредном тексту сва испитивања бити изведена на алуминијумској легури AA7075.

4.5. Одређивање оптималне концентрације инхибитора корозије

Одређивање оптималне концентрације инхибитора представља кључни корак у истраживању ефектности заштите метала од корозије. Коришћењем различитих електрохемијских метода испитивана је ефикасност инхибитора (цистин и цистеин) у различитим концентрацијама. У овом раду коришћене су електрохемијске технике као што су линеарна поларизациона отпорност (LPR), спектроскопија електрохемијске импеданције (СЕИ) и потенциодинамичка поларизациона мјерења (LSV) како би се детаљније испитала интеракција између инхибитора и метала. Ове методе омогућавају прецизно мјерење корозионих карактеристика и доприносе разумијевању механизма дјеловања инхибитора на корозију.

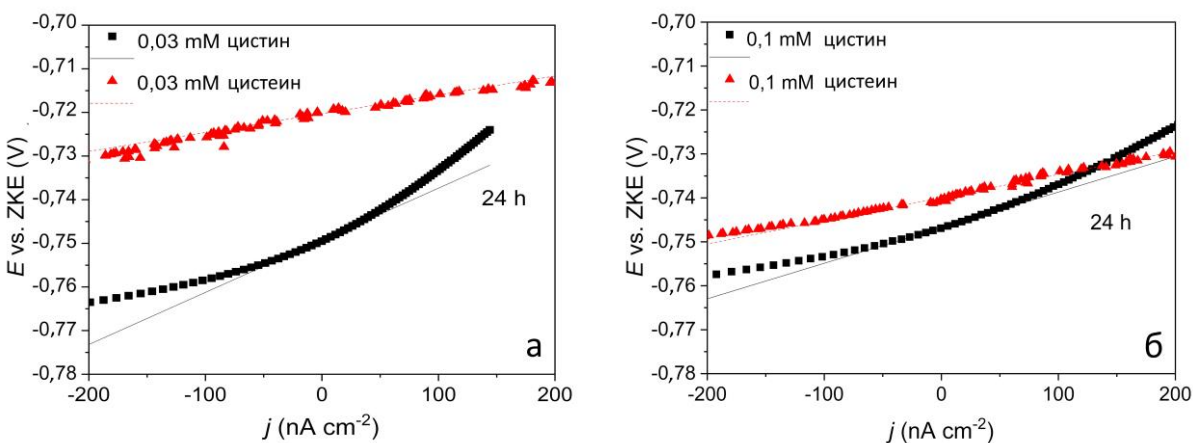
4.5.1. Линеарна поларизациона отпорност

Цистеин је органско једињење, а зависно од средине у којој се налази може бити анодни, катодни или мјешовити инхибитор¹²³. Да би се одредила оптимална количина инхибитора корозије, испитивано је више концентрација цистеина. Такође, испитиван је и цистин, који је по свом саставу оксидовани облик цистеина и добија се углавном од два молекула цистеина. Да би се испитало који од ова два облика је бољи инхибитор корозије, урађена су електрохемијска мјерења оба инхибитора у различитим концентрацијама, у трајању од 72 h. Сви резултати су приказани у Табели 6.

Табела 6. Вриједности линеарне поларизационе отпорности (R_p) за различите концентрације цистеина и цистина, током различитих времена на алуминијумској легури АА7075

Инхибитор	Вријеме (h)	Концентрација (mM)	E_{kor} (mV)	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)
Цистеин + NaCl	24	0,03	-723	48,2
	48		-732	36,0
	72		-752	29,9
	24	0,05	-750	51,3
	48		-764	32,6
	72		-757	21,5
	24	0,1	-736	53,4
	48		-742	38,5
	72		-743	24,8
	24	0,3	-720	91,1
	48		-741	85,5
	72		-758	82,9
Цистин + NaCl	24	0,01	-699	172
	48		-712	169
	72		-735	154
	24	0,03	-744	120
	48		-772	98,9
	72		-709	79,5
	24	0,05	-779	96,3
	48		-807	71,4
	72		-815	67,5
	24	0,1	-741	72,6
	48		-762	70,5
	72		-768	60,9

На Слици 28. су приказани дијаграми поларизације E - j добијени мјерењима LPR, за најмању заједничку (0,03 mM, Слика 28.а) и највећу заједничку (0,10 mM, Слика 28.б) концентрацију цистеина и цистина, након 24 h испитивања. Нагиб кривих ($\Delta E/\Delta j$) на корозионом потенцијалу одговара вриједностима поларизационе отпорности (R_p). Цистин има већу вриједност поларизационе отпорности (R_p) од цистеина за све концентрације.



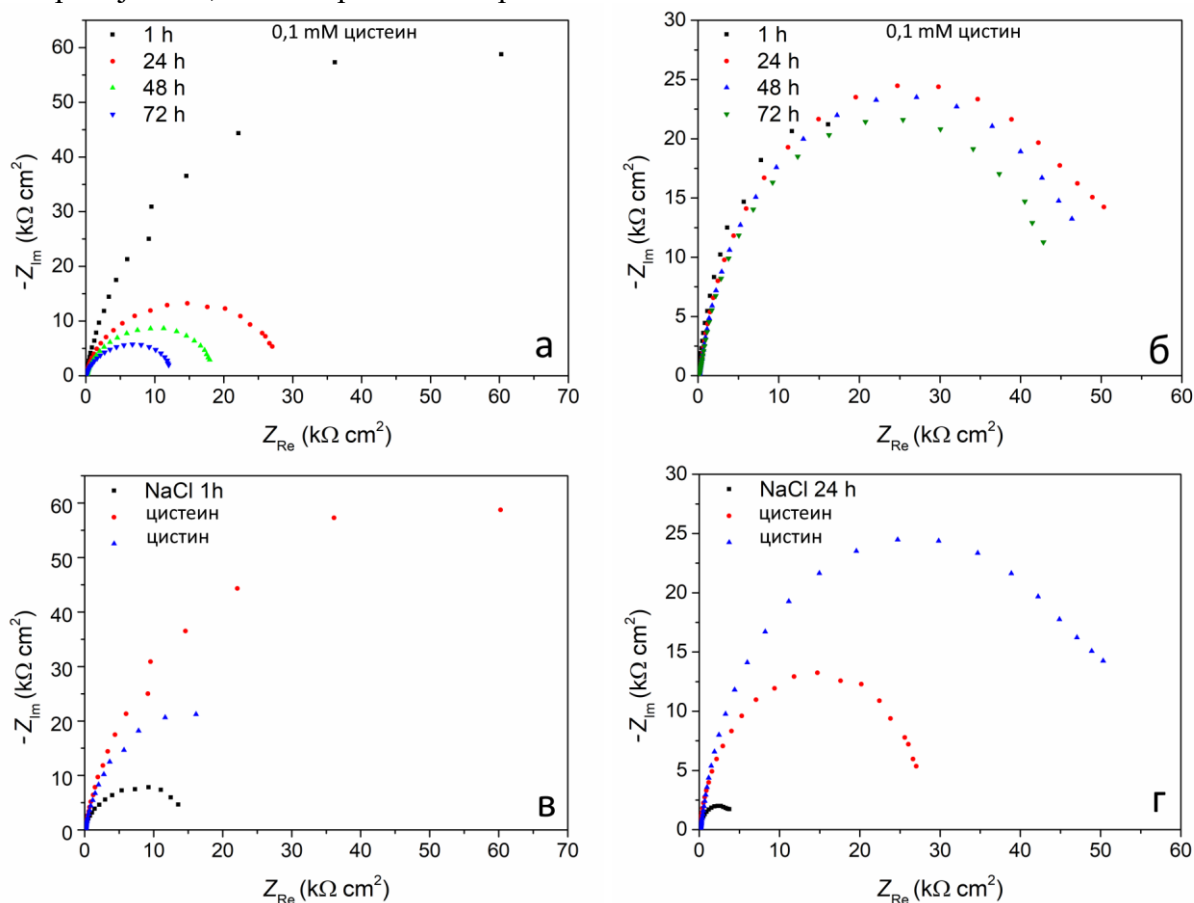
Слика 28. LPR дијаграми за узорке: а) 0,03mM цистина и цистеина и б) 0,1mM цистина и цистеина, након 24h.

Временом се примјећује смањење вриједности R_p за оба инхибитора (Табела 6). Цистин је показао већи R_p у поређењу са цистеином током свих тестираних периода. Након 24 h тестирања, вриједност R_p се повећавала са повећањем концентрације цистеина. Са друге стране, код цистина је примјећен обрнути тренд (вриједност R_p опада са повећањем концентрације цистина). Ова разлика у отпорности поларизације између два инхибитора сугерише на њихове различите механизме дјеловања. Резултати након 1 h испитивања нису могли да се фитују, због капацитивног одзива система, за оба тестирана инхибитора. Резултати LPR мјерења за тестиране инхибиторе у различитим концентрацијама током времена приказани су у табели 3

4.5.2. Спектроскопија електрохемијске импеданције

Да би се потврдили резултати добијени методом линеарне поларизационе отпорности, урађена су детаљнија електрохемијска мјерења како би се видјело који од два предложена инхибитора (цистеин и цистин) има бољу инхибиторску ефикасност. СЕИ метода је коришћена како би се испитала оба инхибитора у трајању од 72 h, у различитим концентрацијама. Добијени резултати приказани су на Слици 29 и з Табели 7.

Пречник полукруга на Најквистовом дијаграму (Слика 29) одговара вриједности поларизационе отпорности. Ако је полукруг непотпун, вриједност поларизационе отпорности се одређује прилагођавањем експерименталних података док полукруг не постане добро дефинисан. На Слици 29. приказани су Најквистови дијаграми за цистеин и цистин у концентрацији од 0,1 mM за различита времена испитивања.



Слика 29. Најквистови дијаграми за различита времена испитивања: а) цистеина и б) цистина, в) 1 h испитивања цистеина и цистина и г) 24 h испитивања цистеина и цистина у 0,1 M NaCl, на алуминијумској легури AA7075, на собној температури.

Константни фазни елемент (CPE) је сложена величина која се добија фитовањем резултата добијених спектроскопијом електрохемијске импеданције (SEI). Константни фазни елемент састоји се од Y_0 и n . CPE укључује све нехомогености површине метала и инхибиторског слоја. Ефективна вриједност капацитивности (C_{ef}) се израчунава примјеном следеће формуле¹⁶⁷:

$$C_{ef} = R_p^{\frac{1-n}{n}} \cdot Y_0^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Уобичајено је да са порастом вриједности поларизационе отпорности вриједност ефективне капацитивности опада, и обратно. Из Табеле 7. се види да током времена вриједност R_p опада, а вриједност капацитивности C_{ef} расте. Такође, параметар n који представља мјеру одступања Најквистовог дијаграма од идеалног полукруга током времена опада. Након 24 h излагања корозионој средини, ефикасност инхибитора, тј. отпорност R_p у свим испитиваним случајевима знатно опада, што је највјероватније последица физисорпције и у сагласности је и са литературним подацима¹⁴⁸.

SEI резултати су у сагласности са резултатима добијеним линеарном поларизацијом. Наиме, након 24 h, бољу ефикасност има цистин у односу на цистеин за све испитиване концентрације.

За 24 h, 48 h и 72 h, цистин је имао бољу ефикасност у односу на цистеин за све концентрације, док се цистин из неког разлога показао као бољи инхибитор у почетном времену тестирања (1 h). Могуће је да је у случају цистеина (који има слободну -SH групу) дошло до директног везивања сумпора за површину легуре алуминијума 7075, већ у почетном периоду испитивања (1 h). чиме је обезбеђена већа вредност поларизационог отпора (R_p). Слободна тио група из цистеина је веома реактивна и може лако да се адсорбује на површину метала (у овом случају на површину алуминијумске легуре) формирајући заштитни слој. Брзо формирање овог слоја (филма) може објаснити зашто је у почетку (након 1 h) цистеин бољи инхибитор корозије од цистина. С друге стране, у случају цистина, сумпор је везан у -S-S- групи, тако да је потребно вријеме да се прекине веза између атома сумпора и успостави њихово везивање за површину легуре алуминијума. Такође, као резултат раскидања S-S- везе, добијају се два молекула цистеина (од којих сваки садржи по један атом сумпора који има изузетан инхибиторски ефекат), односно добија се дупло већа концентрација инхибитора.

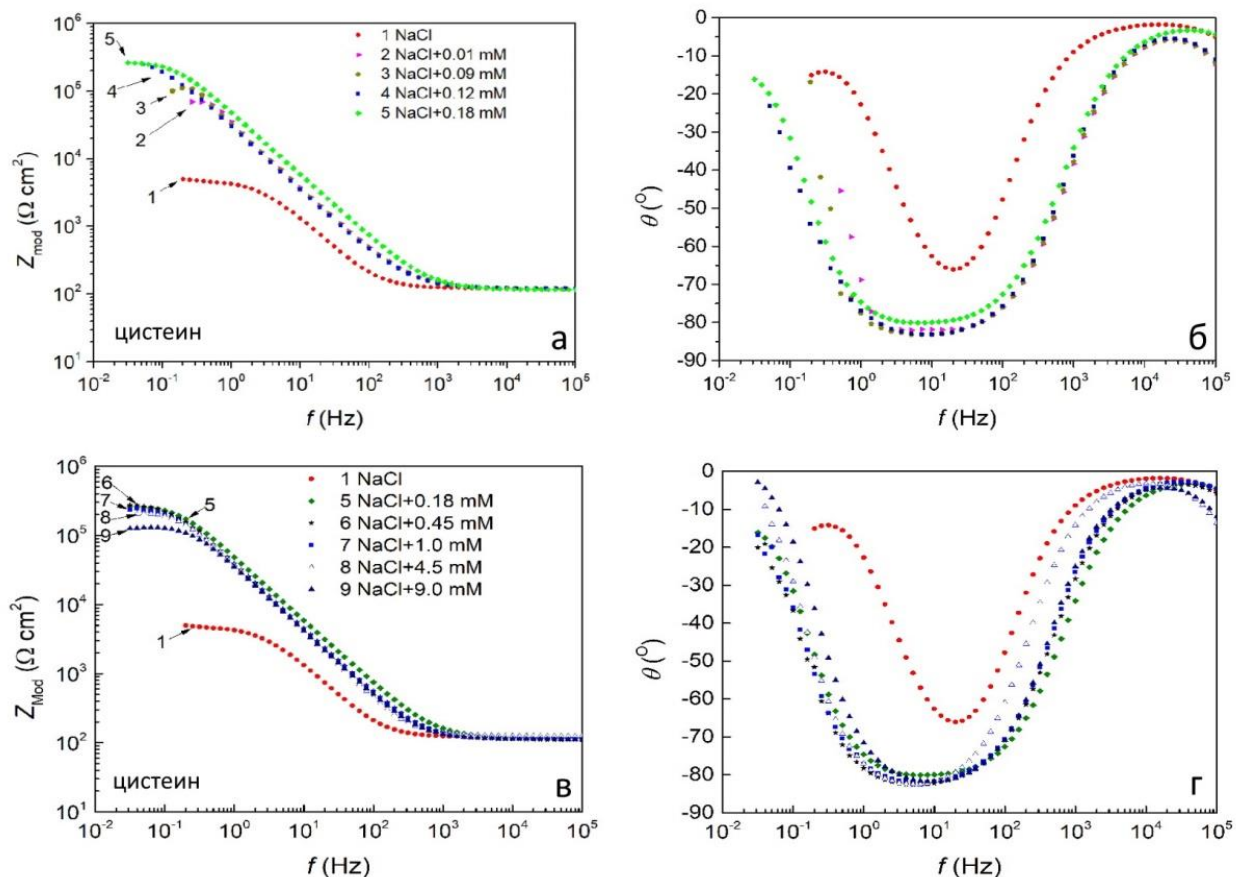
Различита ефикасност заштите два испитивана инхибитора, у зависности од времена излагања корозионој средини, је последица више фактора: хемијске структуре испитиваних једињења, начина адсорпције, итд. Цистеин се брзо адсорбује и пружа непосредну заштиту, док цистин због своје сложености, али стабилније структуре пружа заштиту алуминијумске легуре од корозије тек након одређеног времена (када се S-S- веза раскине). Због свега поменутог, цистеин је изабран за даљи рад и детаљнија испитивања, која су приказана на Слици 30.

Табела 7. Подаци добијени фитовањем СЕИ дијаграма цистеина и цистина у зависности од њихове концентрације и времена испитивања, на алуминијумској легури AA7075

Инхибитор	Вријеме (h)	Концентрација (mM)	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	CPE		C_{ef} ($\mu F\text{ cm}^{-2}$)
				$Y_0/10^{-6}$ ($s\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$)	n	
NaCl	1	0	16,1	4,56	0,946	5,81
	24		5,51	26,4	0,895	47,4
	48		4,63	27,4	0,898	44,7
	72		3,79	45,0	0,882	89,6
NaCl + цистеин	1	0,03	120	5,04	0,901	10,2
	24		47,3	7,77	0,864	19,7
	48		29,6	8,98	0,867	21,2
	72		17,8	12,1	0,866	27,8
	1	0,05	296	4,43	0,940	7,01
	24		46,5	5,53	0,919	9,01
	48		22,5	7,65	0,899	13,6
	72		13,3	11,3	0,889	21,0
	1	0,10	150	5,37	0,916	9,91
	24		30,8	8,74	0,890	17,5
	48		20,1	11,2	0,880	23,4
	72		13,6	15,2	0,878	31,8
	1	0,3	236	4,82	0,951	6,92
	24		85,9	6,26	0,923	10,6
	48		68,4	7,79	0,907	14,8
	72		55,5	8,50	0,897	17,2
NaCl + цистин	1	0,01	330	4,12	0,943	6,37
	24		194	5,79	0,934	9,51
	48		144	6,30	0,913	12,1
	72		121	6,31	0,909	12,3
	1	0,03	89,8	4,86	0,937	7,31
	24		80,0	5,24	0,911	9,44
	48		41,6	5,60	0,903	10,1
	72		18,6	8,32	0,907	13,9
	1	0,05	257	4,22	0,934	6,92
	24		75,4	5,18	0,917	8,89
	48		60,0	5,54	0,908	9,98
	72		59,7	5,83	0,903	10,9
	1	0,10	72,6	4,70	0,929	7,33
	24		58,8	8,35	0,876	20,1
	48		57,7	9,69	0,859	27,4
	72		53,9	10,6	0,847	33,4

Слика 30. приказује Бодеве дијаграме зависности модула импеданције од фреквенције, и зависности фазног угла од фреквенције за различите концентрације цистеина. Са Сlike се види да су вриједности модула импеданције (Z_{mod}) на нижим фреквенцијама веће у присуству инхибитора, у поређењу са чистим раствором NaCl. Чак и у случају ниских концентрација цистеина (0,1 – 0,18 mM) Z_{mod} је повећан за 30 до 40 пута (Слика 30. а и б). Већим концентрацијама инхибитора одговарају веће вриједности импеданције и већ при концентрацији од 0,18 mM цистеина достиже се плато скоро константних вриједности Z_{mod} . Од 0,18 mM до 0,45 mM цистеина долази до благог даљег повећања Z_{mod} , а при већим концентрацијама цистеина долази до пада отпорности. Нижа инхибиторска ефикасност цистеина у концентрацијама већим од 0,45 mM се може приписати својствима формираног инхибиторског филма. Наиме, Hinton је претпоставио да се при већим концентрацијама инхибитора ствара дебљи порозни филм¹⁶⁸.

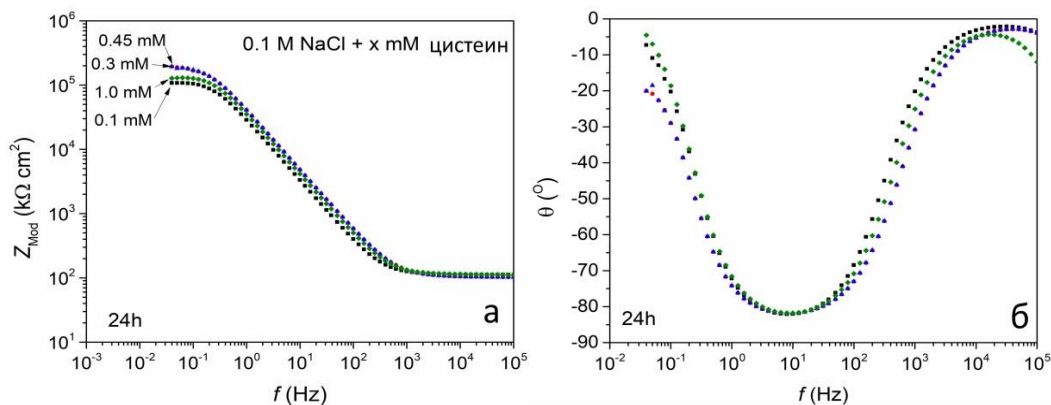
Такође, вјероватно је да при већим концентрацијама инхибитора долази до стерних ефеката који узрокују слабљење интеракција цистеин-метал и цистеин-цистеин што резултује слабијом компактношћу филма. Дакле, на основу концентрације цистеина и вриједности модула импеданције при ниским фреквенцијама (Слика 30. а и в) може се изабрати оптимална концентрација од 0,18 mM за даља испитивања.



Слика 30. Бодеве дијаграми (а, в) зависности модула импеданције од фреквенције и (б, г) зависности фазног угла од фреквенције, за различите концентрације цистеина на легури АА7075, након 1 h у раствору NaCl, на собној температури.

Бодеве дијаграми на Слици 31. показују резултате испитивања алуминијумске легуре АА7075 у раствору NaCl при различитим концентрацијама цистеина након 24 h.

Бодев дијаграм зависности модула импеданције од фреквенције (Слика 31.а) показује да је на ниским фреквенцијама достигнута максимална вриједност импеданције при концентрацијама цистеина од 0,30 до 0,45 mM. При нижим и при вишим концентрацијама цистеина добија се мања вриједност импеданције. На нижим концентрацијама, цистеин не успјева у потпуности да покрије површину алуминијумске легуре, док се на вишим концентрацијама, услед стерних ефеката, формира дебљи порозни слој са ниским капацитетом заштите¹⁶⁸.



Слика 31. Бодеови дијаграми а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције, за различите концентрације цистеина на алуминијумској легури након 24 h испитивања на собној температури.

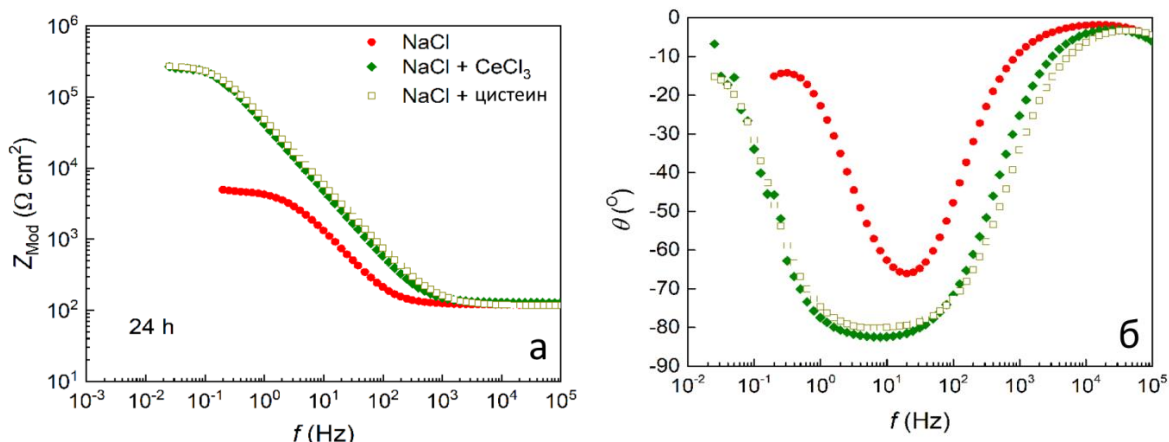
Поред цистеина и цистина, испитиване су и различите концентрације CeCl_3 и синтетисаног Ce-Cys комплекса на брзину корозије алуминијумске легуре AA7075. Однос Ce :цистеин је био у односу 1:3. Резултати су приказани у Табели 8., а због лакшег поређења убачене су и вриједности цистеина за изабране концентрације.

Табела 8. Подаци добијени фитовањем СЕИ дијаграма инхибиторског дејства цистеина, CeCl_3 и синтетисаног Ce-Cys комплекса у зависности од њихове концентрације на алуминијумској легури AA7075

Инхибитор	c (mM)	E_{kor} (V)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	CPE		C_{ef} ($\mu\text{F cm}^2$)
				$Y_0/10^{-6}$ ($\text{s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	n	
NaCl	0	-0,71	4,7	16,4	0,92	23,9
Цистеин	0,01	-0,71	222	3,5	0,96	4,62
	0,09	-0,72	152	5,3	0,95	7,54
	0,18	-0,79	293	3,7	0,92	6,79
Ce-Cys комплекс	0,003	-0,71	163	4,4	0,96	5,79
	0,03	-0,70	129	4,6	0,95	6,44
	0,06	-0,70	183	4,4	0,96	5,81
CeCl_3	0,003	-0,73	183	5,9	0,88	15,3
	0,03	-0,72	150	5,5	0,91	10,7
	0,06	-0,72	275	4,8	0,90	10,7

Даља студија је имала за циљ упоређивање инхибиторског дејства цистеина и CeCl_3 у односу 3:1. Овај однос је узет зато што је церијум тровалентан, што значи да може формирати три хемијске везе са другим атомима. Цистеин, аминокиселина са реактивном -SH групом, може се везивати за церијум. У смјеши, они граде тровалентне комплексе, гдје један атом церијума формира везе са три молекула цистеина. Однос 3:1 је зато изабран да би се обезбиједило оптимално везивање церијума и цистеина, што је важно за њихово инхибиторско дејство. Бодеови дијаграми након 24 h у 0,1 M раствору NaCl (без и са присуством разматраних инхибитора) приказани су на Сlici 32. Слично се понашају и CeCl_3 и цистеин при малим концентрацијама. Важно је напоменути да у већим концентрацијама церијум постиже изузетну инхибиторску заштиту на алуминијуму, док је у овом случају коришћено само 0,06 mM CeCl_3 , те церијум није могао у потпуности показати свој заштитни потенцијал. Вриједности Z_{mod} у опсегу ниских фреквенција и за цистеин (0,18 mM) и за CeCl_3 (0,06 mM) биле су скоро два реда величине веће него у случају са чистим раствором NaCl. Значајно проширење криве на Бодевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције као и помјерање максимума пика ка

негативнијим вриједностима може бити посљедица споријег растварања метала^{51–53,169}.



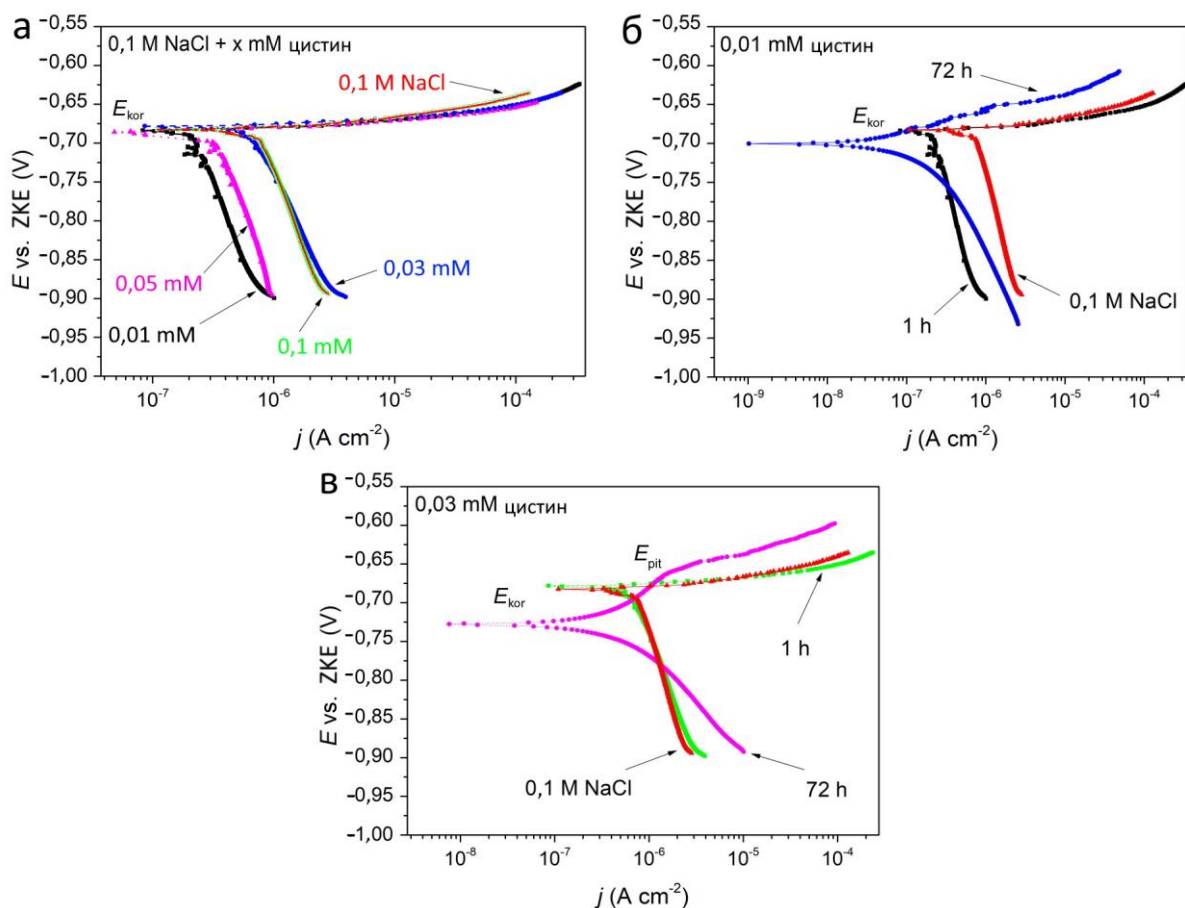
Слика 32. Бодеови дијаграми а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције за цистеин (0,18 mM) и CeCl_3 (0,06 mM).

Вриједности модула импеданције на ниским фреквенцијама су повезане са процесом који се одвијају на површини алуминијумске легуре и веће су уз присуство инхибитора него код чистог раствора NaCl. И цистеин и CeCl_3 су показали до 60 пута веће вриједности Z_{Mod} у поређењу са раствором без инхибитора. Веће вриједности Z_{Mod} и четири пута мањи капацитет свих инхибитора потврђује добру инхибицију разматраних једињења. Висока вриједност ефективне капацитивности у случају NaCl је повезана са одговором електричног двојног слоја, јер је након потапања од 24 h било довољно времена да се оксидни филм на алуминијумској легури разори.

4.5.3. Потенциодинамичка поларизациона мјерења

Потенциодинамичке поларизационе криве испитиване легуре након 1 и 72 h излагања корозионој средини (раствор 0,1 M NaCl), за различите концентрације цистина, приказане су на Слици 33. Такође, на Слици је ради поређења дата потенциодинамичка поларизациона крива за испитивану легуру у 0,1 M раствору NaCl без инхибитора. Облик катодног дијела поларизационе криве указује на реакцију редукције кисеоника, док анодни дио указује на растварање алуминијумске легуре (долази до формирања питинга). Вредност корозионог потенцијала за легуру у раствору без инхибитора износила је $-0,68 \text{ V}$, док је вриједност густине струје корозије износила 798 nA cm^{-2} .

Додавањем инхибитора, долази до смањења катодне густине струје, док је корозиони потенцијал био помјерен само у случају цистина након 72 h (0,01 и 0,03 mM). Псеудо-пасивни опсег је присутан само код цистина након 72 h (0,01 и 0,03 mM) испитивања. Нагли пораст струје након псеудо-пасивног опсега означава питинг потенцијал. Вриједности $E_{\text{кор}}$ дате су у Табели 9, и види се да корозиони потенцијал ни у једном случају није помјерен за више од $\pm 0,085 \text{ V}$, у односу на корозиони потенцијал легуре без присуства инхибитора, што значи да се цистин може класификовати као мјешовити инхибитор.



Слика 33. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за AA7075 легуру у 0,1 M раствору NaCl: а) при различитим концентрацијама цистина након 1 h, б) 0,01 mM цистина и в) 0,03 mM цистина.

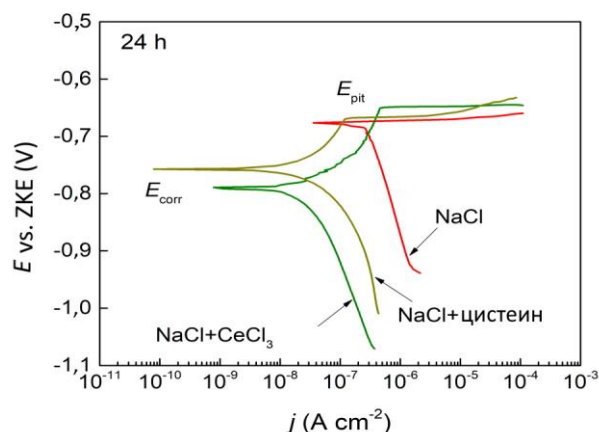
Табела 9. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења за различите концентрације цистина и за различита времена испитивања

Раствор	E_{kor} (V)	j_{kor} (nA cm ⁻²)	E_{pit} (V)	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ (V)
NaCl	-0,68	798	/	/
NaCl + 0,01 mM цистин, 1 h	-0,68	230	/	/
NaCl + 0,01 mM цистин, 72 h	-0,70	117	-0,66	0,04
NaCl + 0,03 mM цистин, 1 h	-0,68	766	/	/
NaCl + 0,03 mM цистин, 72 h	-0,73	287	-0,66	0,07
NaCl + 0,05 mM цистин, 1 h	-0,69	302	/	/
NaCl + 0,1 mM цистин, 1 h	-0,68	798	/	/

Потенциодинамичка поларизациона мјерења су урађена и за цистеин и CeCl_3 . Додавање инхибитора је помјерило катодне гране поларизационе криве ка негативнијим вриједностима потенцијала и нижој густини струје, потврђујући ефикасно дејство инхибитора. Као што се види са Сlike 34. присуство чак и мале количине CeCl_3 (0,06 mM) показао је бољи ефекат него у случају цистеина. На основу класификације према литератури сматра се да инхибитор може бити катодни или анодни ако му је E_{kor} помјерен $\pm 0,085$ V у односу на E_{kor} раствора без инхибитора¹⁷⁰. Вриједности E_{kor} су дате у Табели 10., и види се да је у случају CeCl_3 корозиони потенцијал помјерен ка негативнијим вриједностима за 0,11 V, што по класификацији у литератури указује на катодно дејство инхибитора, док је у случају цистеина корозиони потенцијал помјерен ка катодној области за 0,08 V.

Табела 10. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења за испитивану алуминијумску легуру AA7075 у присуству различитих инхибитора корозије, након 24 h

Раствор	E_{kor} (V)	j_{kor} (nA cm ⁻²)	E_{pit} (V)	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ (V)
NaCl	-0,68	268	0	/
NaCl + CeCl ₃	-0,79	20,7	-0,65	0,14
NaCl + цистеин	-0,76	26,0	-0,67	0,09



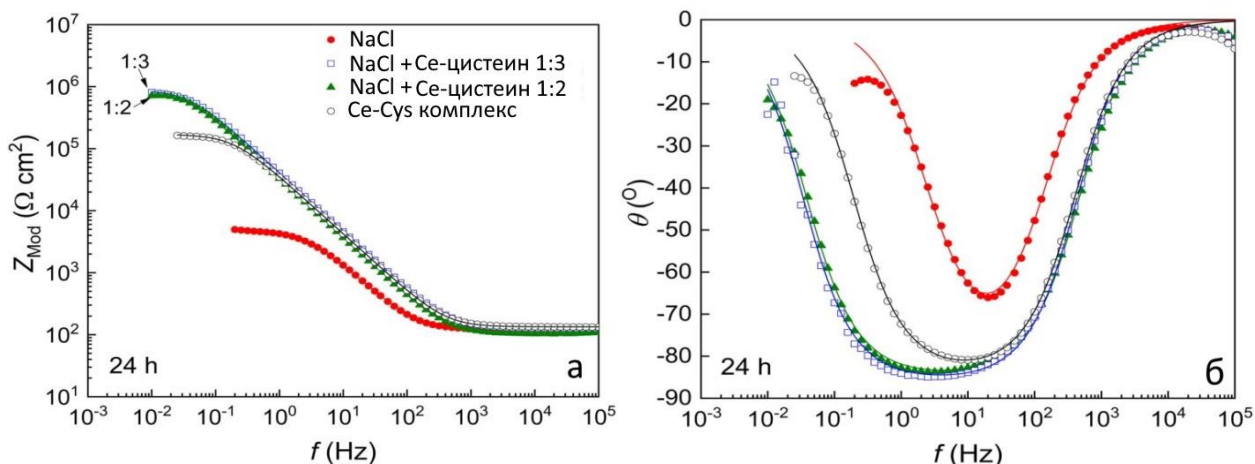
Слика 34. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 за различите инхибиторе корозије (0,18 mM цистеин и 0,06 mM CeCl₃) након 24 h.

4.6. Инхибиторски ефекат Се-Сус комплекса у односу на смјешу: цистеин + СеCl₃

Након одређивања оптималне концентрације цистеина, од 0,18 mM, даља испитивања су се односила на поређење ефикасности синтетисаног Се-Сус комплекса и инхибиторског ефекта смјеше цистеина и СеCl₃. Пошто је церијум четворовалентан у комплексу (Се IV), његов однос са цистеином је 1:2, испитивања синергетског ефекта су урађена и у односу Се:цистеин од 1:2 и у односу 1:3.

4.6.1. СЕИ мјерења

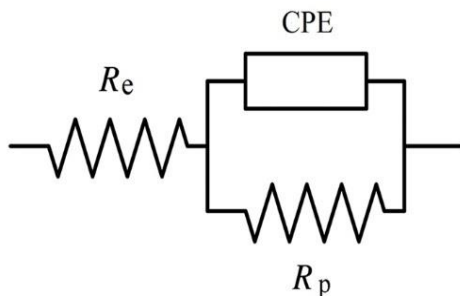
Након СЕИ мјерења се није уочила значајна разлика између односа 1:2 и 1:3 (Се:цистеин), као што се види на Слици 35. Стога, на основу резултата приказаних на Сликама 30., 31. и 35, оптимална концентрација цистеина од 0,18 mM и одговарајућа концентрација церијума (0,06 mM), узети су за даљу анализу њиховог синергетског ефекта.



Слика 35. Бодевеви дијаграми: а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције у раствору NaCl у присуству Ce-Cys комплекса и смјеше (Ce-цистеин) у различитим односима реактаната.

Упоредивањем добијених СЕИ резултата, тј. понашања површине метала алуминијумских узорака након 24 h у раствору NaCl у присуству инхибитора Ce-Cys комплекса и смјеше (Ce-цистеин) дошло се до занимљивих закључака. Вриједности модула импеданције на малим фреквенцијама су повећане и за Ce-Cys комплекс и за смјешу у односу на чисти раствор NaCl (Слика 35.а). Бодев дијаграм зависности фазног угла од фреквенције (Слика 35.б) за раствор 0,1 M NaCl има једну временску константу. Значајно ширење криве на Бодевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције, са помјерањем пика ка негативнијим вриједностима, може се примјетити за растворе који садрже инхибитор. Помјерање пика на Бодевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције ка негативнијим угловима може се повезати са стабилизацијом природног алуминијум-оксида, до које долази услед адсорпције инхибитора на површину метала, што доприноси споријем растварању метала. Исто важи и за проширење криве на Бодевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције у широком фреквентном опсегу¹⁷¹⁻¹⁷⁴.

СЕИ резултати су моделовани и анализирани помоћу еквивалентног електричног кола (ЕЕК) са једном временском константом, као што је приказано на Слици 36, а исто коло се примјењивало и за анализу резултата мјерења алуминијумске легуре након третмана у чистом раствору NaCl (уметак на Слици 24.а).



Слика 36. Еквивалентно електрично коло (ЕЕК) коришћено за анализу СЕИ резултата.

Вриједности модула импеданције на ниским фреквенцијама су повезане са процесима који се одвијају на површини алуминијумске легуре AA7075 и биле су веће за раствор са

инхибитором у односу на чисти раствор NaCl. У исто вријеме, отпорност R_p је била чак 200 пута већа за смјешу, што указује на значајно побољшање заштитних својстава овог система. Присутне су двије временске константе које се односе на оксидни филм и инхибиторски филм али нису могле да се раздвоје^{23,24,42}, па је то разлог за коришћење еквивалентног електричног кола са једном временском константом. Резултати фитовања са овим ЕЕК приказани су у Табели 11.

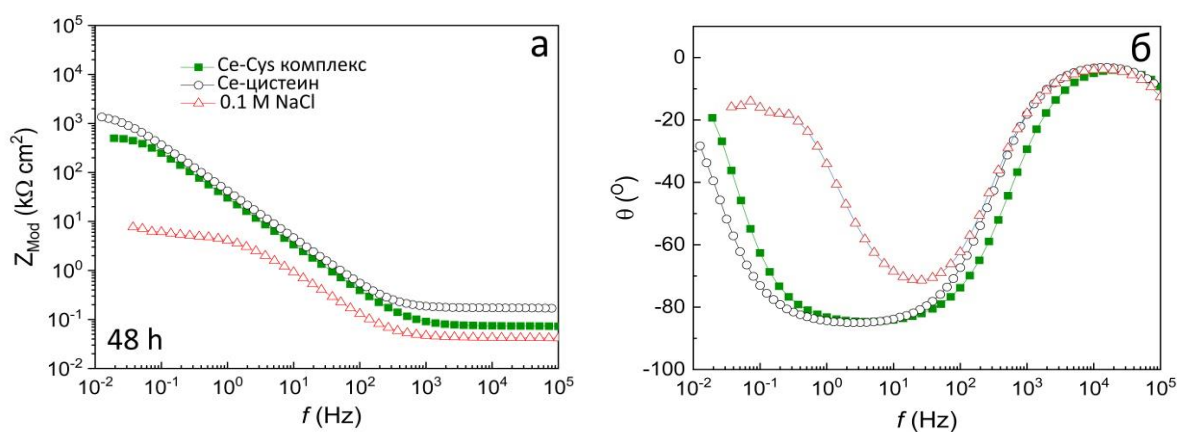
Табела 11. Подаци добијени фитовањем СЕИ дијаграма у раствору NaCl, без и са присуством инхибитора Се-Сус комплекса и смјеше (Се-цистеина), на собној температури, након 24 h, на алуминијумској легури AA7075

Раствор	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	CPE		C_{ef} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
		$Y_0/10^{-6}$ ($\text{s } \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$)	n	
NaCl	$5,15 \pm 1,0$	$16,1 \pm 2,0$	0,923	21,7
NaCl + Се-Сус комплекс	170 ± 24	$5,21 \pm 1,0$	0,929	8,20
NaCl + смјеша (Се-цистеин)	881 ± 52	$4,32 \pm 1,0$	0,938	7,14

Веће вриједности R_p и четири пута мање вриједности капацитивности инхибитора, потврђују добру инхибицију, а боља заштита постигнута је са смјешом у односу на Се-Сус комплекс. У случају NaCl раствора без инхибитора, оксидни филм на површини алуминијумске легуре је оштећен након овог временског периода (24 h), што се види по вриједности CPE (Табела 11).

Бодеоу дијаграми за испитивану алуминијумску легуру добијени у NaCl раствору без и у присуству Се-Сус комплекса и смјеше (Се-истеина), након 48 h, приказани су на Слици 37. На Бодеоу дијаграму зависности модула импеданције од фреквенције се може прочитати отпорност електролита R_e при високим фреквенцијама, у средњем опсегу фреквенција крива је линеарна (нагиб је приближно -1, а угао мањи од 90°), док је при ниским фреквенцијама Z_{Mod} приближно једнак R_p ¹⁷⁵. Познато је да ако је $n < 1$ (код идеалног полукруга на Најквистовом дијаграму, $n=1$) то значи да је ријеч о систему са неидеалним капацитивним понашањем.

На Бодеоу дијаграму зависности фазног угла од фреквенције, криве које се односе на систем са инхибитором, у средњем опсегу фреквенција се проширују.



Слика 37. Бодеоу дијаграми: а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције у 0,1 М раствору NaCl у присуству Се-Сус комплекса и смјеше (Се-цистеина).

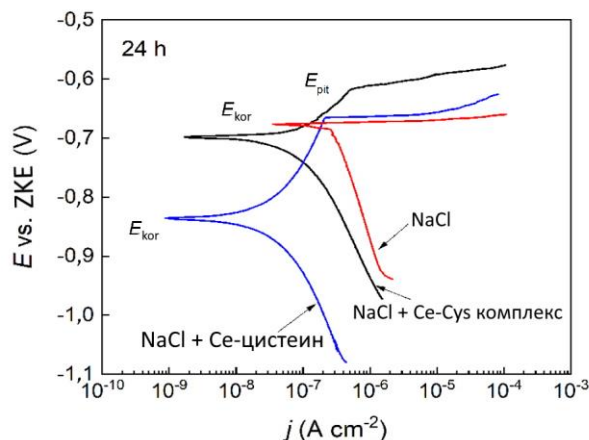
У инхибираним растворима, већи θ_{max} пикови могу бити повезани са споријим растварањем метала¹⁷¹. Са Слике 37 се уочава повећање вриједности укупне импеданције на

ниским фреквенцијама и ширење карактеристичног фазног пика на Бодевим дијаграмима зависности фазног угла од фреквенције у случају са инхибиторима, ова корелација је дискутована у литератури¹⁷³.

Вриједности поларизационог отпора R_p за Се-Сус комплекс је $\sim 500 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Код смјеше, је значајно већа вриједност $R_p \sim 1.400 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Бодев дијаграм зависности фазног угла од фреквенције за смјешу показује највећу тенденцију ширења ка нижим фреквенцијама.

4.6.2. Потенциодинамичка поларизациона мјерењалици 38

На Слици 38 дате су потенциодинамичке поларизационе криве легуре AA7075 након 24 h излагања корозионој средини у раствору 0,1 M NaCl, са и без присуства инхибитора корозије LSV мјерења показују да се облик катодне криве односи на редукацију кисеоника, док анодна крива показује да долази до растварања узорка алуминијумске легуре у испитиваним условима (највјероватније долази до стварања питинга). Додавањем инхибитора у раствор, помјерила се катодна крива ка негативнијим вриједностима потенцијала, и ка мањој густини струје. У случају Се-Сус комплекса E_{kor} је -0,70 V, док је за смјешу -0,83 V.



Слика 38. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 након 24 h третмана у 0,1 M NaCl са и без присуства инхибитора Се-Сус комплекса и смјеше (Се-цистеин).

Значајно повећање густине анодне струје за Се-Сус комплекс се види на Слици 38. Код комплекса се уочава још једна карактеристика на анодном дијелу дијаграма, а то је нагли пораст анодне струје након псеудо-пасивног опсега, што означава питинг потенцијал. Веће вриједности разлике питинг потенцијала и корозионог потенцијала (ΔE) указују на бољу отпорност ка питинг корозији^{21,28}, што се јавља код смјеше (Слика 38. и Табела 12.). Вриједности E_{pit} и разлике питинг потенцијала и корозионог потенцијала ($\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$), као индикације отпорности на корозију²⁴, приказане су у Табели 12.

Као што је већ поменуто, инхибитор се може класификовати као катодни или анодни ако му је E_{kor} помјерено $\pm 0,085 \text{ V}$ у односу на E_{kor} раствора без инхибитора¹⁷⁰, и на основу овога Се-Сус комплекс се карактерише као мјешовити инхибитор, јер код њега та разлика износи 0,02 V, док је код смјеше ова разлика 0,15V у катодном правцу те се ово једињење може сматрати катодним инхибитором.

Табела 12. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења за испитивану алуминијумску легуру AA7075 након 24 h третмана у 0,1 М раствору NaCl са и без присуства инхибитора

Раствор	E_{kor} (V)	E_{pit} (V)	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ (V)
NaCl	-0,68	0	/
NaCl + Се-Сус комплекс	-0,70	-0,62	0,08
NaCl + смјеша (Се-цистеин)	-0,83	-0,66	0,17

Резултати добијени потенциодинамичком поларизацијом показали су да Се-Сус комплекс није показао боље инхибиторско дејство од смјеше. Ако упоредимо инхибиторски ефекат самог СеCl₃ и самог цистеина (дио 4.4) у односу на смјешу, види се да смјеша има највећу отпорност ка корозији, те је уочљиво да комбинација ова два инхибитора има синергетски ефекат. Пошто у раствору има веома мало јона церијума, због своје ниске концентрације, он не успијева да покаже свој пуни потенцијал, али у комбинацији са цистеином даје изузетно добре резултате, због постојања већег броја функционалних група.

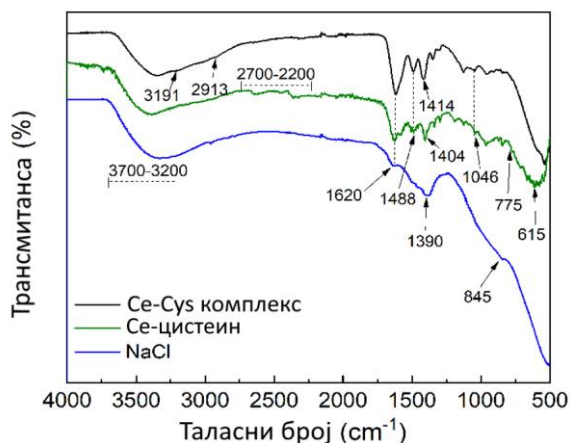
Да би се доказало зашто Се-Сус комплекс показује лошије резултате од смјеше (Се - цистеин) потребно је детаљније испитати овај систем. Имајући у виду сложену структуру Се-Сус комплекса, могуће је предложити механизам заштите и за комплекс и за смјешу. Када почне корозиони процес, јавља се оксидација алуминијумске матрице. Цистеин има способност да се таложи на површини алуминијумске легуре и тако успорава оксидацију матрице^{34,41,53}. Узевши у обзир да цистеин има три различита хетероатома (S, N и O), то му даје способност реаговања са површином метала са све три групе, које у комбинацији са СеCl₃ дају велики број комбинација заштите, што важи у случају смјеше (Се-цистеин). Међутим, овај случај није примјенљив код комплекса, јер су атом церијума (Се), као и -SH и -ОН групе заробљени у структури због комплексирања, и тако ометају (смањују) интеракцију са површином метала, што резултује лошом инхибицијом. Да би се ова тврдња потврдила урађене су FTIR и SEM анализе.

4.6.3. FTIR анализа након електрохемијских мјерења

Снимљени су FTIR спектри инхибиторских слојева уклоњених са површине испитиваних узорка из раствора 0,1 М NaCl са и без присуства инхибитора, и дати су на Слици 39.

У случају NaCl, пик у опсегу од 3700 до 3200 cm⁻¹ представља вибрације ОН групе, која потиче из воде у молекулу. Пик на 1620 cm⁻¹ је најизраженији у случају Се-Сус комплекса, због деформационих вибрација молекула воде присутних у једињењу. Пикови у опсегу 3200-2900 cm⁻¹ који потичу од асиметричних растезања NH групе, нису интезивни и преклапају се са пиковима ОН и СН група. S-H вибрације истезања, виде се на таласној дужини од 2635 cm⁻¹ код смјеше, док код Се-Сус комплекса овај пик није толико изражен.

Помјерене траке у опсегу 2700-2200 cm⁻¹ у случају смјеше, и нестанак веза тј. пикова у случају комплекса указују на учешће S-H у стварању везе са Се(III) и Се(IV) катјонима код смјеше и Се(IV) катјонима код комплекса.



Слика 39. FTIR спектри инхибиторских филмова са површине алуминијумске легуре AA7075, након електрохемијских испитивања у раствору NaCl без и у присуству инхибитора.

Карактеристични пикови за NaCl раствор налазе се на 1390 и 845 cm^{-1} . Деформационе вибрације $\delta(\text{NH}^{3+})$ су се појавиле на 1488 cm^{-1} . C=O група је присутна у оба инхибиторска слоја, на 1414 и 1404 cm^{-1} за комплекс и смјешу, редом. FTIR спектар који одговара Се-Сус комплексу је сличан FTIR спектру за смјешу. Може се претпоставити да су присутни пикови који одговарају цистеину (SH, NH, CH групе). На нижим таласним дужинама код смјеше се јавља више пикова повезаних са растезањима S-H групе и C=O везе ван равни (775, 615 cm^{-1}). Оба инхибиторска филма имају присутан пик који је карактеристичан за Се-О везу и који потиче од присуства цистеина, у опсегу од 600 до 500 cm^{-1} . Неки карактеристични пикови, нису били видљиви због преклапања.

4.7. Инхибиторски ефекат цистеина у присуству лантаноида

Пошто је електрохемијским испитивањима доказано да је смјеша боља од синтетисаног Се-Сус комплекса, испитан је цистеин са другим лантаноидима. Ова испитивања се раде како би се утврдило да ли цистеин у комбинацији са неким другим лантаноидом има боље заштитно својство од комбинације са церијумом, на испитиваној алуминијумској легури AA7075. Према прелиминарним резултатима, концентрација лантаноид хлорида треба да буде три пута нижа од цистеина, па је коришћена концентрација за цистеин 0,3 mM, а за лантаноид хлориде 0,1 mM. Ове концентрације су изабране, јер на нижим концентрацијама (нпр. 0,06 mM) лантаноиди не показују свој пуни потенцијал и не показују у потпуности своју најбољу заштиту од корозије.

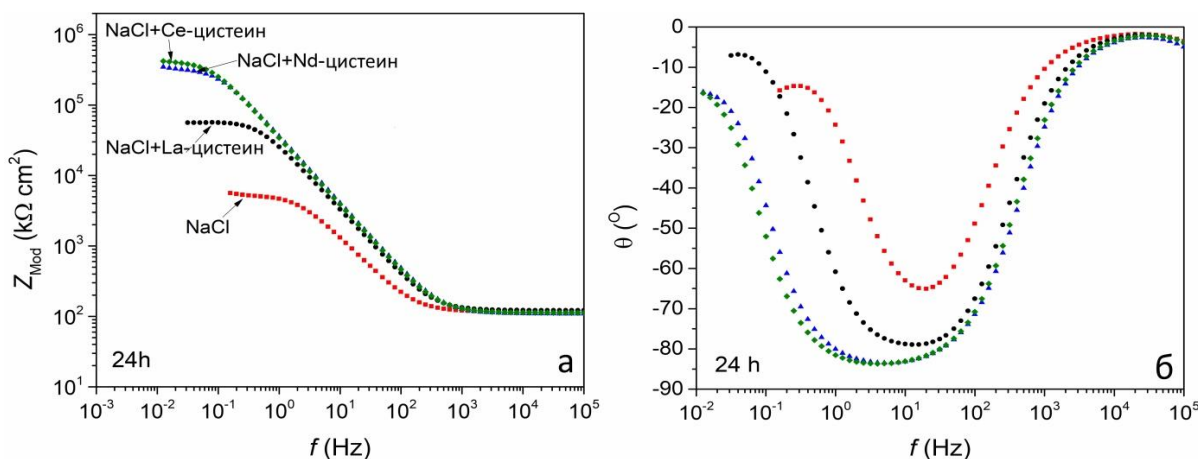
4.7.1. СЕИ мјерења

Испитивана је смјеша цистеина са одабраним хлоридима лантаноида (LaCl_3 , NdCl_3 и CeCl_3). Бодеови дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 добијени у NaCl раствору са присуством ових инхибитора приказани су на Слици 40. Као што је очекивано, најмања вриједност Z_{mod} добијена је за раствор NaCl без присуства инхибитора. Добијена је значајна разлика у поларизационој отпорности за смјеше церијум-цистеина (Се-цистеин) и неодијум-цистеина (Nd-цистеин) у односу на смјешу лантан-цистеина (La-цистеин). Ово се вјероватно може повезати са разликом у хемијским својствима La, Се и Nd јона: електронска конфигурација, атомски и јонски радијус, стабилност формираних комплекса, итд. Резултати Бодеевог дијаграма зависности фазног угла од фреквенције потврђују ову разлику (Слика 40.б). Пик криве на Бодеевом дијаграму зависности фазног угла од фреквенције за раствор NaCl без

присуства инхибитора се налази на око -65° и помјера се на око -80° у присуству La-цистеина, и на око -85° у присуству Се-цистеина и Nd-цистеина. Поред тога, цијели Бодев дијаграм зависности фазног угла од фреквенције се у присуству инхибитора помјера ка нижим фреквенцијама, а ефекат је израженији у присуству Се-цистеина и Nd-цистеина. Ово је вјероватно због веће компактности и стабилности инхибиторског слоја формираног у смјеси цистеина и Nd, и цистеина и Се, него у присуству цистеина и La јона.

Хемијска својства лантаноида постепено се мијењају са повећањем атомског броја дуж периоде периодног система елемената у којој се налазе. Нпр. са повећањем броја f електрона у електронском омотачу, долази до смањења пречника атома лантаноида. Ово има за последицу повећање стабилности комплекса лантаноида, полазећи од La према лантаноидима са већим бројем f електрона у електронском омотачу. Поред тога, прва три лантаноида, у које спада La, се значајно разликују од осталих лантаноида, у које спадају нпр. Се и Nd¹⁷⁶⁻¹⁷⁸. То се огледа и у чињеници да La у последњој електронској љусци садржи s електроне, док Се и Nd у последњој љусци садрже d електроне. Детаљан преглед ова три лантаноида, али и других лантаноида дат је у литератури¹⁷⁷.

Са промјеном хемијских својстава, прије свега са повећањем стабилности комплекса полазећи од La-цистеина и Се-цистеина до Nd-цистеина, може се очекивати да се ефикасност наведених инхибитора повећава у истом низу (La < Се < Nd)¹⁷⁷. Недавно је приказана ова правилност на примјеру лантаноид-карбоксилатног комплекса као инхибитора корозије челика у неутралном раствору NaCl¹⁷⁹.



Слика 40. Бодев дијаграми: а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству различитих лантаноид-цистеин инхибитора.

Облик Бодев дијаграма зависности фазног угла од фреквенције (Слика 40.б) показује да постоје двије временске константе. Прва временска константа одговара пасивном филму, док друга временска константа одговара инхибиторском филму. С обзиром да се те двије временске константе преклапају, фитовање СЕИ резултата је вршено примјеном ЕЕК са једном временском константом (Слика 36).

У Табели 13. дате су бројчане вриједности параметара ЕЕК коришћеног за анализу експерименталних резултата СЕИ. Поларизационе отпорности у Табели 13. су наведене и вриједности за СРЕ за испитиване инхибиторе. Вриједности R_p су повећане за 80 пута у присуству инхибитора, док је капацитивност смањена за више од 3 пута, уз најбољу постигнуту инхибицију са Се-цистеином.

Табела 13. Подаци добијени фитовањем СЕИ дијаграма након 24 h третмана у раствор NaCl у присуству различитих инхибитора лантаноид-цистеина, на алуминијумској легури AA7075

Раствор	R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	СРЕ		C_{ef} ($\mu F\text{ cm}^{-2}$)
		$Y_0/10^{-6}$ ($s\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$)	n	
NaCl	$5,43 \pm 0,3$	$17,8 \pm 1,50$	0,901	25,9
NaCl + Се-цистеин	435 ± 45	$5,35 \pm 0,25$	0,949	8,89
NaCl + Nd-цистеин	295 ± 65	$4,90 \pm 0,30$	0,952	8,01
NaCl + La-цистеин	$50,1 \pm 15$	$6,35 \pm 0,70$	0,930	10,3

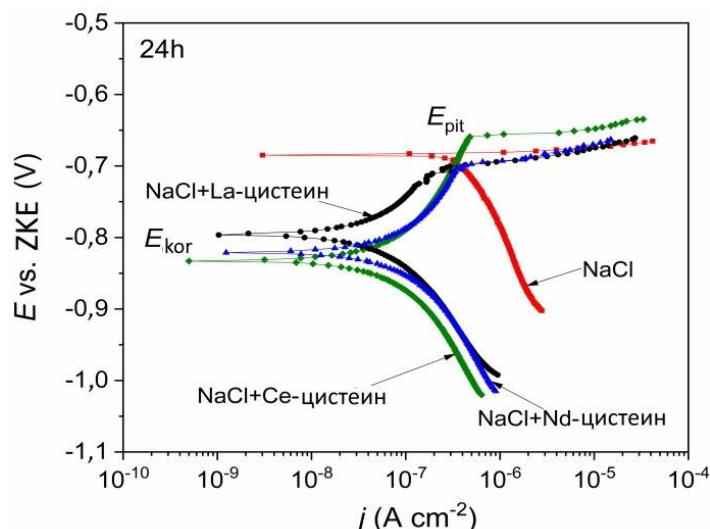
4.7.2. Потенциодинамичка поларизациона мјерења

LSV мјерења 0,1 М раствора NaCl у присуству испитиваних инхибитора корозије су приказана на Слици 41. Као што се види, у присуству инхибитора корозије, послје достигања корозионог потенцијала у анодној регији се јавља релативно широка псеудо-пасивна област, прије него што се достигне питинг потенцијал.

Најнижа вриједност густине струје корозије (односно највећа отпорност према општој корозији) је добијена у присуству Се-цистеина (табела 14). Најмања отпорност према општој корозији, односно највећа вриједност j_{kor} је добијена у раствору NaCl у присуству La-цистеина, што је у складу са резултатима СЕИ. Поред густине струје корозије, у Табели 14. су наведени подаци за питинг потенцијал и за разлику питинг потенцијала и корозионог потенцијала, ($E_{pit} - E_{kor}$) за све испитиване инхибиторе корозије.

У овој студији, добијен је различит редослијед ефикасности инхибитора у поређењу са оним очекиваним на основу повећања стабилности комплекса, почевши од $La < Ce < Nd$, као што је случај код челика¹⁷⁹. Наведена неслагања (већа отпорност према општој и питинг корозији Се-цистеина него Nd-цистеина) се могу објаснити сложенем микроструктуром испитиване алуминијумске легуре, односно присуством катодних ИМС на њеној површини. Таложење тешко растворљивих лантаноид-оксида/хидроксида се јавља на површини катодних ИМС према познатом механизму^{21,98,180}. Дакле, инхибиторски ефекат смјеше лантаноид-цистеина (лантаноид + цистеин) вјероватно се састоји од формирања тешко растворљивог слоја оксида/хидроксида углавном на површини ИМС, и формирања ефективног инхибиторског слоја са цистеином на површини алуминијумске матрице. Познато је¹⁸⁰ да је Ce^{3+} јон (без присуства лиганда) показао најбоље инхибиторско дејство на испитивану алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl, боље него други јони лантаноида, укључујући Nd^{3+} и La^{3+} јоне. Сходно томе, боља стабилност на алуминијумској легури се добија са Се него са Nd, а умјесто очекиваног редослиједа, приказаној код инхибиције челика: $La < Ce < Nd$ ¹⁷⁹, добијен је следећи редослијед инхибиторске ефикасности за алуминијумску легуру: $La < Nd < Ce$.

Поларизациони дијаграми (Слика 41), као и резултати приказани у Табели 14, указују на чињеницу да алуминијумска легура AA7075 у присуству свих испитиваних инхибитора корозије показује задовољавајућу отпорност према питинг корозији. У присуству Се-цистеина се добија нешто позитивнија вриједност E_{pit} и шира псеудо-пасивна област ($E_{pit} - E_{kor}$), него у присуству осталих испитиваних лантаноид-цистеина.



Слика 41. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству различитих инхибитора лантаноид-цистеина.

У случају испитиваних инхибитора (Слика 41 и Табела 14), вриједност E_{kor} за испитивану алуминијумску легуру AA7075 у инхибиторском раствору је помјерена у катодну област за више од 85mV у односу на E_{kor} чистог NaCl раствора без инхибитора. То значи да су сви испитивани инхибитори корозије катодни инхибитори. Међутим, анодна поларизациона криве за La-цистеин је помјерена ка нижим вриједностима густине струје. То указује на чињеницу да инхибитор La-цистеин, за разлику од Nd-цистеина и Се-цистеина, у извјесној мјери има и анодни механизам заштите од корозије. С обзиром да La-цистеин у значајној мјери помјера E_{kor} у негативну област, оправдано је тај инхибитор сматрати мјешовитим инхибитором корозије.

Табела 14. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења након 24 h третмана у раствору NaCl у присуству различитих инхибитора лантаноид-цистеина

Раствор	E_{kor} (mV)	j_{kor} (nA cm ⁻²)	E_{pit} (mV)	$\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ (mV)
NaCl	650	420 ± 50	/	/
NaCl + La-цистеин	805	290 ± 50	700	165
NaCl + Nd-цистеин	825	90,0 ± 45	690	130
NaCl + Се-цистеин	840	65,0 ± 10	635	205

Пошто се комбинација Се-цистеина показала као најбоља опција у заштити од корозије за испитиване алуминијумске легуре AA7075, урађена су детаљнија испитивања смјеше (Се-цистеин).

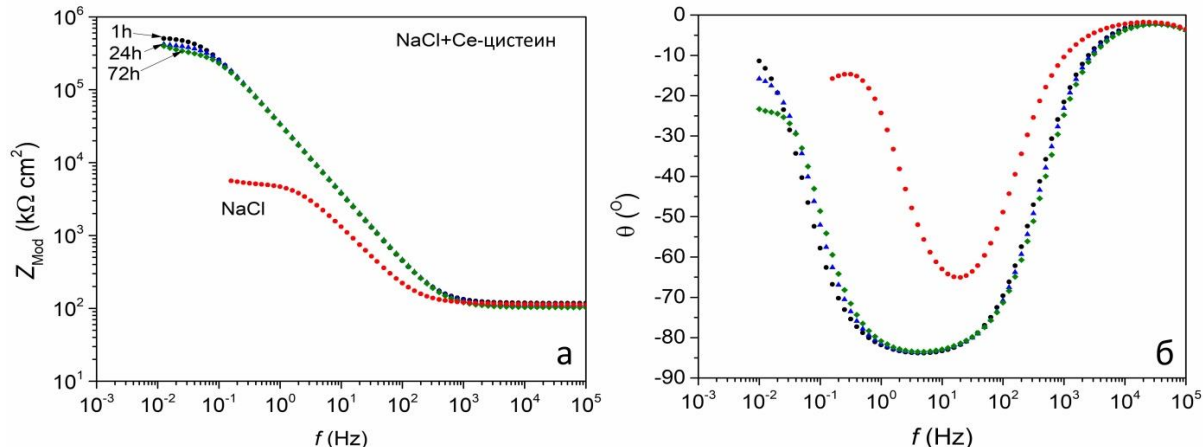
4.8. Детаљнија анализа смјеше Се-цистеина

Детаљније објашњење инхибиторског дејства смјеше Се-цистеина је разматрано у наставку дисертације употребом електрохемијских метода као што су скенирајућа електрохемијска спектроскопија и потенциодинамичка поларизациона мјерења.

4.8.1. СЕИ мјерења

На Слици 42. су представљени Бодеоу дијаграми за различит временски период потапања у инхибиторском раствору до 72 h. Ради поређења, приказан је и дијаграм за узорак

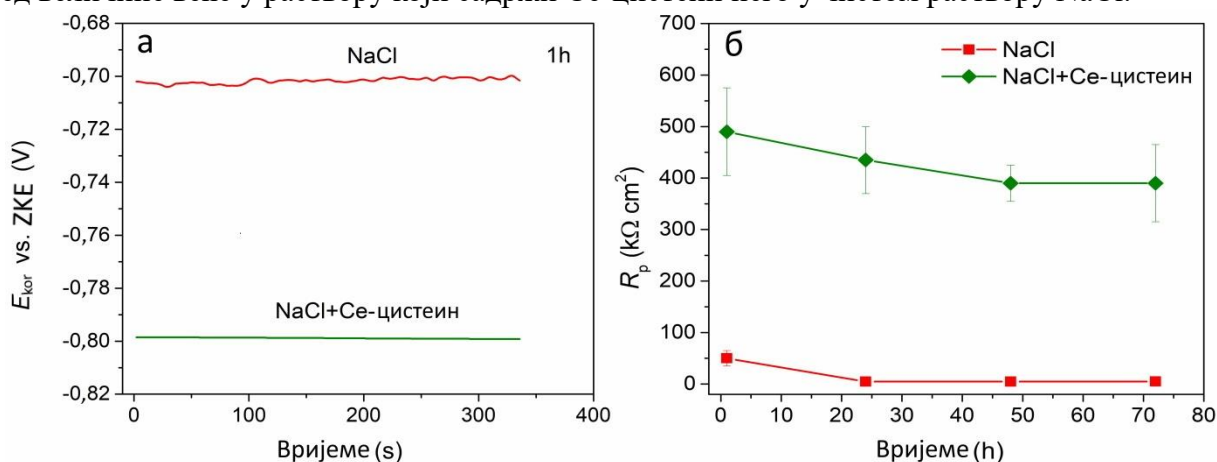
који је био у раствору NaCl без инхибитора. Види се да је вриједност Z_{mod} значајно већа у случају присуства инхибитора, током испитиваног периода (Слика 42.а). Облик Бодеевог дијаграма зависности фазног угла од фреквенције такође потврђује наведену тврдњу.



Слика 42. Бодееви дијаграми: а) зависности модула импеданције од фреквенције и б) зависности фазног угла од фреквенције за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству смјеше (Се-цистеин) за различите временске периоде.

Непосредно после урањања узорка алуминијумске легуре у инхибиторски раствор долази до успостављања корозионог потенцијала на површини испитиване легуре који има негативнију вриједност за око 0,10 V у односу на E_{kor} који се успоставља у раствору NaCl без присуства инхибитора корозије (Слика 42). У раствору NaCl долази до знатног осциловања корозионог потенцијала, вјероватно услед нарушавања компактности пасивног филма, на површини алуминијумске легуре, под дејством хлоридних јона. Међутим, у присуству Се-цистеина веома брзо се успоставља стабилна вриједност корозионог потенцијала, што је вјероватно последица формирања компактног инхибиторског слоја, већ у почетном периоду испитивања.

Резултати временске зависности поларизационе отпорност (Слика 43. б) показују да се максимална вриједност R_p добија већ на почетку испитивања (одмах након успостављања стабилне вриједности E_{kor}). У даљем периоду испитивања отпорност R_p задржава доста високу вриједност, мада нешто нижу него на почетку испитивања. Поред тога, вриједности R_p су биле за ред величине веће у раствору који садржи Се-цистеин него у чистом раствору NaCl.

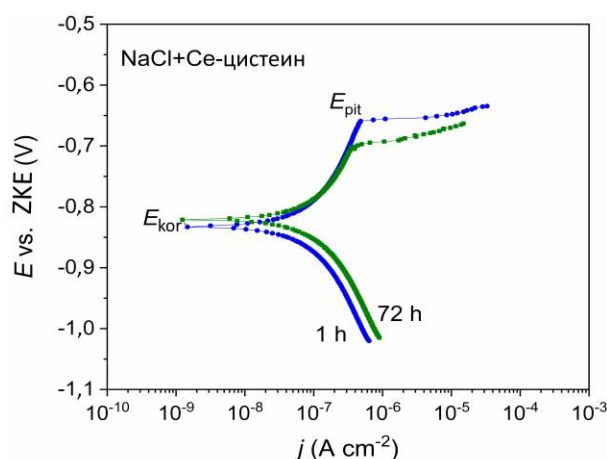


Слика 43. Временска зависност: а) корозионог потенцијала (E_{kor}) и б) поларизационе отпорности (R_p), за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству смјеше (Се-цистеин).

4.8.2. LSV мјерења

Карактеристични поларизациони дијаграми за испитивани инхибитор смјеше (Се-цистеина), добијени после 1 h и после 72 h испитивања су приказани на Слици 44. Види се да испитивани инхибитор обезбијеђује високу отпорност алуминијумске легуре према питинг корозији током цијелог периода испитивања. Ипак, нешто већа отпорност према питинг корозији је остварена после 1 h, него после 72 h испитивања. У Табели 15. су приказани резултати поларизационих мјерења. Поред вриједности за показатеље отпорности алуминијумске легуре према општој корозији (j_{kor}) у Табели 15. су наведене вриједности за показатеље отпорности алуминијумске легуре AA7075 према питинг корозији (E_{pit} и разлика $E_{pit}-E_{kor}$).

Познато је да лантаноиди лако граде комплексе са различитим лигандима, у којима се број лиганата креће од 8 до 12, зависно од положаја лантаноида у периодном систему елемената. У случају комплекса који формира катјон церијума, најчешћи број лиганата је 9^{177} . Могуће је да се у маси инхибиторског раствора или у близини испитиване алуминијумске легуре формирају комплекси церијума са цистеином и молекулима воде. Формирање сличних комплекса (церијума са дифенил фосфатом као лигандом) је раније анализирано у литератури¹⁸¹.



Слика 44. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству инхибитора Се-цистеина за различите временске периоде.

Под дејством електричног поља при преласку насталог комплекса кроз електрични двојни слој на површини алуминијумске легуре AA7075, долази до реорганизације комплекса, неке везе се раскидају, а формирају се нове везе комплекса са површином метала, као што је то претходно претпоставио Kokaļ¹⁸². Услијед тога је тешко одредити тачан стехиометријски састав формираног комплекса церијума и цистеина који улази у састав инхибиторског филма.

Табела 15. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству смјеше (Се-цистеин) за различите периоде испитивања

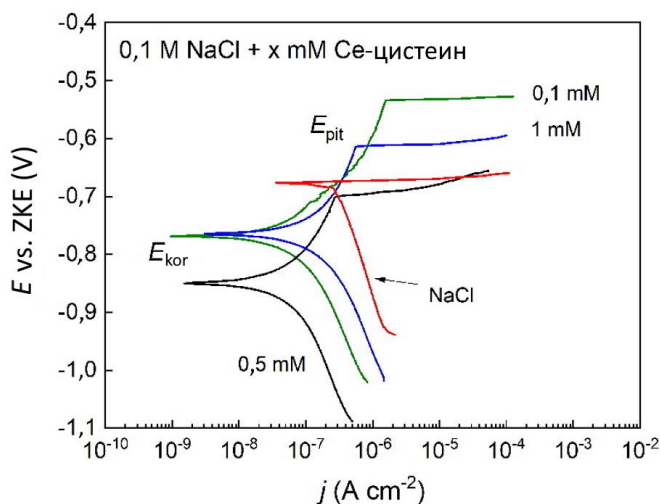
Инхибитор	Вријеме (h)	$-E_{kor}$ (mV)	j_{kor} (nA cm ⁻²)	$-E_{pit}$ (mV)	$E_{pit}-E_{kor}$ (mV)
Смјеша (Се-цистеин)	1	840 ± 15	65,1 ± 10	635 ± 60	205 ± 65
	72	810 ± 30	60,3 ± 15	625 ± 70	185 ± 65

Као што је претходно поменуто, молекул цистеина садржи $-NH_2$, $-COOH$ и тио $-SH$ групу које лако могу да се вежу за површину алуминијумске легуре и могу да граде стабилне

комплексе са јонима Се. Такође, могуће је да долази до таложења слабо растворивих Се-оксида/хидроксида на површини ИМС или у њиховој непосредној близини, у складу са добро познатим механизмом^{21,180}. Слој Се-оксида/хидроксида има производ растворљивости $\sim 1.6 \cdot 10^{-20}$ ¹⁸³ и успорава у значајној мјери одвијање катодне реакције редукције кисеоника, а тиме и укупан процес корозије алуминијумске легуре.

Мјерења потенциодинамичке поларизације алуминијумске легуре, након 24 h у раствору 0,1 M NaCl са и без присуства различитих концентрација инхибитора корозије приказан је на Слици 45. Потенциодинамичка мјерења поларизације показују да се облик катодне криве односи на редукцију кисеоника, док се анодна крива односи на растварање узорка алуминијумске легуре (долази до стварања питинга). Додавањем различите концентрације инхибитора (смјеша Се-цистеин) у раствор, помјерила се катодна крива ка негативнијим вриједностима потенцијала, као и ка мањим густинама струје. Значајно повећање густине анодне струје, за све три приказане концентрације, види се на Слици 45. Такође, у случају гдје је коришћен 0,5 mM раствор смјеше, уочава се још једна карактеристика на анодном дијелу дијаграма, а то је нагли пораст анодне струје након псеудо-пасивног опсега, што означава питинг потенцијал. Веће вриједности ΔE указују на бољу отпорност ка питинг корозији^{22,23}, што се јавља код све три испитиване концентрације (Слика 45 и Табела 16).

У случају испитиваних инхибитора (Слика 41 и Табела 14), вриједност E_{kor} за алуминијумску легуру AA7075 у инхибиторском раствору је помјерена у катодну област за више од 85 mV у односу на E_{kor} у раствору чистог NaCl без инхибитора. То значи да сви испитивани инхибитори корозије имају катодни карактер. Међутим, анодна поларизациона крива за случај 1 mM и 0,1 mM Се-цистеина је помјерена ка нижим вриједностима густина струје. То указује на чињеницу да инхибитор Се-цистеин у концентрацијама 0,1 mM и 1 mM, за разлику од 0,5 mM у извјесној мјери имају и анодни механизам заштите од корозије, те се инхибитор у овим концентрацијама може сматрати мјешовитим инхибитором корозије.



Слика 45. Потенциодинамички поларизациони дијаграми за алуминијумску легуру AA7075 у раствору NaCl у присуству смјеше (Се-цистеин) у различитим концентрацијама.

Табела 16. Резултати потенциодинамичких поларизационих мјерења за алуминијумску легуру AA7075 у раствору 0,1 М NaCl у присуству смјеше (Се-цистеин) различитих концентрација

Раствор	Концентрација инхибитора (mM)	$-E_{kor}$ (mV)	j_{kor} (nA cm ⁻²)	$-E_{pit}$ (mV)	$E_{pit}-E_{kor}$ (mV)
NaCl + Се-цистеин	0,0	675	300	/	/
NaCl + Се-цистеин	0,1	769	40,0	532	237
NaCl + Се-цистеин	0,5	850	5,00	698	152
NaCl + Се-цистеин	1,0	764	70,0	614	150

4.9. SEM/EDS анализа након електрохемијских испитивања у присуству инхибитора

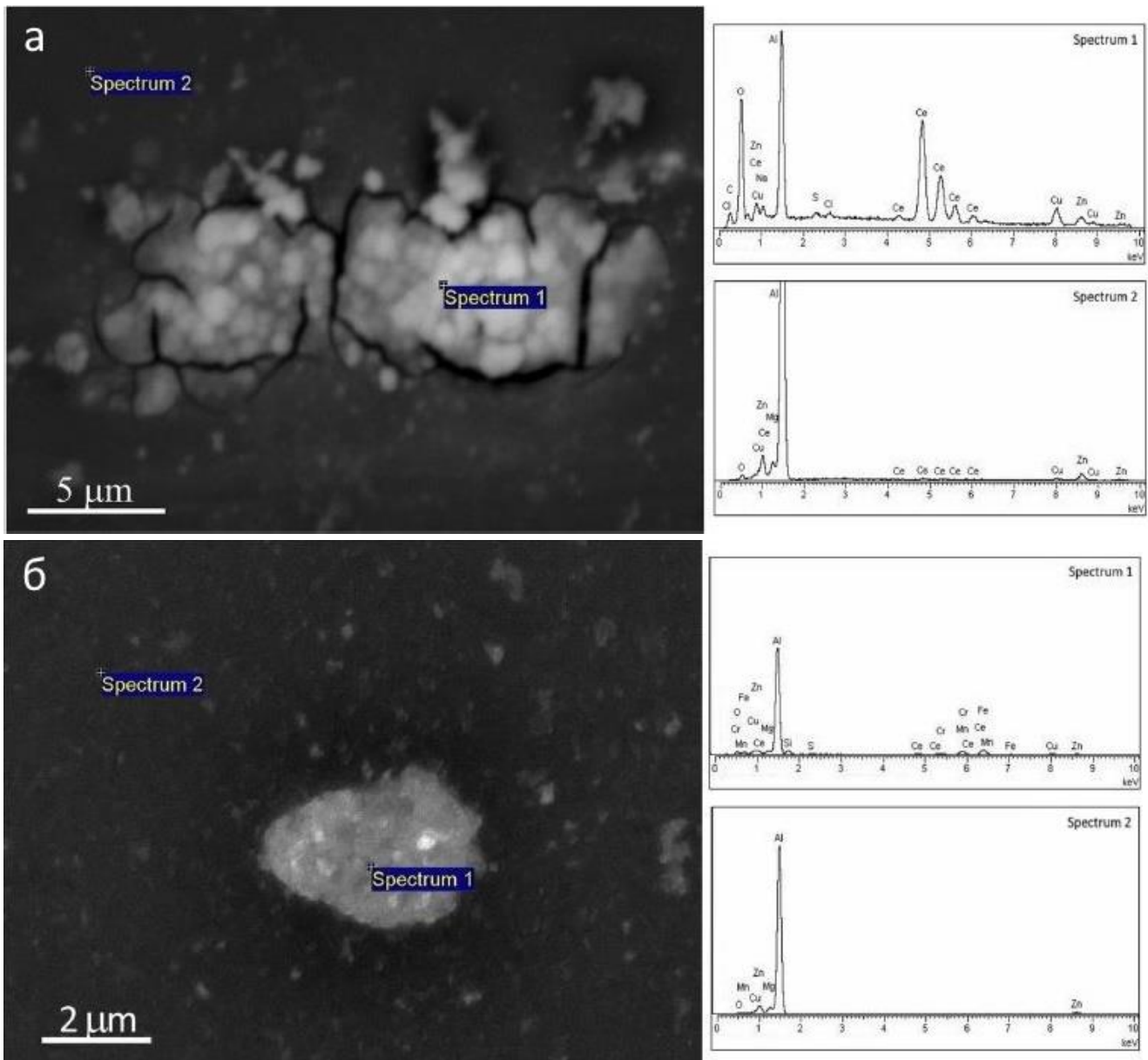
Микроскопска топографија и хемијски састав узорака алуминијумске легуре AA7049 и AA7075 након третмана у 0,1 М раствору NaCl у присуству инхибитора, анализирани су SEM/EDS техником и приказани су на Сликама 46., 47. и 48. Готово нетакнута површина алуминијумских легура AA7049 и AA7075, без појаве корозије показује да су испитивана једињења показала своју инхибиторску улогу.

Са Слика 46. и 47. се може видјети да алуминијумска легура AA7049, након потапања у 0,1 М раствору NaCl, након 24 h, није подлегла утицају корозије. Танак слој органског инхибитора (цистеина и цистина, Слика 47) SEM није у могућности да препозна, као што су примјетили и Catubig и сар.⁴⁸. EDS анализа на ИМС је показала присуство сумпора, који потиче од -SH групе цистеина који је адсорбован на интерметалним честицама (ИМС), док су слободни Се³⁺ јони формирали слој Се-оксида/хидроксида на ИМС (Слика 46). EDS анализом је потврђено да се Се на великом броју ИМС налази у концентрацији од 2-3 мас. %.

У случају синтетисаног Се-Сус комплекса, EDS анализа је поред церијума, детектовала присуство сумпора и бакра на укључцима. Harvei и сар. су показали да се сумпор из -SH групе у цистеину лако веже са баком, тј. ИМС укључцима обогаћеним Си, због великог афинитета између S и Си¹⁸⁴. На Слици 46.а могу се примјетити наслаге састављене од церијумових једињења које личе на испуцалу земљу. Важно је истакнути да се у овом случају церијум видио само на малом броју ИМС укључака, али у концентрацији од 35–40 мас. %, што је довело до појаве корозије код значајног броја ИМС.

Доказана је главна разлика у инхибиторској ефикасности синтетисаног Се-Сус комплекса и смјеше (Се-цистеин), гдје је код Се-Сус комплекса мали број ИМС укључака покривен инхибитором, док је у случају смјеше присутна мања количина Се на већем броју укључака. Односно, у случају смјеше (Се-цистеин) већи број ИМС је покривен са инхибитором, иако са мањом концентрацијом Се, али обезбијеђујући довољно слободних Се³⁺ јона за формирање слоја Се-оксида/хидроксида на укључцима као и адсорбцију цистеина на ИМС или у близини истих.

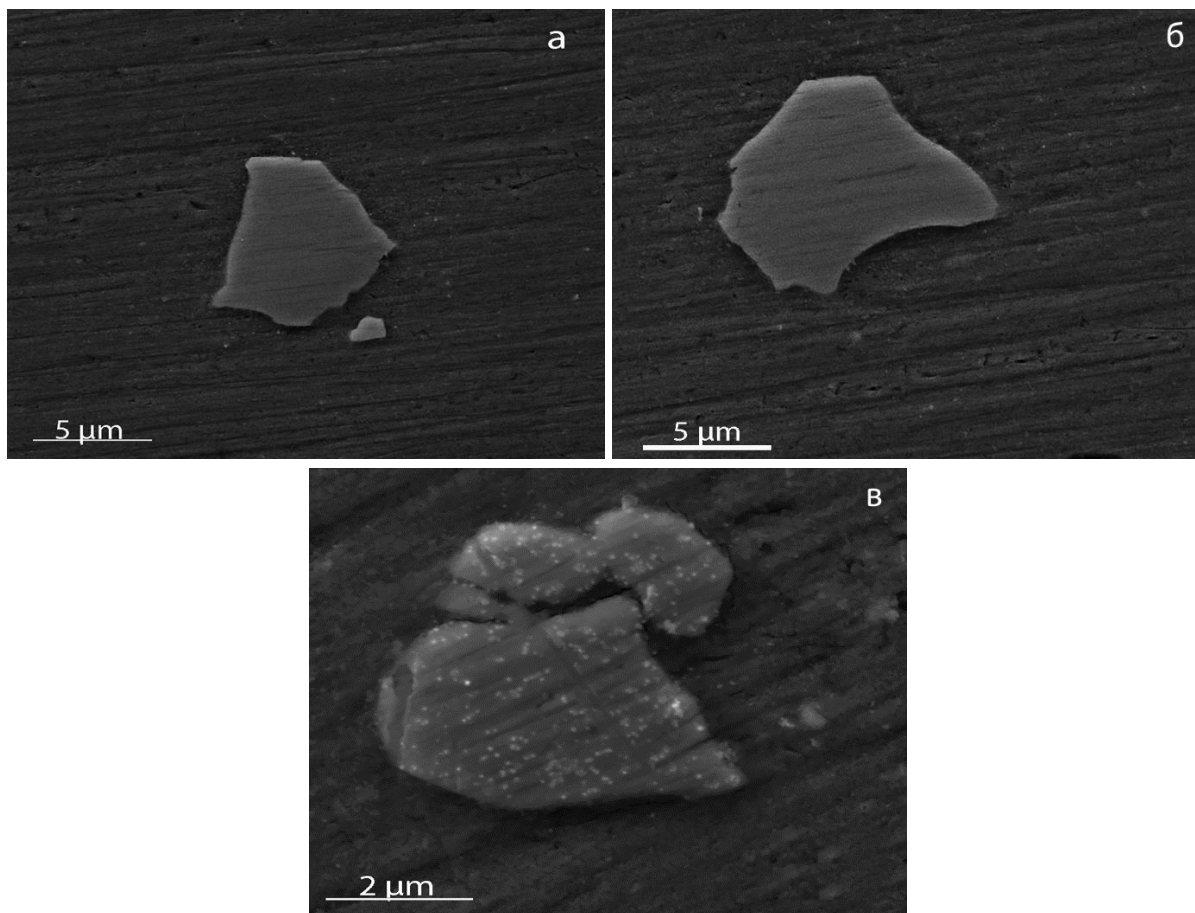
Дакле, иако су Се-Сус комплекс и смјеша (Се-цистеин) састављени од истих полазних једињења, њихове различите корозионе стабилности (Слике 35 и 38) и SEM Слике (Слике 46. а и б) указују да може постојати разлика у распореду јона у раствору. Електрохемијски резултати јасно указују на различито инхибиторско понашање ова два система. Да би се утврдило поријекло ових разлика, утврђена је структуру синтетисаног Се-Сус комплекса (одјељак 4.1.). Наиме, код смјеше се раствор састоји од слободних јона (цистеин и Се³⁺ јони), док је синтетисани инхибитор у облику Се(IV)-Сус комплекса, како је већ раније потврђено (Слика 19).



Слика 46. SEM микрофотографија алуминијумске легуре AA7075 након 24 h третмана у 0,1 M раствору NaCl у присуству: а) Ce-Cys комплекса и б) смјеше (Ce-цистеин).

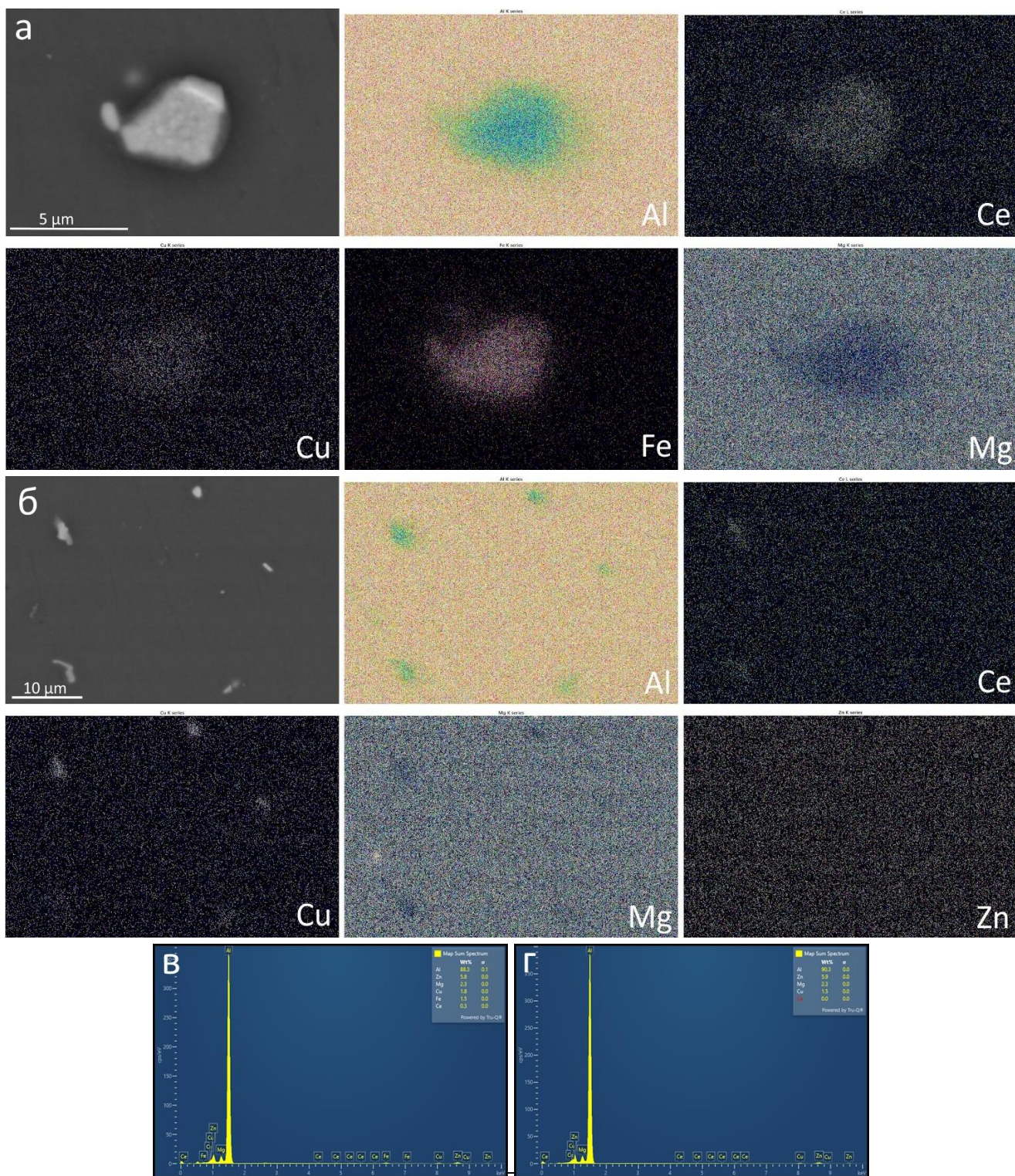
SEM анализа има своја ограничења, и овом техником се не могу детектовати органска једињења на површини испитиваног узорка. Слика 47. приказује SEM топографију алуминијумске легуре након потапања у 0,1 M раствор NaCl у присуству цистеина и цистина. На Сlici 47.а се може видјети да површина алуминијумске легуре након 24 h потапања у 0,1 M раствор NaCl у присуству цистеина није била под утицајем корозије, јер њена морфологија личи на нетретирани полирани узорак (Слика 21). Танак слој адсорбованог цистеина, као органског инхибитора, није видљив под SEM микроскопом, али готово нетакнута површина легуре алуминијума потврђује његову инхибиторску улогу, исти случај примјeћен је и код цистина (Слика 47.б).

Слика 47.в приказује површину алуминијумске легуре на којој је видљив интерметални укључак са тачкастим наночестицама. Ово се може довести у везу са церијумом исталоженим на површини ИМС. Ова врста таложења церијума је позната у литератури¹⁸⁵.



Слика 47. SEM микрофотографија алуминијумске легуре AA7075 након 24 h третмана у 0,1 M раствор NaCl у присуству: а) цистеина, б) цистина и в) CeCl_3 .

Слика 48. приказује микрофотографију испитиване алуминијумске легуре након потапања у инхибиторски раствор 0,1 M NaCl са смјешом (Ce-цистеин) и 0,1 M NaCl са CeCl_3 током 24 h. Урађено је мапинрање површине да би се боље уочила расподјела елемената на површини узорака алуминијума. Свијетле интерметалне честице садрже Cu и Fe услјед чега се понашају катодно, док тамне честице садрже Mg и Si и оне се понашају анодно, тј. растварају се у почетном периоду корозионог дејства. Види се да је у оба случаја присутан Ce на катодним ИМС. Разлика између CeCl_3 и смјеше, на основу мапинрања површине се није могла уочити, пошто органска једињења (цистеин) нису видљива примјеном SEM/EDS анализе. Слика 48.а. приказује узорак који је био потопљен у раствору са инхибитором CeCl_3 , док Слика 48.б приказује узорак који је био потопљен у раствору са инхибиторском смјешом (Ce-цистеин).



Слика 48. SEM микрофотографија интерметалних честица и EDS мапе за елементе присутне у тим честицама: а) CeCl_3 и б) смјеша (Ce-цистеин). EDS снимак за CeCl_3 (в) и EDS снимак за смјешу (Ce-цистеин) (г).

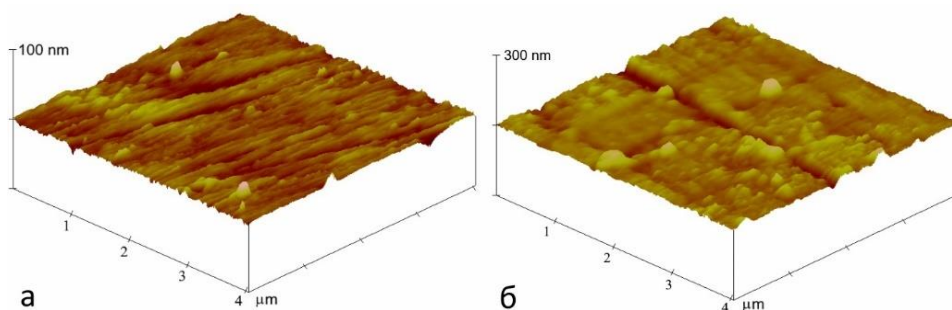
Метода која може успјешно открити присуство инхибиторског филма у његовим нанометарским димензијама је AFM метода.

4.10. AFM анализа алуминијумске легуре са и без присуства инхибитора

Циљ AFM анализе је био да се види да ли је дошло до промјене морфологије површине полираног узорка алуминијумске легуре AA7075 након дејства инхибиторског раствора (0,1 M NaCl са Се-цистеином), односно да се утврди да ли је на површини узорка дошло до формирања инхибиторског слоја.

Визуелно, голим оком, као ни примјеном SEM/EDS анализе није било могуће уочити било какву промјену у изгледу или боји полираног узорка, који је држан 24 h у раствору NaCl у присуству органских инхибитора корозије (Слика 47.а и б), у односу на нетретирани полирани узорак. Из тог разлога изведена је AFM анализа површине тих узорака.

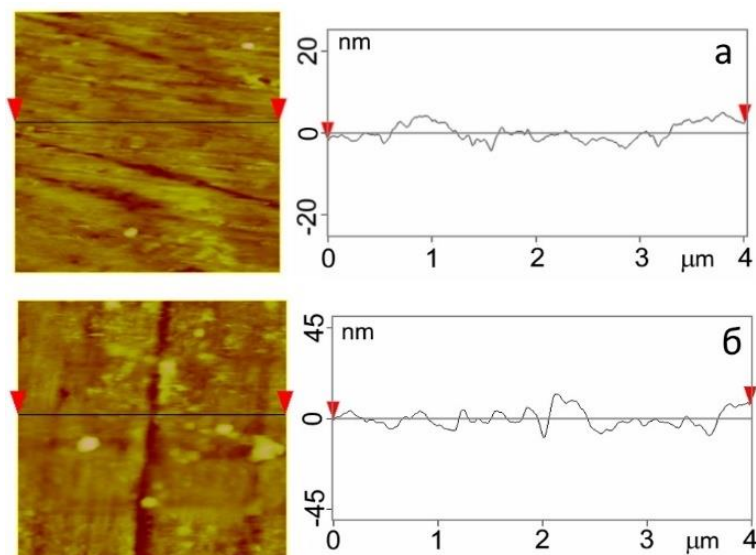
AFM Слика 49. приказује тродимензионалну (3D) перспективу полираног узорка (Слика 49.а) и узорка са инхибиторским слојем (Слика 49.б). Слика полираног узорка показује фину морфологију са слабо уочљивим браздама које су последица полирања површине. Након излагања узорка инхибиторском раствору формиран је инхибиторски слој који је прекрио цијелу површину узорка. Са Сlike 49. се види да је површина са инхибиторским слојем морфолшки другачија од полиране површине и да су fine бразде од полирања попуњене слојем инхибитора.



Слика 49. Тродимензионални (3D) AFM дијаграм за: а) полирану површину AA7075 и б) полирану површину AA7075 са инхибиторским слојем.

Из линијског профила (Слика 50) се види промјена морфологије и храпавости површине узорка са инхибиторским слојем у односу на поларизовани узорак, што указује да је инхибитор у потпуности прекрио површину узорка. Из профилних анализа се такође може уочити да је инхибиторски слој у значајној мјери промијенио морфологију полиране површине, тј. види се да су висински профили узорка са инхибиторским слојем 2-3 пута већи у односу на висинске профиле самог полираног узорка.

Средња вриједност храпавости дуж профилне линије, R_a је са 1,764 nm за полирани узорак порасла на 3,458 nm за узорак са инхибитором. Такође је RMS (*engl. Root Mean Squared*, односно коријен средње вриједности) храпавости на цијелој испитиваној површини за полирани узорак 2,794 nm док је RMS вриједност узорка са инхибиторским слојем повећана на 8,082 nm. Присутни инхибиторски слој Се-цистеина је компактан и обезбјеђује добру заштиту површине алуминијумске легуре.



Слика 50. Дводимензионални (2D) AFM дијаграм и профилне линије за: а) полирану површину и б) полирану површину са инхибиторским слојем.

FTIR и SEM резултати су потврдили присуство Се, S и N атома, тј. присуство цистеина и церијума на површини алуминијумске легуре, док је AFM анализа потврдила да је дошло до стварања инхибиторског филма на површини метала, међутим добијени резултати нису могли поуздано да потврде оксидационо стање Се, присутног на површини метала. Из тог разлога је било неопходно урадити детаљнију анализу, употребом XPS методе, како би се употпунила ова студија и боље разумио механизам инхибиторског дејства синтетисаног Се-Сус комплекса и смјеше (Се-цистеин).

4.11. XPS анализа алуминијумске легуре са присуством инхибитора корозије

Урађена је XPS анализа за синтетисани Се-Сус комплекс, као и за смјешу CeCl_3 са цистеином (Се-цистеин) за узорке алуминијумске легуре потопљене у раствор 0,1 М NaCl. XPS спектри, за Се 3d, високе резолуције су приказани на Слици 51. Дијаграми су снимани након уклањања површинског слоја инхибитора са аргоном у вакууму током 20 s (спатеровање).

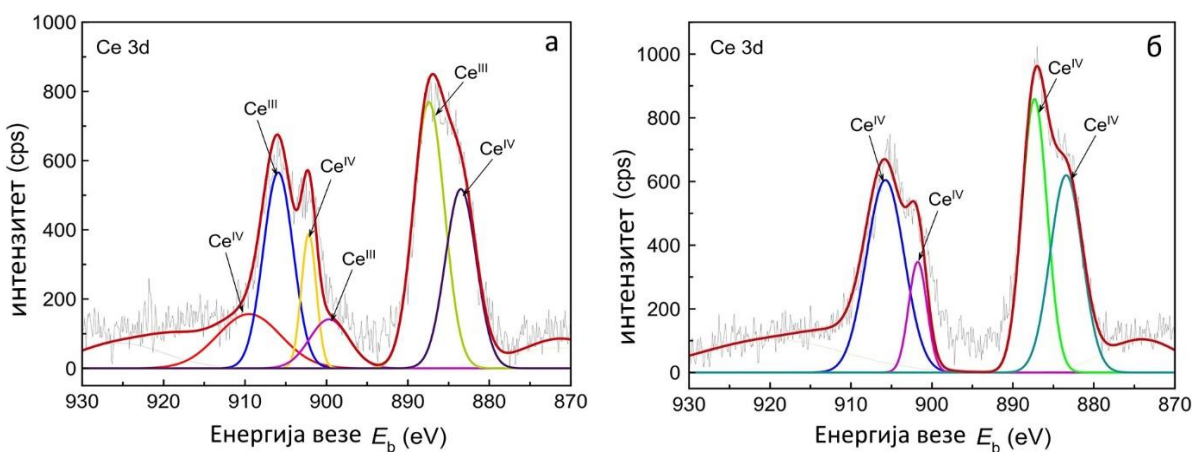
Смјеша (Се-цистеин) садржи и Ce^{III} и Ce^{IV} оксидациона стања, што се види на Слици 51.а. Спин орбите за Се 3d 3/2, на енергији везе од 900-910 eV, састоје се од четири мања пика, од којих два одговарају оксидационом стању Ce^{III} (899,7 и 904,9 eV), а два оксидационом стању Ce^{IV} (901,5 и 907,5 eV), што је у сагласности са литературним подацима за растворе са церијумом²⁹. Други велики пик за енергију везе у опсегу од 880-890 eV (Се 3d 5/2), састоји се од два мања пика, један одговара Ce^{III} оксидационом стању (886,8 eV), а други Ce^{IV} оксидационом стању (883,3 eV). Присуство Ce^{III} је веома важно у заштити од корозије, пошто тровалентни церијум омогућава заштиту рН-вођеним процесом^{15,21,23}.

Код Се-Сус комплекса, јавља се само Ce^{IV} оксидационо стање (Слика 51.б). XPS спектар се састоји од два велика, односно четири мања пика. Два пика која одговарају спин орбити за Се 3d 5/2, на енергији везе 883,4 и 887,4 eV и два за спин орбите Се 3d 3/2, на енергији везе 901,7 и 905,8 eV. Ови резултати су у сагласности са литературним подацима¹⁸⁶. Пик који одговара оксидационом стању Ce^{III} није био присутан у овом случају.

Када се разматра смјеша (Се-цистеин), оба једињења појединачно доприносе инхибицији корозије, што резултује високом заштитом површине метала. Се(III) јони су присутни и слободни за дјеловање, вођени рН процесом, што има за резултат стварање и таложње церијум

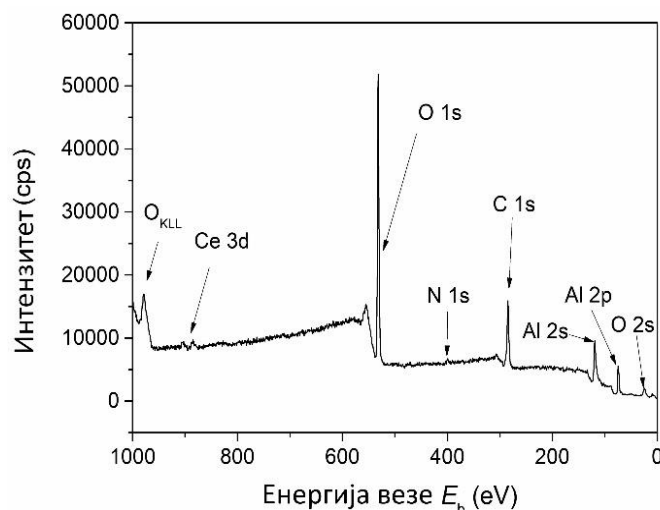
оксида/хидроксида¹⁵, а паралелно су све три слободне групе цистеина на располагању за везивање за супстрат. С друге стране, оксидационо стање Ce^{III} није било присутно код Ce-Cys комплекса. XPS је потврдио присуство само Ce^{IV} оксидационог стања, који је заробљен унутар комплекса, па стога није у стању да реагује са површином метала. Поред тога, $-\text{SH}$ и $-\text{OH}$ групе у цистеину су такође заробљене унутар комплекса, тако да је интеракција са супстратом ограничена, и тако је смањена његова укупна ефикасност инхибиције, што показују и мање вриједности R_p у поређењу са чистим цистеином или CeCl_3 . Другим ријечима, формирање стабилног Ce-Cys комплекса је ометало интеракцију церијума (Ce(IV)) и цистеина са површином алуминијумске легуре. Одсуство Ce^{III} оксидационог стања, заједно са „заробљеним“ (већ везаним) $-\text{SH}$ и $-\text{OH}$ групама у цистеину представљају главну разлику у механизму дјеловања Ce-Cys комплекса и смјеше (Ce -цистеин).

Дакле, иако су у процесу синтезе комплекса, CeCl_3 и цистеин помијешани у односу 1:3, очекујући формирање комплекса Ce(III)-Cys као и могуће побољшање корозионе стабилности, формиран је Ce(IV)-Cys комплекс, који је довео до смањења инхибиције корозије.



Слика 51. XPS дијаграми високе резолуције Ce 3d за узорке алуминијумске легуре AA7049 третиране 24 h у раствор NaCl у присуству: а) смјеше CeCl_3 и цистеина и б) Ce-Cys комплекса.

На Слици 52. приказан је XPS дијаграм за урођене узорке алуминијумске легуре у раствор NaCl смјеше (Ce -цистеин). Спектар се састоји од пикова који потичу од јона присутних у филму формираном на површини узорка. Пик церијума је слаб, вјероватно због ниског садржаја церијума у инхибиторском раствору (0,1 mM), па је и садржај церијума у формираном инхибиторском слоју низак.



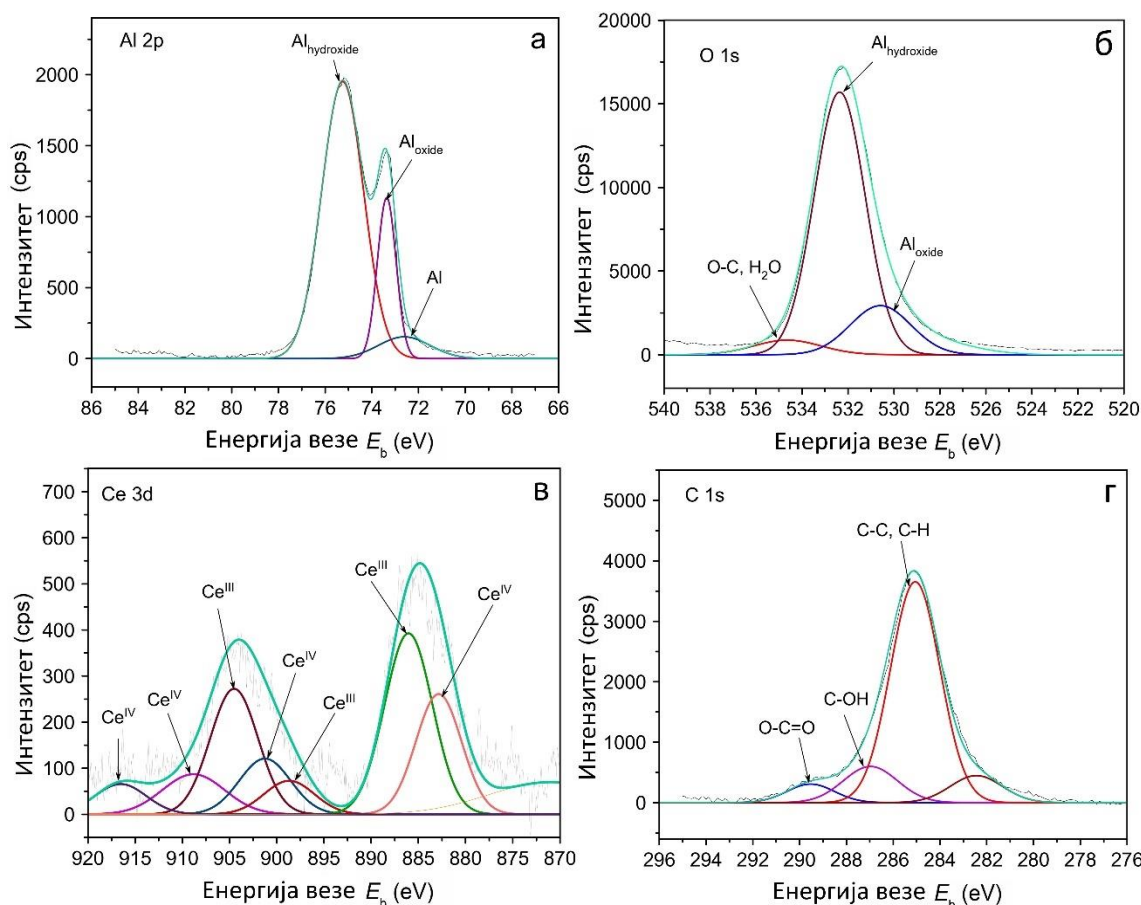
Слика 52. XPS спектар за алуминијумску легуру AA7075 добијен након 24 h третмана у раствору NaCl у присуству јона цистеина и церијума (смјеша), на собној температури.

Слика 53. приказује одабране XPS дијаграме високе резолуције за Al 2p, O 1s, Ce 3d и C 1s. Карактеристичан пик за Al-оксиде и Al-хидроксиде је приказан на XPS дијаграму (Слика 53.a). Може се уочити мањи пик на 72 eV, што одговара металу алуминијума. Al-оксиди и Al-хидроксиди су такође примјешени и у XPS дијаграму за O 1s (Слика 53.б). Мали пик примјешен на Слици 53.б потиче од O–C везе у цистеину.

Ce 3d спектар је дат на Слици 53.в. На овом спектру се примјећују два велика пика за Ce^{III} и Ce^{IV} оксидациона стања, на енергијама везе у распону од 877-892 eV и од 894-915 eV. Поред тога, присутан је и слаб сигнал сателитског пика на 917 eV, који је карактеристичан за Ce^{IV} оксидационо стање. Ови пикови потврђују да инхибиторски филм садржи церијум у оба оксидациона стања (Ce^{III} и Ce^{IV}).

Доминантан пик на 285 eV у C 1s спектру (Слика 53.г) карактеристичан је за C–C и C–H везе, које потичу из цистеина. Мали пик на 289 eV, карактеристичан за O–C=O групу, такође потиче од цистеина.

Добијени резултати потврђују да се на површини алуминијумске легуре AA7075 у раствору NaCl са присуством инхибитора Се-цистеина формирао инхибиторски филм. Формирани филм се састоји од церијума у Ce^{III} и Ce^{IV} оксидационим стањима, а показано је и присуство O–C=O групе, као и C–H и C–C веза које потичу из цистеина. Међутим, нитро и тио групе нису детектоване, вјероватно због ограничења XPS методе да детектује ниске концентрације инхибитора коришћених за ова мјерења. Занимљиво је да хлоридни јони из NaCl раствора нису детектовани, што указује да је инхибиторски филм компактан и не дозвољава Cl^- јонима да се у већим количинама пробију до површине алуминијума.

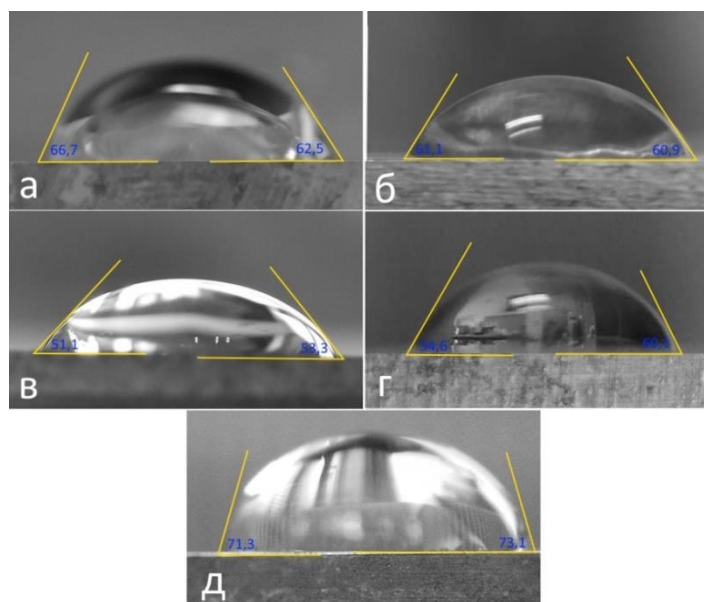


Слика 53. XPS спектри високе резолуције за узорак алуминијумске легуре AA7075 третиран 24 h у раствору NaCl у присуству јона цистеина и церијума (смјеша), на собној температури: а) Al 2p, б) O 1s, в) Ce 3d и г) C 1s.

Добар инхибитор тј. ефикасан инхибиторски филм би требало да створи заштитини слој на површини метала који је компалтан, тј који ће да смањи пријањање течности на метал, што се провјерава мјерењем угла квашења.

4.12. Одређивање угла квашења

У циљу одређивања степена хидрофилности инхибитора на алуминијумској легури AA7075 мјерен је угао квашења. За сваки узорак су рађена по три мјерења и средња вриједност је приказана у Табели 17., док су на Слици 54. приказани репрезентативни резултати. Слика 54. приказује узорак алуминијумске легуре AA7075 који је потопљен у 0,1 M раствор NaCl са присуством инхибитора (цистин, цистеин, CeCl₃, Ce-Cys комплекс, смјешу Ce-цистеин).



Слика 54. Карактеристични резултати мјерења угла квашења на узорцима од испитиване алуминијумске легуре након 24 h третмана у 0,1 М раствору NaCl у присуству инхибитора: а) цистеина, б) цистина, в) CeCl_3 , г) Ce-Cys комплекса и д) смјеше (Ce-цистеин).

У Табели 17. дата је средња вриједност контактнoг угла за све испитиване инхибиторске системе. Највећи измјерени контактни угао измјерен је на металном узорку који је био потопљен у раствор NaCl са смјешом (Ce-цистеин). Угао квашења се смањивао следећим редослиједом: смјеша > CeCl_3 > цистеин > цистин > Ce-Cys комплекс. Добијене вриједности за CeCl_3 , цистеин и цистин су биле приближне, као што се види у Табели 17. Ако је угао квашења висок, то значи да филм успјешно смањује контакт између површине метала и течности, тј. да је филм ефикасан у превенцији од корозије. Добијени резултати су у сагласности са електрохемијским мјерењима, односно, већи угао квашења одговара већој вриједности R_p , тј. већи угао квашења одговара већој вриједности инхибиторске ефикасности добијене електрохемијским мјерењима.

Табела 17. Измјерене вредности контактнoг угла за испитиване инхибиторске системе

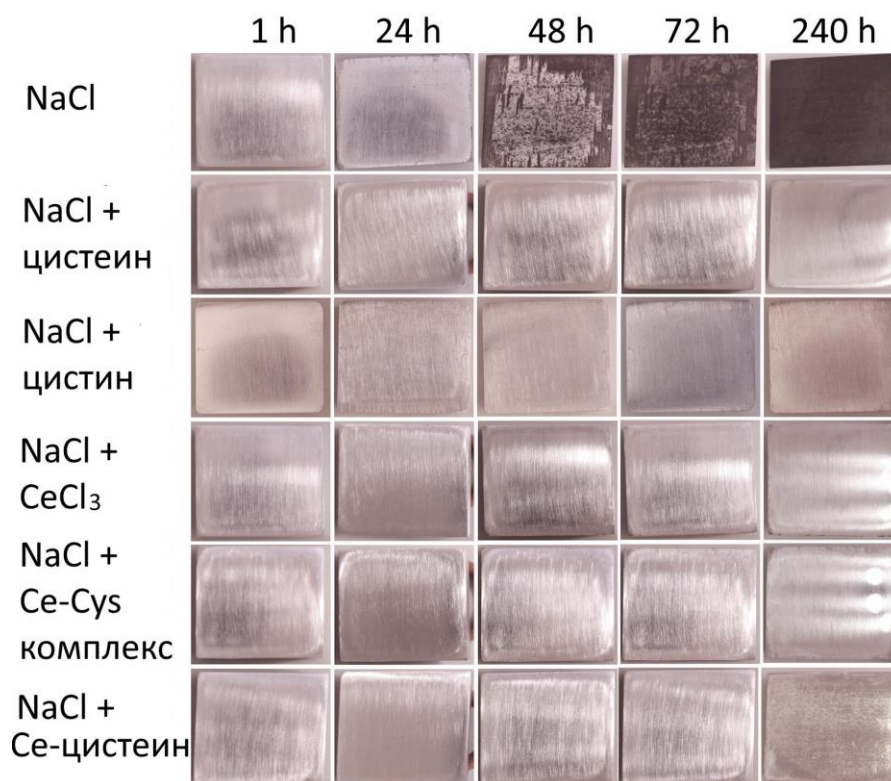
Раствор	Контактни угао (°)
NaCl + цистеин	$61,18 \pm 4,26$
NaCl + цистин	$59,08 \pm 4,97$
NaCl + CeCl_3	$61,25 \pm 4,19$
NaCl + Ce-Cys комплекс	$51,26 \pm 2,87$
NaCl + смјеша (Ce-цистеин)	$76,11 \pm 5,69$

У претходним испитивањима коришћене методе SEM, AFM и XPS омогућиле су да се потврдити да је дошло до формирања инхибиторског филма на површини метала. За детаљније проучавање морфолошких промјена на површини алуминијумске легуре коришћен је оптички микроскоп. Ова метода омогућава визуелизацију ефекта раствора 0,1 М NaCl са и без присуства инхибитора корозије, на површинском слоју испитиване алуминијумске легуре.

4.13. Изглед узорака третираних раствором NaCl у присуству испитиваних инхибитора корозије

Изглед површине испитиваних инхибитора је сниман на узорцима алуминијумске легуре AA7075 током 10 дана, на собној температури, потапањем металних узорака у 0,1 М раствор

NaCl са и без присуства инхибитора корозије. Након третмана, метални узорци су извађени из раствора за тестирање и Сlike су снимљене стереомикроскопом. На Слици 55. приказана је карактеристична морфологија на макроскопском нивоу испитиваних узорака прије и после потапања у тест растворе.



Слика 55. Макро приказ површина узорака током 10 дана третмана у раствору NaCl, без и у присуству испитиваних инхибитора корозије, на собној температури.

Узорци легуре алуминијума потопљени у раствор NaCl без инхибитора почињу да кородирају након 24 h. Након 48 h тестирања на површини узорка, видљива је висока корозиона деградација, због појаве различитих типова корозивних реакција, као што је горе објашњено. Након 10 дана потапања, површина узорка је потпуно прекривена производима корозије. Насупрот томе, узорци од легуре алуминијума који су уроњени у раствор инхибитора остали су неоштећени, односно ни након 10 дана у раствору инхибитора није било видљивих промјена на површини метала. Иако макроповршинске промјене нису биле видљиве, то не значи да оштећења од корозије на микро нивоу у мањој мјери нису била присутна.

4.14. Ефикасност инхибитора корозије у зависности од температуре и њихова термодинамика

4.14.1. Кинетички параметри

Ефикасност инхибитора корозије у зависности од температуре проучавана је примјеном СЕИ методе. Инхибиторска ефикасност цистеина (0,1 mM) и цистина (0,1 mM) испитана је након 1 h у 0,1 M раствору NaCl у опсегу температура од 20 до 40 °C. Добијени резултати за раствор са и без присуства инхибитора су приказани у Табели 18.

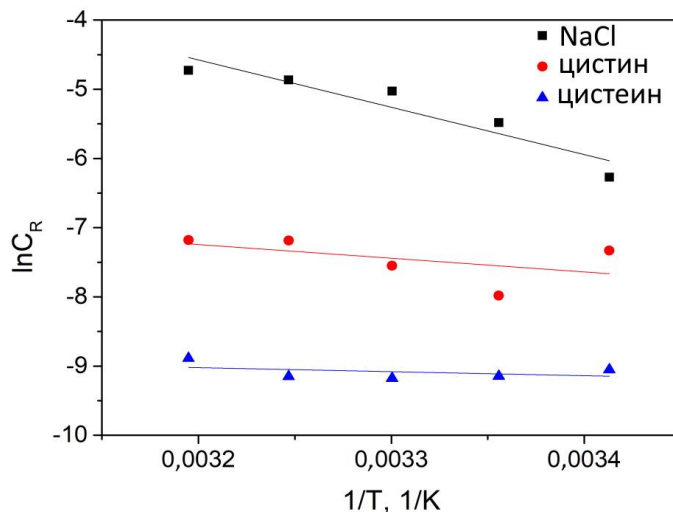
Ефикасност инхибитора цистина и цистеина имају значајно већу вредност у поређењу са раствором NaCl без инхибитора, за све температуре, укључујући и собну. Ово указује на то да се молекули инхибитора адсорбују на површини алуминијумске легуре, чак и при собној температури. Добијени резултати су у сагласности са претходним електрохемијским мјерењима. Цистеин је, након 1 h тестирања, имао бољу инхибиторску ефикасност у поређењу са цистином, као што је претходно наведено.

Табела 18. Подаци добијени фитовањем СЕИ дијаграма цистеина и цистина у зависности од температуре, на алуминијумској легури АА7075

Раствор	t (°C)	R _p (kΩ cm ²)	СРЕ		C _{ef} (μF cm ⁻²)	IE (%)
			Y ₀ /10 ⁻⁶ (s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n		
NaCl	20	13,7	4,61	0,944	3,91	/
	25	6,26	6,04	0,942	4,94	/
	30	3,97	9,13	0,930	7,11	/
	35	3,38	11,2	0,924	8,57	/
	40	2,94	12,9	0,917	9,56	/
NaCl + цистеин	20	222	4,77	0,918	4,80	93,8
	25	244	4,80	0,917	4,87	97,4
	30	252	4,95	0,913	5,06	98,4
	35	245	5,07	0,911	5,18	98,6
	40	188	5,18	0,911	5,17	98,4
NaCl + цистин	20	39,7	5,00	0,939	4,50	65,4
	25	76,2	5,61	0,934	5,28	91,8
	30	49,4	5,80	0,956	5,48	92,0
	35	34,4	6,38	0,952	5,91	90,2
	40	34,1	7,44	0,936	6,78	91,4

Примјеном Аренијусове једначине (3) израчуната је енергија активације E_a , и предекспоненцијални фактор A , за растворе са 0,1 M NaCl у присуству инхибитора корозије (цистеина и цистина). Брзина корозије (*engl. corrosion rate*, C_R) се израчунава преко израза $C_R=B/R_p$, и зависи од температуре ($\ln(C_R) = f(1/T)$). B је константа и њена вриједност је узета из литературе и износи 26 mV¹⁸⁷.

На Слици 56. приказана је графичка зависност $\ln(C_R) \div 1/T$, гдје је $-E_a/R$ нагиб праве, док је одсјечак $\ln A$. Добијене вриједности E_a и A дате су у Табели 19.



Слика 56. Аренијусова зависност логаритма концентрације инхибитора корозије од реципрочне температуре.

На основу електрохемијских мјерења на различитим температурама, поред енергије активације E_a и предекспоненцијалног фактора A , израчунати су и остали кинетички параметри: ентропија активације (ΔS°) и енталпија активације (ΔH°) коришћењем једначине (4). Добијени резултати приказани су у Табели 19. Помоћу графика $\ln(C_R) - 1/T$, израчунавају се ΔS° и ΔH° . Ова графичка зависност је права са нагибом $-\Delta H/R$ и одсјечком $\ln \frac{R}{N_A h B} + \frac{\Delta S}{R}$.

Добијени резултати (Табела 19.) показују да је енергија активације (E_a) мања у присуству инхибитора него у чистом раствору NaCl, што значи да инхибитор успорава процес корозије и ефикасан је у заштити метала. Нижа вриједност E_a указује да је за одвијање реакције потребно мање енергије, тј да се реакција лакше одвија. Односно, нижа енергија активације може значити да је формирање заштитног филма на површини метала лакше или брже. Заштитни филм спријечава директан контакт метала са корозионом средином и тиме успорава или спријечава корозију.

Табела 19. Кинетички параметри E_a , ΔS° и ΔH° за алуминијумску легуру AA7075 у 0,1 М раствору NaCl са и без присуства инхибитора корозије

Раствор	E_a (kJ/mol)	A ($\mu A \text{ cm}^2$)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
NaCl	56,9	$3,27 \cdot 10^{11}$	-73,6	24,9
NaCl + цистеин	4,83	$4,00 \cdot 10^3$	-103	1,06
NaCl + цистин	16,4	7,75	-143	6,39

Веома је битно разумјети да је адсорпција органских једињења на површинама метала сложене природе и не може се строго посматрати само као хемијска или физичка адсорпција¹⁸⁸. Нижа вриједност предекспоненцијалног члана A указује да је мања вјероватноћа да се нека реакција деси. Вриједност предекспоненцијалног члана A је директно пропорционална густини струје (једначина 3) па нижа вриједност A значи да је брзина струје корозије (j_{kor}) спорија. Односно, мања вриједност A указује на мању учесталост судара које доводе до реакције корозије, што може значити да је корозија спорија или мање вјероватна у датим условима.

Позитивна вриједност енталпије ($\Delta H^\circ > 0$) указује на ендотермни процес растварања метала у присуству и одсуству инхибитора^{189,190}. У свим случајевима (Табела 19), вриједност ΔH° је позитивна. Такође, нижа вриједност ΔH° је добијена за цистеин него за цистин.

Негативна вриједност ентропије ($\Delta S^\circ < 0$) указује на смањење неуређености система током корозије¹⁹¹. У свим случајевима, вриједност ΔS° је негативна, а негативнија вриједност значи да је систем организованiji и да је шанса за појаву корозије мања. Ниже вриједности ентропије су добијене у растворима са инхибитором него у раствору NaCl без инхибитора (Табела 19).

Добијене вриједности енталпије активације ($\Delta H^\circ > 0$) и ентропије активације ($\Delta S^\circ < 0$) показују да се инхибитор адсорбује на површину метала и тиме спријечава корозију. Мање вриједности ΔH° и негативније вриједности ΔS° у присуству инхибитора указују да је процес корозије мање спонтан и да адсорпција инхибитора захтјева мање топлоте.

4.14.2. Адсорпциона изотерма

Проучавана је и ефикасност инхибиције цистеина и цистина у зависности од концентрације, током времена од 72 h, примјеном СЕИ методе. Добијени резултати поларизационе отпорности за растворе са и без присуства инхибитора су приказани у Табели 20. Ефикасност инхибитора ($IE\%$) се временом смањивала, за оба инхибитора у свим

концентрацијама. Вриједности R_p се добијају fitovawem СЕИ резултата, коришћењем БЕК са једном временском константом (Слика 36), док се IE израчунава из једначине:

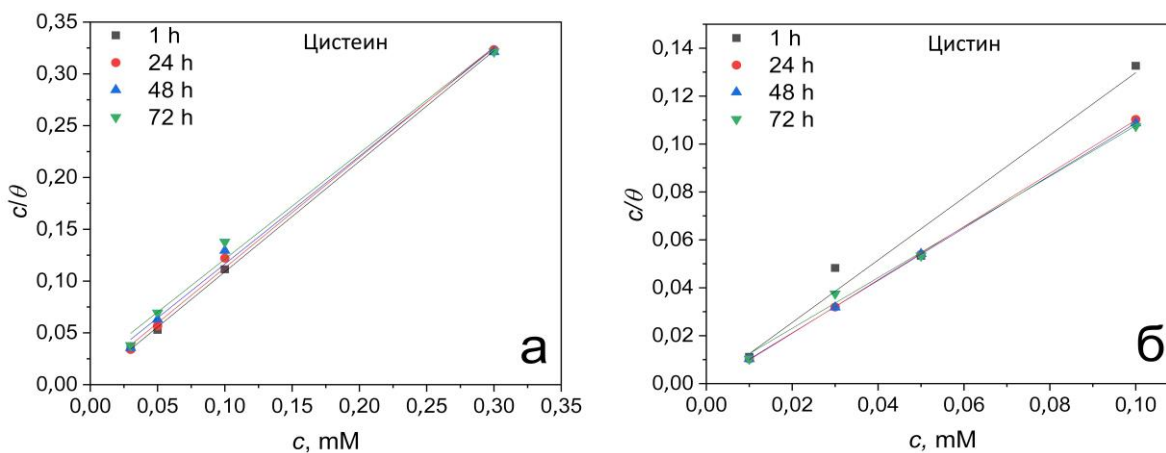
$$IE = \frac{R_{p,inh} - R_{p,0}}{R_{p,inh}} \cdot 100\% \quad (12)$$

Где је $R_{p,inh}$ поларизациона отпорност у раствору са инхибитором, а $R_{p,0}$ поларизациона отпорност у раствору без инхибитором (0,1 М NaCl).

Табела 20. Вриједности поларизационе отпорности у зависности од времена дјеловања раствору 0,1 М NaCl, за различите концентрације инхибитора (цистеин и цистин)

Раствор	c (mM)	R_p ($k\Omega cm^2$)				IE (%)			
		1 h	24 h	48 h	72 h	1 h	24 h	48 h	72 h
NaCl	0	16,1	5,47	4,55	3,69	/	/	/	/
NaCl + цистеин	0,030	113	46,8	28,9	17,7	85,8	88,3	84,3	79,1
	0,050	296	46,5	22,2	13,2	94,6	88,2	79,5	72,1
	0,10	158	30,2	20,1	13,4	89,7	81,9	77,3	72,5
	0,30	237	75,5	68,4	55,1	93,2	92,7	93,4	93,3
NaCl + цистин	0,010	154	194	144	121	89,5	97,2	96,8	97,0
	0,030	42,5	88,6	79,4	18,4	62,1	93,8	94,3	80,0
	0,050	257	74,6	59,0	58,5	93,7	92,7	92,3	93,7
	0,10	65,4	58,8	57,0	53,1	75,4	90,7	92,0	93,1

На Слици 57. приказана је Ленгмирова адсорпциона изотерма за цистеин и цистин током 72h испитивања узорака алуминијумске легуре AA7075.



Слика 57. Ленгмирове адсорпционе изотерме за а) цистеин и б) цистин.

Са повећањем концентрације, однос c/θ расте за сва тестирана времена. У Табели 21. су дате вриједности K_{ads} за инхибиторе цистеина и цистина током различитих временских периода. На основу овога се може видјети да K_{ads} опада са временом. Опште је познато да адсорпциона константа указује на моћ адсорпције инхибитора на површини метала, у овом случају на површини легуре алуминијума 7075^{117,192}.

Велике вриједности константе адсорпције показују да се инхибитор лакше адсорбује на површини метала. Константа адсорпције (K_{ads}) током времена опада за оба тестирана инхибитора. То значи да се ефикасност инхибиције временом смањивала. Такође, вриједност K_{ads} за цистин генерално је већа в него за цистеин.

Табела 21. Параметри графичке зависности $c/\theta - c$, за различита времена у присуству инхибитора корозије цистеина и цистина

Инхибитор	Вријеме (h)	K_{ads} (mM ⁻¹)
Цистеин	1 h	444,4
	24 h	158,2
	48 h	80,45
	72 h	52,94
Цистин	1 h	1812
	24 h	819,7
	48 h	1376
	72 h	515,5

4.14.3. Термодинамички параметри адсорпције инхибитора

Константа равнотеже адсорпције процеса је повезана са термодинамичким параметром стандардне Гибсове енергије адсорпције (ΔG_{ads}) према једначини:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (13)$$

Добијене вриједности за ΔG_{ads} приказане су у Табели 22, и види се да је вриједност ΔG_{ads} мања од 0 ($\Delta G_{ads} < 0$), и то обично значи да је термодинамички процес адсорпције повољан. То значи да је олакшана адсорпција инхибитора на површину метала, што резултује стварањем заштитног слоја који ефикасно спрјечава корозију. Временом, ΔG_{ads} постаје мање негативан за оба инхибитора, што може указивати на смањење ефикасности адсорпције, односно промјене у интеракцијама између инхибитора и површине легуре.

Табела 22. Термодинамички параметри за различите концентрације цистеина и цистина одређени након различитих времена испитивања

Инхибитор	Вријеме (h)	K_{ads} (mM ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
Цистеин	1 h	444,4	-24,80
	24 h	158,2	-22,27
	48 h	80,45	-20,61
	72 h	52,94	-19,58
Цистин	1 h	1812	-28,25
	24 h	819,7	-26,31
	48 h	1376	-27,58
	72 h	515,5	-25,19

Адсорпција молекула инхибитора на површину метала може имати физички карактер (релативно слабе привлачне силе између молекула инхибитора и површине метала), хемијски карактер (јаке привлачне силе између молекула инхибитора и површине метала) и мјешовити карактер. У физичкој адсорпцији, привлачност између молекула инхибитора и површине метала настаје као резултат њихових различитих (супротних) наелектрисања. У хемијској адсорпцији, хемијске везе се формирају између молекула инхибитора и површине метала. Обично се сматра да, ако је вриједност ΔG_{ads} негативнија од -40 kJ/mol, онда је адсорпција хемијска. Када је вриједност ΔG_{ads} позитивнија од -20 kJ/mol, онда се адсорпција може сматрати физичком адсорпцијом, а за вриједности гдје је ΔG_{ads} између -40 kJ/mol и -20 kJ/mol, адсорпција има мјешовити карактер¹¹⁹. У разматраном случају (Табела 22) добијене вриједности ΔG_{ads} биле су између -20 kJ/mol и -40 kJ/mol, па се може сматрати да је адсорпција инхибитора цистеина и цистина на површини испитиване легуре алуминијума мјешовити (физички и хемијски).

Вриједности ΔG_{ads} за цистин су негативније, у поређењу са цистеином, што указује на јачу интеракцију са површином метала.

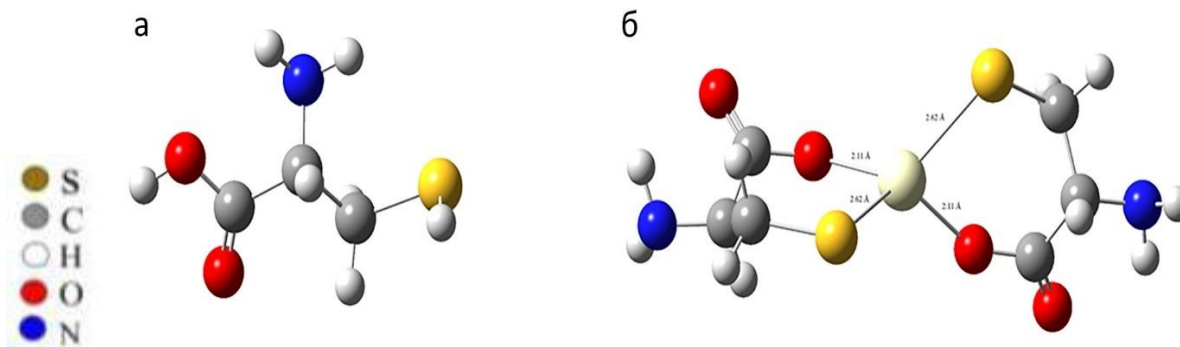
Може се претпоставити да се молекул на површини испитиване алуминијумске легуре, прво физички адсорбовао. Слободни дио молекула који се није физички адсорбовао на површину метала је потом реаговао са том површином хемијској адсорпцији (хемисорпцији)¹⁸⁹.

4.15. Теорије функционалне густине DFT

Молекуларне структуре цистеина и Ce(IV)-Cys комплекса су теоријски проучаване коришћењем прорачуна теорије функционалне густине (DFT). Енергетска разлика (E_g) је процијењена на основу енергетских вриједности највеће засићене молекулске орбитале (НОМО) и најниже незасићене молекулске орбитале (LUMO).

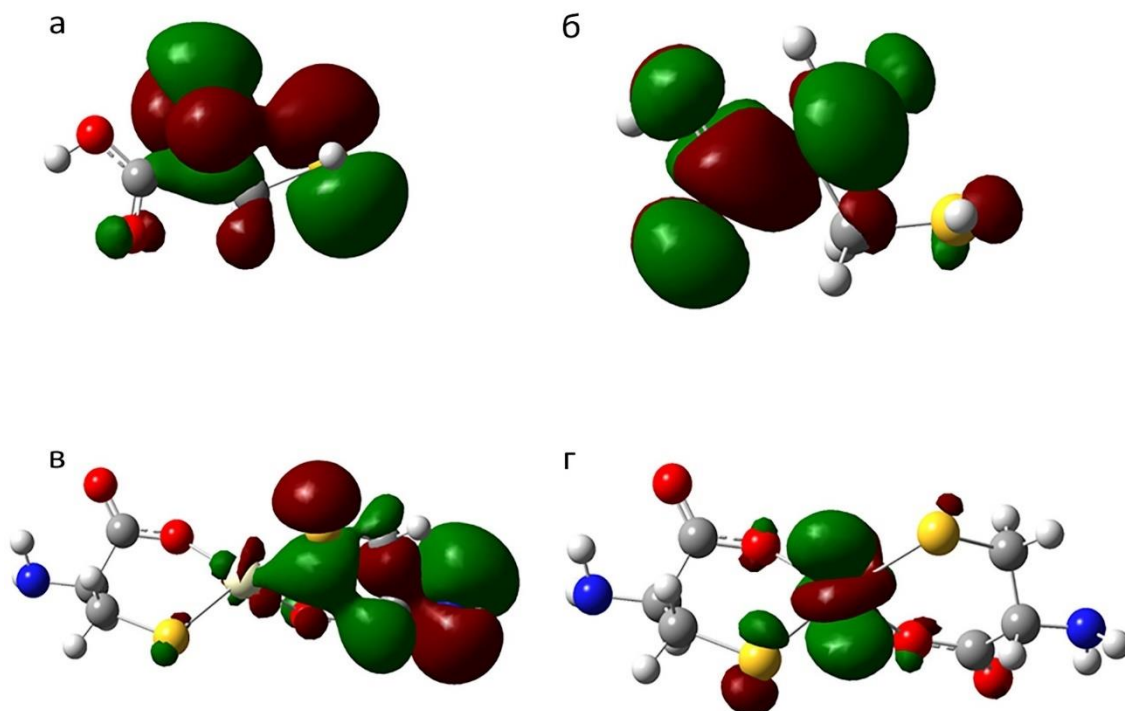
На Слици 58. су приказане оптимизоване геометрије са одабраним дужинама везе за цистеин и Ce-Cys комплекс. DFT прорачуни предвиђају четвороструку координацију за Ce-Cys комплекс са два бидентатна лиганда цистеина (Слика 58.б), чиме се подржавају експериментални подаци добијени NMR и FTIR спектроскопијом. DFT резултати показују да два бидентатна лиганда цистеина координирају са Ce(IV) јоном преко атома кисеоника и сумпора, формирајући тетраедарски комплекс са два спојена шесточлана хелатна (chelate) прстена.

Треба узети у обзир да DFT метода има нека ограничења и одређене претпоставке (апроксимације) за анализирани системе. Састав и концентрација електролита у овом случају нису узети у обзир, и прорачуни су рађени за молекуле у вакууму, без утицаја алуминијумске легуре као подлоге на коју инхибитор треба да се адсорбује. Такође, састав и микроструктура алуминијумске легуре, присуство пасивног слоја као и присуство интерметалних честица (са различитим хемијским саставима) на површини легуре алуминијума, као и многе друге карактеристике анализираних система, нису узете у обзир.



Слика 58. DFT оптимизоване геометрије молекула а) цистеина и б) Ce-Cys комплекса.

На Слици 59. су представљени НОМО и LUMO за цистеин и Ce-Cys комплекс; НОМО је мјесто донора за електроне, а LUMO је мјесто акцептора електрона. Молекуларна мекоћа и тврдоћа било ког једињења се израчунавају из разлике између НОМО и LUMO¹⁹³. Меки молекули имају малу вриједност ΔE_g , док тврди молекули имају већу ΔE_g вриједност^{194,195}.



Слика 59. НОМО и LUMO контурни приказ за: (а,б) цистеин и (в,г) Се-Сус комплекс.

Израчунате вриједности $E_{\text{НОМО}}$, E_{LUMO} и ΔE_g између НОМО и LUMO за цистеин и Се-Сус комплекс су представљени у Табели 23. ΔE_g указује на хемијску стабилност молекула. A је афинитет према електрону, тј. количина енергије која се повећава када се електрон дода молекулу у гасној фази. I је енергија јонизације и то је минимална енергија која је потребна да се уклоне електрони из молекула у гасној фази. μ представља хемијски потенцијал, η тврдоћу, односно, мјеру за инхибицију преноса наелектрисања унутар молекула. Параметар σ је мекоћа, а χ је Mullikenov параметар електронегативности, и он представља способност атома у молекулу да привуче електроне. Ω је електрофилни индекса, а ΔN_{max} параметар максималног преноса пуњења. Изрази преко којих се израчунавају поменуте величине су приказане следећим једначинама^{196,197}:

$$\Delta E_g = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}} \quad (14)$$

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (15)$$

$$I = - E_{\text{НОМО}} \quad (16)$$

$$\mu = - \frac{(I+A)}{2} = - \frac{-E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (17)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} = \frac{-E_{\text{НОМО}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\eta} \quad (19)$$

$$\chi = \frac{(I+A)}{2} = - \mu \quad (20)$$

$$\Delta\Omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (21)$$

$$\Delta N_{\text{max}} = \frac{(I+A)}{2(I-A)} = \frac{-E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}}{2(-E_{\text{НОМО}} + E_{\text{LUMO}})} \quad (22)$$

Табела 23. Израчунате вриједности добијене прорачунима DFT методе, за молекуле цистеина и Се-Сус комплекса у вакууму

(eV)	cistein	Ce(Cys)2- komplex
E_{HOMO}	-6.593	-6.787
E_{LUMO}	-0.048	-4.291
ΔE_g	6.454	2.496
I	6.593	6.787
A	0.048	4.291
μ	-3.321	-5.539
η	3.273	1.248
σ	0.1528	0.4006
χ	3.321	5.539
Ω	1.685	12.292
ΔN	0.5073	2.219

Да би се окарактерисали инхибитори корозије, и да би се утврдило који од два предложена инхибитора има боље инхибиторско дејство, потребно је упоредити параметре приказане у Табели 23.

Што се тиче реактивности молекула, већа вриједност ΔE_g указује на мању реактивност (за цистеин износи 6,454 eV), док нижа вриједност ΔE_g указује на већу реактивност што значи да Се-Сус комплекс (2,496 eV) боље интерагује са околином.

Цистеин има нижи афинитет према електрону (0,048 eV) и вишу енергију јонизације (6,593 eV) у поређењу са Се-Сус комплексом, што значи да комплекс лакше прихвата и лакше донира електроне што је повољно за инхибицију корозије.

Такође, цистеин има већи хемијски потенцијал (-3,321 eV) и већу тврдоћу (3,273 eV) у односу на комплекс, што указује на нижу реактивност и стабилност у интеракцији са околином. Са друге стране, молекул комплекса је мекши (4,006) и има већу вриједност електрофилног индекса (12,292), што указује на већу способност да реагује, тј. да се лакше адсорбује у односу на цистеин.

На основу добијених DFT резултата, може се закључити да је у вакууму Се-Сус комплекс бољи инхибитор корозије у поређењу са цистеином, у вакууму. Ово је последица његове веће реактивности (нижа ΔE_g), веће способности донирања и прихватања електрона, као и боље интеракције са околином. Одступања DFT прорачуна у односу на експериментално добијене резултате могу се објаснити тиме што DFT прорачуни за молекуле цистеина и Се-Сус комплекса имају одређена ограничења и претпоставке који нису у сагласности са реалним системом. Резултати добијени теоријским прорачунима приказују „идеалан“ систем у коме једињења не интерагују са реалном околином.

5. ЗАКЉУЧАК

У овој тези испитиван је инхибиторски ефекат цистеина, његовог деривата цистина и комбинације цистеина са лантаноидима. Такође, синтетисан је комплекс Се-Сус како би се испитало да ли бољу заштиту пружа новонастало једињење или смјеша цистеина са церијум-хлоридом (Се-цистеин). Испитивања су рађена на алуминијумским легурама 7xxx серије (AA7075 и AA7049) у 0,1 М раствору NaCl са и без присуства инхибитора. На основу резултата који су добијени детаљним испитивањем могу се донијети следећи закључци:

- Познато је да одређена термичка обрада алуминијумске легуре 7xxx серије има тачно дефинисану вриједност електричне проводљивости, тако да су мјерења електричне проводљивости потврдила да је правилно изведен третман термичке обраде (старење) испитиваних алуминијумских легура (AA7075 и 7049).
- Алуминијумске легуре AA7075 као и AA7049 садрже анодне и катодне интерметалне честице (ИМС). Резултати SEM анализе су потврдили присуство тих честица, а EDS анализом је одређен њихов састав. Анодне интерметалне честице које су богате магнезијумом, цинком и силицијумом, нису много утицале на корозиону отпорност легуре у раствору NaCl, за разлику од катодних интерметалних честица. По ободима катодних интерметалних честица (богатих бакром и гвожђем), током третмана у раствору NaCl долазило је до формирања ровова који се током времена трансформишу у питове. Формирање ровова као и питова је потврђено SEM анализом.
- На површини катодних интерметалних честица (ИМС) у раствору NaCl који је садржао инхибиторе корозије (нпр. CeCl_3 , као и CeCl_3 + цистеин) дошло је до формирања слоја Се-оксида/хидроксида, што је утврђено SEM/EDS анализом. Такође, у присуству инхибитора није дошло до појаве корозије, односно до формирања ровова и њихове трансформације у питове.
- Синтетисан је комплекс Се-Сус као потенцијални инхибитор корозије. Успјешност синтезе и тачна хемијска структура синтетисаног Се-Сус комплекса потврђена је уз помоћ инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), нуклеарне магнетне резонанце (NMR) и елементарне анализе.
- Електрохемијска испитивања (СЕИ метода) су показала да смјеша (Се-цистеин) има бољу корозиону заштиту од синтетисаног Се-Сус комплекса. Ово се може објаснити чињеницом да су неке функционалне групе у комплексу током комплексирања заробљене. SEM/EDS анализа је показала различите морфологије површине испитиваних алуминијумских легура након потапања од 24 h у 0,1 М раствору NaCl у присуству смјеше (CeCl_3 + цистеин) и/или синтетисаног Се-Сус комплекса. У случају смјеше, већи број интерметалних честица (ИМС) је био прекривен церијумом (Се-оксид/хидроксид), за разлику од Се-Сус комплекса.
- XPS анализа је показала одсуство церијума у оксидационом стању Ce^{III} у случају Се-Сус комплекса, што је главна разлика у поређењу са смјешом (Се-цистеин) гдје је церијум био присутан и у Ce^{III} и у Ce^{IV} оксидационом стању. Због формирања стабилног Се-Сус комплекса била је отежана интеракција церијума у оксидационом стању Ce^{IV} као и присутног цистеина у комплексу, са површином испитиване алуминијумске легуре.

Електронска структура Ce-Cys комплекса не фаворизује његову интеракцију са површином испитиване алуминијумске легуре.

- Након што је установљено да је смјеша (Ce-цистеин) боља од синтетисаног Ce-Cys комплекса, испитано је синергетско дејство цистеина и са другим лантаноид-хлоридима (CeCl_3 , LaCl_3 и NdCl_3) како би се утврдило који од изабраних лантаноида има најбоље дејство са цистеином. Електрохемијска мјерења су показала да CeCl_3 не показује одговарајућу инхибиторску заштиту при ниским концентрацијама, док смјеша (CeCl_3 +цистеином) има значајну улогу у заштити алуминијумске легуре AA7075 чак и при малим концентрацијама (мањим од 0,1 mM). Присуство јона лантаноида иако у малим концентрацијама, значајно повећава инхибиторски ефекат цистеина, посебно према питинг корозији. Карактеристични ровови који се формирају на површини метала дуж ивица интерметалних честица, у раствору NaCl у присуству инхибитора корозије се нису могли уочити.
- Инхибиторско дејство смјеше лантаноид-цистеина расте следећим редом: $\text{La} < \text{Nd} < \text{Ce}$, умјесто реда очекиваног на основу стабилности њихових комплекса: $\text{La} < \text{Ce} < \text{Nd}$. Већа инхибиторска ефикасност у случају Ce-цистеина (CeCl_3 + цистеин) може бити посљедица инхибиторског ефекта церијумовог јона (Ce^{3+}) услјед његовог таложења у облику Ce-оксида/хидроксида на површини ИМС, који има изразито инхибиторско дејство.
- Након што је потврђено да је смјеша (Ce-цистеин) дала најбоље резултате, ова комбинација је детаљније испитана. Највећа отпорност према општој корозији, као и највећа отпорност према тачкастој корозији, се постижу у почетном периоду дјеловања инхибитора корозије. Временом, отпорност према наведеним видовима корозије (општа и тачкаста корозија) се благо смањује.
- Присуство инхибиторског филма у случају смјеше (Ce-цистеина) на површини испитиване алуминијумске легуре AA7075 је потврђено примјеном микроскопије атомских сила (AFM). Такође, у случају смјеше (Ce-цистеина) XPS анализа је показала да су поред церијума (у оксидационим стањима Ce^{III} и Ce^{IV}), присутне и карбоксилне (COO^-) групе, као и C-C и C-H везе у инхибиторском филму на површини испитиване алуминијумске легуре.
- Испитивани су цистеин и цистин као инхибитори корозије при различитим концентрацијама као и на различитим температурама. Добијени резултати помогли су да се одреде кинетички и термодинамички параметри ових инхибиторских процеса. Вредности ΔG_{ads} су између -20 kJ/mol и -40 kJ/mol , што значи да адсорпција инхибитора на површини легуре алуминијума има мјешовити физичко-хемијски карактер.
- Велике вриједности константе адсорпције (K_{ads}) показују да се инхибитор олакшано адсорбује на површину метала. Вриједности K_{ads} опадају са временом, што значи да и у случају цистеина и у случају цистина временом адсорпција слаби. Могуће је да се инхибитор разграђује током времена услјед хемијских или физичких процеса. Ова деградација резултује слабијом адсорпцијом инхибитора на површини метала и смањењем његове заштитне способности.

- Потенциодинамичка поларизациона мјерења су показала да су испитивани инхибитори цистеин, цистин, CeCl_3 и смјеша (CeCl_3 + цистеин) претежно катодног карактера, док је синтетисани Ce-Cys комплекс инхибитор мјешовитог типа. Међу испитиваним инхибиторима корозије најбоље се показала смјеша (цистеин + CeCl_3). Инхибиторски ефекат се смањивао следећим редом: смјеша (Ce-цистеин) > CeCl_3 > цистеин > цистин > Ce-Cys комплекс, и за општу и за тачкасту корозију. Контактни угао се смањује истим редослиједом као и инхибиторско дејство испитиваних инхибитора корозије. У случају смјеше (Ce-цистеин) измјерен је највећи угао квашења ($76,11^\circ$), а овај инхибитор је имао и најбоље инхибиторско дејство.
- DFT резултати су у супротности са експериментално добијеним електрохемијским испитивањима, што се може објаснити чињеницом да DFT прорачуни имају одређена ограничења и претпоставке које нису у сагласности са реалним системом. Молекули су моделовани у вакууму, без утицаја додатних фактора (интеракције са раствором, интеракције са површином метала, међусобних интеракција са околином, итд.), тако да резултати приказују „идеалан“ систем у коме једињења не интереагују са металом.

Литература

1. K. Nakata, Y. G. Kim, M. Ushio, T. Hashimoto, S. Jyogan, *ISIJ Int.* **40** (2000).
2. C. Vargel, *Corrosion of Aluminium, Second Edition*, 2020.
3. J. R. Davis, *Nickel Coatings. ASM Specialty Handbbok: Nickel, Cobalt and Their Alloys*, 2000. www.asminternational.org.
4. L. L. Wei, Q. L. Pan, L. Feng, Y. L. Wang, H. F. Huang, *Mater. Corros.* **66** (2015) 54–60.
5. F. Andreatta, H. Terryn, J. H. W. De Wit, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 2851–2862.
6. V. D. K. V.S Sinjavskij, V.D. Valjkov, *Metallurgia* (1986).
7. M. V. H. M. O. Speidel, *In Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol 2, Plenum Press, London, NewYork, 1972.
8. D. J. C. Constable, A. D. Curzons, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **4** (2002) 521–527.
9. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4974–4975.
10. *Directive (EU) 2022/431 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2022 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work*, 2022.
11. X. Fang, M. Song, K. Li, Y. Du, D. Zhao, C. Jiang, H. Zhang, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 5419–5427.
12. M. Forsyth, T. Markley, D. Ho, G. B. Deacon, P. Junk, B. Hinton, A. Hughes, *Corrosion* **64** (2008) 191–197.
13. B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Met. Forum* **7** (1984) 211–217.
14. D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, *Corrosion* **45** (1989) 12–18.
15. D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton, B. A. Sexton, A. E. Hughes, *Appl. Surf. Sci.* **22–23** (1985) 236–251.
16. F. H. Scholes, C. Soste, A. E. Hughes, S. G. Hardin, P. R. Curtis, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1770–1780.
17. S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O’Keefe, M. J. O’Keefe, J. O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C623.
18. F. Mansfeld, *Russ. J. Electrochem.* **36** (2000) 1063–1071.
19. B. Volarič, I. Milošev, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **52** (2017) 201–211.
20. I. Milošev, B. Volarič, *Corrosion* **73** (2017) 822–843.
21. B. R. W. Hinton, *J. Alloys Compd.* **180** (1992) 15–25.
22. Ingrid Milošev and Peter Rodič, *Corrosion* (2016) 1–19.
23. D. Marunkić, J. Pejić, B. Jegdić, S. Linić, J. Perišić, B. Radojković, A. Marinković, *J. Electrochem. Soc.* **168** (2021) 081501.
24. J. A. Hill, T. Markley, M. Forsyth, P. C. Howlett, B. R. W. Hinton, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 1683–1690.
25. A. C. Balaskas, M. Curioni, G. E. Thompson, *J. Electroanal. Chem.* **863** (2020) 114081.
26. L. M. Calado, M. G. Taryba, Y. Morozov, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta* **365** (2021).
27. L. Paussa, F. Andreatta, N. C. Rosero Navarro, A. Durán, L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta* **70** (2012) 25–33.
28. P. Rodič, I. Milošev, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) C85–C93.
29. P. Rodič, I. Milošev, *Corros. Sci.* **149** (2019) 108–122.
30. P. Rodič, M. Lekka, F. Andreatta, I. Milošev, L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta* **370** (2021) 137664.
31. D. Marunkić, J. Pejić, B. Jegdić, A. Marinković, B. Radojković, *Mater. Corros.* **73** (2022) 950–960.

32. D. Q. Zhang, H. Wu, L. X. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **133** (2012) 981–986.
33. A. S. Yaro, A. A. Khadom, R. K. Wael, *Alexandria Eng. J.* **52** (2013) 129–135.
34. B. El Ibrahimy, A. Jmiai, A. Somoue, R. Oukhrib, M. Chadili, S. El Issami, L. Bazzi, *Port. Electrochim. Acta* **36** (2018) 403–422.
35. V. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals (Second Supplementary Volume)*, Edward Arnold (Publishers) Limited, 1976.
36. J. J. Fu, S. N. Li, Y. Wang, L. H. Cao, L. De Lu, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 6255–6265.
37. J. J. Fu, S. N. Li, L. H. Cao, Y. Wang, L. H. Yan, L. De Lu, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 979–986.
38. M. A. Amin, K. F. Khaled, Q. Mohsen, H. A. Arida, *Corros. Sci.* **52** (2010) 1684–1695.
39. B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin, *Corros. Sci.* **94** (2015) 6–20.
40. H. Saifi, M. C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi, *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 661–669.
41. K. W. Shinato, F. Huang, Y. Xue, L. Wen, Y. Jin, *Appl. Sci.* **9** (2019).
42. I. Milošev, J. Pavlinac, M. Hodošček, A. Lesar, *J. Serbian Chem. Soc.* **78** (2013) 2069–2086.
43. S. Kallip, A. C. Bastos, K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **20** (2012) 101–104.
44. K. Ramya, R. Mohan, K. K. Anupama, A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.* **149** (2015) 632–647.
45. J. Zhao, H. Duan, R. Jiang, *Corros. Sci.* **91** (2015) 108–119.
46. S. Marcelin, N. Pébère, *Corros. Sci.* **101** (2015) 66–74.
47. A. Khamis, M. M. Saleh, M. I. Awad, *Corros. Sci.* **66** (2013) 343–349.
48. R. Catubig, A. E. Hughes, I. S. Cole, B. R. W. Hinton, M. Forsyth, *Corros. Sci.* **81** (2014) 45–53.
49. R. A. Catubig, Y. J. Tan, A. E. Hughes, I. S. Cole, B. R. Hinton, M. Forsyth, *J. Electrochem. Soc.* **168** (2021) 071501.
50. N. D. Nam, C. Panaitescu, M. Y. J. Tan, M. Forsyth, B. Hinton, *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) C50–C59.
51. F. Blin, P. Koutsoukos, P. Klepetsianis, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 6212–6220.
52. A. E. Somers, Y. Peng, A. L. Chong, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, G. B. Deacon, A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, J. I. Mardel, P. C. Junk, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **55** (2020) 311–321.
53. X. Liu, J. Yang, Y. Liu, X. Ji, Y. Lu, Y. Yuan, *Surf. Rev. Lett.* **24** (2017) 1–6.
54. C. Vargel, *The Metallurgy of Aluminium*, in *Corros. Alum.*, 2004, pp. 23–57.
55. B. E. Placzankis, *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.* (2009).
56. H. Strength, *Russtechnical Notes* (n.d.) 1500. <http://russtechnet.com/wp-content/uploads/2012/09/High-Strength-Concrete-RussTechnicalPDF.pdf>.
57. Alcoa, **97** (2016). https://www.arconic.com/hard_alloy_extrusions/catalog/7055-t77511_tech_sheet.pdf.
58. C. C. Limits, (n.d.).
59. C. C. Limits, (n.d.).
60. V. Drossou-Agakidou, F. Kanakoudi-Tsakalidou, K. Sarafidis, A. Taparkou, V. Tzimouli, H. Tsandali, G. Kremenopoulos, *Eur. J. Pediatr.* **157** (1998) 583–588.
61. T. Strength, T. Yield, **86** (n.d.).
62. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, second, Practice Hall, upper Saddle Riverm NY, 1992.
63. E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer, London, 2004.
64. B. Grgur, *Korozija i zaštita*, TMF, Belgrade, 2019.
65. P. R. Roberge, R. Pierre, *Handbook of corrosion engineering*, 2000.
66. Phaul B, *Evaluating uniform corrosion. In: Corrosion Testing and Evaluation*, ASM

- International, 2003.
67. Pietro Pedferri, *Corrosion Science and Engineering (VI)*, Springer, 2018.
 68. M. Taghavikish, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, *Coatings* **7** (2017).
 69. and A. S. Lekan Taofeek Popoola, Alhaji Shehu Grema, Ganiyu Kayode Latinwo, Babagana Gutti Balogun, *Int. J. Ind. Chem.* (2013).
 70. V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., 2017.
 71. S. PAPA VINASAM, *Corrosion inhibitors.*, in 1987, pp. 1021–1032.
 72. F. A. and L. Fedrizzi, *Corrosion Inhibitors*, in *Act. Prot. Coatings*, 2016, pp. 59–84.
 73. Y. Meng, W. Ning, B. Xu, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, L. Li, X. Liu, J. Zheng, Y. Zhang, *RSC Adv.* **7** (2017) 43014–43029.
 74. O. Krim, A. Elidrissi, B. Hammouti, A. Ouslim, M. Benkaddour, *Chem. Eng. Commun.* **196** (2009) 1536–1546.
 75. Malcolm A. Kelland, *Chromatographia* **72** (2010) 199–199.
 76. D. E. Arthur, A. Jonathan, P. O. Ameh, C. Anya, *Int. J. Ind. Chem.* **4** (2013) 2.
 77. C. Oviedo. and J. O. Z. S. L. GRANESE, B. M. ROSALES, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1439–1453.
 78. A. A. Fathima Sabirneeza, R. Geethanjali, S. Subhashini, *Chem. Eng. Commun.* **202** (2015) 232–244.
 79. N. O. Eddy, E. E. Ebenso, U. J. Ibok, *J. Appl. Electrochem.* **40** (2010) 445–456.
 80. C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, M. A. Quraishi, *J. Mol. Liq.* **266** (2018) 577–590.
 81. S. A. Umoren, U. M. Eduok, *Carbohydr. Polym.* **140** (2016) 314–341.
 82. M. P. Bogumił Eugeniusz Brycki, Iwona H. Kowalczyk, Adrianna Szulc, Olga Kaczerewska, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, in 2018, pp. 3–34.
 83. S. Zor, F. Kandemirli, M. Bingul, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **45** (2009) 46–53.
 84. K. F. Khaled, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 3974–3987.
 85. Nady Hashem El-Sayed, *Eur. J. Chem.* **7** (2016) 14–18.
 86. M. Mobin, S. Zehra, M. Parveen, *J. Mol. Liq.* **216** (2016) 598–607.
 87. T. Wang, J. Wang, Y. Wu, *Corros. Sci.* **97** (2015) 89–99.
 88. A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M. W. Jawich, I. B. Obot, *J. Mol. Liq.* **250** (2018) 50–62.
 89. E. B. Ituen, O. Akaranta, S. A. Umoren, *J. Mol. Liq.* **246** (2017) 112–118.
 90. B. El Ibrahimy, A. Jmiai, L. Bazzi, S. El Issami, *Arab. J. Chem.* (2017).
 91. I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, E. E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.* **5** (2010) 994–1007.
 92. M. Forsyth, M. Seter, B. Hinton, G. Deacon, P. Junk, *Aust. J. Chem.* **64** (2011) 812–819.
 93. Maria Forsyth and Bruce Hinton, *Rare Earth- based Corrosion Inhibitors*, Woodhead Publishing Limited is an imprint of Elsevier, 2014.
 94. E. A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova, V. Kozhukharov, *Corros. Sci.* **62** (2012) 22–33.
 95. J. D. Gorman, A. E. Hughes, D. Jamieson, P. K. J. Paterson, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1103–1124.
 96. A. Amadeh, S. R. Allahkaram, S. R. HosCEİni, H. Moradi, A. AbdolhosCEİni, *Anti-Corrosion Methods Mater.* **55** (2008) 135–143.
 97. A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corros. Sci.* **49** (2007) 1027–1044.
 98. J. De Damborenea, A. Conde, M. A. Arenas, *Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions*, Woodhead Publishing Limited, 2014.
 99. A. M. Badawi, M. A. Hegazy, A. A. El-Sawy, H. M. Ahmed, W. M. Kamel, *Mater. Chem. Phys.* **124** (2010) 458–465.
 100. Z. Lei, B. Chen, Y. M. Koo, D. R. Macfarlane, *Chem. Rev.* **117** (2017) 6633–6635.
 101. C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, *J. Mol. Liq.* **233** (2017) 403–414.
 102. A. R. Hajipour, F. Rafiee, *Org. Prep. Proced. Int.* **47** (2015) 249–308.
 103. Brian C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd Editio, CRC

- Press, 2011.
104. F. Berna, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. In: Gilbert, in A.S. (Ed.), *Encycl. Geoarchaeology. Encycl. Earth Sci. Ser.*, Springer, Dordrecht, 2017.
 105. J. Leroy G. Wade, *Organic Chemistry*, 8th editio, 2013.
 106. H. Günther, *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, third edit, Wiley-VCH, 2013.
 107. C. Analyzer, S. G. Pawar, V. M. Kamble, *Interanational Tournal Sci. Res.* **4** (2015) 1372–1376.
 108. J. M. Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, *Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*, third, Springer Science+Business Media, LLC, 1975.
 109. C. Binnig, G., Quate, C.F. and Gerber, *A John Wiley Sons, Inc. Publ.* **56** (1986) 930–934.
 110. P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy; An Introduction to Principles and Practices*, 2012.
 111. *OPERATOR MANUAL SIGMATEST® 2.069 with software V 3.12*, n.d.
 112. J. Nakomčić, Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola, Univerzitet y Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Centar za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, 2016.
 113. Mars G. Fontana, *Corrosion Engineering and Corrosion Science.*, third, McGraw-Hill Book Company, 1987.
 114. S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, A. Farouk, *Corros. Sci.* **68** (2013) 1–13.
 115. S. M. Tawfik, *J. Mol. Liq.* **207** (2015) 185–194.
 116. A. Pourghasemi Hanza, R. Naderi, E. Kowsari, M. Sayebani, *Corros. Sci.* **107** (2016) 96–106.
 117. X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, *Corros. Sci.* **87** (2014) 27–39.
 118. H. H. Uhlig, R. W. Revie, *Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. Third Edition.*, 1985.
 119. L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M. A. Domínguez-Aguilar, E. A. Flores, P. Arellanes-Lozada, F. Jiménez-Cruz, *Corros. Sci.* **61** (2012) 171–184.
 120. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
 121. R. G. and Y. W. Parr, *Oxford Univ. Press* (1989) 1–23.
 122. L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring*, Woodhead Publishing Limited, 2008.
http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERP_USAT_STRATEGI_MELESTARI.
 123. A. S. Raja, R. Venkatesan, R. Sonisheeba, J. T. Paul, S. Sivakumar, P. Angel, J. Sathiyabama, *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* **1** (2014) 101–109.
 124. D. A. Tkalenko, G. Venkatesvaran, Y. P. Vishevskaya, S. J. Keny, M. V. Byk, K. Muthe, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **46** (2010) 609–614.
 125. S. Varvara, M. Popa, G. Rustoiu, R. Bostan, L. Mureşan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.* **2** (2009) 73–85.
 126. M. S. Morad, *J. Appl. Electrochem.* **38** (2008) 1509–1518.
 127. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. El Issami, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3325–3327.
 128. M. M. El-Rabiee, N. H. Helal, G. M. A. El-Hafez, W. A. Badawy, *J. Alloys Compd.* **459** (2008) 466–471.
 129. M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi, M. Shamsipur, S. H. Kazemi, *Corros. Sci.* **50** (2008) 1035–1045.

130. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4182–4189.
131. D. Q. Zhang, L. X. Gao, G. D. Zhou, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 1081–1085.
132. M. S. Morad, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 889–895.
133. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia, *J. Electroanal. Chem.* **570** (2004) 91–94.
134. M. S. S. Morad, A. E. H. A. Hermas, M. S. A. Aal, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2002) 486–494.
135. H. T. M. Abdel-Fatah, *Anti-Corrosion Methods Mater.* **59** (2012) 23–31.
136. S. A. Yayan Sunarya, Cynthia L Radiman, Bunbun Bundjali, *ICCS 2007, UGM*, in n.d.
137. M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 9043–9057.
138. H. Cang, Z. Fei, W. Shi, Q. Xu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 10121–10131.
139. N. K. and A. M. B. A. ABD-E1-NABEY, *Surf. Technol.* **24** (1985) 383–389.
140. V. Hluchan, B. L. Wheeler, N. Hackerman, *Mater. Corros.* **39** (1988) 512–517.
141. D. J. M.A. Quraishi, F.A. Ansari, *Indian J. Chem. Technol.* **11** (2004) 271–274.
142. A.Y. El-Etre, *Bull. Electrochem.* **22** (2006) 75–78.
http://www.academia.edu/10304833/Natural_onion_juice_as_inhibitor_for_zinc_corrosion.
143. K. M. Ismail, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7811–7819.
144. E. E. Oguzie, S. G. Wang, Y. Li, F. H. Wang, *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 721–728.
145. D. Q. Zhang, L. X. Gao, Q. R. Cai, K. Y. Lee, *Mater. Corros.* **61** (2010) 16–21.
146. S. Varvara, M. Popa, L. M. Muresan, *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem.* **3** (2009) 235–247.
147. L. G. D. Zhang, J. Feng, *J. Chinese Soc. Corros. Prot.* **28** (2008) 235–239.
148. P. Zhang, L. He, X. Sun, X. Liu, P. Li, *Electrocatalysis* **14** (2023) 720–731.
149. С. Р. Ред. Фонтан М., *Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов: Пер. с англ.*, 1985.
150. *ASM Metal Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, 1990.
151. *ASTM B 221M-13, Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Extruded Bars, Rods, Wire, Profiles, and Tubes*, ASTM International (ASTM), West Conshohocken, Pennsylvania, United States, n.d.
152. X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **673** (2004) 203–209.
153. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1730–1734.
154. and D. J. F. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort, (2009).
155. R. P. Wei, C. M. Liao, M. Gao, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **29** (1998) 1153–1160.
156. M. Kappes, L. Kovarik, M. J. Mills, G. S. Frankel, M. K. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) C437.
157. R. Goswami, S. Lynch, N. J. H. Holroyd, S. P. Knight, R. L. Holtz, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **44** (2013) 1268–1278.
158. X. M. Li, M. J. Starink, *Mater. Sci. Technol.* **17** (2001) 1324–1328.
159. R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3994–3996.
160. N. Birbilis, M. K. Cavanaugh, R. G. Buchheit, *Corros. Sci.* **48** (2006) 4202–4215.
161. N. Birbilis, R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B140.
162. H. Dai, L. Wei, H. Huang, C. Liu, Z. Jia, X. Xu, *Mater. Corros.* **72** (2021) 1113–1122.
163. C. F. Mallinson, P. M. Yates, M. A. Baker, J. E. Castle, A. Harvey, J. F. Watts, *Mater. Corros.* **68**

- (2017) 748–763.
164. A. Azarniya, A. K. Taheri, K. K. Taheri, *J. Alloys Compd.* **781** (2019) 945–983.
 165. I. I. Novikov, *Theory of heat treatment of metals*, Rev. from, Mir Publishers, Moscow, R.S.F.S.R., 1978.
 166. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, 2010.
 167. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) C458.
 168. B. R. W. Hinton, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **21** (1995) 29–92.
 169. J. Pejić, B. Radojković, D. Marunčić, B. Jegdić, S. Stevanović, M. Milošević, J. Bajat, *Mater. Corros.* **73** (2022) 1800–1812.
 170. E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys.* **83** (2004) 129–134.
 171. H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, *J. Electroanal. Chem.* **803** (2017) 125–134.
 172. K. R. Ansari, M. A. Quraishi, A. Singh, *Corros. Sci.* **79** (2014) 5–15.
 173. L. G. Ecco, S. Rossi, F. Deflorian, M. Fedel, *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) C933–C938.
 174. S. I. Stevanović, M. Lekka, A. Lanzutti, N. Tasić, L. S. Živković, L. Fedrizzi, J. B. Bajat, *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) 101503.
 175. R. Eisenberg, (2018).
 176. T. Behring, G. B. Deacon, P. C. Junk, *The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors*, Woodhead Publishing Limited, 2014.
 177. S. Cotton, *Lanthan. Actin. Chem.* (2006) 1–263.
 178. G. Cotton, F. A. and Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.* (1980) 1171.
<https://chemistlibrary.files.wordpress.com/2015/05/cotton-wilkinson-advanced-inorganic-chemistry.pdf>.
 179. A. E. Somers, B. R. W. Hinton, C. de Bruin-Dickason, G. B. Deacon, P. C. Junk, M. Forsyth, *Corros. Sci.* **139** (2018) 430–437.
 180. M. A. R.-C. M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1803–1819.
 181. T. A. Markley, M. Forsyth, A. E. Hughes, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 4024–4031.
 182. A. Kokalj, *Molecular modeling of organic corrosion inhibitors: Calculations, pitfalls, and conceptualization of molecule–surface bonding*, Elsevier Ltd., 2021.
 183. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 2015.
 184. T. G. Harvey, S. G. Hardin, A. E. Hughes, T. H. Muster, P. A. White, T. A. Markley, P. A. Corrigan, J. Mardel, S. J. Garcia, J. M. C. Mol, A. M. Glenn, *Corros. Sci.* **53** (2011) 2184–2190.
 185. A. Kosari, M. Ahmadi, F. Tichelaar, P. Visser, Y. Gonzalez-Garcia, H. Zandbergen, H. Terryn, J. M. C. Mol, *J. Electrochem. Soc.* **168** (2021) 041505.
 186. A. Uhart, J. B. Ledeuil, D. Gonbeau, J. C. Dupin, J. P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, *Appl. Surf. Sci.* **390** (2016) 751–759.
 187. R. Baboian, R. S. Treseder, (2002).
 188. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, *Corros. Sci.* **53** (2011) 2902–2913.
 189. A. O. Okewale, O. A. Adesina, *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **24** (2020) 37.
 190. A. K. Singh, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.* **52** (2010) 152–160.
 191. J. Fu, J. Pan, Z. Liu, S. Li, Y. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** (2011) 2072–2089.
 192. A. A. A. Bahaa Sami Mahdi, Muna Khethier Abbass, Mustafa Khudhair Mohsin, Waleed Khalid Al-azzawi, Mahdi M. Hanoon, Mohammed Hliyil Hafiz Al-kaabi, Lina M. Shaker, A. A. H. K. and M. S. T. , Wan Nor Roslam Wan Isahak, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** (2016) 3393–3414.
 193. K. Fukui, *Science (80-.)*. **218** (1982) 747–754.

194. P. W. Ayers, R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Chem. Phys.* **124** (2006).
195. F. W. ALAN E. REED, LARRY A. CURTISS, *Chem. Rev.* **88** (1988) 899–926.
196. W. L. P. Geerlings, F. De Profit, *Chemical Rev.* **103** (2003) 1793–1873.
197. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. L. and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 3801–3807.

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Јованка Пејић је рођена 31.07.1993. године у Требињу (РС, БиХ), гдје је стекла основно и средње образовање. Основне академске студије (смијер: хемијско инжењерство) је завршила 2017. године на Технолошко–металуршком факултету, Универзитет у Београду. Мастер академске студије (смијер: хемијско инжењерство) је завршила 2018. године на Технолошко–металуршком факултету. Школске 2018/2019. године је уписала докторске академске студије на Технолошко–металуршком факултету, на смијеру хемијско инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија са просјечном оценом 9,91.

Од новембра 2019. године запослена је у Институту за хемију, технологију и металургију – Институт од националног значаја за Републику Србију, у центру за електрохемију, Универзитет у Београду.

Њена интересовања и истраживања фокусирана су на инхибицију корозије; Органске инхибиторе корозије, заштиту метала од корозије, синтезу и карактеризацију природних материјала са мултифункционалном примјеном у превенцији и заштити животне средине.

Аутор је и коаутор 20 радова категорије М20, 16 саопштења на међународним и националним скуповима. Има 5 техничких рјешења.

Члан је Српског хемијског друштва и Међународног друштва електрохемије.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јованка Пејић

Број индекса 4022/2018


Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синергетско дејство цистеина и његових деривата са лантаноидима као зеленим инхибиторима корозије алуминијумских легура

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора



У Београду, 17.12.2024.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Јованка Пејић

Број индекса: 4022/2018

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада Синергетско дејство цистеина и његових деривата са лантаноидима као зеленим инхибиторима корозије алуминијумских легура

Ментор проф. др Јелена Бајат, редовни професор, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Ментор др Мирослав Павловић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду, Институт за хемију, тејнологију и металургију, Институт од националног значаја за Републику Србију

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора



У Београду, 17.12.2024.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синергетско дејство цистеина и његових деривата са лантаноидима као зеленим инхибиторима корозије алуминијумских легура

која је моје ауторско дело.

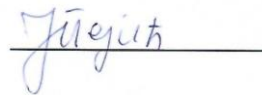
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора



У Београду, 11.12.2024.

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синергетско дејство цистеина и његових деривата са лантаноидима као зеленим инхибиторима корозије алуминијумских легура“, аутора Јованке (рођ. Ковачина) Пејић, мастер инж. технологије, констатујем да утврђено подударане текста износи **12%**. Овај проценат подударности је последица употребе стручних термина и назива коришћених метода и њихових скраћеница и инструмената који се налазе у наведеној тези, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду,

Ментори

Др Јелена Бајат, редовни професор

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Мирослав Павловић, научни саветник

Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

Институт од националног значаја за Републику Србију