

## Inhibitorske karakteristike derivata tiazola na koroziju bakra u kiseloj sredini

*U ovom radu ispitivana je mogućnost zaštite bakra od korozije u kiseloj sredini primenom inhibitora. Testirane su inhibitorske osobine 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-diokso-tetra-hidro-1,3-tiazola, (IPBDT) na koroziju bakra u kiseloj sulfatnoj sredini (0,1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2). Primenom potencijalstskih polarizacionih merenja određena je inhibitorska efikasnost IPBDT-a u funkciji koncentracije. Nadeno je, da u ispitivanom opsegu koncentracije inhibitorska efikasnost IPBDT-a raste sa porastom njegove koncentracije. Dobijeni rezultati takođe pokazuju da IPBDT derivat deluje kao mešoviti inhibitor na koroziju bakra u kiseloj sredini u toku koje se on adsorbuje na površinu metala po mehanizmu Langmireve izoterme.*

**Ključne riječi:** korozija, derivat tiazola, bakar, polarizaciona merenja

### 1. UVOD

Korozija konstrukcionih materijala, sirovina, proizvoda ili poluproizvoda na svetskom nivou spada u jedan od glavnih materijalnih gubitaka, pa samim tim predstavlja jedan od važnih faktora svetske krize materijala i energije. Štete usled korozije materijala iznosi u proseku oko 4,5% bruto nacionalnog dohotka. Po najnovijim procenama ukupne korozione štete tokom 2013. godine u SAD-u premašile su prvi put u istoriji bilijardu dolara [1]. Razumljivo je stoga veliko interesovanje i zalaganje da se stepen korozije konstrukcionih materijala smanji na što moguću manju meru.

Bakar i njegove legure spadaju u važan konstrukcionalni materijal, imaju veliku primenu kao provodnici, kako električne tako i topotne energije. Zbog njegovog značaja u industriji i široke komercijalne upotrebe, koroziono ponašanje bakra i njegovih legura je vrlo često ispitivano. Bakar spada u konstrukcionalni materijal koji je postojan u alkalnoj i slabo kiseloj sredini. Prisustvo oksidacionih sredstava, kompleksirajućih agenasa, kisele ili bazne sredine doprinosi rastvaranju bakra, pošto je formiranje pasivnog oksidnog sloja na površini metala onemogućeno [2].

Bakar kao konstrukcionalni materijal često je izložen kiseloj sredini prilikom njegovog precišćavanja, elektrohemiskog glačanja, pri otklanjanju korozionih proizvoda sa prenosnika topote, itd. Najčešće korišćena kiselina u ovim procesima je sumporna kiselina.

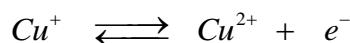
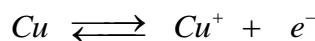
Rastvaranje bakra u odsustvu kompleksirajućih agenasa u kiselo-sulfatnoj sredini predstavlja elektrohemisku reakciju:

Adresa autora: Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad

Primljeno za publikovanje: 22. 08. 2013.

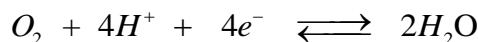
Prihvaćeno za publikovanje: 16. 10. 2013.

1. Anodna reakcija rastvaranja bakra, teče u dva stupnja [3]:



Pri čemu je drugi stupanj ukupne reakcije sporiji.

2. Katodna reakcija, prilikom koje se odvija redukcija kiseonika:



Zaštita bakra od korozije može se postići smanjenjem brzine bilo anodne reakcije rastvaranja bakra, bilo katodne reakcije redukcije kiseonika. U kiseloj sredini koroziona zaštita bakra se najčešće vrši primenom korozionih inhibitora. Inhibitori korozije bakra u kiseloj sredini su većinom organska jedinjenja, koja u svojoj strukturi sadrže heteroatome kao što su azot, sumpor, fosfor ili kiseonik [4,5].

U našim prethodnim radovima utvrđili smo da derivati tiazola ispoljavaju inhibitorsko dejstvo na koroziju bakra u kiselo-sulfatnoj sredini [6-8].

U ovom radu ispitivano je inhibitorsko dejstvo derivata tiazola 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-diokso-tetrahydro-1,3-tiazola (IPBDT) na koroziju bakra u kiselim rastvoru (pH=2) natrijum-sulfata koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

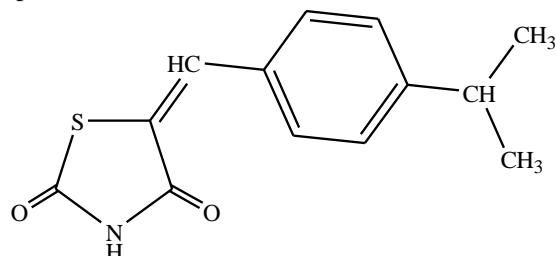
Ispitivanja su vršena primenom gravimetrijskih i potencijalstskih polarizacionih merenja.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 2.1. Rastvor i hemikalije

U ovom radu je ispitivano potencijalno inhibitorsko dejstvo 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-diokso-tetrahydro-1,3-tiazola, IPBDT, (slika 1.) na koroziju bakra

u kiseloj sulfatnoj sredini  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pri pH=2,0.



Slika 1 - Struktura IPBDT

Zbog svoje male rastvorljivosti u vodi, prvo je napravljen osnovni rastvor ispitivanog inhibitora koncentracije  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  u etanolu. U toku daljeg rada rastvori odabranih koncentracija i sastava pripremani su razblaživanjem osnovnog rastvora destilovanom vodom i dodatkom potrebne količine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i etanola (~4% etanola). Za pripremanje rastvora korišćene su hemikalije p.a. kvaliteta. U svim ispitivanim rastvorima pH-vrednost je podešena na 2 dodatkom razblažene sumporne kiseline. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u laboratorijskim uslovima.

## 2.2. Gravimetrijska određivanja

Bakarna pločica, prethodno ispolirana SiC papirom za glaćanje finoće 1200, isprana je destilovanom vodom i izmerena joj je masa na analitičkoj vagi. Nakon toga je uronjena u osnovni rastvor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH=2,0) celom površinom tokom 18 dana. Po isteku vremena, sa pločice su otklonjeni korozioni proizvodi i ponovo joj je izmerena masa. Isti postupak ponovljen je sa rastvorom inhibitora odgovarajuće koncentracije.

## 2.3. Elektrohemijska merenja

Za elektrohemijska merenja korišćen je kompjuterski kontrolisan potencijostat VoltaLab PGZ 301. Merenja su vršena u standardnoj troelektrodnoj elektrohemijijskoj čeliji. Kao radna korišćena je bakarna elektroda, kao pomoćna platinska mreža, a kao referentna elektroda zasićena kalomelova elektroda. Pre svakog merenja radna elektroda je polirana papirom

za glaćanje SiC, finoće 1200, oprana i uronjena u ispitivani rastvor.

Potenciostatska polarizaciona merenja vršena su u osnovnom rastvoru elektrolita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 c=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH=2) i u inhibitorskim rastvorima različitih koncentracija ( $0,001 \text{ mmol dm}^{-3}$ - $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Sva merenja su rađena na sobnoj temperaturi, pri 298K uz stalno mešanje rastvora. Svakom merenju je prethodilo relaksaciono vreme, sve dok promena potencijala nije postala manja od  $\pm 5 \text{ mV min}^{-1}$ .

Bakarna elektroda (pripremljena poliranjem) uronjena je u ispitivani rastvor i posle relaksacionog vremena očitan je korozioni potencijal elektrode. Potom je elektroda polarizovana prvo katodno do  $-300 \text{ mV/ZKE}$  zatim i anodno do  $+300 \text{ mV/ZKE}$ . Brzina polarizacije je bila  $10 \text{ mV min}^{-1}$ .

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Gravimetrijska merenja

Gravimetrijska merenja rađena su u cilju utvrđivanja postojanja inhibitorskih osobina derivata IPBDT-a na koroziju bakra u kiseloj sredini. Merenjem mase prethodno očišćenih bakarnih pločica pre i nakon izlaganja korozionoj sredini ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH=2) i inhibitorском rastvoru ispitivanog derivata tiazola u koncentraciji od  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$  u toku 18 dana (tabela 1), određena je inhibitorска efikasnost IPBDT-a primenom sledeće jednačine:

$$\eta_{inh} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100$$

gde je:

$m_0$  – gubitak mase bakarne elektrode u rastvoru osnovnog elektrolita, a

$m$  – gubitak mase bakarne elektrode u inhibitorском rastvoru.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da je u primenjenoj koncentraciji od  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$  pri pH vrednosti rastvora 2, ispitivani derivat tiazola, IPBDT ostvario inhibitorsku efikasnost od 86 % na koroziju bakra u kiseloj sulfatnoj sredini.

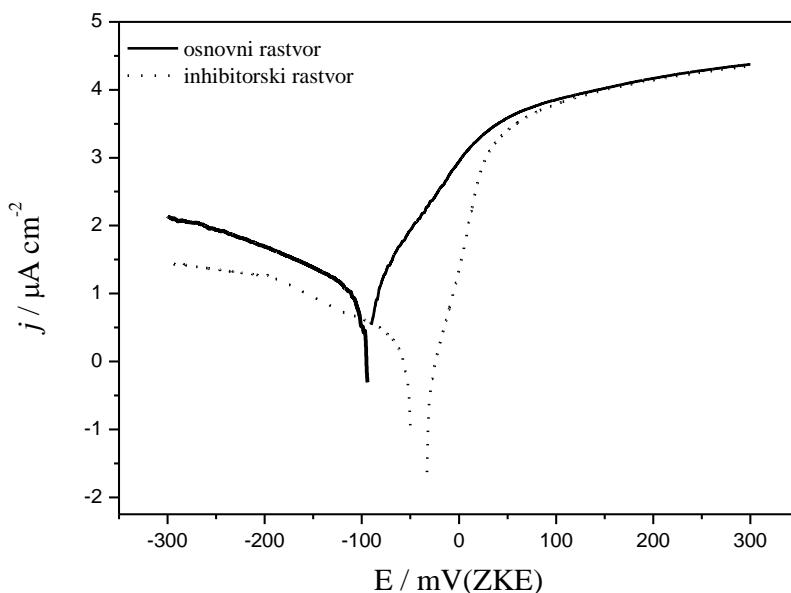
Tabela 1 - Rezultati gravimetrijskog određivanja inhibitorske efikasnosti IPBDT-a

	Početna masa / g	Krajnja masa / g	Gubitak mase / g
$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	13,0637	13,0037	0,0600
$0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ IPBDT	13,1940	13,1854	0,0086

### 3.2. Potenciostatska polarizaciona merenja

Za određivanje inhibitorske efikasnosti ispitivanog potencijalnog inhibitora pored gravimetrijske metode primenjena je i tehnika potenciostatske volta-

metrije. Na slici 2 prikazana je polarizaciona kriva bakarne elektrode snimljena u osnovnom rastvoru ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) i rastvoru IPBDT derivata tiazola koncentracije  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$  pri pH 2.



Slika 2 - Polarizacione krive bakarne elektrode u osnovnom rastvoru i inhibitorском rastvoru koncentracije  $0,01 \text{ mmoldm}^{-3}$

Dobijene polarizacione krive u osnovnom i u inhibitorском rastvoru tipične su za bakar u kiseloj sredini. Katodni deo polarizacione krive bakra u osnovnom rastvoru odnosi se na redukciju kiseonika, dok anodni deo ukazuje na pojavu značajnog rastvaranja bakra pri ovim uslovima. Sa slike 2 se vidi da, u odnosu na osnovni rastvor prisustvo inhibitora značajno smanjuje kako katodnu tako i anodnu gustinu struje. Smanjenje gustine struje praćeno je i pomerenjem korozionog potencijala ka pozitivnijim vrednostima ( $\sim 70 \text{ mV}$ ). Sve to ukazuje na činjenicu da se ispitivanim derivat tiazola, IPBDT u kiseloj sredini poнаша kao mešoviti inhibitor korozije bakra, smanjujući gustinu struje kako katodne reakcije redukcije kiseonika, tako i anodne reakcije rastvaranja bakra.

U cilju određivanja optimalne radne koncentracije ispitivanog derivata tiazola i kao i utvrđivanja zavisnosti inhibitorске efikasnosti od primenjene koncentracije vršena su potenciostatska polarizaciona merenja u kiselom ( $\text{pH}=2$ ) rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  u opsegu koncentracije ispitivanog jedinjenja od  $0,001 \text{ mmol dm}^{-3}$  do  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$  na  $298 \text{ K}$ .

Iz dobijenih eksperimentalnih podataka primenom Tafelove ekstrapolacione metode određeni su korozioni potencijali,  $E_{kor}$  i koroziona gustina struje,  $j_{kor}$ . Inhibitorska efikasnost,  $\eta_{inh}$ , ispitivanog jedinjenja izračunata je na osnovu razlike u gustini struje koja teče na bakarnoj elektrodi u korozionoj i inhibitorskoj sredini primenom jednačine:

$$\eta_{inh} = \frac{j_{kor0} - j_{kor}}{j_{kor0}} \cdot 100$$

gde je:

$j_{kor0}$  – koroziona gustina struje u rastvoru osnovnog elektrolita, a

$j_{kor}$  – koroziona gustina struje u inhibitorском rastvoru.

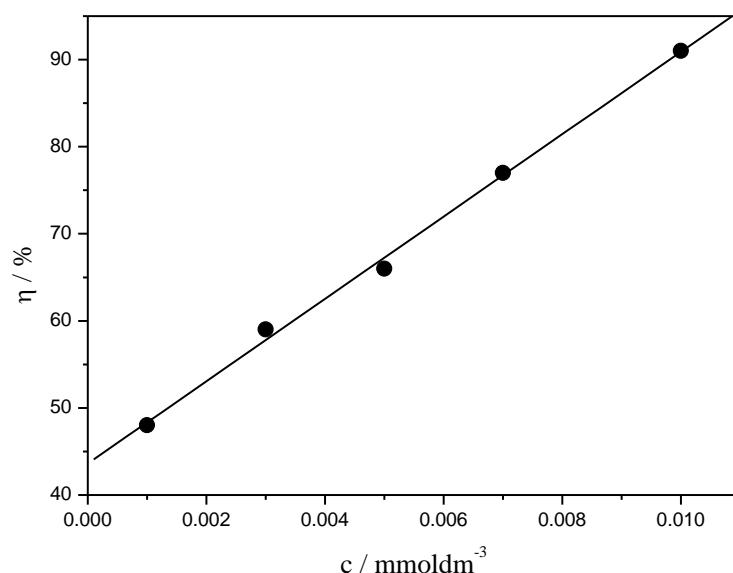
U tabeli 2. su prikazani dobijeni eksperimentalni rezultati za korozioni potencijal,  $E_{kor}$ , korozionu gustinu struje,  $j_{kor}$ , za osnovni rastvor i rastvore inhibitora različitih koncentracija, kao i stepen inhibitorске efikasnosti,  $\eta$ .

Tabela 2 - Karakteristike polarizacionih krivi bakra u osnovnom rastvoru i rastvoru derivata tiazola različitih koncentracija

$c / \text{mmoldm}^{-3}$	$E_{kor} / \text{mV}$	$j_{kor} / \mu\text{Acm}^{-2}$	$\eta / \%$
0,000	-92	12,41	-
0,001	-72	6,47	48
0,003	-49	5,08	59
0,005	-37	4,25	66
0,007	-42	2,83	77
0,010	-22	1,16	91

Iz podataka prikazanih u tabeli 2 se vidi da inhibitorska efikasnost IPBDT zavisi od primenjene koncentracije, a na Slici 2 je prikazana ova zavisnost.

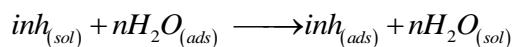
Sa slike 3 i iz tabele 2 se vidi da porastom koncentracije linearno raste i inhibitorska efikasnost i da se najbolja zaštita bakra od korozije postiže pri najvećoj primjenenoj koncentraciji od  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ .



Slika 3 - Zavisnost inhibitorske efikasnosti IPBDT od koncentracije

Sa slike 3 i iz tabele 2 se vidi da porastom koncentracije linearno raste i inhibitorska efikasnost i da se najbolja zaštita bakra od korozije postiže pri najvećoj primenjenoj koncentraciji od  $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

Poznato je da organski molekuli svoje zaštitino dejstvo na koroziju bakra pretežno ispoljavaju adsorbcijom na površinu metala, prilikom čega dolazi do istiskivanja molekula vode iz unutrašnjosti elektrohemskiog dvojnog sloja [9]:



Generalno proces adsorpcije inhibitorskog molekula na površini metala zavisi od hemijskog sastava i od elektronskih svojstava inhibitorskog molekula kao i od temperature korozione sredine i elektrohemskiog potencijala na dodiru metal/rastvor [10,11]. Obično je vrlo teško utvrditi koji je od navedenih faktora pri posmatranim uslovima najviše odgovoran za vrstu ostvarene adsorbcije. Teorijski, do fizičke adsorpcije inhibitorskog molekula dolazi uglavnom pri nižim temperaturama, dok je za više temperature karakteristična hemijska adsorbcija [12].

U cilju izučavanja termodinamičkih parametara procesa adsorpcije molekula IPBDT na površini bakarne elektrode, odnosno pronalaženja odgovarajuće adsorbacione izoterme, prvo je izračunata prekrivenost metalne površine adsorbovanim molekulima IPBDT-a na osnovu jednačine:

$$\theta = \frac{j_{\text{kor0}} - j_{\text{kor}}}{j_{\text{kor0}}}$$

gde je:

$\theta$  - prekrivenost bakarne površine,  
 $j_{\text{kor0}}$  – gustina struje u osnovnom rastvoru,  
 $j_{\text{kor}}$  – gustina struje u inhibitorskim rastvorima.

Vrednosti dobijene za prekrivenost bakarne površine molekulima tiazola pri različitim koncentracijama IPBDT-a prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3 - Prekrivenost bakarne površine molekulima IPBDT-a pri različitim koncentracijama

c / mmol dm⁻³	$\theta$
0,001	0,479
0,003	0,591
0,005	0,657
0,007	0,772
0,010	0,907

Iz podataka prikazanih u tabeli 3 se vidi, da kao što je i očekivano, prekrivenost bakarne površine molekulima IPBDT raste sa porastom koncentracije.

Obradom dobijenih eksperimentalnih rezultata, utvrđeno je da se ispitivani derivat tiazola, IPBDT na bakarnu površinu adsorbuje prateći Langmirovu izotermu:

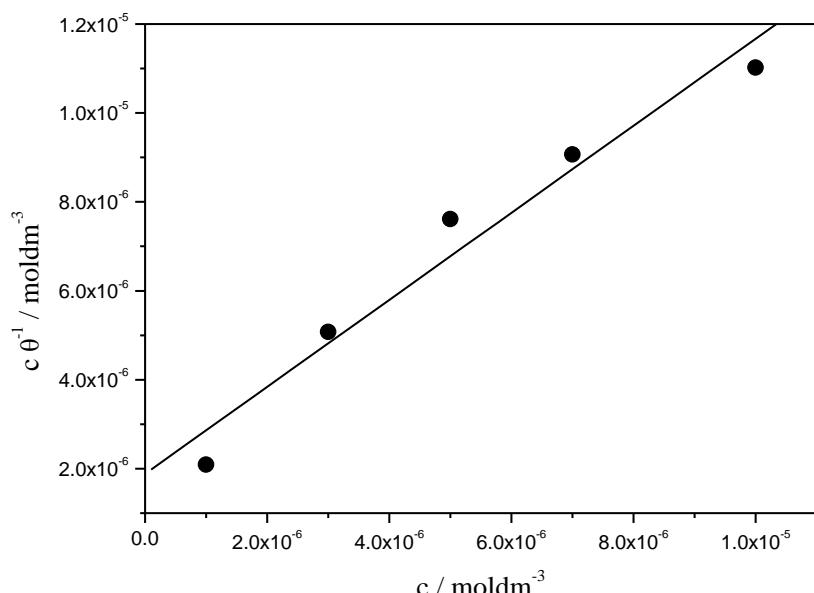
$$\frac{c_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c_{\text{inh}}$$

gde je:

$\theta$  - prekrivenost bakarne površine,  
 $K_{\text{ads}}$  – konstanta ravnoteže procesa adsorpcije,  
 $c_{\text{inh}}$  – koncentracija inhibitora.

Na osnovu Langmirove izoterme, na slici 4 prikazana je zavisnost vrednosti  $c_{inh}$  od odnosa  $c_{inh}/\theta$ . Sa slike 4 se vidi da je dobijena zavisnost linearna.

Odsečak dobijene prave, pri nagibu od jedan, je jednak recipročnoj vrednosti konstante ravnoteže procesa adsorpcije,  $K_{ads}$ .



Slika 4 - Langmirova izoterma adsorpcije derivata tiazola

Poznavanje vrednosti konstante ravnoteže procesa adsorpcije pruža mogućnost izračunavanja važnog termodinamičkog parametra, promene slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_{ads}$ , na osnovu jednačine [13]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp(-\Delta G_{ads} / RT)$$

U tabeli 4 prikazane su vrednosti dobijene za konstantu ravnoteže procesa adsorpcije,  $K_{ads}$ , i koeficijent regresije,  $R$ , izračunate na osnovu Langmirove izoterme kao i vrednost promene slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_{ads}$  pri temperaturi od 298 K.

Tabela 4 - Vrednosti konstante ravnoteže procesa adsorbcije,  $K$ , koeficijent regresije,  $R$  i promena slobodne energije adsorbcije,  $\Delta G_{ads}$  za inhibitor

$\ln K$	$\Delta G_{ads} / \text{kJ mol}^{-1}$	$R$
13,2	-42,6	0,980

Kao što se iz podataka prikazanih u tabeli 4 vidi konstanta ravnoteže procesa adsorpcije derivata tiazola,  $K_{ads}$  ima visoku vrednost, što ukazuje na činjenicu da se adsorpcija molekula inhibitora na bakarnoj površini pri ispitivanim uslovima rada odvija relativno brzo. Negativna vrednost promene slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_{ads}$ , znak je da se proces adsorpcije derivata tiazola *IPBDT* u kiselo-sulfatnoj sredini pri pH 2 vrši spontano i uz stvaranje

stabilnog inhibitorskog filma na površini bakarne elektrode [14]. Vrednost  $\Delta G_{ads}$  se vrlo često u literaturi koristi i za procenu vrste adsorpcije. Vrednost  $\Delta G_{ads}$  manja od  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicira pojavu fizičke adsorpcije organskog molekula na metalnoj površini, dok vrednost negativnija od  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  se pripisuje prisustvu koordinacione veze između metala i inhibitorskog molekula [15, 16].

Dobijena vrednost  $-42,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  za  $\Delta G_{ads}$  ukazuje na činjenicu da je molekul *IPBDT* prilikom adsorbcije na bakarnu površinu u mogućnosti da formira hemijsku vezu sa bakrom, što značajno doprinosi njegovoj dobroj inhibitorskoj efikasnosti. U mogućnosti formiranja hemijske veze između inhibitorskog molekula i bakarne površine značajnu ulogu, između ostalog, ima i priroda supstituenta u položaju 4 u molekulu tiazola. Osobine supstituenta u značajnoj meri mogu uticati na raspored elektronskog oblaka unutar molekula tiazola, a samim tim i na jačinu veze koja se formira između inhibitora i metala. Dobra inhibitorска efikasnost *IPBDT* derivata može se pripisati uticaju izopropil grupe na raspored elektronskog oblaka u okolini aktivnog centra molekula. Izopropil grupa poseduje pozitivni induktivni i pozitivni rezonantni efekat, koji su praćeni još i efektom hiperkonjugacije, usled čega se gustina elektronskog oblaka u molekulu *IPBDT* derivata u većoj meri koncentriše u okolini atoma aktivnog centra (sumpor) [6], kiseonika na atomu C2 i dvostrukе veze između ugljenika C2 i azota, nego u slučaju nesupstituisnog

derivata. Ovakav raspored elektrona u velikoj meri pogoduje formiranju jače veze između organskog molekula i bakra. Većoj efikasnosti *IPBDT* derivata doprinosi i njegova voluminoznost kao i linearna konfiguracija.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je inhibitorска efikasnost 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-diokso-tetra-hidro-1,3-tiazola (*IPBDT*) na koroziju bakra u kiselom (pH=2) rastvoru natrijum sulfata koncentracije 0,1mol dm<sup>-3</sup>. Primenom gravimetrijske metode utvrđeno je da ispitivano jedinjenje, *IPBDT* ispoljava inhibitorsku efikasnost ( $\eta=86\%$ ) na koroziju bakra u kiseloj sulfatnoj sredini (pH=2). Primenom potencijostatske voltametrije zaključeno je da ispitivani derivat tiazola deluje kao mešoviti inhibitor na koroziju bakra u kiseloj sredini smanjujući kako katodnu tako i anodnu gustinu korozione struje.

U opsegu merenja, koncentracija inhibitora od 0,01 mmol dm<sup>-3</sup> se pokazala kao najefikasnija. Utvrđeno je da se adsorpcija *IPBDT* molekula na površini bakarne elektrode pri pH 2 vrši brzo i spontano po mehanizmu Langmirove izoterme, prilikom čega dolazi do obrazovanja hemijske veze između *IPBDT* molekula i bakra. Dobru inhibitorsku efikasnost na kroziju bakra u kiseloj sredini *IPBDT* ispoljava zahvaljujući prisustvu izopropil grupe u molekulu.

#### Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Pokrajinskog Sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Autonomne Pokrajine Vojvodine, u okviru projekta br. 114-451-3593/2013-02 i od Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta OI-172013.

#### ABSTRACT

#### INHIBITIVE CHARACTERISTICS OF THIAZOLE DERIVATIVE ON COPPER CORROSION IN ACIDIC MEDIA

*In this paper possibility of corrosion protection of copper was investigated in acidic media using inhibitors. Inhibitor properties of 5-(4'-isopropylbenzylidene)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole, (*IPBDT*) was tested on copper corrosion in acidic sulfate contains solution (0.1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2). Using potentiostatic polarization measurements, inhibitor efficiency of *IPBDT* in a function of concentration was determined. It was found that in investigation range, increasing of inhibitor concentration results better efficiency of *IPBDT*. The obtained results also show that *IPBDT* derivative acts as the mixed inhibitor on copper corrosion in acidic media. During corrosion process, inhibitor molecules are adsorbed on the metal surface following mechanism of Langmuir isotherm.*

**Key words:** corrosion, thiazole derivative, copper, polarization measurements

Scientific paper

Received for Publication: 22 .08. 2013.

Accepted for Publication: 16. 10. 2013.

#### 5. LITERATURA

- [1] <http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/> 08.07.2013.
- [2] Fiad C., 8 SEIC, Ferrara 10 (1995), 929-949
- [3] Kiss L., Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution, Elsevier, Amsterdam, NL, 1980
- [4] Zucchi F., Trabanelli G., Fonsati M., Corros. Sci. 38 (1996), 2019-2029
- [5] Antonijevic M., Petrovic M., Int. J. of Electrochem. Sci. 3 (2008), 1-28
- [6] Vastag Gy., Szőcs E., Shaban A., Bertóti I., Popov-Pergal K., Kálmán E., Solid State Ionics, 141 (2001), 87-91
- [7] Vastag Gy., Szőcs E., Shaban A., Kálmán E., Pure Appl. Chem. 73 (2001), 1861-1869
- [8] Vastag Gy., Shaban A., Fehlősi I., Kálmán E., Zaštita materijala 53 (2012), 29-32
- [9] Bockris J., Swinkels D., J. Electrochem. Soc. 111 (1964), 736
- [10] Bentiss F., Traisnel M., Lagrene M., J. Appl. Electrochem. 31 (2001), 41-48
- [11] Tao Z., He W., Wang S., Zhang S., Zhou G., Corros. Sci. 60 (2012), 205-213
- [12] Singh A., Quraishi M., Corros. Sci. 52 (2010), 152-160
- [13] Flis J., Zakroczymski T., J. Electrochem. Soc. 143 (1996), 2458-2464
- [14] Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M., Corros. Sci. 47 (2005), 2915-2931
- [15] Solmaza R., Kardas G., Culha M., Yazıcı B., Erbil M., Electrochim. Acta 53 (2008), 5941-5952
- [16] Hosseini S., Salari M., Ghasemi M., Abaszadeh M., Z. Phys. Chem. 223 (2009), 769-779