



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Antonio Pelesk

**RAZVOJ SUSTAVA ZA VREDNOVANJE
DJELOTVORNOSTI HLAPLJIVIH
KOROZIJSKIH INHIBITORA U TANKOM
SLOJU ELEKTROLITA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Antonio Pelesk

**DEVELOPMENT OF SYSTEMS FOR THE
EVALUATION OF EFFICIENCY OF
VOLATILE CORROSION INHIBITORS IN
THIN ELECTROLYTE LAYERS**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Antonio Pelesk

RAZVOJ SUSTAVA ZA VREDNOVANJE
DJELOTVORNOSTI HLAPLJIVIH
KOROZIJSKIH INHIBITORA U TANKOM
SLOJU ELEKTROLITA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Antonio Pelesk

DEVELOPMENT OF SYSTEMS FOR THE
EVALUATION OF EFFICIENCY OF
VOLATILE CORROSION INHIBITORS IN
THIN ELECTROLYTE LAYERS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Prof. Helena Otmačić Ćurković, Ph.D.

Zagreb, 2025.

Informacije o mentoru:

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici prof. dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković na trudu, volji, želji i dodatnom angažmanu da se rad dovede na znanstvenu razinu. Zahvaljujem kolegicama na zavodu za svu pomoć, podršku i savjete tijekom izvođenja dugog eksperimentalnog puta.

Sažetak:

Hlapljivi inhibitori korozije (VCI) sve se češće koriste za zaštitu metala u zatvorenim sustavima pogođenima atmosferskom korozijom. Kako bi se postigla zadovoljavajuća razina zaštite, inhibitor treba biti prisutan u dovoljnoj koncentraciji, koja se mora eksperimentalno odrediti. Elektrokemijska mjerenja neizostavna su u korozijskim istraživanjima koja ispituju učinkovitost zaštite i mehanizam djelovanja korozijskih inhibitora. Hlapljivi inhibitori korozije često se ispituju elektrokemijskim mjerenjima provedenima u velikom volumenu elektrolita, iako oni štite metalnu površinu od atmosferske korozije gdje je prisutan tanak film elektrolita.

Cilj ovog rada bio je istražiti različite eksperimentalne sustave za provedbu elektrokemijskih ispitivanja djelovanja hlapljivih inhibitora korozije u tankom filmu elektrolita te usporediti dobivene rezultate s onima dobivenima u većem volumenu u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji. U tu svrhu izrađene su i ispitane različite planarne elektrode, tzv. disk elektroda kao i elektrode u obliku češlja. Elektrokemijska ispitivanja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije i polarizacijskim mjerenjima u dvjema korozijskim sredinama koje simuliraju morsku ili urbanu onečišćenu atmosferu.

Ispitivanja su provedena na niskougličnom čeliku S235JR, koji se tipično koristi za podnice spremnika za sirovu naftu, a koji često trpi atmosfersku koroziju te se sve češće štiti VCI inhibitorima. Za ovo istraživanje odabrana su dva inhibitora na bazi benzoata, preporučena za takvu primjenu. Mjerenja u tankom filmu elektrolita na disku i na elektrodama u obliku češlja, pokazala su veće vrijednosti inhibicije korozije nego u slučaju klasične troelektrodne ćelije s većim volumenom elektrolita.

Između svih ispitivanih eksperimentalnih sustava elektroda u obliku češlja pokazala se kao najprikladniji sustav za proučavanje inhibicijskih svojstava hlapljivih inhibitora korozije jer dobiveni rezultati upućuju na bolju raspodjelu struje nego kod disk elektrode. Provedena istraživanja pokazuju da je važno osigurati da ne dođe do pojave diferencijalne aeracije uslijed razlike u debljini elektrolita po površini, što se može osigurati korištenjem navlaženog filter papira.

Ključne riječi: hlapljivi inhibitori korozije; ugljični čelik; elektrokemijska impedancijska spektroskopija; korozija

Abstract:

Volatile corrosion inhibitors (VCIs) are increasingly used for protection of metals in enclosed systems affected by atmospheric corrosion. To achieve a satisfactory level of protection, the inhibitor must be present in a sufficient concentration, which needs to be experimentally determined. Electrochemical measurements are essential in corrosion research to evaluate the effectiveness and mechanism of action of corrosion inhibitors. VCIs are often tested using electrochemical measurements, carried out in large volumes of electrolyte, although they are intended to protect metal surfaces from atmospheric corrosion, where a thin electrolyte film is present.

The aim of this work was to investigate different experimental systems for conducting electrochemical tests on the performance of volatile corrosion inhibitors in a thin film of electrolyte and to compare the obtained results with those obtained in a larger volume using a conventional three-electrode electrochemical cell. For this purpose, different planar electrodes were fabricated and tested, including so-called disk electrode and comb-like electrodes. Electrochemical tests were performed using electrochemical impedance spectroscopy and polarization methods in two corrosive media simulating marine or urban polluted atmospheres.

The tests were carried out on low-carbon steel S235JR, which is typically used for crude oil tank bottoms and is often subject to atmospheric corrosion, increasingly protected by VCI inhibitors. Two benzoate-based inhibitors, recommended for such applications, were selected for this study. Measurements in a thin electrolyte film using disk and comb-like electrodes showed higher corrosion inhibition efficiency compared to the conventional three-electrode cell with a larger electrolyte volume.

Overall, among all the experimental systems tested, the comb-shaped electrode proved to be the most suitable for studying the inhibitory properties of volatile corrosion inhibitors as obtained results indicate towards better current distribution over the surface compared to disk electrode. It was also found that it is important to prevent formation of differential aeration cell due to the uneven thickness of the electrolyte, which can be assured by the use of wetted filter paper.

Keywords: volatile corrosion inhibitors; carbon steel; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion

Sadržaj:

1	Uvod.....	1
2	Teorijske osnove	2
2.1	<i>Korozija čelika</i>	<i>2</i>
2.1.1	<i>Korozija</i>	<i>2</i>
2.1.2	<i>Ugljični čelik.....</i>	<i>2</i>
2.1.3	<i>Atmosferska korozija</i>	<i>3</i>
2.2	<i>Zaštita podnica od korozije.....</i>	<i>3</i>
2.3	<i>Inhibitori korozije</i>	<i>4</i>
2.3.1	<i>Podjela inhibitora.....</i>	<i>4</i>
2.3.2	<i>Anorganski inhibitori.....</i>	<i>5</i>
2.3.3	<i>Organski inhibitori</i>	<i>6</i>
2.3.4	<i>Hlapljivi inhibitori korozije</i>	<i>7</i>
2.4	<i>Metode za praćenje brzine korozije</i>	<i>10</i>
2.4.1	<i>Metode određivanja brzine atmosferske korozije.....</i>	<i>12</i>
2.5	<i>Ispitivanja hlapljivih inhibitora korozije</i>	<i>14</i>
2.5.1	<i>Ispitivanje djelovanja inhibitora na terenu</i>	<i>14</i>
2.5.2	<i>Laboratorijska ispitivanja djelovanja hlapljivih inhibitora</i>	<i>17</i>
3	Eksperimentalni dio	22
3.1	<i>Materijali.....</i>	<i>22</i>
3.2	<i>Eksperimentalne metode</i>	<i>23</i>
3.2.1	<i>FTIR spektroskopija</i>	<i>23</i>
3.2.2	<i>VIA test – test sposobnosti inhibicije pare</i>	<i>24</i>
3.2.3	<i>Ispitivanje hlapljenja inhibitora</i>	<i>25</i>
3.2.4	<i>Optička mikroskopija</i>	<i>25</i>
3.2.5	<i>Mjerenja kontaktnog kuta vode</i>	<i>25</i>
3.2.6	<i>Elektrokemijske tehnike</i>	<i>27</i>
3.3	<i>Ispitivanja u masi otopine - troelektrodna elektrokemijska ćelija.....</i>	<i>31</i>
3.3.1	<i>Ispitivanja u troelektrodnom sustavu s agarom</i>	<i>34</i>
3.4	<i>Istraživanja na planarnim elektrodama.....</i>	<i>36</i>
4	Rezultati i diskusija.....	41

4.1	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	41
4.2	Ispitivanje hlapljenja inhibitora	43
4.2.1	VIA test	44
4.2.2	Optička mikroskopija	48
4.2.3	Metoda mjerenja kontaktnog kuta vode	49
4.3	<i>Elektrokemijska ispitivanja u troelektrodnom sustavu</i>	50
4.3.1	<i>Utjecaj medija – čista površina</i>	50
4.3.2	<i>Utjecaj medija – korodirala površina</i>	60
4.3.3	<i>Utjecaj temperature – čista površina</i>	65
4.3.4	<i>Ispitivanja uz hlapljenje inhibitora – troelektrodni sustav s agarom</i>	71
4.4	<i>Mjerenja na planarnim elektrodama</i>	76
4.4.1	<i>Planarna elektroda – disk pločice – masa otopine</i>	76
4.4.2	<i>Planarna elektroda – disk pločice – tanki sloj elektrolita</i>	82
4.4.3	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – masa otopine</i>	99
4.4.4	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – tanki sloj</i>	105
4.4.5	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – masa otopine</i>	111
4.4.6	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – tanki sloj</i>	117
4.4.7	<i>Usporedba ispitivanih sustava</i>	122
5	Zaključak	126
6	Popis literature	128
7	Životopis	135

1 Uvod

Niskougljični čelik naširoko se koristi kao glavni materijal za izradu podnica u atmosferskim skladišnim spremnicima koji igraju nezamjenjivu ulogu u skladištenju i prijevozu sirove nafte i naftnih derivata. Uslijed njihova izlaganja vanjskom okolišu dolazi do pojave različitih tipova korozije kao što su opća i jamičasta korozija.^{1,2} Kako bi se postigla korozijska zaštita podnica od niskougljičnih čelika, u novije se vrijeme koriste hlapljivi inhibitori korozije (*Volatile Corrosion Inhibitors, VCI*) koji se još nazivaju i parnofazni inhibitori.

Inhibitori su tvari ili smjese koje u niskoj koncentraciji i u agresivnom okruženju inhibiraju, sprječavaju ili minimiziraju koroziju.³

Općenito, mehanizam inhibitora može biti jedan ili sva tri od navedenih:

- inhibitor je kemijski ili fizikalno adsorbiran na površini metala gdje do djelovanja inhibitora dolazi s nastajanjem zaštitnog tankog filma ili do djelovanja dolazi zbog interakcije između iona inhibitora i metalne površine;
- inhibitor dovodi do stvaranja zaštitnog oksidnog filma na osnovnom metalu;
- inhibitor reagira s potencijalnom korozivnom komponentom prisutnom u vodenom mediju uz stvaranje kompleksa.⁴

VCI su spojevi koji lako hlape, a potom se iz parne faze adsorbiraju na metal i štite ga stvarajući tanki nevidljivi zaštitni film, pri čemu ne utječu na fizička svojstva ili funkcionalnosti metala. Adsorbirani monosloj inhibitora može spriječiti odvijanje elektrokemijskih reakcija, na površini metala, kao što je oksidacija metala ili redukcija kisika.⁵

Unatoč velikom interesu za primjenu hlapljivih inhibitora u praksi, procjena njihove djelotvornosti uglavnom se provodi vizualnim metodama, a studije mehanizma djelovanja provode se u otopini inhibitora u velikom volumenu korozivnog medija što ne odgovara realnim uvjetima njihove primjene. Cilj ovog rada je istražiti različite eksperimentalne sustave za provedbu ispitivanja ponašanja parnofaznih inhibitora korozije u tankom filmu elektrolita koji što vjernije opisuje uvjete atmosferske korozije u kojima se ovakvi inhibitori primjenjuju.

2 Teorijske osnove

2.1 Korozija čelika

2.1.1 Korozija

Korozija je štetno i nepoželjno trošenje konstrukcijskog materijala uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biološkim agensima. U užem smislu često se primjenjuje samo na metale. Korozija je prirodni fenomen, uništavanje metala i njegovih svojstava djelovanjem okoliša. Može biti kemijska ili elektrokemijska, može zahvatiti cijelu površinu metala ili samo neke dijelove.⁴

Da bi se pojavila elektrokemijska korozija, na površini metala moraju postojati područja s različitim potencijalima, a nastali korozijski članak uključuje četiri osnovne komponente:

- 1) Anodu, gdje metal korodira stvarajući pozitivne metalne ione;
- 2) Katodu na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija redukcije iona iz elektrolita ili otopljenog kisika;
- 3) Elektrolit koji sadrži ione i dopušta kretanje struje od anode do katode;
- 4) Metalni kontakt koji omogućuje kretanje slobodnim elektronima od anode do katode.⁶

2.1.2 Ugljični čelik

Ugljični čelik jedan je od najčešće upotrebljivanih konstrukcijskih materijala. U primjeni, izložen je različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu uzrokovati njegovo korozijsko oštećenje.⁷ Svojstva i praktična primjena svih građevinskih materijala, uključujući čelik, uglavnom su određena njihovom mikrostrukturom. Niskougljični čelici od kojih se izrađuju spremnici sirove nafte, imaju feritno-perlitnu mikrostrukturu, a postotak svake mikrostrukturne faze oblikuje svojstva čelika. Spremnici sirove nafte uključujući i podnicu spremnika izgrađeni su od istog materijala najčešće S235JR po normi EN 10025 ili ASTM A36.

Faktori koji utječu na pojavu i intenzitet korozije čelika od kojeg je napravljena podnica spremnik sirove nafte mogu biti različiti: od dizajna, načina proizvodnje čelika, radnih uvjeta,

svojstva medija koji se drži (skladišti) u spremniku, vanjskog okruženja, uvjeta pregleda i održavanja.⁸

2.1.3 Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je prirodni proces koji nastaje djelovanjem vlage i kisika te tvarima prisutnima u zraku (npr. sumporov dioksid, sumporovodik, kloridi).⁹ Atmosferska korozija odvija se u tankom filmu elektrolita koji zbog vlažnosti atmosfere nastaje na metalnoj površini i u kojem se otapa kisik i druge tvari prisutne u zraku ili nataložene na metalnu površinu.¹⁰ Kod podnica spremnika nafte također dolazi do pojave atmosferske korozije zbog kondenzacije vlage na donjim površinama podnice. Intenzitet takve korozije ovisit će o vlažnosti zraka, temperaturi i prisutnim onečišćenjima, posebice kloridima u morskom okolišu.¹¹ Osim atmosferske korozije, oštećenje podnica može uzrokovati i njen direktan kontakt s vlažnom podlogom.

2.2 Zaštita podnica od korozije

Ugljični čelik, tj. konstrukcijske materijale od kojih je izrađena podnica spremnika nafte potrebno je zaštititi od korozije. Dugo vremena se u tu svrhu isključivo koristila katodna zaštita, koja se može provesti na dva načina.

Prvi je kada se koriste galvanske cinkove ili aluminijske anode, koje se otapaju (žrtvovane anode) kako bi zaštitile čelik.

Druga metoda je katodna zaštita s narinutom strujom (*ICCP - Impressed Current Cathodic Protection*). Ova metoda zahtijeva izvor istosmjerne električne struje koji se primjenjuje na konstrukciju. Za razliku od galvanskog sustava žrtvovane anode, ICCP anode se uglavnom ne troše. Upotreba galvanskih anoda ograničena je na male promjere spremnika i za otpornost tla od 5000 Ω cm ili manje. Kada je potreban duži životni vijek štićenog objekta, preferira se ICCP.¹² Kod zaštite metala katodnom zaštitom nužno je osigurati kontinuirani tok struje između anode i štićene konstrukcije¹³. U slučaju zaštite vanjske strane podnica spremnika, upravo je problem osiguravanja kontinuiranog toka struje, zbog nepotpunog kontakta podnice sa podlogom, razlog zašto se katodnom zaštitom ne postiže zadovoljavajuća zaštita.

Opća korozija kod čelika događa se već na mjestima spajanja čelika kod izgradnje spremnika nafte. Poznato je da su zavari mjesta gdje se najprije pojavljuje korozija, zbog toplinskog

procesa koji degradira zaštitni sloj premaza na čeliku prilikom varenja. Proces koji se koristi za smanjivanje utjecaja korozije je tehnološki proces pocinčavanja. Dorada zavarenih spojeva rješava se nakon postavljanja na terenu pocinčavanjem spojeva zavara prskanjem cinkom koji popravljiva kritična mjesta. Takav nanese premaz nije lomljiv i otporan je na koroziju.¹¹

U novije vrijeme se kao rješenje za zaštitu podnica predlaže primjena inhibitora korozije. Inhibitori se koriste u raznim medijima kao što su otopine kiselina i lužina, neutralne vodene otopine, nafta, atmosferska korozija i dr.^{4,14} Kako bi se umanjila ili čak spriječila atmosferska korozija koriste se inhibitori u parnoj fazi odnosno hlapljivi inhibitori korozije (eng. volatile corrosion inhibitors - VCI) koji tako mogu doprijeti i do dijelova površine koja nije u kontaktu s podlogom.

2.3 Inhibitori korozije

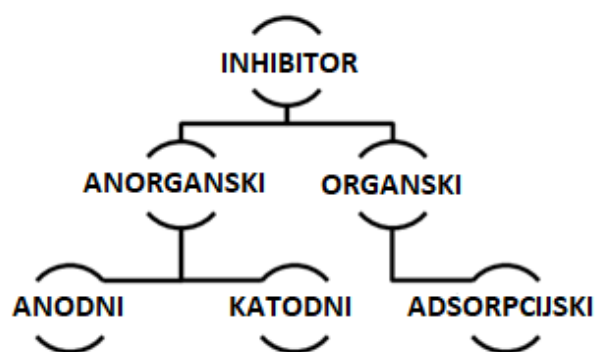
Tvari koje se svojim djelovanjem potpuno razlikuju od katalizatora i koje imaju svojstva da inhibiraju ili onemogućavaju određene kemijske reakcije, odnosno elektrokemijske procese koji bi inače rezultirali korozijom zovemo inhibitorima.¹⁵ Velika prednost inhibitora je njihova jednostavna implementacija koja ne utječe na proces koji se odvija u industriji.¹⁶

2.3.1 Podjela inhibitora

Postoji velik broj spojeva koji se koriste kao inhibitori korozije te se mogu podijeliti prema različitim svojstvima:

- S obzirom na njihovo podrijetlo na prirodne i sintetske
- Prema sastavu na organske i anorganske;
- Načinu djelovanja kao anodni, katodni ili adsorpcijski (mješoviti);
- Prema reaktivnosti na oksidirajuće i neoksidirajuće.¹⁷

Podjela inhibitora prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1 Podjela inhibitora^[17]

2.3.2 Anorganski inhibitori

Anodni inhibitori

Anodni ili pasivacijski inhibitori smanjuju brzinu anodne reakcije tako što potiču reakciju pasivacije na površini metala stvaranjem adsorbiranog filma na metalu. Inhibitori dolaze u kontakt s produktom korozije prilikom njegova nastajanja, što rezultira jakim silama između molekula i stabilnim filmom na metalnoj površini.^{17,18} Inhibitori korozije koji utječu na anodnu reakciju uzrokuju promjenu korozijskog potencijala metala na pozitivnije vrijednosti. Za uspješno djelovanje anodnih inhibitora, važno je odrediti optimalnu koncentraciju inhibitora u otopini. Nedovoljna količina inhibitora smanjuje mogućnost stvaranja zaštitnog filma kao i potpuno prekrivanje površine, ostavljajući izolirana i nezaštićena područja na metalu, što dovodi do lokalizirane korozije.^{17,19}

Neki primjeri anodnih anorganskih inhibitora su nitrati, molibdati, kromati, fosfati, hidroksidi i silikati.

Katodni inhibitori

Katodni inhibitori korozije usporavaju odvijanje katodne reakcije na metalu. Katodnu reakciju je moguće inhibirati taloženjem netopivih spojeva koje stvaraju metalni ioni koji čine katodne inhibitore (npr. Zn^{2+}) i hidroksilni ioni nastali reakcijom redukcije kisika.

Kako bi se smanjila difuzija redukativnih vrsta s i na površinu metala mora se formirati otporan i kompaktan film. On povećava otpor difuziji kisika do površine metala i transportu elektrona. Na taj način katodni inhibitori uzrokuju visoku katodnu inhibiciju.^{5,17,18,20,21}

Kod zaštite metala katodnim inhibitorima ne postoji opasnost od ubrzanja korozije pri niskim koncentracijama pa su prema tome katodni inhibitori znatno sigurniji od anodnih inhibitora. Djelotvornost katodnih inhibitora ovise uglavnom o kemiji vode (mogućnosti njegovog taloženja), a ne toliko o sastavu metala, zbog toga su primjenjivi na sve metale.¹⁷

2.3.3 Organski inhibitori

Organski inhibitori mogu djelovati na više načina bilo kao katodni ili anodni, odnosno mješoviti inhibitori.²² Njihov utjecaj na brzinu korozije ovisi o više faktora. Priroda spoja koji čini inhibitor kao i njegova koncentracija je jedan od glavnih faktora, uz temperaturu i okoliš u kojem djeluje inhibitor. Učinkovitost inhibicije najčešće se povećava s povećanjem gustoće elektrona na aktivnim mjestima molekule inhibitora, preko kojih se on veže na metal. Tako skupine koje privlače elektrone s aktivnih mjesta molekule inhibitora često negativno djeluju na djelotvornost inhibitora (karboksil i cijano), dok elektrondonorske skupine (hidroksilni i amino supstituenti) povećavaju elektronsku gustoću na aktivnim mjestima inhibitora, a time i inhibitorsku djelotvornost spoja. Povećanje temperature povećava brzinu korozije i negativno utječe na inhibiciju kod inhibitora koji se fizikalno adsorbiraju na metal, dok kod onih koji se kemisorbiraju povišena temperatura može imati pozitivan efekt. Na učinkovitost inhibitor negativno djeluje i prisutnost nečistoća u obliku soli na organskoj ili anorganskoj bazi. Strujanje korozivnog medija dovodi do kontinuiranog uklanjanja korozijskih produkata s površine metala i kontakta čiste metalne površine s korozivnim medijem. Učinkovitost inhibitora raste s njegovom koncentracijom do neke optimalne koncentracije. Iznad te koncentracije ne dolazi više do značajnog povećanja inhibicije, a može čak doći i do njenog pada zbog povećanja odbojnih sila među molekulama inhibitora adsorbiranih na površini

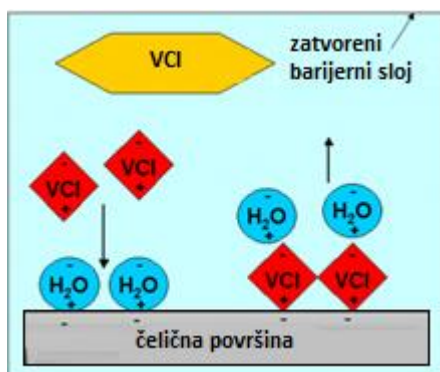
metala.²³ Neki inhibitori stvaraju zaštitne hidrofobne filmove na metalnoj površini koji odbijaju vodu i ne dopuštaju reakciju metala s elektrolitom.¹⁷

Učinkovitost organskog inhibitora ovisi o:^{4,24}

- Strukturi i rasporedu atoma unutar molekule;
- Veličini molekule
- Vrsti, broju i raspoloživosti atoma ili funkcionalnih skupina koje se mogu vezati s metalom (π ili σ -veze);
- Karakteristikama i električnom naboju površine metala;
- Sposobnost inhibitora da stvori kompaktan i nepropustan zaštitni sloj;
- Sposobnosti stvaranja stabilnih kompleksa s metalima;
- Topljivosti inhibitora u specifičnim uvjetima okoliša.

2.3.4 Hlapljivi inhibitori korozije

Hlapljivi inhibitori su lakohlapljive čvrste organske tvari, čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Takvim zasićenjem atmosfere u zatvorenim sustavima, u kojima je prisutan metal, dolazi do kondenzacije inhibitora na njegovoj površini. U kontaktu s vlagom inhibitor disocira i adsorbira se na metalnu površinu uz nastajanja zaštitnog filma što posljedično dovodi do usporavanja anodnog i/ili katodnog procesa.²⁵ Inhibitori adsorbirani na površinu metala, zbog svojih privlačnih sila, ne dozvoljavaju molekulama vode dolazak do površine metala. Takvo djelovanje hlapljivog inhibitora na površini metala prikazano je na slici 2.2.¹⁵



Slika 2.2 Način djelovanja hlapljivog inhibitora ^[15]

Prilikom korištenja VCI u industriji potrebno je znati način djelovanja odabranog inhibitora (u kombinaciji s otopinom ili bez otopine) i oblik u kojem dolazi (u obliku praha, pjene, ulja, na papiru).¹⁵ Tako za primjer uspješne inhibicije korozije korištenjem inhibitora na bazi

amonijevog benzoata iziskuje poznavanje potrebne koncentracije i kritične debljine filma na površini.²⁶ Pri primjeni inhibitora, prostor koji on štiti mora imati mogućnost brtvljenja, odnosno prekida strujanja zraka (npr. obodi spremnika, čelični plinski cjevovodi, elektronički uređaji, ambalažna industrija, itd.).¹⁶ Na taj način za određeni štićeni prostor možemo izračunati količinu inhibitora potrebnu da se zaštiti taj prostor. Prema dostupnim literaturnim podacima, u praksi je uobičajeno da se koristiti oko 40 g aktivne tvari za volumen od 1 m³ zraka, gdje štićeni metal (najčešće ugljični čelik, lijevano željezo ili neki drugi metal) ne smije biti udaljen više od 30 cm od izvora aktivne tvari (papir, emiter, folija).¹⁵ Nedovoljno poznavanje prostora kojeg je potrebno zaštititi s inhibitorom može dovesti do krive prosudbe o količini inhibitora potrebnog za zaštitu, što može rezultirati time da je stvarna koncentracija inhibitora manja od minimalne koncentracije potrebne za zaštitu, tj. do prestanka inhibiranja predviđenog prostora.^{16,5}

Među najčešćim hlapljivim inhibitorima korozije su amini i njihovi derivati koji hidrolizom oslobađaju slobodne amine. Pokazano je da najbolju inhibiciju pokazuju primarni amini s ravnim ugljikovodičnim lancem i parnim brojem ugljikovih atoma. Osim njih dobra inhibitorska svojstva pokazuju i ciklički amini.²⁶

Dva najčešće korištena hlapljiva inhibitora na bazi amina su cikloheksilamin karbonat (CHC) i dicikloheksilamin nitrit (DCHN) s tlakom pare od 53.33 Pa odnosno 0.0133 Pa.¹⁶ Ostale vrste spojeva od kojih se sastoje VCI su benzoati, nitriti, fosfati, azoli, karboksilne kiseline (npr. 6-amino-benzotiazol, bis-piridinijum metil-urea, nitrobenzojeva kiselina (LHNB), ftalna kiselina (LHP), dicikloheksil-amonijev-nitrit, dietilamin fosfat i maleinska kiselina (LHM)) koje se koriste za zaštitu čelika, bakra, mesinga, cinka, aluminija, itd.²³

VCI se koriste na mnogim mjestima gdje to nije moguće postići zaštitu s tekućim sredstvima zaštite, kao npr. zaštita razvodnih kutija, raznih kućišta ili spojnih vodova, škrinja s alatom. VCI se koristi nakon gašenje određenih strojeva i kasnije nakon ponovnog početka rada bez narušavanja funkcionalnih svojstva.²⁶ U industriji primjena inhibitora korozije je raznolika od korištenja u sustavima grijanja i hlađenja, zaštite čelične armature u betonu s migrirajućim inhibitorima, zaštite unutrašnjosti cijevi u vrijeme skladištenja²⁷, prikladno je korištenje i u postrojenjima s kružnim tokom elektrolita²⁸, zaštita unutarnje strukture prije zatvaranja vanjskom oplatom kod brodogradnje, zaštita oružja i borbenih letjelica gdje se navedeno zamota u vrećice s hlapljivim inhibitorom korozije koji je impregniran unutar zatvorenog sustava.²⁹ Uspoređujući izvedivosti pojedine metode, VCI sustav je nadaleko jednostavniji od

katodne zaštite. VCI ima veliku učinkovitost primjene kod kompliciranih izvedbi, kao u slučaju vanjske strane podnice spremnika, dok u tom slučaju katodna zaštita ne daje zadovoljavajući rezultat.³⁰

Kako bi se postigla učinkovita zaštita moraju biti zadovoljeni određeni parametri, a najbitniji među njima je tlak para. On ne smije biti ni premali, a niti previsok kako bi uvijek u štićenom prostoru bila odgovarajuća koncentracija inhibitora. Idealni tlak para na sobnoj temperaturi je od 10^{-3} - 10^{-2} Pa.³¹ Kod odabira VCI formulacija poželjna je kombinacija inhibitora različitih hlapljivosti radi dugoročne zaštite.²¹ Također je potrebno uzeti u obzir i način primjene: ako se radi o starijem metalu treba paziti na prisutnost korozivnih komponenata na površini metala te okolišnim čimbenicima, gdje temperatura i vlažnost imaju jako veliki utjecaj na djelotvornost inhibitora.³²

Prednosti hlapljivih inhibitora korozije:

- Štiti i teško dostupna područja budući da plin prodire u rupe i šupljine.
- Komercijalni VCI dolaze u praktičnom pakiranju (emiteri, folije, papiri) zbog čega su jednostavni za korištenje¹⁵
- Mogućnost umetanja u ljepila, premaze, pjene, prahove, sprejeve
- Lako isparavanje i početak djelovanja kada je u doticaju s okolišem
- Koriste se za zaštitu od korozije tijekom transporta metala i komponenti u zatvorenom prostoru
- Tanki inhibicijski film sam nestaje bez potrebe za čišćenjem površine i bez utjecaja na svojstva metalne površine²³

Nedostaci:

- VCI metoda nije prikladna za sve metale. Može prouzrokovati znatnu štetu na nemetalnim proizvodima (npr. plastici).
- Većina VCI aktivnih tvari može predstavljati opasnost po zdravlje.¹⁵
- Mogu prouzrokovati povećanje brzine korozije obojenih metala i legura²³

Kao konkretan primjer nedostataka za pojedine inhibitore već spomenuti DCHN ima negativan utjecaj na neke metale (olovo, kadmij, magnezij i cink). Dok CHC može promijeniti boju plastike i negativno djelovati na bakar i bakrene legure.¹⁶

U radu Hobbsa³³ dat je kratki pregled čimbenika koji utječu na neinhibiranu brzinu korozije i učinkovitost VCI inhibitora, a to su: količina vode; prisutnost kisika, ugljikovog dioksida i sumporovodika; temperatura; zavarivanje; već postojeća korozija. U slučaju zaštite vanjske strane podnica na promjenu brzine korozije utječe pijesak ispod podnice spremnika i pH tla.³³ U određivanju ukupne brzine korozije tijekom životnog vijeka podnice važno je odrediti omjer vremena zaštite i optimalne koncentracije inhibitora potrebne za adekvatnu zaštitu podnice. Kako se povećava dostupnost i primjena inhibitora korozije, raste i potreba za pouzdanim sustavima za njihovo ubrizgavanje.³³ T. Whited je zaključio da VCI tehnologija ima dobar potencijal za smanjenje korozije na vanjskom dnu podnice, smanjenju troškova održavanja i produljenju njenog radnog vijeka.³⁴

2.4 Metode za praćenje brzine korozije

Postoje različiti pristupi u mjerenju brzine korozije u industriji, a najvažniji su sljedeći:

Gravimetrijska metoda - Upotreba korozijskih kupona najstarija je i najjednostavnija metoda za procjenu gubitaka metala zbog korozije.³⁵ Metalni kupon izvaže se i unese u korozivno okruženje (npr. ispod podnice spremnika), gdje ostaje određeno vrijeme (npr. nekoliko tjedana) prije uklanjanja i ponovnog vaganja. Iz razlike u masi može se izračunati prosječna brzina korozije.³⁶ Zbog svoje jednostavnosti, metoda se može primijeniti za određivanje brzine korozije različitih korozijskih sustava.³⁷

Metoda električnog otpora - Sonde za električni otpor (*Electric resistance, ER*) uvode se u procesni prostor gdje počinju korodirati. Rezultirajuće smanjenje debljine presjeka sonde proporcionalno je povećanju njegovog električnog otpora, koje se mjeri instrumentom izvan korozivnog područja. Time se omogućava izračunavanje brzina korozije koje se obično prate u realnom vremenu, što je prednost u odnosu na gravimetrijsku metodu. Nadalje, ER sonde mogu se primijeniti u gotovo svim korozijskim okruženjima i mogu imati visoku razlučivost.^{38,39}

Tako se one koriste i za procjenu brzine korozije i učinkovitosti inhibitora korozije u zaštiti dna spremnika nafte.⁴⁰⁻⁴³ Ograničenja ER tehnike je da su mjerenja lokalna s obzirom na mjesto postavljanja u mjerenom sustavu.³⁹ Također, ER sonde se moraju zamijeniti kada se postigne maksimalna istrošenost zbog korozije (obično između 0.05 mm i 0.6 mm, ovisno o geometriji sonde).³⁸ Brzina korozije između dva vremena mjerenja je razlika u mjerenjima gubitaka metala podijeljena s odabranom vremenskom razlikom pomnoženo s godinom, tj.

nagibom krivulje gubitka metala između odabranih vremena. Prosječna brzina korozije izračunava se regresijskom analizom, odnosno jednadžbom (1):⁴⁴

$$C = \frac{P \times 365 \times (S_2 - S_1)}{\Delta T \times 1000} \quad (1)$$

S_1 – prvo očitavanje [Ω]

S_2 – drugo trenutno očitavanje s ER sonde [Ω]

ΔT – vrijeme u danima između očitavanja [dani]

P – konstanta, tj. životni vijek sonde specificirana od proizvođača [mm / Ω]

C – brzina korozije [$\mu\text{m}/\text{godina}$]

Metoda linearne polarizacije – Određivanje otpora metodom linearne polarizacije (*LPR* – *Linear Polarization Resistance*) elektrokemijska je tehnika koja omogućava određivanje brzine korozije u stvarnom vremenu. Takve sonde obično se sastoje od tri elektrode koje mjere elektrokemijski korozijski potencijal i struju u korozivnim sredinama. Iz tog razloga, metoda se može primijeniti samo ako je prisutan elektrolit (npr. voda), ograničavajući se na elektrokemijsku koroziju.⁴⁵

Metoda impulsne vrtložne struje - Sonde s impulsnom vrtložnom strujom (*PEC* – *Pulsed Eddy Current*) koriste se tako da se pričvrste na vanjsku površinu cijevi gdje koriste pulsno magnetsko polje. To stvara vrtložne struje u stjenki cijevi i inducira napone u zavojnici prijemnika PEC sonde. Ovaj se signal koristi za izračun preostale debljine stjenke, koji se koristi kao pokazatelj korozije, ali nije toliko točan kao, na primjer, ultrazvučna ispitivanja (*UT* – *Ultrasonic Testing*) debljine stijenke.⁴⁶

Ultrazvučno ispitivanje – Neinvazivna ultrazvučna mjerenja najbrža su metoda za pouzdano mjerenje debljine stjenke i na taj način za praćenje općeg gubitka materijala. Debljina stjenke mjeri se refleksijom ultrazvučnog signala s površine. Ograničenost metode je u određivanju točnosti brzine korozije zbog periodičnog ručnog mjerenja ispitivane površine, zbog čega se može desiti da ispitivanje nije uvijek provedeno na istom dijelu površine. Kako bi umanjili ovu nesigurnost, neki sustavi prate i mjerenje i lokaciju.⁴⁷ Daljnji pristup povećanju točnosti uzastopnih mjerenja na jednom mjestu je ugradnja trajnih UT senzora koji ostaju na odgovarajućem mjestu praćenja korozije duže razdoblje, mjesecima ili čak godinama.^{48,49}

Posljednjih godina razvijeni su i novi bežični senzori koji prate promjenu debljine stijenke cijevi ili podnice, tj. brzinu korozije, putem ultrazvučnog ispitivanja. Međutim, postoji malo iskustva s ovim novim pristupom praćenju korozije.⁴⁸⁻⁵¹

Akustička emisija (AE) je nerazorna tehnika (*Non-Destructive Technique, NDT*), definirana kao pojava pri kojoj prolazni elastični valovi nastaju brzim oslobađanjem energije iz lokaliziranih izvora unutar materijala. Široko se koristi za otkrivanje i praćenje procesa plastične deformacije popuštanja, pucanja od naprezanja i oštećenja od korozije. Ispitivanja su pokazala da je aktivnost AE usko povezana s vrstama i brzinom korozije.^{52,53}

U radu Haishenga i sur.⁵⁴ provedena su mjerenja opće korozije dna podnice čelika spremnika akustičkom emisijom i istodobno elektrokemijskim metodama u razrijeđenoj otopini sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\text{pH} = 4.5$). Mjerenja potencijostatskom polarizacijom pokazala su da je aktivnost AE bila u korelaciji s brzinom korozije. Rezultat pokazuje da je AE tehnika vrlo osjetljiva na jednoliku koroziju čelika na podnici spremnika, naslage i nastajanje korozijskih produkata.⁵⁴

2.4.1 Metode određivanja brzine atmosferske korozije

Za određivanja brzine atmosferske korozije najčešće se koristi metoda električnog otpora. Kako ovom metodom nije moguće dobiti informacije o mehanizmu korozije u literaturi se nalaze primjeri konstrukcija elektrokemijskih sustava koji omogućuju provođenje elektrokemijskih ispitivanja ispod tankog filma elektrolita. Kao primjer takvog sustava su elektrode načinjene od dvije identične pločice od ispitivanog metala, koje su međusobno odijeljene po 0.2 mm i ukalupljene u epoksidnu smolu, tzv. disk pločice.⁵⁵ Drugi sustav se sastoji od ćelije koja ima više tankih pločica ispitivanog metala međusobno odijeljenih nevodljivom smolom/folijom koje su posložene u obliku češlja.⁵⁶ Takav sustav se može razdijeliti na sustav s jednom elektrodom; sustav s dvije elektrode (disk elektroda, češalj elektroda, a razlika je što jedna ili dio pločica ima ulogu radne elektrode a druga elektroda ulogu referentne i protuelektrode); sustav s tri elektrode (disk elektroda, češalj elektroda ovdje je svaka pločica zasebna elektroda) i sustavi s više elektroda.^{55,57} U takvim sustavima se onda provode polarizacijska ili EIS mjerenja u tankom sloju elektrolita koji prekriva cijelu površinu pločice metala.⁵⁵ Yanzhuo Shi i sur. u svom istraživanju došli su do zaključka da gustoća korozijske struje (i_{kor}) za ugljični čelik raste kako se debljina elektrolitnog filma smanjuje do približno 20 μm , zbog poboljšanog prijenosa kisika kroz tanki sloj elektrolita. Daljnje

smanjenje debljine filma dovodi do smanjenja i_{kor} , najvjerojatnije zbog inhibicije anodnog procesa ionizacije metala pod ultratankim slojevima elektrolita. U istraživanju korozije ugljičnog čelika pod ultratankim slojevima elektrolita debljine 5–25 μm , utvrđeno je da brzina korozije postiže maksimalnu vrijednost kada je debljina približno 20 μm .⁵⁵ EIS metoda je odlična za praćenje utjecaja debljine filma elektrolita na brzinu korozije od nanošenja elektrolita do njegovog potpunog isparavanja. Eksperimentalni rezultati Yamashita i suradnika⁵⁸ o ovisnosti brzine korozije niskolegiranog čelika o debljini sloja pokazali su da brzina korozije doseže maksimum kada je debljina sloja oko 10 μm . Ovisnost je maksimalno vidljiva pri debljini sloja od 10 μm , što znači da je tada brzina korozije najveća i to se događa neposredno prije nego što se površina osuši. Istraživanja koje su proveli Xinxin Fu i suradnici⁵⁹ pokazala su da naizmjenice poredane pločice međusobno odvojene u obliku češlja poboljšava distribuciju struje u naizmjeničnom procesu vlaženja i sušenja površine čelika s otopinom NaCl-a. Na površini elektrode s vremenom se nakupio sloj hrđe značajne debljine, koji je otežao isparavanje elektrolitnog filma. Zbog površinske napetosti vode elektrolit ima tendenciju sakupljanja u kapljicu umjesto da se rasporedi kao film na površini. Difuzija kisika događa se na rubu kapljice gdje je elektrolit tanji, dok je u središtu kapi obrnuto. Tako rub kapi postaje katodna zona, dok središte kapi postaje anodna zona. To može uzrokovati neravnomjernu raspodjelu struje. Nestajanje elektrolita s površine se ubrzava proporcionalno s isparavanjem. To se događa kod kritične točke filma do koje dolazi zbog povećanja otpora otopine i brzine difuzije kisika koja je povezana s topljivošću produkata korozije kod čiste površine. Brzina difuzije kisika kontrolira brzinu katodne reakcije. Kod površine s dovoljnom količinom produkata korozije na površini sprječava se isparavanje filma elektrolita, dok je područje s nedovoljnom količinom produkata dio površine na kojem se odvijaju katodne reakcije.⁵⁹ U svom istraživanju Yadav i suradnici su pri mjerenju EIS-a čelika pod utjecajem otopine 0.5 M NaCl-a u ciklusima mokro (vlaženje)-suho s različitim vremenima sušenja pratili djelovanje prevlake od cinka. Pri praćenju brzine korozije prevlake, prisutna je ubrzana korozija pri kraćim vremenima sušenja, uz pojavu hrđe pri najvećim brzinama korozije jer prevlaka počinje slabiti u tom trenutku. Vrijeme nastajanja korozije se odgađa kako se produžuje suho razdoblje u ciklusu, jer nema vlage na površini čelika. Najveće brzine korozije su uočene kod kratkog perioda sušenja, dok je prosječna brzina korozije veća što je veća površina materijala koju prekriva elektrolit. Vrijeme dok je površina čelika pod slojem elektrolita dobiva se iz vrijednosti otpora otopine. Hrđa može poremetiti vrijeme vlaženja tijekom razdoblja sušenja. Kada se površina uzoraka prekrije debelim produktima korozije cinka, površina prevlake više ne djeluje kao žrtvena anoda.¹¹

Chunling Li i suradnici⁶⁰ u svom su istraživanju koristili EIS metodu za praćenje atmosferske korozije u uvjetima promjenjive relativne vlažnosti. Promjene uvjeta vlage radile su se na češljastim elektrodama s otopinom NaCl-a. Rezultati istraživanja pokazuju da u uvjetima do 30 % vlage na površini ne nastaju produkti korozije, a količina adsorbirane vode na površini je manja od jednog monosloja. U uvjetima 40-60 % vlažnosti na površini ne nastaju produkti korozije, ali se primjećuju razlike u debljini adsorbirane vode u rasponu od dva do tri monosloja. Za uvjete do 70 % vlage dolazi do elektrokemijskih reakcija i korozije. U provođenju EIS mjerenja u takvim uvjetima pojavljuje se problem neravnomjerne raspodjele elektrolita po površini.⁶⁰

2.5 Ispitivanja hlapljivih inhibitora korozije

Ispitivanje djelovanja hlapljivih inhibitora korozije kao i određivanje njihove djelotvornosti od značaja su i za znanost kao i u praktičnoj primjeni. U te svrhe koriste se različite eksperimentalne metode, od kojih su neke već prethodno pojašnjene.

2.5.1 Ispitivanje djelovanja inhibitora na terenu

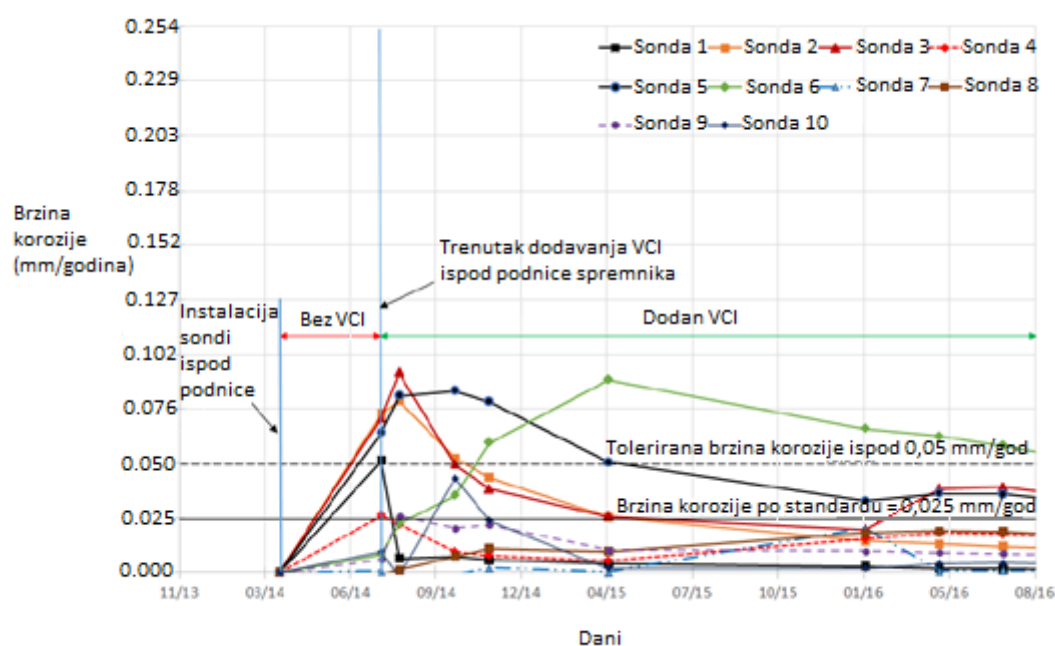
Najčešće metode koje se koriste za određivanja brzine korozije u industriji su metoda električnog otpora (*ER*) i metoda propuštanja magnetskog toka (*Magnetic Flux Leakage - MFL*).

Ispitivanja metodom električnog otpora

U radu T.K. Adelakin i sur.⁶¹ ispitan je parnofazni inhibitor korozije kao alternativa za kontrolu korozije vanjskog dna podnice spremnika s premazom. Deset sonde za električni otpor postavljeno je između stijenke betonskog prstena i vanjskog dna spremnika kako bi pratile brzinu korozije spremnika. Sonde su ugrađene kroz otvore na betonskom prstenu i grupirane u 3 skupine sonde na 120° jedna od druge. VCI je unesen u pijesak ispod podnice spremnika kroz jedan od otvora na rubu spremnika kroz koji se širio prema centru spremnika. Primijenjena količina zasitila je zračne džepiće u pijesku izravno između podnice i površine tla. Početne brzine korozije na sondama, postavljenima na različitim mjestima ispod spremnika, imale su tendenciju smanjivanja s vremenom.⁶¹ Podaci su prikupljani periodički u razdoblju od 24 mjeseca, pošto je dokazano da stabilni uvjeti ispod podnice spremnika mogu

trajati od 12 mjeseci pa sve do čak 24 mjeseca. Brzine korozije dobivaju se iz izračuna temeljenog na smanjenju debljine različitih ER sondi s vremenom.⁶² Sonde naknadno mogu biti analizirane i pretražnom elektronskom mikroskopijom (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) zajedno s kemijskom analizom s energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (*Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX*). Takva analiza je također neophodna jer inhibitor može vrlo učinkovito inhibirati određenu vrstu korozije (npr. opću koroziju), ali može biti neučinkovit ili čak može uzrokovati drugu vrstu (npr. jamičastu koroziju ili vodikovu krtost).⁴⁴

Promjena brzine korozije sonde prije i nakon primjene VCI tekućine prikazane su na grafikonu na slici 2.3. Period "Bez VCI" prikazuje trajanje vremena od postavljanja sonde i vremena prije ubrizgavanja VCI tekućine. Razdoblje "Dodan VCI" prikazuje vremensko trajanje nakon ubrizgavanja hlapljivog inhibitora korozije.⁶¹



Slika 2.3 Inhibiranje korozije podnice djelovanjem s VCI^[61]

Poznavanje utjecaja pijeska na djelovanje VCI omogućuje procjenu utjecaja VCI na štićeni prostor. O svojstvima pijeska (poroznoj strukturi i vlažnosti) unutar betonskog prstena ovisi dopiranje VCI do metala. Prisutnost vode ili visoke vlažnosti utječe i na koncentraciju VCI i na usporeno difundiranje VCI kroz pore pijeska. Nejednakost u koncentraciji inhibitora ispod podnice je očekivana i najviša je oko točke injektiranja, dok na najudaljenijoj točki koncentracija pada.⁶¹

Zaštita od korozije postignuta je kad se molekule VCI adsorbiraju na metalnu površinu. Potpuna učinkovitost sustava postignuta je kad se VCI veže na sva mjesta na metalnoj površini. Za to je potrebno dosta vremena i ovisi o koncentraciji VCI potrebnoj za postizanje učinkovite zaštite.⁶¹

Uobičajeno se djelotvornost inhibitora (*IE*) definira sljedećom jednadžbom:

$$IE = \left(\frac{CR^0 - CR^i}{CR^0} \times 100 \right) \quad (2)$$

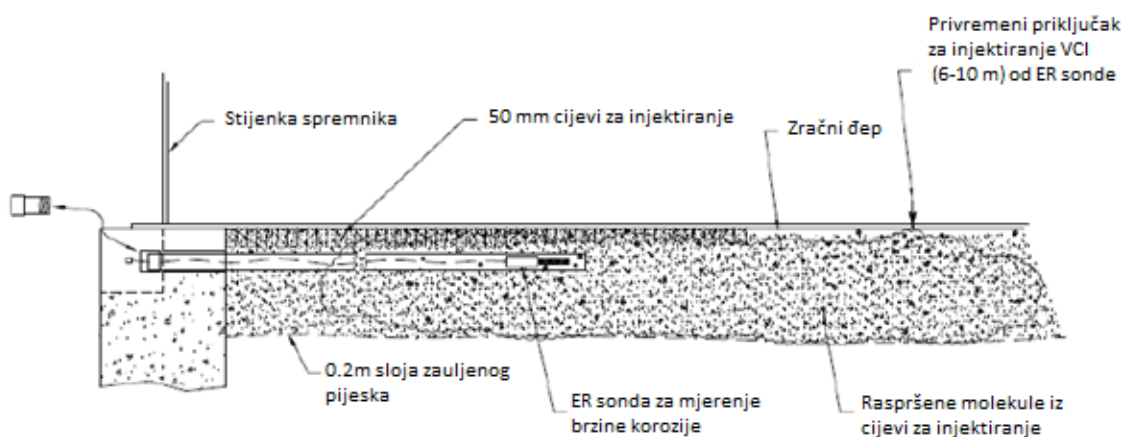
CR^0 - neinhibirana brzina korozije [$\mu\text{m/godina}$];

CR^i - inhibirana brzina korozije [$\mu\text{m/godina}$]

IE - [%]

Iako ne postoji definirana nužna razina zaštite u VCI sustavima, kao industrijska praksa usvojena je vrijednost prihvatljive brzine korozije od 0.025 mm/god koja se koristi za katodnu zaštitu. No za često se za VCI sustave kao prihvatljiva brzina korozije uzima i vrijednost od 0.05 mm/god.⁶¹

U radu T. Whiteda i sur.³⁴ dan je primjer kako u realnim uvjetima postupati s obzirom na prikupljene podatke o stanju podnice spremnika koji su ukazivali na koroziju u samoj unutrašnjosti spremnika koja je u kontaktu s pijeskom. Kako bi se preveniralo daljnje oštećenje podnice hlapljivi inhibitor korozije na bazi amino karboksilata, koji je ekološki prihvatljiv, ubrizgan je u zračni prostor između pješčane podloge i vanjske strane podnice spremnika. Uz to je zabrtvljen dio između betonskog prstena i podnice kako bi se spriječio dotok svježeg zraka i kako ne bi došlo do gubitka inhibitora iz mjerenog područja ispod podnice spremnika.⁶³ Od VCI se očekuje da prodire kroz zračne prostore ispod podnice jer se podnica neprestano miče zbog težine nafte uslijed punjenja i pražnjenja spremnika. Kako bi pratili učinkovitost VCI-a ispod spremnika su postavljene sonde za električni otpor (slika 2.4) koje su smještene na maloj udaljenosti (<100 mm) od podnice spremnika. Senzorski element ER sonde (slika 2.5) obično je izrađen od legure iste vrste kao i dno podnice spremnika. Rezultati navedenog ispitivanja pokazali su da ispitivani VCI ublažava koroziju vanjskog dna podnice ugljičnog čelika tijekom prve godine.



Slika 2.4 Tipična instalacija ER sonde^[34]



Slika 2.5 ER sonda^[34]

2.5.2 Laboratorijska ispitivanja djelovanja hlapljivih inhibitora

Najčešća laboratorijska znanstvena ispitivanja su ona koja uključuju elektrokemijske metode. Ispitivanja se uglavnom provode u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji u masi elektrolita ili u tankom sloju elektrolita gdje se koriste posebno dizajnirane elektrode kakve su opisane u poglavlju o atmosferskoj koroziji.²³

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*Electrochemical impedance spectroscopy, EIS*) je tehnika koja se koristi za ispitivanje korozijskih sustava snimanjem impedancijskih spektara koji se dobiva iz odziva sustava na pobudu u obliku izmjeničnog napona, male amplitude i širokog raspona frekvencija. Primjena EIS metode je raznovrsna i osim korozijskih sustava uključuje i gorive ćelije, baterije, senzore, itd.

U istraživanju VCI inhibitora iz EIS spektara mogu se odrediti parametri koji opisuju svojstva površinskih slojeva kao i djelovanje inhibitora u dodiru s površinom metala.²³ EIS mjerenja na ultratankom filmu na površini metala su kompleksnija zbog velikog električnog otpora otopine i velike površine metala. Veliki otpor otopine dovodi do

neravnomjerne raspodjele struje preko radne elektrode. Debljina filma elektrolita utječe na brzinu korozije.

U svom istraživanju U. Rammelt i sur. ispitali su djelovanje i mehanizam inhibicije parnofaznih inhibitora, karboksilnih kiselina i njihovih spojeva, samostalno ili u kombinaciji s odabranim azolima ili aminima, na čeliku pomoću testa sublimacije. Svrha je bila proučiti mogućnost poboljšanja zaštite čelika kombiniranjem karboksilata s azolima ili aminima. Rezultati su pokazali da mehanizam pasivacije jako ovisi o pH vrijednosti otopine, odnosno debljini sloja vlage na površini metala. Pasivacija je učinkovitija pri neutralnim do blago alkalnim uvjetima nego u jakim alkalnim uvjetima. Stupanj inhibicije ovisi o sposobnosti inhibitora da hlapi u dovoljnoj mjeri kako bi zaštitili površinu.⁶⁴

D. Zhang i sur.⁶⁵ koristili su u svom istraživanju urea-aminski spoj kao inhibitor korozije u parnoj fazi. Za navedeni inhibitor ispitana su inhibicijska svojstva testom inhibicije u parnoj fazi uz gravimetrijsko određivanje brzine korozije (*Volatile Inhibiting Sieve test, VIS*), elektrokemijskim mjerenjima, spektroskopijom fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS) i mikroskopijom atomskih sila (AFM). Za provedbu mjerenja u tankom filmu elektrolita korištene su češalj elektrode od čelika dimenzija 80 mm × 8,0 mm × 0,5 mm, pri čemu je svaka pločica bila odvojena slojem izolacijskog materijala debljine 170 μm. Rezultati su pokazali kako inhibitor pokazuje dobro zaštitno djelovanje za čelik. Suzbija anodnu korozijsku reakciju i pomiče korozijski potencijal prema pozitivnijim vrijednostima, stabilizira oksidni sloj te smanjuje hrapavost površine.⁶⁵

Altsybeeva i sur.⁶⁶ istražili su djelovanje hlapljivih inhibitora pri atmosferskoj koroziji obojenih i neobojenih metala, uz istraživanje adsorpcije inhibitora na čeliku u masi elektrolita. Pokazano je da je različit mehanizam djelovanja inhibitora pri adsorpciji iz parne faze i onog u modelnoj elektrolitskoj otopini te da testiranje hlapljivih inhibitora u elektrolitima ne pruža točno razumijevanje mehanizma inhibicije u parnoj fazi. Autori su zaključili da se inhibitor iz parne faze adsorbira na metal preko svojih heteroatoma i tako blokira površinu metala, čime inhibira atmosfersku koroziju. U elektrolitskoj otopini, prisutnost kloridnih ili sulfatnih aniona može ometati njihovu adsorpciju i tako utjecati na mehanizam inhibicije.

Chyhyrynets i sur.⁶⁷ istraživali su sastav hlapljivih frakcija iz isopropanola ekstrakta iz ulja od repice koristeći kromatografiju i masenu spektrometriju. Utvrđeno je da ekstrakt osigurava visoku razinu zaštite od korozije metala kao hlapljivi inhibitor pod uvjetima periodičkog kondenziranja vlage. Brzina korozije čelika smanjivala se s povećanjem koncentracije

inhibitora, a proces formiranja zaštitnog filma iz parne faze pokazivao je dugoročan učinak. Film koji je nastajao na čeličnoj površini iz parne faze ekstrakta pružao je visoku zaštitu u uvjetima periodičnog kondenziranja vlage. Rezultati ubrzanih testova u vlažnoj atmosferi te polarizacijska istraživanja u modelnoj elektrolitskoj otopini potvrdili su da je analizirani ekstrakt postigao visoku učinkovitost antikorozijske zaštite, bilo da se primjenjivao iz parne faze ili na nosaču (inhibicijski papir). S povećanjem koncentracije inhibitora također se bilježilo smanjenje brzine korozije čelika.

Test ispitivanja sposobnosti inhibicije pare (*vapour inhibiting ability*, *VIA test*) je test u kojem se uz promjenu temperature i vlage provodi ispitivanje djelovanja inhibitora na metalnoj površini u brtvljenom prostoru, kao i djelovanje korozivnih vrsta pri zadanim uvjetima. Pogodno je za ispitivanje inhibitora u praškastom i tekućem obliku.²⁶ VIA test osigurava stabilne uvjete u ispitnoj posudi u kojoj je postavljen uzorak metala i određeni inhibitor. VIA test služi i za ocjenu kompatibilnost pojedinih inhibitora i metala. Odnosno da li određeni inhibitori smanjuju koroziju na pojedinim vrstama metala nakon određenog razdoblja izlaganja prema kriterijima (vezanim za površinu metala, vrstu i način pripreme uzorka, uvjete unutar ispitne posude) koje određuje korisnik.⁶⁸ Ova metoda prihvaćena je kao standardna metoda za ispitivanja u industrijskoj primjeni inhibitora. Od ostalih metoda prilikom istraživanja hlapljivih inhibitora korozije koriste se: metoda određivanje tlaka para inhibitora, te elipsometrija za određivanje debljine inhibitornog sloja. Adsorpcija inhibitora često se proučava raznim spektroskopskim tehnikama, poput rendgenske fotoelektronske spektroskopije (*XPS*) ili infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (*FTIR*). Učinci inhibitora na koroziju metala također se proučavaju pomoću površinskih tehnika, poput mikroskopija atomskih sila (*AFM*) ili pretražne elektronske mikroskopije (*SEM*).⁶⁹

Inhibitori korozije mogu djelovati i na površinama već zahvaćenih korozijom, tj. prekrivenima korozijskim produktima. Kowata i Takahashi su otkrili, koristeći se površinskim analitičkim tehnikama, da pojedini inhibitori korozije mogu prodrijeti duboko u slojeve hrđe,⁷⁰ dok su Dougherthy i Stegman otkrili poboljšano djelovanje inhibitora topivih u nafti na prethodno korodiranim površinama tehnikom rotirajuće cilindrične elektrode (*RCE*).⁷¹

Gulbrandsen i sur.⁷² istražili su učinkovitost inhibitora na korozijskim sustavima kojima su površine prekrivene slojevima željeznog karbonata, nekorodiranog željeznog karbida i različitih drugih vrsta. Iz elektrokemijskih mjerenja metodom linearne polarizacije u konfiguraciji s tri elektrode određena je brzina korozije, koja je dodatno ispitana i

potenciodinamičkom polarizacijom. Zaključeno je da djelovanje inhibitora na već korodiranim površinama pada s vremenom, gdje inhibitor teško ili sporo ulazi u duboke sferne jamice.⁷²

Prethodno prikazana istraživanja hlapljivih inhibitora uključivala su elektrokemijska mjerenja u masi elektrolita, a samo mali broj radova uključuje ispitivanja na planarnim elektrodama kakve su opisane u poglavlju o ispitivanju atmosferske korozije. Primjeri takvih istraživanja su: Cano i sur. predložili su korištenje češalj elektroda za proučavanje mehanizma inhibicije organskih nitrita (DICHAMIN-a i DICHAN-a) na površinama ugljičnog čelika u onečišćenim okolišima s parama octene ili mravlje kiseline. Istraživanja su pokazala da su glavni parametri procesa inhibicije korozije hlapljivim inhibitorima: funkcionalne skupine molekule inhibitora, prijenos inhibitora do metalne površine, pH adsorbiranog sloja vlage koji nastaje na metalnoj površini te stvaranje i razgradnja adsorbiranih filmova. Rezultati nisu uspoređeni s mjerenjem u masi elektrolita.⁷³

Zhang i sur. su razvili novi hlapljiviji inhibitor korozije, bis-piperidiniummetil-urea (BPMU), za privremenu zaštitu ugljičnog čelika. Za proučavanje inhibicijskog učinka BPMU-a na koroziju ugljičnog čelika s tankim simuliranim slojevima atmosferske vode korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Za ispitivanje korozije i elektrokemijska mjerenja korišteni su trakasti uzorci ugljičnog čelika. Adsorpcija BPMU-a na površine ugljičnog čelika ispitivana je AFM i XPS metodama. Rezultati upućuju na to da BPMU može formirati zaštitni film na metalnoj površini, koji štiti metal od daljnje korozije. Rezultati ispitivanja u tankom filmu elektrolita nisu uspoređivani s mjerenjem u masi elektrolita.⁷⁴

Zhang i suradnici su uz BPMU razvili novi hlapljivi inhibitor korozije mono-piperidiniummetil-urea (MPMU). Njihova svojstva inhibicije korozije u parnoj fazi ispitana su testom inhibicije u parnoj fazi uz gravimetrijsko određivanje brzine korozije i testa ispitivanja sposobnosti inhibicije pare. Test promjene mase inhibitora u zatvorenom prostoru korišten je za usporedbu njihove hlapljivosti. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je na češalj elektrodi u tankom sloju elektrolita te nisu prikazana usporedna mjerenja u masi elektrolita. Adsorpcija BPMU-a i MPMU-a na površinu čelika istražena je XPS-om. Kako jedna molekula BPMU-a ima dva atoma dušika koji koordiniraju s jednim atomom željeza, dok jedna molekula MPMU-a ima jedan atom dušika za koordinaciju s jednim atomom željeza. Zbog toga BPMU ima jaču interakciju s čelikom i pruža bolji inhibicijski učinak na atmosfersku koroziju čelika u usporedbi s MPMU-om.⁷⁵

Zhang i sur. sintetizirali su Mannichovom reakcijom dvije vrste poliaminskih spojeva, bis-cikloheksaminoetil-urea (BCAU) i mono-cikloheksaminoetil-urea (MCAU). Zaštitni filmovi na površini ugljičnog čelika Q235 dobiveni su hlapljenjem navedenih spojeva. Nakon 72 sata hlapljenja na 50 °C, gubitak mase u zatvorenom prostoru iznosi 1.13 % za BCAU i 1.45 % za MCAU. Za procjenu zaštite od atmosferske korozije pomoću nanesenog filma korišteni su VIS i VIA test te elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Test inhibicije u plinskoj fazi i elektrokemijska mjerenja pokazuju da BCAU ima bolju inhibicijsku učinkovitost od MCAU. Dobiveni rezultati nisu uspoređeni s mjerenjem u masi elektrolita.⁷⁶

Iz navedenog je vidljivo da nema puno elektrokemijskih istraživanja VCI u tankom filmu elektrolita, iako su elektrokemijske metode ključne za dobivanje informacija o utjecaju inhibitora. Također nema jasne korelacije između mjerenja provedenih u različitim sustavima i različitim tipovima elektroda što je u fokusu ovog rada.

3 Eksperimentalni dio

3.1 Materijali

Istraživanja u ovom radu provedena su na ugljičnom čeliku (S235JR) od kojeg se izrađuju podnice za spremnike nafte.

Tablica 3.1. Udjeli legirnih elemenata u čeliku S235JR (maseni postotci)^[77]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	N
0.19	0.22	0.90	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01

Kako bi se što bolje simulirali uvjeti na terenu istraživan je utjecaj temperature, vlage, sastava medija, stupnju korodiranosti čelične podloge i koncentraciji prisutnog inhibitora.

Ispitivanja su provedena na modelnim sustavima koji uključuju dva komercijalna parnofazna inhibitora korozije. Ovi inhibitori se uobičajeno koriste za zaštitu podnica spremnika nafte. U radu su oni nazvani **inhibitor A** (proizvod tvrtke Zerust) i **inhibitor B** (proizvod tvrtke Cortec), za oba inhibitora se navodi da sadrže amonijev benzoat.

Intenzitet atmosferske korozije ovisi o prisutnim plinovima i solima koji se otapaju u tankom filmu elektrolita koji prekriva metal. Najintenzivnija korozija uobičajeno se susreće u morskom okolišu gdje su prisutni kloridi. U gradskim i industrijskim sredinama prisutni su kiseli plinovi, kao što su NO_x, SO₂ i CO₂ koji također pojačavaju intenzitet atmosferske korozije. Zbog toga su u ovom radu korozijska ispitivanja, koja simuliraju uvjete atmosferske korozije, provedena s dva elektrolita. Prvi je simulirana otopina kisele kiše sastava 0.2 g/L Na₂SO₄, 0.2 g/L NaHCO₃ i 0.2 g/L NaNO₃ zakiseljena s 0.5 M H₂SO₄ tako da je pH = 6.5, drugi simulira morsku atmosferu i čini ga otopina 1% NaCl-a.

Djelovanje inhibitora je ispitano pod različitim eksperimentalnim uvjetima i tipovima konstrukcijama eksperimentalnih sustava. Eksperimentalna istraživanja provedena su u masi otopine i tankom filmu elektrolita, pri sobnoj i povišenoj temperaturi (40 °C). Koncentracije inhibitora korištene u ispitivanju kretale su se od 0.1 g/L do 40 g/L. Ispitivanja su provedena uz različite konstrukcije elektroda i same elektrokemijske ćelije, što je detaljnije opisano u idućem poglavlju.

3.2 Eksperimentalne metode

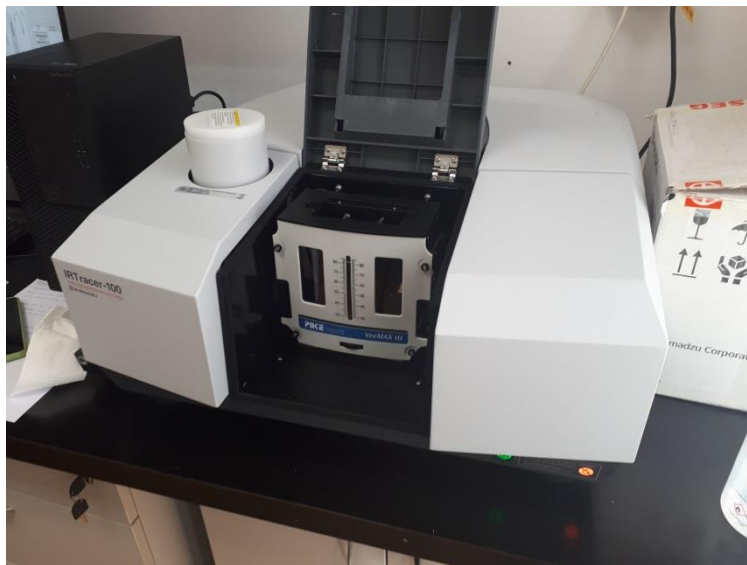
Eksperimentalni dio rada uključuje primjenu različitih tehnika kojima je utvrđena adsorpcija inhibitora na površinu čelika (FTIR spektroskopija, goniometrija), kvalitativne metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije (VIA test, optička mikroskopija) i elektrokemijske tehnike (elektrokemijska impedancijska spektroskopija i polarizacijska mjerenja).

3.2.1 FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) je naširoko korištena tehnika za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije tvari različitih agregatnih stanja.⁷⁸ FTIR spektrometar prikuplja spektralne podatke visoke razlučivosti u širokom spektralnom rasponu. Spektar pojedine molekule ovisi o prisutnim vezama koje vibriraju uslijed apsorpcije IR svjetlosti odgovarajuće valne duljine. Izazov kod korištenja FTIR-a su vodene otopine zbog svoje velike apsorpcije, kao i suprotno kisik i plemeniti plinovi koji ne apsorbiraju IR. Kako i male razlike u strukturi molekula čine razliku u IR apsorpcijskom spektru, on se smatra jedinstvenim kao što je i otisak prsta.⁷⁸

FTIR spektroskopija korištena je kako bi se potvrdila adsorpcija inhibitora na površinu čelika. Pločice od čelika prije postavljanja u staklene posude volumena 700 ml su obrađene na način da su se brusile s brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400, te potom polirale glinicom (α -Al₂O₃, 10 μ m), odmašćene etanolom, isprane destiliranom vodom i osušene. Pločice od čelika stavljale su se u staklene posude koje su sadržavale 0.2 g inhibitora i u staklenu posudu bez inhibitora te su postavljene u peć na 60 °C na 1 sat kako bi se ubrzalo hlapljenje inhibitora. Potom su pločice vađene iz staklenih posuda u određenim vremenskim intervalima (0-5-10-20-60-120 minuta) kako bi se snimili njihovi FTIR spektri. Ispitivanja na pločicama su provedena na uređaju Shimadzu IRTracer-100 metodom spekularne refleksije uz korištenje Veemax III (Pike Technologies) komore. Za ova mjerenja korišten je živa kadmij telurij detektor (MCT) hlađen tekućim dušikom. Područje mjerenja iznosi 4000 do 650 cm⁻¹ s rezolucijom 4 cm⁻¹ i 500 snimanja po uzorku. Nakon dobivenih odziva rezultati se obrađuju kroz atmosfersku korekciju kako bi uklonili vrhovi za atmosfersku vodu i CO₂. Za usporedbu

snimljeni su i spektri praškastih inhibitora na modulu za prigušenu totalnu refleksiju (Attenuated Total Reflectance - ATR) s dijamantnim kristalom.



Slika 3.1 FTIR uređaj s Veemax III komorom

3.2.2 VIA test – test sposobnosti inhibicije pare

VIA (*Vapor Inhibitor Ability*, VIA) testom želi se procijeniti zaštita koju pruža pojedini VCI pri odabranim uvjetima vlažnosti zraka i temperature, uz eventualnu prisutnost dodatnih korozivnih vrsta u sustavu. Ispitivanje se provodi u četiri staklene posude koje na svojim poklopcima imaju postavljene metalne cijevi za postavljanje metalnih kupona. Metalni kuponi su najprije brušeni s brusnim papirom gradacije 800, 1200, 2400 i polirani glinicom. U tri posude postavlja se 0.2 g inhibitora u plastičnu lađicu, dok je četvrta bez inhibitora. Metalni kupon se postavlja u cijev na vrhu svake posude. Period u kojem je inhibitor hlapio i adsorbirao se na površinu kupona bio je 1 dan, u peći pri povišenoj temperaturi (40°C). Nakon djelovanja inhibitora na metalni kupon u posudu se dodaje se otopina glicerola i vode kojom se osigurava postizanje željene vlažnosti zraka (ovisno o omjeru glicerola i vode), kako bi došlo do kondenzacije na uzorku. Na taj način uzorak je pod djelovanjem korozije. Zaključak o djelovanju inhibitora donosi se kvalitativnom usporedbom izgleda uzorka koji nije bio u atmosferi inhibitora i onih koji jesu.⁷⁵ U ovom radu VIA testa rađen po njemačkoj DIN normi TL-8135-002 (Zaštita od korozije za vozila – Zaštita od korozije pomoću para inhibitora). Umjesto vode korištena je otopina kisele kiše, odnosno 1% NaCl u volumenu od 10 mL.

3.2.3 Ispitivanje hlapljenja inhibitora

Ispitivanje hlapljenja inhibitora provedeno je na način da se određena količina inhibitora (0.2 ili 0.5 g) postavi u nosač (čep ili lađica) i izvaže te hermetički zatvori u posudu određenog volumena u trajanju od dva sata. Dodatno ispitivanje hlapljenja provedeno je i s količinom inhibitora od 1 g u trajanju od dva tjedna. Posuda može biti ostavljena na sobnoj, povišenoj ili sniženoj temperaturi kroz određeni vremenski period. Nakon toga hlapljivi inhibitor se važe i utvrđuje smanjenje mase inhibitora usred njegova hlapljenja. U ovom radu su provedena ispitivanja hlapljivosti inhibitora na sobnoj temperaturi u trajanju od dva sata i dva tjedna.

3.2.4 Optička mikroskopija

Optički mikroskop Dino-Lite (slika 3.2) korišten je za snimanje površine uzoraka nakon provedenih korozijskih ispitivanja. To je prijenosni digitalni mikroskop visoke razlučivosti uz povećanja od 50x i 200x koji se temelji na principima klasične optičke mikroskopije, ali uz dodatak digitalne kamere i LED osvjetljenja. Zahvaljujući ugrađenom polarizacijskom filtru, moguće je snimanje sjajnih ili reflektirajućih površina kao što su metali.



Slika 3.2 Optička mikroskopija

3.2.5 Mjerenja kontaktnog kuta vode

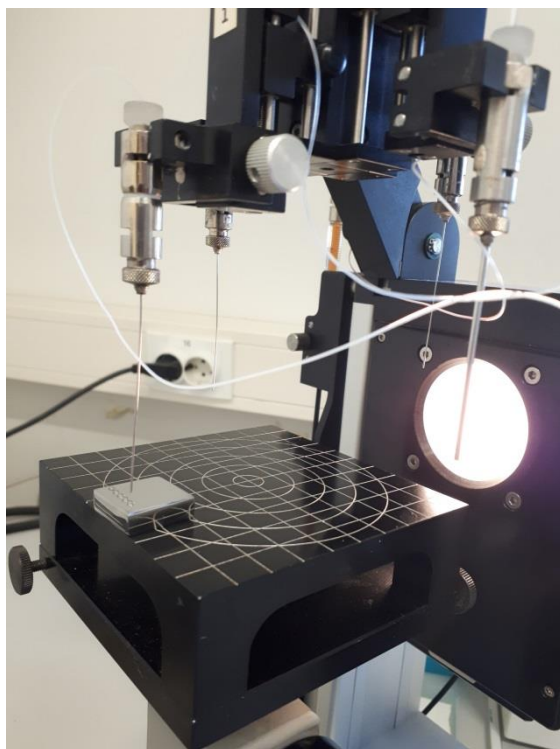
Kako bi se utvrdio utjecaj ispitivanih inhibitora na površinska svojstva čelika provedena su ispitivanja goniometrijskom metodom, odnosno metodom određivanja kontaktnog kuta vode. Kontaktni kut je kut koji zatvara rub kapljice kapljevine (najčešće vode) s površinom uzorka.

Ovaj kut je pokazatelj koliko se kapljevina "širi" po površini. U slučaju kada je ispitna kapljevina voda moguće su sljedeće situacije:

- Manji kontaktni kut ($< 90^\circ$) $\rightarrow$ površina je hidrofilna (dobro se moči)
- Veći kontaktni kut ($> 90^\circ$) $\rightarrow$ površina je hidrofobna (odbija vodu)
- Vrlo visok kut ($> 150^\circ$) $\rightarrow$ superhidrofobna površina⁷⁹

Povećanje kontaktnog kuta vode nakon izlaganja uzorka parama inhibitora znači da je površina postala više hidrofobna, što ukazuje na efikasno vezivanje inhibitora. Pomoću mjerenja kontaktnog kuta može se neizravno procijeniti pokrivenost površine inhibitorским slojem. Hidrofobni slojevi bolje štite od prodora vode i elektrolita, čime se smanjuje korozija.

U ovom radu mjerenja kontaktnog kuta vode su provedena na pločicama od ugljičnog čelika 5 x 5 cm koje su mjesec dana bile u staklenoj posudi s 1 g inhibitora A ili B pri sobnoj temperaturi od 25°C . Kontrolna mjerenja provedena su na uzorcima čelika koji nije bio izlagan atmosferi s VCI. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments (slika 3.3.), a kao testna kapljevina korištena je deionizirana voda.



Slika 3.3 Prikaz ispitivanja čeličnih pločica metodom kontaktnog kuta

3.2.6 Elektrokemijske tehnike

Elektrokemijske tehnike omogućuju dobivanje kvantitativnih podataka o brzinama korozije metala, a time i o djelovanju inhibitora korozije. Zbog toga je većina ispitivanja, u ovom radu, provedena elektrokemijskim tehnikama.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

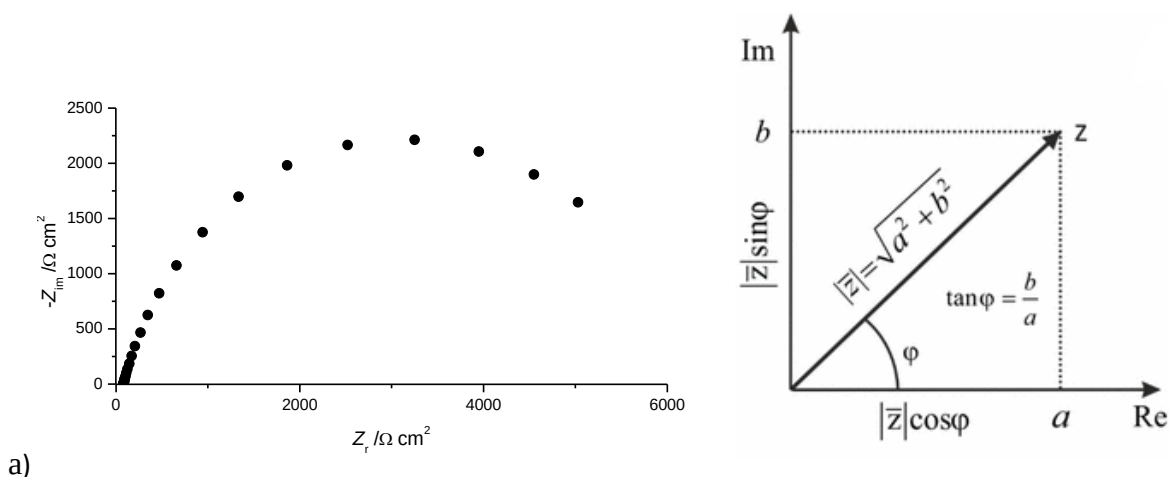
Elektrokemijske metode najčešće su metode za praćenje korozije u laboratorijskim istraživanjima i važne su za određivanje mehanizma inhibicije korozije. Uglavnom uključuju polarizacijska mjerenja i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EIS).

EIS je napredna, neinvazivna elektrokemijska tehnika koja se koristi za ispitivanje elektrokemijskih sustava – između ostalog u istraživanju korozije i učinkovitosti inhibitora korozije. EIS se temelji na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije “odgovora” i vremenske funkcije “pobude” nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog sustava.⁸⁰

Elektrokemijska impedancija se obično mjeri primjenom AC napona (izmjeničnog potencijala) određene amplitude na elektrokemijsku ćeliju, nakon čega se mjeri struja koja prolazi kroz ćeliju.⁸¹ EIS mjeri impedanciju (Z), tj. ukupni otpor koji sustav pruža protoku izmjenične struje. Ona uključuje i otpore prolasku izmjenične struje kroz otporničke, induktivne i kapacitivne elemente u elektrokemijskom sustavu. Impedancija primjerice ovisi o otporu elektrolita (R_s), otporu prijenosu naboja (R_{ct}), kapacitetu elektrokemijskog dvosloja (C_{dl}), a može ovisiti i o otporu i kapacitetu oksidnog sloja na površini metala ili difuzijskim procesima. Mjerenja se provode u spektru frekvencija pobudnog signala, s obzirom da impedancija kapacitivnih i induktivnih elemenata ovisi o pobudnoj frekvenciji. Trajanje mjerenja ovisi o odabiru raspona frekvencija u kojima se ono provodi. Tijekom tog vremena sustav koji se mjeri mora biti u stacionarnom stanju. Važno je i da amplituda pobudnog naponskog signala bude takva da je odnos struje i potencijala linearan u području mjerenja. U praksi je to najčešće 5-10 mV.

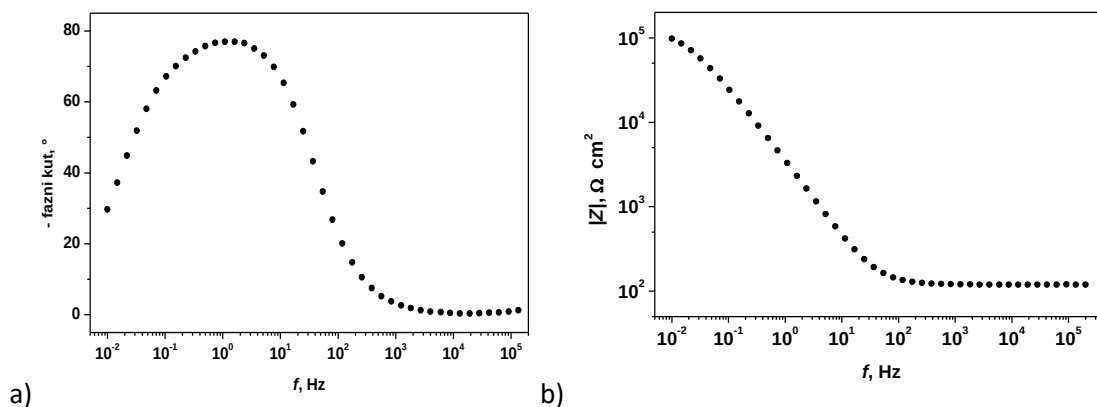
Dobiveni rezultati se prikazuju Nyquistovim (slika 3.4) i Bodeovim dijagramom (slika 3.5). Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti impedancije. Realna komponenta predstavlja impedanciju koja je posljedica ohmskih otpora u sustavu, koji ne uzrokuju pomak u fazi između struje i napona, dok je

imaginarna komponenta impedancije funkcija kapacitivnih i induktivnih elemenata u sustavu koji ujedno uzrokuju pomak u fazi između struje i napona. Na Nyquistovom dijagramu ukupna impedancija se može prikazati kao vektor dužine $|Z|$. Kut između vektora i x-osi, naziva se fazni kut (slika 3.4b). Fazni kut je razlika u vremenu (izražena u stupnjevima) između maksimuma napona i struje u izmjeničnom električnom signalu. Nyquistovi dijagrami imaju jednu glavnu manu. Kada se pogleda bilo koju točku na dijagramu, ne može se saznati koja je frekvencija korištena za mjerenje te točke.



Slika 3.4 a) Primjer Nyquistova dijagrama; b) određivanje faznog kuta i modula impedancije^[82]

Bodeov prikaz impedancijskog spektra daje logaritmom frekvencije pobude na x-osi, a na dvjema y-osima su prikazani modul impedancije i fazni kut. Za razliku od Nyquistovog dijagrama, Bodeov dijagram pokazuje informacije o frekvenciji.



Slika 3.5 Primjer Bodeova dijagrama a) prikaz faznog kuta; b) prikaz modula impedancije

Često se dobiveni impedancijski spektri analiziraju pomoću električnih ekvivalentnih krugova (modela) kako bi se dobile vrijednosti navedenih impedancijskih parametara. Većina elemenata u tom modelu su uobičajeni električni elementi, poput otpornika, kondenzatora i zavojnica. Da bi model bio koristan, njegovi elementi trebaju imati fizičku osnovu u elektrokemiji sustava.

Na kontaktu između elektrode i okolnog elektrolita formira se elektrokemijski dvosloj. On nastaje kada se ioni iz otopine adsorbiraju na površinu elektrode, odnosno kada dolazi do grupiranja naboja (iona i dipolnih molekula vode) uz elektrodu uslijed razlike u elektrokemijskim potencijalima elektrode i elektrolita. Elektrokemijski dvosloj se ponaša kao kondenzator pa zato njegova kapacitivna svojstva možemo uočiti u EIS spektru.

Kad se potencijal elektrode odmakne od ravnotežne vrijednosti (tj. potencijala otvorenog kruga), kaže se da je elektroda polarizirana. Polarizacija elektrode dovodi do prolaska struje uslijed elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na njezinoj površini. Iznos te struje ovisi o kinetici reakcija i difuziji reaktanata prema ili od elektrode. Ravnotežni potencijal definiran je ravnotežom dviju različitih elektrokemijskih reakcija – jedna daje katodnu, a druga anodnu struju. Potencijal se stabilizira u točki gdje su katodna i anodna struja jednake. Taj potencijal zove se miješani korozijski potencijal. Ako elektroda aktivno korodira, tada se struja koja odgovara anodnoj odnosno ekvivalentnoj katodnoj struji naziva korozijska struja. Difuzija reaktanata ili produkata također može stvoriti impedanciju, poznatu kao Warburgova impedancija. Ta impedancija ovisi o frekvenciji pobude.

Metal prekriven neoštećenim premazom obično ima vrlo visoku impedanciju. Ona je posljedica dielektričnih svojstava premaza i visokog ohmskog otpora pora u premazu. Kada se EIS koristi za ispitivanje premaza, mjerene podatke se analizira pomoću odgovarajućeg modela koji dodatno uključuje otpor pora u filmu koje omogućuju pristup elektrolita metalnoj površini te kapacitet premaza. Na temelju tih parametara procjenjuje se stupanj degradacije premaza.⁸¹

EIS mjerenja su u ovom radu provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) s amplitudom od 10 mV i u frekvencijskom rasponu od 100 kHz do 10 mHz. Sva ispitivanja provedena su nakon 1 sata stabilizacije korozijskog potencijala, osim ako je drugačije specificirano za određeno mjerenje. Za usklađivanje eksperimentalnih podataka odabranim električnim ekvivalentnim krugovima korišten je program ZsimpWin. Sva elektrokemijska

mjerenja provedena su pomoću potencijostata BioLogic SP-300 i programa EC-Lab (Biologic, Seyssinet-Pariset, Francuska).

Polarizacijska mjerenja

Budući da se korozija odvija putem elektrokemijskih reakcija, elektrokemijske tehnike su idealne za proučavanje procesa korozije. U elektrokemijskim istraživanjima koristi se metalni uzorak male površine kao model metala u korozivnom sustavu. Metalni uzorak se uranja u otopinu tipičnu za okoliš metala u sustavu koji se proučava. Dodatne elektrode (protuelektroda i referentna) također se uranjaju u otopinu, i spajaju na uređaj koji se naziva potencijostat. Potencijostat omogućuje kontrolirano mijenjanje potencijala metalnog uzorka i mjerenje struje koja prolazi kao funkcija primijenjenog potencijala. Polarizacijska mjerenja moguće je provoditi potencijostatski ili galvanostatski. Kada se polarizacija provodi potencijostatski, pobuda je promjena potencijala a mjeri se struja, a kada se provodi galvanostatski, pobuda je promjena struje a mjeri se potencijal.⁸³ Izmjerena ovisnost struje koja teče kroz sustav o potencijalu naziva se polarizacijska krivulja.

Tafelova ekstrapolacija je metoda koja se koristi za određivanje kinetičkih parametara, korozijskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozijske struje (j_{kor}) ekstrapolacijom pravaca iz linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje u polulogaritamskom dijagramu $\log j - E$.⁸⁴ Korozijska struja i potencijal određuju se iz sjecišta anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Metoda se koristi za ispitivanje brzine korozije, učinkovitosti inhibitora, te mehanizama reakcija na metalnim površinama u korozivnim sredinama. Wagner – Traudova jednačba daje ovisnost struje o polarizaciji mješovitih sustava pod aktivacijskom kontrolom (3).⁸⁵

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_a} - \frac{2.303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (3)$$

I_{kor} – jakost korozijske struje [A];

E_{kor} – korozijski potencijal [V];

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca [$V \text{ dek}^{-1}$]

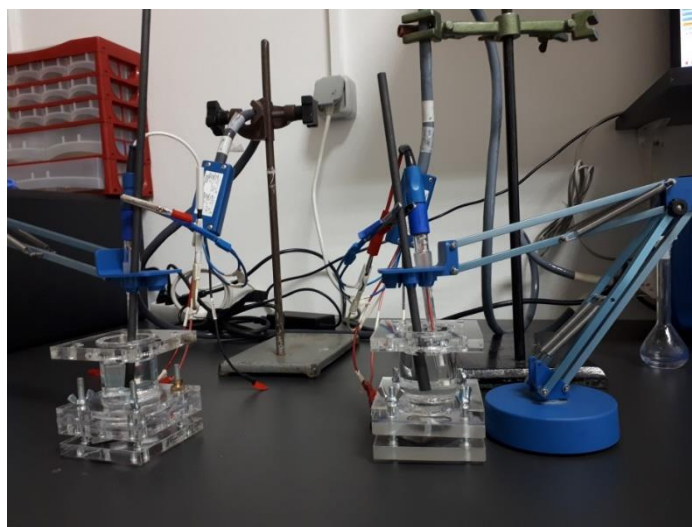
b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca [$V \text{ dek}^{-1}$]

U ovom radu polarizacijska mjerenja provedena su u širem rasponu potencijala od -150 mV u odnosu na E_{OC} do $+150\text{ mV}$ u odnosu na E_{OC} , s brzinom polarizacije od 0.166 mV/s . Za određivanje korozijskih parametara iz polarizacijskih krivulja korištena su polarizacijska mjerenja. U ovom radu za polarizacijska mjerenja korišten je samo troelektrodni sustav koji se sastojao od radne elektrode od ispitivanog S235JR čelika, protuelektrode u obliku grafitnog štapića i referentne zasićene kalomel elektrode.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u različitim eksperimentalnim sustavima koji su detaljnije opisani u nastavku teksta.

3.3 Ispitivanja u masi otopine - troelektrodna elektrokemijska ćelija

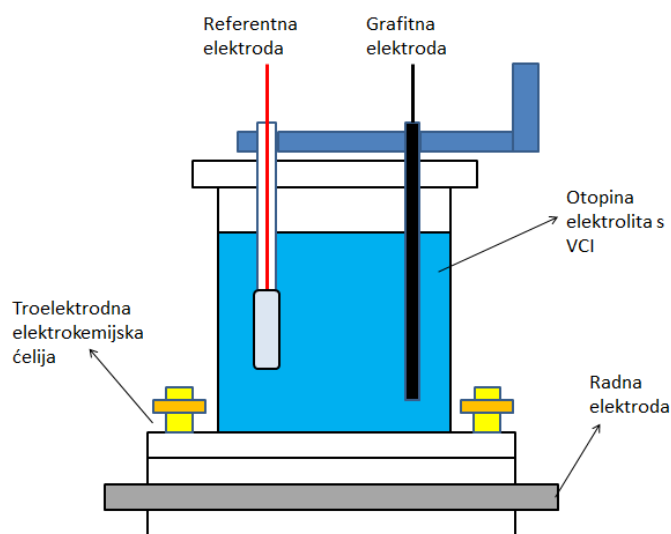
Ispitivanja u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji provedena su u masi elektrolita kao što je prikazano na slici 3.6.



Slika 3.6 Sustav troelektrodne elektrokemijske ćelije s pločicom $5 \times 5\text{ cm}$

Čelične pločice dimenzija $5 \times 5\text{ cm}$ korištene su kao radne elektrode. Pločice su izbrušene brusnim papirom finoće 800, 1200, 2400, te potom odmašćene etanolom i ispirane destiliranom vodom. Nakon sušenja pločice se postavljaju u posebno dizajnirane elektrolitske ćelije koje na dodirnoj strani pločice i elektrolita imaju gumene brtve koje osiguravaju da ispitna površina bude 4.91 cm^2 . Troelektrodni elektrokemijski sustav (slika 3.7) još sadrži protuelektrodu (grafit) i referentnu (zasićenu kalomel elektrodu) uronjene u otopinu kisele kiše ili otopinu 1% NaCl-a. Istraživanja su provedena u ćelijama s 50 mL korozivne otopine. Radna elektroda (čelična pločica) je elektroda u elektrokemijskoj ćeliji na kojoj se odvija

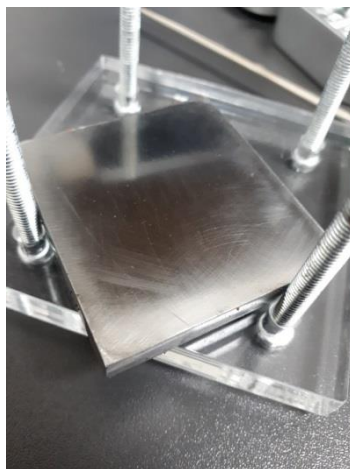
elektrokemijska reakcija koja se proučava. Protuelektroda (grafitna) je elektroda koja služi za zatvaranje strujnog kruga s radnom elektrodom i tako omogućuje protok struje tijekom elektrokemijskog ispitivanja. Referentna (kalomel) elektroda omogućuje mjerenje potencijala radne elektrode. To je elektroda konstantnog potencijala koja ne ovisi o sastavu otopine. Kako bi prvo odredili optimalnu koncentraciju inhibitora koji nam je potreban za adekvatnu zaštitu korozijska ispitivanja provedena su polarizacijskim mjerenjima. Ispitan je raspon koncentracija oba inhibitora od 4 – 40 g/L za otopinu kisele kiše, odnosno 10 – 40 g/L za otopinu NaCl-a nakon 2 sata od uranjanja u otopinu. Nakon odabira optimalne koncentracije korozijska ispitivanja provedena su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ispitivano je djelovanje inhibitora A i B pri odabranoj koncentraciji od 20 g/L i to nakon 1 sat od uranjanja u ispitivani elektrolit kako bi se uspostavila stabilna vrijednost korozijskog potencijala. Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi od 25°C. Dodatna ispitivanja provedena su kod povišene temperature od 40°C, no tu su korištene pločice manjih dimenzija, što će biti prikazano u nastavku.



Slika 3.7 Shematski prikaz sustav troelektrodne elektrokemijske ćelije

Dio ispitivanja proveden je na čistim metalnim površinama, a dio na korodiranim (slika 3.8 i 3.9). Korodirane površine dobivene su tako da se uzorci postavljaju u čašu u kojoj se nalazi otopina umjetne kiše (0.2 g/L NaNO₃, 0.2 g/L NaHCO₃, Na₂SO₄, pH=8) u kojoj stoje četiri dana, nakon kojeg se jedan dan suše, pa ponovno uranjaju u otopinu na jedan dan, nakon kojeg opet slijedi sušenje od jednog dana sve na sobnoj temperaturi. Svrha ovakvog postupka je da se na pločicama dobije hrđa koja nije lako topiva u ispitivanim elektrolitima i dobro

prianja uz metalnu površinu. Ispitivanja na korodiranim pločicama provedena samo pri sobnoj (25°C) temperaturi.

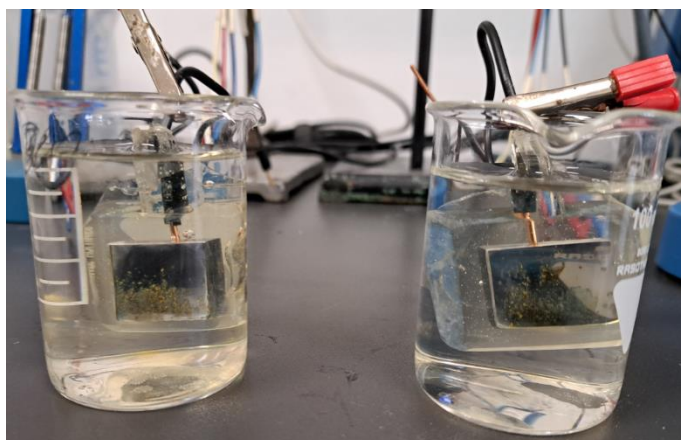


Slika 3.8 Čisti uzorak metala nakon poliranja



Slika 3.9 Laboratorijski dobivena hrđa na uzorcima metala

Za ispitivanja u masi otopine pri povišenoj temperaturi (40°C) korištene su elektrode od čeličnih pločica dimenzija od $1.9 \times 1.9 \text{ cm}$ (slika 3.10).



Slika 3.10 Elektroda s pločicom $1.9 \times 1.9 \text{ cm}$



Slika 3.11 Ispitivanje u masi otopine elektrode s pločicom 1.9 x 1.9 cm pri povišenoj temperaturi

Pločice su najprije brušene brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400 sa svih strana radi skidanja boje i korozivskih produkata. Na pozadinu se lemi bakrena žica radi ostvarivanja elektrodnih kontakata. Pločice su potom stavljene u čašu s etanolom u ultrazvučnu kupelj kako bi se uklonile nečistoće. Osušene i očišćene zalemljene pločice postavljaju se u kalupe u koje se ulijeva smjesa smole. Smjesa smole sastoji se od dvokomponentne epoksidne smole (Novapox veza) s komponentom A i B u težinskom omjeru $A:B = 2:1$ koje se zamješavaju u čaši koja se stavlja u vakuum kako bi se uklonili mjehuriće zraka. Tako dobivene elektrode nakon sušenja poliramo ponovno brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400 prednje strane za elektrokemijska mjerenja. Istraživanja su provedena pri povišenoj temperaturi od 40°C , korištenjem vodene kupelji (slika 3.11). Inhibitori su otopljeni u jednom od prethodno spomenutih korozivnih elektrolita u koncentraciji od 20 g/L, a elektrokemijska ispitivanja provedena su kao što je prethodno opisano za sobnu temperaturu.

3.3.1 Ispitivanja u troelektrodnom sustavu s agarom

Dio istraživanja proveden je uz korištenje posebno dizajniranog troelektrodnog sustava gdje je umjesto kapljevitoeg elektrolita korišten hidrogel od agara. Na taj način mogla su se provesti mjerenja na pločicama na kojima je bio adsorbiran inhibitor iz parne faze.

Ispitivanje započinje pripremom čeličnih pločica dimenzija 5 x 5 cm koje se prije postavljanja u staklenu posudu bruse brusnim papirom finoće 800, 1200, 2400, odmaste etanolom i isperu destiliranom vodom. Nakon sušenja postavljene su u staklenu posudu u koju je istovremeno dodano i 0.2 g inhibitora. Nakon 3 dana hlapljenja u staklenoj posudi dodaje se 10 mL otopine

1% NaCl, odnosno simulirana otopina kisele kiše (0.2 g/L NaNO₃, 0.2 g/L NaHCO₃, Na₂SO₄, pH=6.5). Otopina se dodaje kako bi ispitali djelovanje inhibitora u parnoj fazi na površini čelične pločice (slika 3.12). Mjerenja su provedena na pločicama nakon 24 sata od dodavanja otopine na sobnoj temperaturi 25°C.

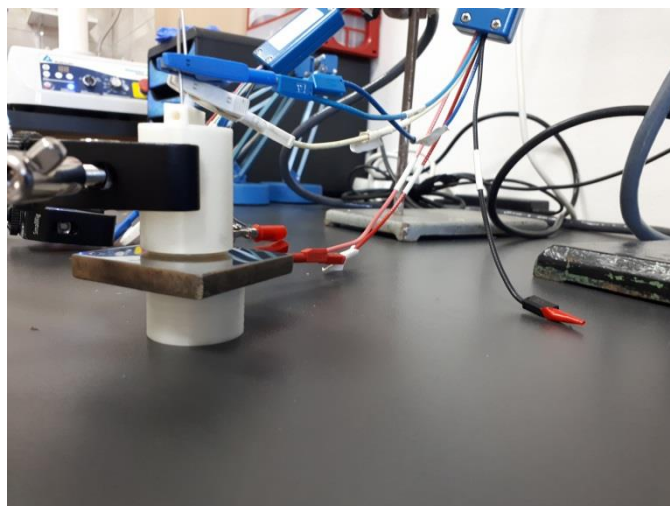
Nakon djelovanja inhibitora pločica je postavljena za ispitivanje u troelektrodnom sustavu s elektrolitom u obliku agara hidrogela površine 4.91 cm². Agar hidrogel se dobiva na način da se prirodni agar pomiješa s otopinom kisele kiše i zagrije do vrenja kako bi se agar otopio (0.5 g agara na 20 mL kisele kiše za jednu elektrodu). Potom se bistra otopina ulije u kalup i ostavi na hlađenju. U kalup se stavljaju i dvije elektrode od nehrđajućeg čelika od kojih će jedna služiti kao pseudoreferentna elektroda, a druga kao protuelektroda (slika 3.13).⁸⁶ Tako pripremljen mjerni sustav se prislanja na površinu čelične pločice tretirane inhibitorom (slika 3.14). Mjerenje se na ovaj način odvija uz znatno manje elektrolita nego što je to slučaj sa klasičnom troelektrodnom ćelijom.



Slika 3.12 Djelovanje inhibitora u parnoj fazi na čeličnu pločicu 5 x 5 cm



Slika 3.13 Agar hidrogel



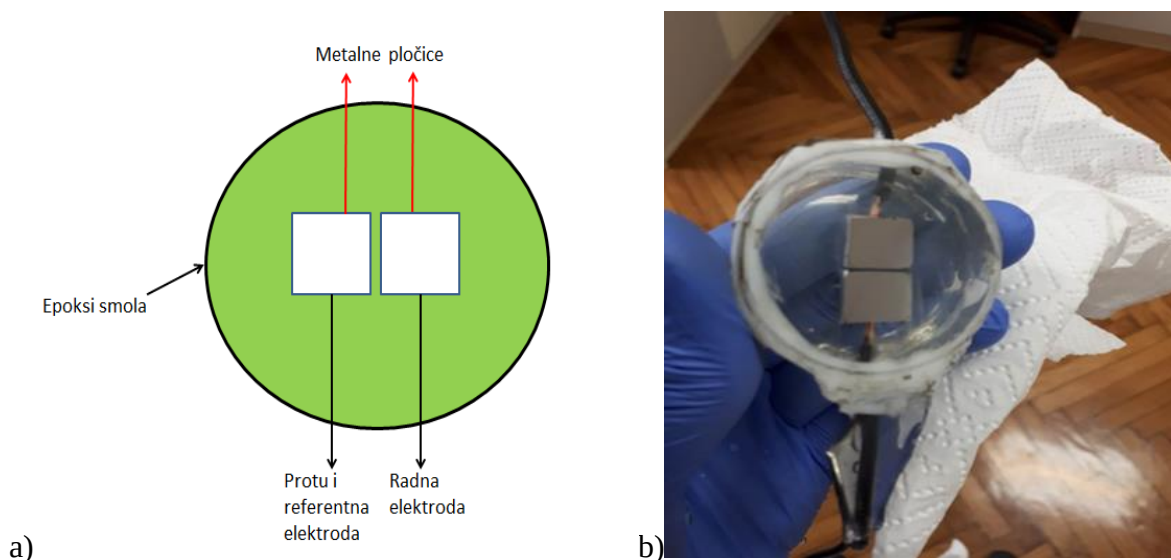
Slika 3.14 Troelektrodni sustav s agar hidrogelom

3.4 Istraživanja na planarnim elektrodama

U ovom radu istraživanja u tankom filmu elektrolita provedena su na planarnim elektrodama različitih izvedbi. Planarne elektrode mogu se podijeliti na sustav s: dvije elektrode u obliku disk pločica i sustav elektroda u obliku češlja s 8, odnosno 9 identičnih pločica.

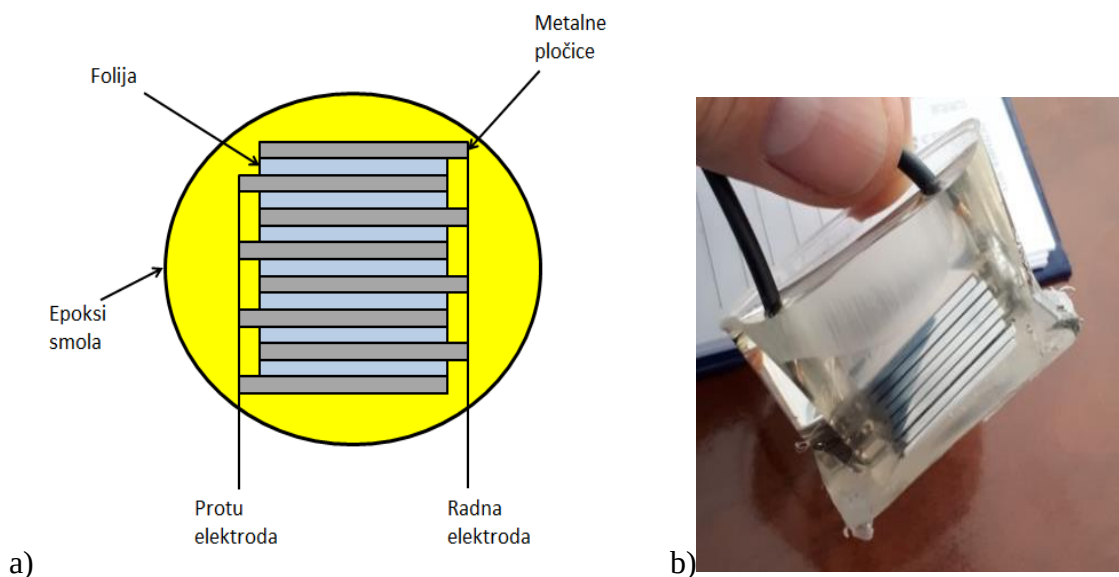
Sustav s dvije elektrode u obliku disk pločica prikazan je na slici 3.15. Par identičnih metalnih pločica ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)⁵⁵ ugrađen je paralelno u epoksidnu smolu s razmakom od 1 mm između pločica. U ovoj postavi jedna čelična pločica EN 10025 S235JR služila je kao radna elektroda, dok je druga istovremeno služila kao protu i referentna elektroda. Elektrode

su pripremljene na način da se na pozadinu dviju pločice dimenzija 1 x 1 cm lemi po jedna bakrena žica radi ostvarivanja elektrodnih kontakata. Pločice se potom stavljaju u čašu s etanolom u ultrazvučnu kupelj kako bi se uklonile nečistoće. Osušene i očišćene zalemljene pločice postavljaju se u kalupe na koje se ulijeva smjesa dvokomponentne epoksidne smole (Novapox veza), pri čemu su elektrode fiksirane za podlogu i razmaknute 1 mm.



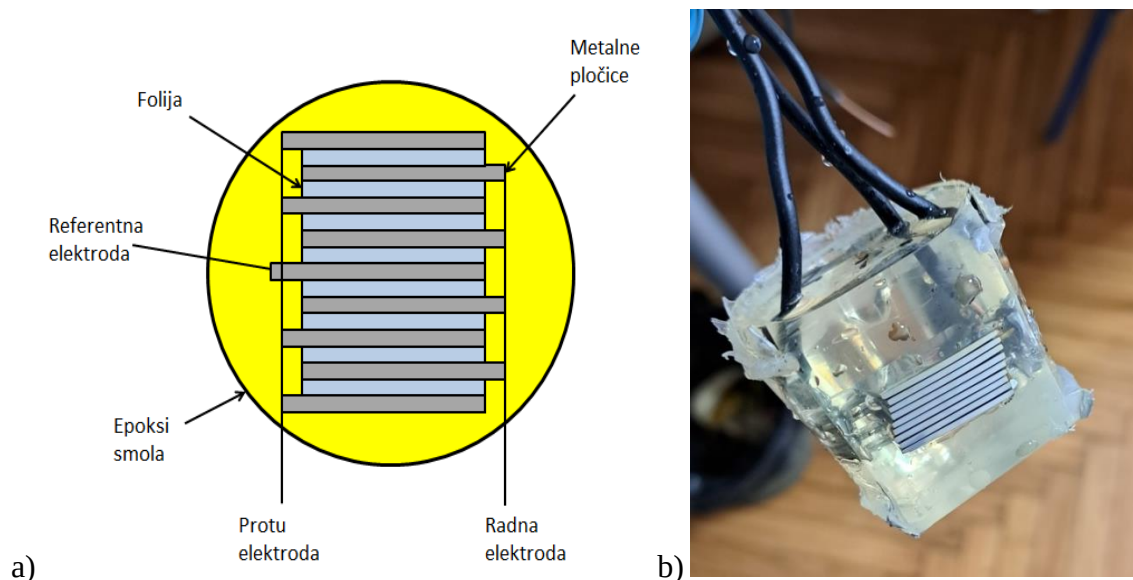
Slika 3.15 a) Shematski prikaz sustava s dvije elektrode; b) Sustav s dvije elektrode

Sustav 8 elektroda u obliku češlja⁶⁰ izrađena je od pločica od ugljičnog čelika (EN 10025 S235JR) s izloženom površinom od 2×0.1 cm, pri čemu je 8 identičnih pločica bilo međusobno odvojeno folijama debljine 0.5 mm prije nego što su učvršćene u epoksidnu smolu.⁶⁵ Četiri od tih pločica služile su istovremeno kao protuelektrode i pseudoreferentne elektrode, dok su preostale četiri korištene kao radne elektrode (slika 3.16).



Slika 3.16 a) Shematski prikaz sustava s 8 elektroda u obliku češlja; b) Sustav elektroda u obliku češlja

Sustav od 9 elektroda u obliku češlja⁵⁷ također je izrađen od pločica od ugljičnog čelika (EN 10025 S235JR) s izloženom površinom od 2×0.1 cm, pri čemu je 9 identičnih pločica bilo međusobno odvojeno folijama debljine 0.5 mm prije nego što su učvršćene u epoksidnu smolu (slika 3.17). Četiri od tih pločica služile su kao protuelektrode, četiri su korištene kao radne elektrode, dok je središnja pločica imala ulogu pseudoreferentne elektrode.

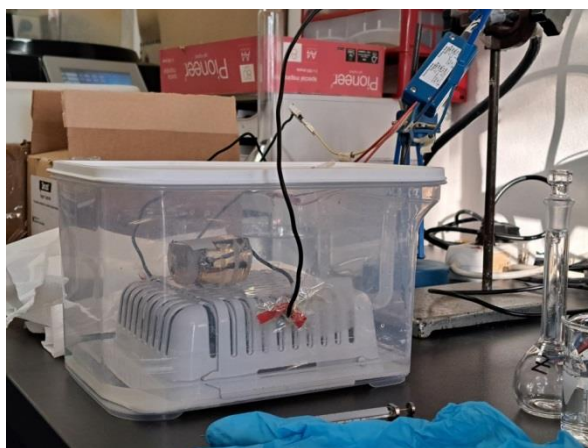


Slika 3.17 a) Shematski prikaz sustava 9 elektroda u obliku češlja; b) Elektroda u obliku češlja

Sustav s 8 pločica sastoji se od 4 pločice s proširenjem na lijevoj strani i od 4 pločice s proširenjem na desnoj strani kako bi se na njih mogle zalemiti bakrene žice svaka s jedne strane.

Sustav s 9 pločica ima u sredini dodatnu pločicu s proširenjem u sredini koja je umetnuta u sredinu i na koju se lemi treća bakrena žica.

Sva mjerenja na ovim elektrodama bilo u masi otopine ili u tankom sloju provedena su pri sobnoj temperaturi od 25°C.



Slika 3.18 Ispitivanje planarnih elektroda u tankom sloju elektrolita u komori

Za navedene sustave elektroda istraživanja su provedena pri sljedećim uvjetima:

1. Priprema elektroda

- Brušenje: Sve elektrode su brušene brusnim papirom granulacije 800, 1200 i 2400
- Odmašćivanje etanolom i ispiranje destiliranom vodom

2. Vrste ispitivanja

- Ispitivanja su provedena u:
 - Masi elektrolita (50 mL) u laboratorijskoj čaši
 - Tankom sloju elektrolita:
 - Kapanjem 120 μL otopine s mikropipetom na голу površinu čelika ili na filter papir na površini. Debljina sloja elektrolita iznosila je približno 0.5 mm.
 - Kondenzacije vode u zatvorenoj komori (slika 3.18)

3. Vrste korozivnih medija

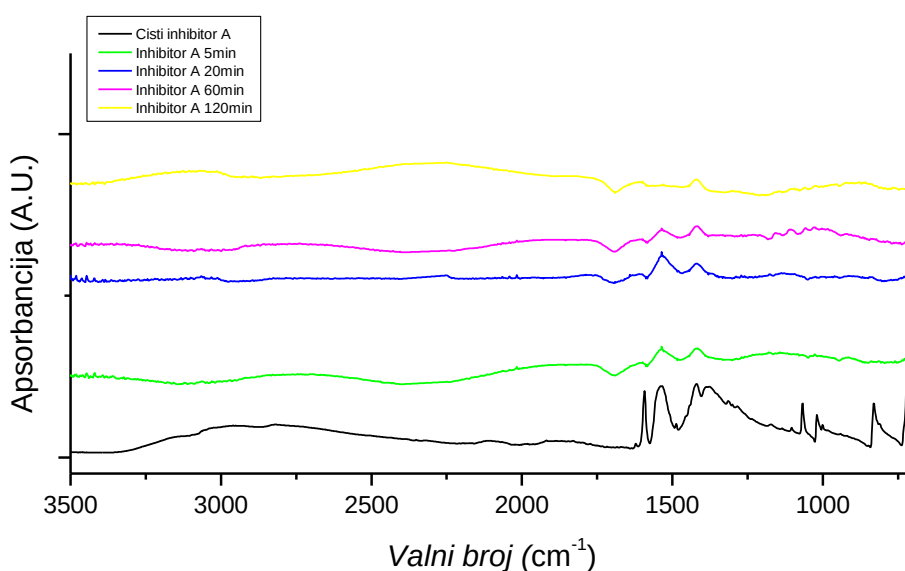
- Umjetna kisela kiša (0.2 g/L NaNO_3 , 0.2 g/L NaHCO_3 , 0.2 g/L Na_2SO_4)

- 1% NaCl otopina
4. Temperatura i uvjeti ispitivanja
 - Elektrokemijska ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi (25 °C)
 - Kod ispitivanja uz hlapljenje inhibitora, komora s vodom i inhibitorom se grijala 20h u peći na 40°C, nakon čega je hlađena 2 sata na sobnoj temperaturi prije početka mjerenja.
 5. Koncentracija inhibitora:
 - U otopini: 20 g/L
 - U komori za hlapljenje: 0.2 g inhibitora u ladici
 6. Komora za za provođenje ispitivanja u tankom filmu elektrolita
 - Volumen komore: 3 L
 - Dodana destilirana voda za održavanje visoke vlažnosti kako bi se spriječilo isparavanje tankog filma
 - Korištena u metodama kapanja i hlapljenja
 7. Metoda ispitivanja
 - Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) primijenjena za sve vrste elektroda i sve uvjete

4 Rezultati i diskusija

4.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) analizirani su uzorci čelika koji su bili smješteni u zatvorene posude s 0.2 g praškastih inhibitora, pri 60 °C, kako bi se potvrdila njihova adsorpcija iz parne faze. Površina čeličnih pločica snimana je nakon 1 sata te potom još periodički kroz 2 sata. Slika 4.1. prikazuje dobivene FTIR spektre za pločice koje su bile izložene atmosferi s inhibitorom A kao i spektar samog inhibitora.



Slika 4.1 Prikaz spektra inhibitora A i čeličnih pločica nakon 1 sat u atmosferi inhibitora A pri 60 °C

Kao što je prethodno navedeno inhibitori korozije korišteni u ovom radu su na bazi amonijeva benzoata pa su zato uspoređeni s literaturnim podacima za amonijev benzoat. Karakteristični apsorpcijski vrhovi IR spektra amonijevog benzoata prema literaturi su:

Tablica 4.1 Karakteristični IR spektar amonijevog benzoata^[87-89]

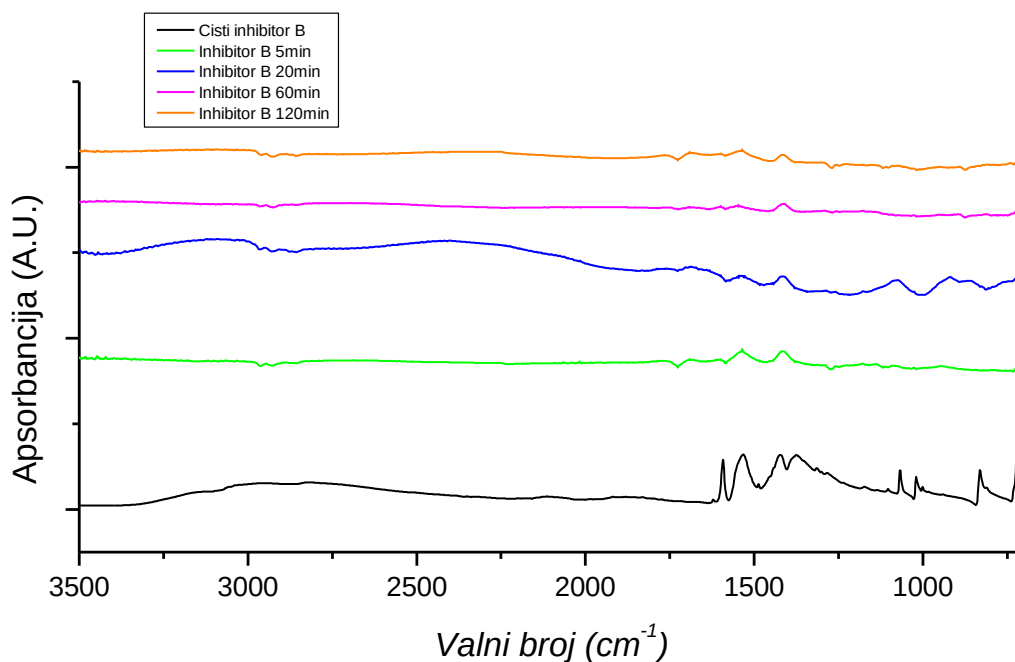
$\nu_{\text{C-H aromatski}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	ν_{COO^-} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{C-H}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{N-H}}$ (cm^{-1})
3018–3009, 2998–2990	1595	1547, 1390	1554, 1449, 1398	717, 707, 692	3128

ν - vibracija rastezanja, δ - vibracija savijanja izvan ravnine

Na slici 4.1 na spektru čistog inhibitora A vidimo izraženiji vrh za C=O na 1591 cm^{-1} kao i vrhove na 1535 i 1369 cm^{-1} koji odgovaraju karboksilatu. Izraženiji vrh pri 1414 cm^{-1} može se povezati sa rastezanjem C=C veza u benzoatu. Prisutan je i izražen vrh na 715 cm^{-1} koji se može pripisati vibraciji C–H (aromatski) savijanja izvan ravnine. Pri visokim valnim brojevima (oko 3000 cm^{-1}) vidljivi su vrhovi koji odgovaraju vibracijama N-H i C-H rastezanja. Sumarno, dobiveni FTIR spektar odgovara literaturnim podacima za amonijev benzoat.⁸⁷

Za spektre dobivene na ugljičnoj pločici s adsorbiranim inhibitorom A, FTIR spektar pokazuje nešto manji broj apsorpcijskih vrhova, pri čemu su najizraženiji oni pri 1535 i 1419 cm^{-1} , dok su oni oko 3000 cm^{-1} nešto slabije vidljivi, ali su prisutni i potvrđuju da je došlo do adsorpcije inhibitora na površinu čelika nakon 60 minuta izlaganja atmosferi inhibitora pri 60°C . Daljnjim stajanjem pločica u posudi s inhibitorom nije došlo do porasta intenziteta apsorpcijskih vrhova što može ukazivati na to da je već nakon 60 minuta površina pločica prekrivena monoslojem inhibitora.

.



Slika 4.2 Prikaz spektra inhibitora B i čeličnih pločica nakon 1 sat u atmosferi inhibitora B pri 60 °C

Na slici 4.2 dan je FTIR spektar za inhibitor B i čelične pločice koje su bile u 60 ili više minuta u zatvorenoj posudi s inhibitorom B. Usporedbom sa spektrom inhibitora A, vidi se da su spektri gotovo identični što potvrđuje da su oba inhibitora načelno istog sastava, tj. da sadrže amonijev benzoat. Položaj apsorpcijskih vrhova na spektrima pločica također je vrlo sličan onima na slici 4.1., iako su nešto slabije izraženi. I kod ovog inhibitora se može zaključiti da je došlo do njegove adsorpcije na čelik.

4.2 Ispitivanje hlapljenja inhibitora

Rađeno je i ispitivanje hlapljivosti inhibitora iz posudica različitih površina i masa inhibitora za vrijeme hlapljenja od dva sata, odnosno dva tjedna pri sobnoj temperaturi.

U nastavku su prikazani rezultati ispitivanja hlapljenja inhibitora A u uvjetima nakon dva sata pri sobnoj temperaturi gdje je početna masa inhibitora bila 0.2 g u čepu (površine 6.15 cm²) i 0.5 g u lađici (površine 16.4 cm²) prije postavljanja u tri staklene posude zasebno. Prosječna masa koja je ishlapila u sve tri staklene posude za čep bila je 0.00056 g što je 9.11×10^{-5} g/cm², dok je za lađicu bila 0.00078 g, odnosno 4.76×10^{-5} g/cm². Iako je očekivano ukupno veća masa inhibitora ishlapila s veće površine (lađica), nije sasvim jasan uzrok dobivene veće

hlapljivosti inhibitora po površini za čep. Jedno moguće objašnjenje bi bilo u higroskopnosti ovog inhibitora, koja je uočena kod provedbe eksperimenta. Veća izložena površina inhibitora može doprinijeti značajnijem vezanju vlage iz zraka prisutnog u staklenci, a time i smanjenja njegovog hlapljenja.

Rezultati ispitivanja hlapljenja inhibitora B pri sobnoj temperaturi nakon dva sata daju promjenu mase inhibitora za čep 0.00013 g što je $2.11 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^2$, dok je za lađicu bila 0.00063 g , odnosno $3.84 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^2$. Rezultati za inhibitor B upućuju na bolje hlapljenje na većoj površini lađice što je i u skladu s očekivanjima.

Sumarno, inhibitor A pokazuje bolje hlapljenje u oba segmenta (čep i lađica) u odnosu na inhibitor B, nakon dva sata hlapljenja na sobnoj temperaturi.

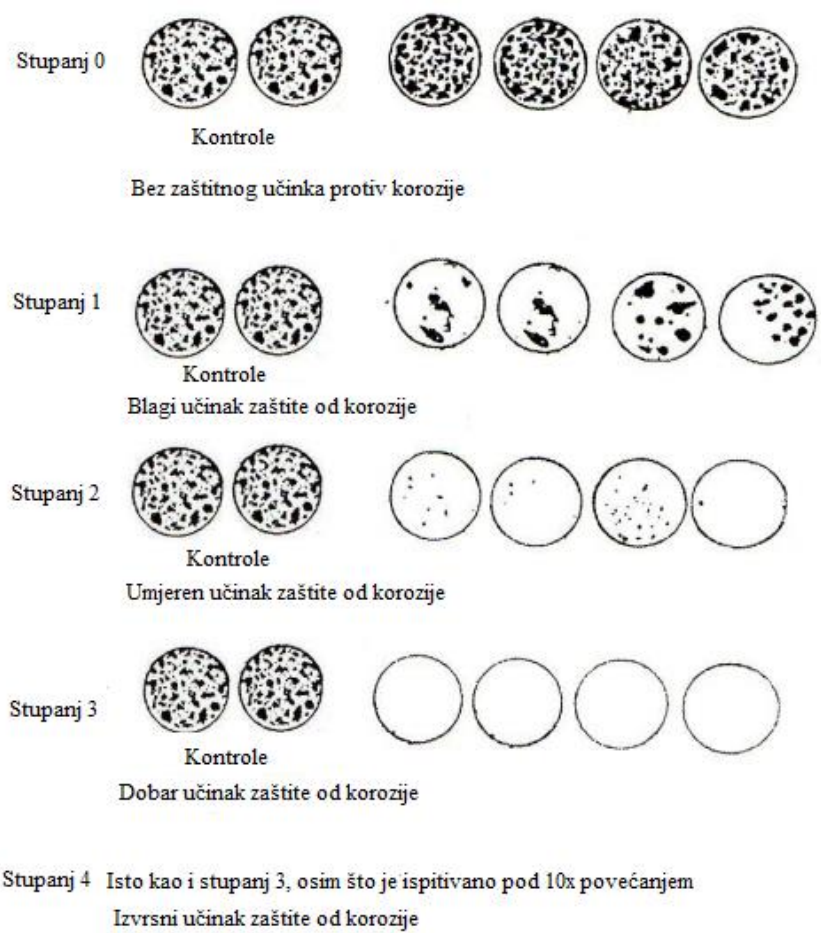
U nastavku su prikazani rezultati ispitivanja hlapljenja inhibitora A kroz dva tjedna pri sobnoj temperaturi. Početna masa inhibitora bila je 1 g u čepu (površine 6.15 cm^2) i u lađici (površine 16.4 cm^2) prije postavljanja u tri staklene posude. Prosječna masa koja je ishlapila u sve tri staklene posude za čep bila je 0.00074 g što je $1.20 \times 10^{-4}\text{ g/cm}^2$, dok je za lađicu bila 0.00092 g što je $5.61 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^2$.

Rezultati ispitivanja hlapljenja inhibitora B pri sobnoj temperaturi nakon dva tjedna daju promjenu mase za čep 0.00037 g što je $6.02 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^2$, dok je za lađicu bila 0.00071 g što je $4.33 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^2$.

Sumarno, inhibitor A pokazuje bolje hlapljenje u odnosu na inhibitor B te se također može zaključiti da kod hlapljenja 2 sata na sobnoj temperaturi nije postignuto maksimalno zasićenje posude volumena 1L parama inhibitora.

4.2.1 VIA test

VIA test je uobičajena metoda za ispitivanje djelovanja parnofaznih inhibitora na temelju koje se donosi kvalitativna ocjena o njihovoj djelotvornosti. Ocjenjuje se stupanj zahrđalosti površine prema odabranom standardu, kao što je prikazano na slici 4.3 (npr. prema NACE TM0208-2008)⁶⁸. Zaključak o djelovanju inhibitora donosi se kvalitativnom usporedbom izgleda uzorka koji nije bio u atmosferi inhibitora i onih koji jesu.



Slika 4.3. Predložak za ocjenjivanje grupe uzoraka pri VIA testu^[68]

Na slici 4.4. dan je izgled uzoraka nakon ispitivanja djelovanja inhibitora A u otopini kisele kiše. U desnom gornjem uglu je prikaz uzorka koji je bio u posudi bez inhibitora, dok su ostala tri uzorka bila u posudama s inhibitorom.



Slika 4.4 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora A u kiseloj kiši

Iz vizualne analize kupona vidljivo je da spadaju u razred 3 po normi TM0208-2008, koji ocjenjuje inhibitora kao jako dobro zaštitno sredstvo protiv korozije.



Slika 4.5 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora A u 1% NaCl

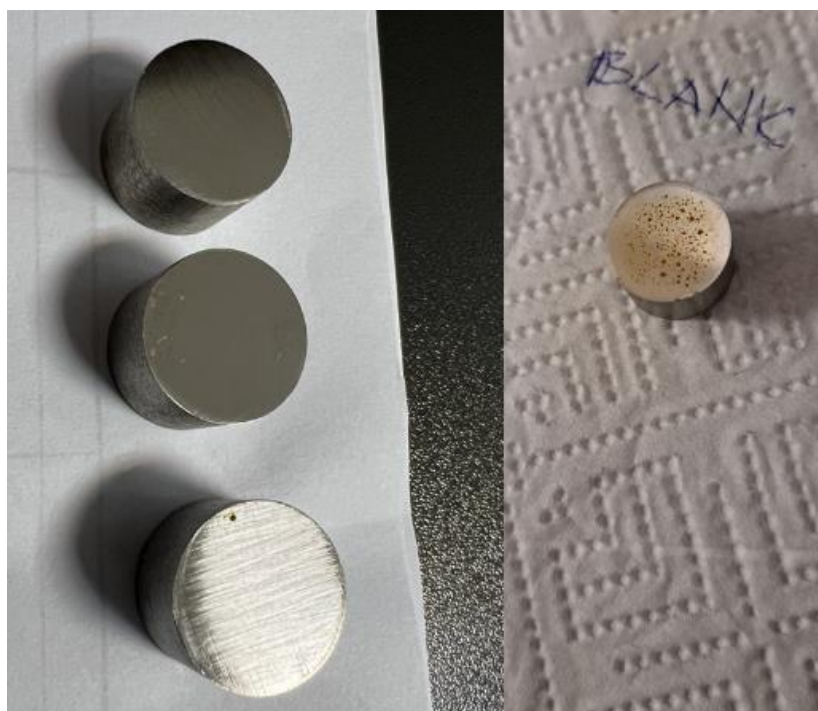
Na slici 4.5 dan je izgled uzoraka nakon ispitivanja djelovanja inhibitora A u otopini 1% NaCl-a. Na kontrolnom uzorku vidljiva je jasna pojava korozijskih produkata, dok su na ostalim uzorcima vidljivi samo blagi tragovi korozije. S obzirom na vizualni pregled ostalih kupona vidimo da spadaju u razred 2 po normi TM0208-2008, koji ocjenjuje inhibitor kao umjereno zaštitno sredstvo protiv korozije pod djelovanjem otopine 1% NaCl-a.

Nakon inhibitora A slijedi prikaz djelovanja inhibitora B u ispitivanju sa otopinom kisele kiše kao korozivnim medijem (slika 4.6).



Slika 4.6 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora B u kiseloj kiši

Na slici 4.6 vidljivo je kako svi metalni kuponi na svojoj površini imaju izražene korozijske produkte. Djelovanje inhibitora B u otopini kisele kiše se s obzirom na vizualni pregled po normi TM0208-2008 ocjenjuje za sva tri kupona koji su bili pod utjecajem inhibitora B. Gledajući sva tri kupona može se zaključiti da spadaju pod razred 2 koji ocjenjuje stanje površine kao umjerena korozija gdje inhibitor ima zaštitni učinak.



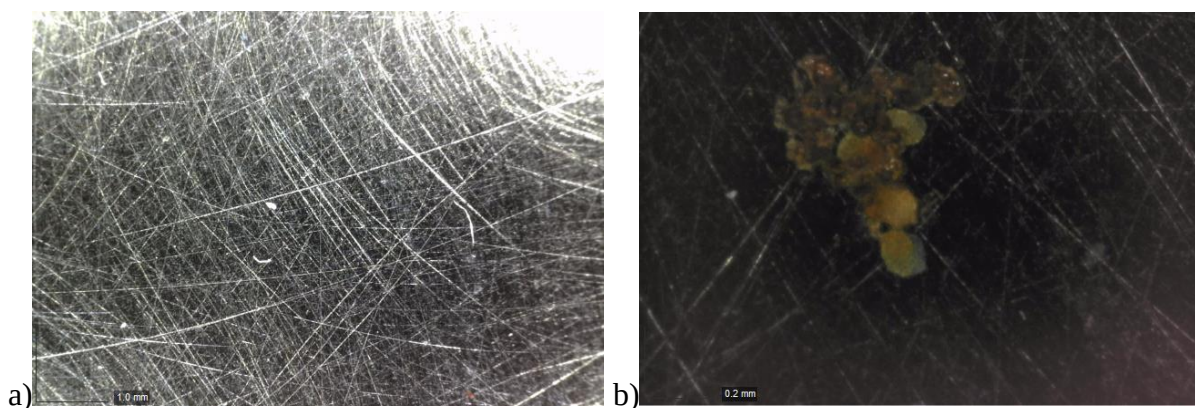
Slika 4.7 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora B u 1% NaCl

Na slici 4.7 prikazani su uzorci koji su bili u staklenci s 1% NaCl-om, kupona većinski nemaju korozijske produkte te po klasifikaciji spadaju u razred 3 po normi TM0208-2008, koji ocjenjuje inhibitor B kao jako dobro zaštitno sredstvo protiv korozije pod utjecajem otopine 1% NaCl-a.

4.2.2 Optička mikroskopija

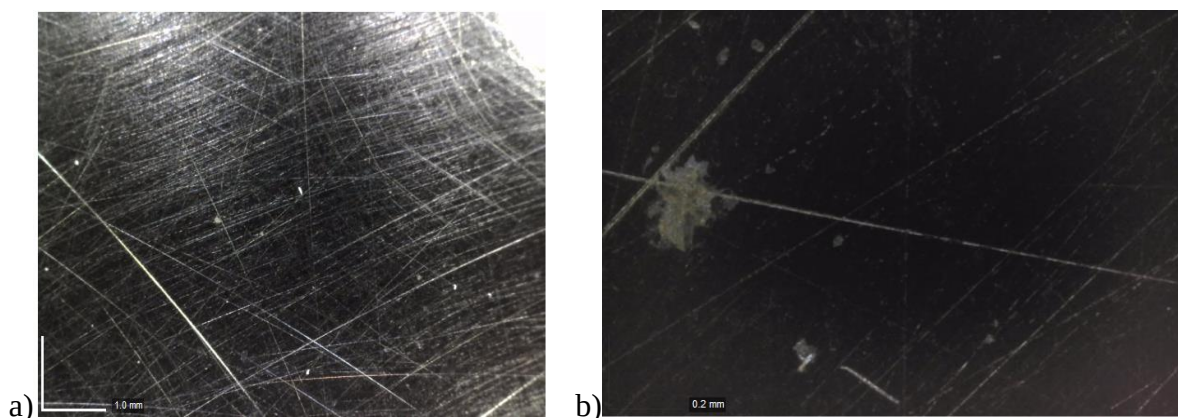
Optička mikroskopija je vizualna tehnika korištena za snimanje površine metalnih uzoraka s povećanjem od 50x i 250x, a površina je snimljena kamerom za uzorak koji je bio u staklenci s otopinom kisele kiše pH=6.5, kao i uzorci koji su bili u posudama s ispitivanim inhibitorima.

Prikazane slike površina metalnih pločica odnose se na uzorke 5 cm x 5 cm koji su prethodno polirani s gradacijom 800, 1200, 2400 i glinicom, te su postavljeni u staklenu posudu s uzorkom inhibitora od 1 g, koji je bio u nosaču. Period u kojem se inhibitor vezao na površinu pri sobnoj temperaturi bio je jedan mjesec, dok je otopina kisele kiše unesena u staklenu posudu 3 dana prije snimanja površine. U nastavku su prikazane površine uzorka u otopini kisele kiše:



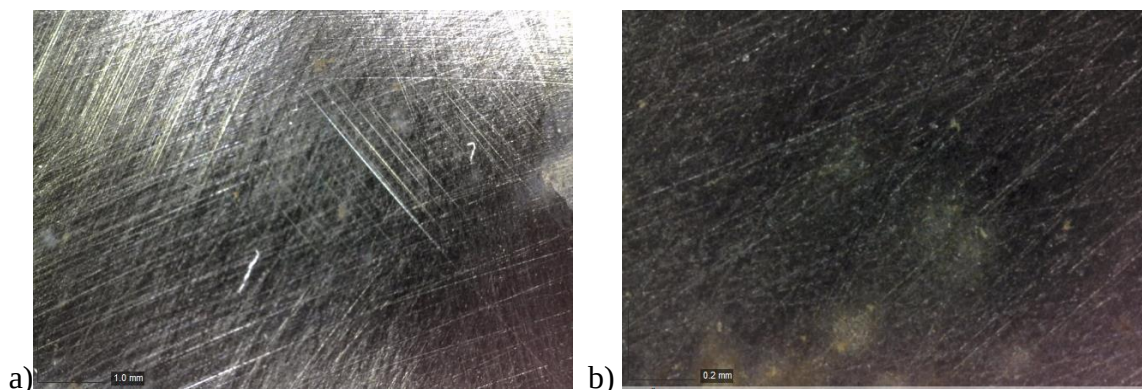
Slika 4.8. a) Uzorak površine pločice koja nije tretirana inhibitorom pri povećanju od 50x; b) 250x

Čelična pločica koja nije tretirana inhibitorom pri povećanju od 50x (slika 4.8a) ne pokazuje na površini bitnu promjenu, dok se pri povećanju od 250x (slika 4.8b) uočava nastajanje korozijskih produkata.



Slika 4.9. a) Uzorak površine pločice tretirane inhibitorom A pri povećanju od 50x; b) 250x

Promjene na površini čelične pločice štice inhibitorom A vidljive su tek pri povećanju od 250x (slika 4.9b) na kojem se mogu vidjeti tragovi nastanka korozijskih produkata, no znatno manje nego kod uzorka koji je bio u posudi bez inhibitora.



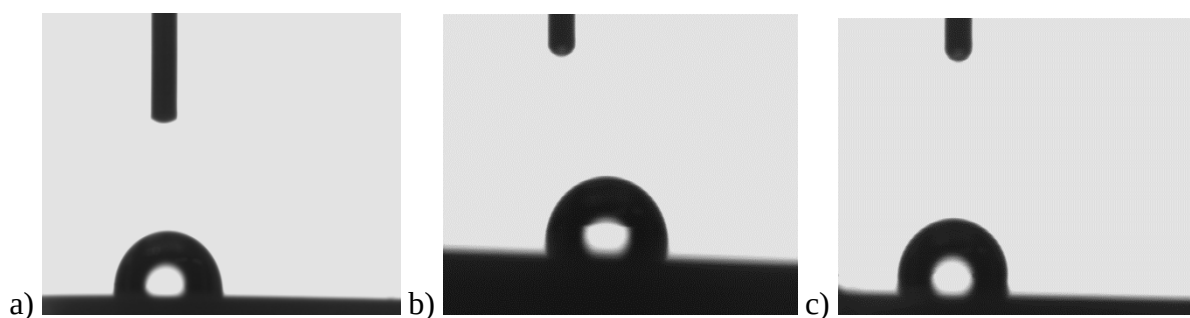
Slika 4.10.a) Uzorak površine pločice tretirane inhibitorom B pri povećanju od 50x; b) 250x

Promjene na površini čelične pločice štice inhibitorom B vidljive su tek pri povećanju od 250x (slika 4.10b) na kojem se mogu vidjeti tragovi korozijskih produkata nastalih zbog djelovanja korozivne otopine kisele kiše.

Sumarno s obzirom na mikroskopski pregled površina može se zaključiti kako je površina koja nije zaštićena inhibitorom A, odnosno B pri povećanju od 250x pokazala znatno korodiraniju površinu zbog agresivnog utjecaja atmosfere iznad otopine kisele kiše.

4.2.3 Metoda mjerenja kontaktnog kuta vode

Mjerenje kontaktnog kuta vode se provodilo na metalnim pločicama 5 x 5 cm koje su postavljene u staklene posude na mjesec dana s 1 g uzorka inhibitora A ili B pri sobnoj temperaturi.



Slika 4.11. a) Prikaz površine čelične neinhibirane pločice; b) Prikaz površine čelične pločice nakon djelovanja inhibitora A; c) Prikaz površine čelične pločice nakon djelovanja inhibitora B

Tablica 4.2 Prikaz rezultata mjerenja kontaktnog kuta vode

Uzorak	Kontaktni kut (Θ) / °
Neinhibirani uzorak	88.2 ± 1.5
Inhibitor A	106.9 ± 0.9
Inhibitor B	112.1 ± 0.8

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta vode na navedenim uzorcima kontaktnog kuta iz tablice 4.2 pokazuju da za dvije površine imamo hidrofobnu površinu, dok je površina neinhibiranog uzorka hidrofilna. Hidrofobnost raste kada su pločice bile izložene atmosferi ispitivanih inhibitora što potvrđuje da je došlo do njihovog vezanja na površinu čelika. Može se uočiti da je nešto veća vrijednost kontaktnog kuta kod inhibitora B što može biti posljedica razlike u sastavima formulacija inhibitora A i B iako FTIR nije pokazao značajne razlike u sastavu ovih inhibitora. Zanimljivo je uočiti i da, iako je hlapivost inhibitora A veća od hlapivosti inhibitora B to nije rezultiralo većom hidrofobnošću površine čelika izloženog njegovim parama.

4.3 Elektrokemijska ispitivanja u troelektrodnom sustavu

4.3.1 Utjecaj medija – čista površina

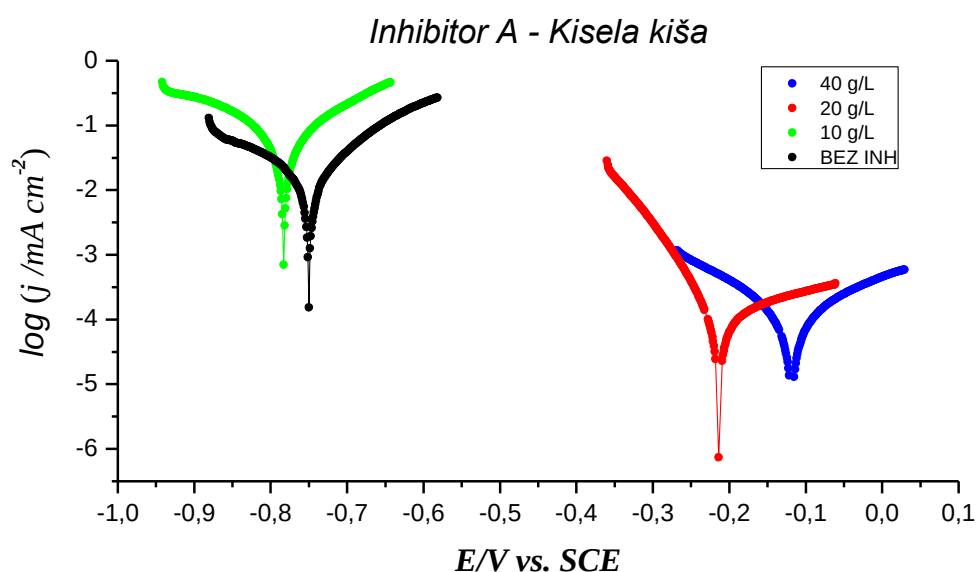
Polarizacijska mjerenja

Početna istraživanja provedena su u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji s ciljem ispitivanja ponašanja dva odabrana hlapljiva inhibitora korozije u masi elektrolita. U tu svrhu provedena su polarizacijska mjerenja u otopini umjetne kisele kiše i u 1% otopini NaCl-a.

Oba medija su zanimljiva za studije atmosferske korozije, pri čemu jedan predstavlja elektrolit koji pokriva površinu u zagađenim urbanim područjima, a drugi predstavlja elektrolit u morskoj atmosferi.

Polarizacijska mjerenja provedena su u širokom rasponu potencijala pri različitim koncentracijama inhibitora A i B na čistim površinama. Cilj je bio odrediti mehanizam djelovanja inhibitora i utjecaj njegove koncentracije na inhibitorsku djelotvornost.

Na slici 4.12 prikazane su polarizacijske krivulje ugljičnog čelika u otopini kisele kiše s dodatkom inhibitora A. Mjerenja su provedena u širem rasponu koncentracija inhibitora od prikazanog, no inhibicijski učinak je opažen tek pri koncentracijama višim od 10 g/L. Značajan pomak polarizacijskih krivulja prema pozitivnijim potencijalima i nižim gustoćama struje pri višim koncentracijama inhibitora ukazuje na to da je inhibitor A pretežno anodnog tipa. Iako sastav formulacije inhibitora nije u potpunosti poznat, oba ispitivana inhibitora temelje se na benzoatima. Iz literature je poznato da su benzoati pretežno anodni inhibitori koji pospješuju pasivaciju čelika⁹⁰⁻⁹².



Slika 4.12 Polarizacijske krivulje za čelik u otopini kisele kiše s različitim koncentracijama inhibitora A nakon 2 sata uranjanja (troelektrodna ćelija)

Za određivanje gustoće korozijskih struja korištena je metoda Tafelove ekstrapolacije. Dobivene vrijednosti gustoća korozijskih struja (j_{kor}), korozijskih potencijala (E_{kor}) te nagiba anodnih (β_A) i katodnih (β_K) Tafelovih pravaca prikazane su u tablici 4.3. Djelotvornost inhibitora izračunata je prema jednadžbi 4.

Jednadžba za izračunavanje djelotvornosti inhibitora:

$$IE(\%) = \frac{(j_{NEINH} - j_{INH})}{j_{NEINH}} \times 100 \quad (4)$$

j_{NEINH} - gustoća korozijske struje bez inhibitora

j_{INH} - gustoća korozijske struje s inhibitorom

IE - učinkovitost inhibicije za mjerenu koncentraciju

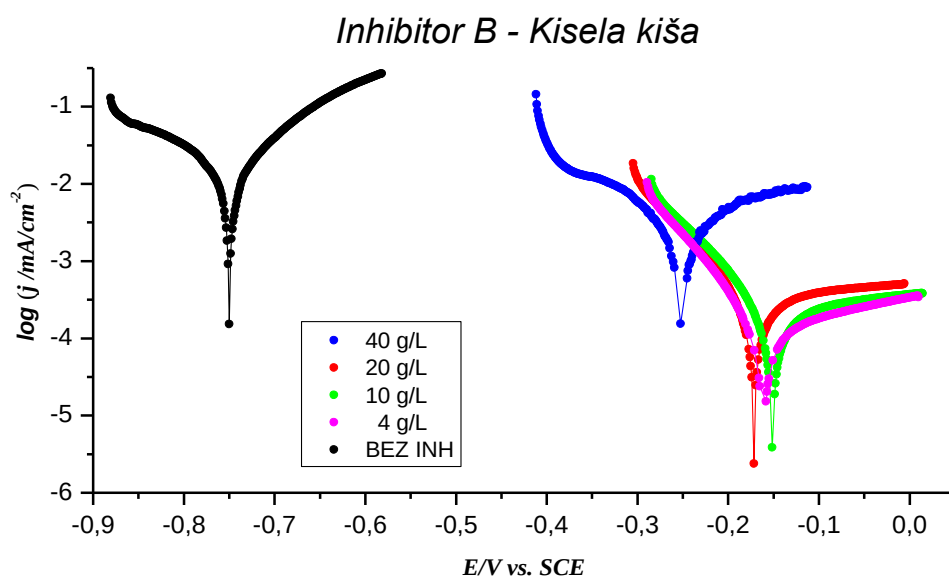
Podaci iz tablice 4.3 pokazuju da je za inhibitor A, pri koncentraciji od 20 g/L, postignuta visoka učinkovitost od 96.44 %. Kada je koncentracija dodatno povećana na 40 g/L, učinkovitost inhibitora nije se poboljšala. Pasivirajući učinak inhibitora A vidljiv je iz povećanja vrijednosti β_A u otopinama koje sadrže inhibitor u usporedbi s onima bez inhibitora, što ukazuje na stvaranje zaštitnog filma na površini čelika. Za anodne inhibitore vrlo je važno odrediti u kojem koncentracijskom rasponu pružaju učinkovitu inhibiciju jer u pre niskim koncentracijama mogu povećati brzinu korozije metala. Druga istraživanja također su pokazala da su za postizanje zadovoljavajuće razine zaštite od korozije potrebne relativno visoke koncentracije benzoata.^{91,92}

Tablica 4.3 Korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za ugljični čelik u otopini kisele kiše pri različitim koncentracijama inhibitora A i B nakon 2 sata uranjanja.

Koncentracija inhibitora (g/L)	Inhibitor	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A/cm^2$)	β_A (mV/dek)	$-\beta_K$ (mV/dek)	IE (%)
Neinhibirani sustav		-750.2	3.485	123.0	182.5	
10	A	-782.7	16.576	183.6	229.6	-
20	A	-213.6	0.124	334.9	62.6	96.44
40	A	-118.1	0.131	219.1	164.4	96.24
4	B	-161.2	0.130	380.5	71.9	96.27
10	B	-151.4	0.224	681.5	86.3	93.57
20	B	-171.7	0.316	744.5	86.6	90.93
40	B	-251.9	0.537	196.5	129.5	84.59

Polarizacijska mjerenja provedena su i za inhibitor B (slika 4.13) pod istim uvjetima. Za ovaj inhibitor uočeno je značajno pomicanje polarizacijskih krivulja prema nižim gustoćama struje i pozitivnijim potencijalima pri nižim koncentracijama nego kod inhibitora A. Najniže gustoće struje dobivene su pri koncentraciji od 4 g/L, dok daljnje povećanje koncentracije nije dovelo do poboljšanja inhibicije. Ranija istraživanja inhibitora korozije na bazi benzoata

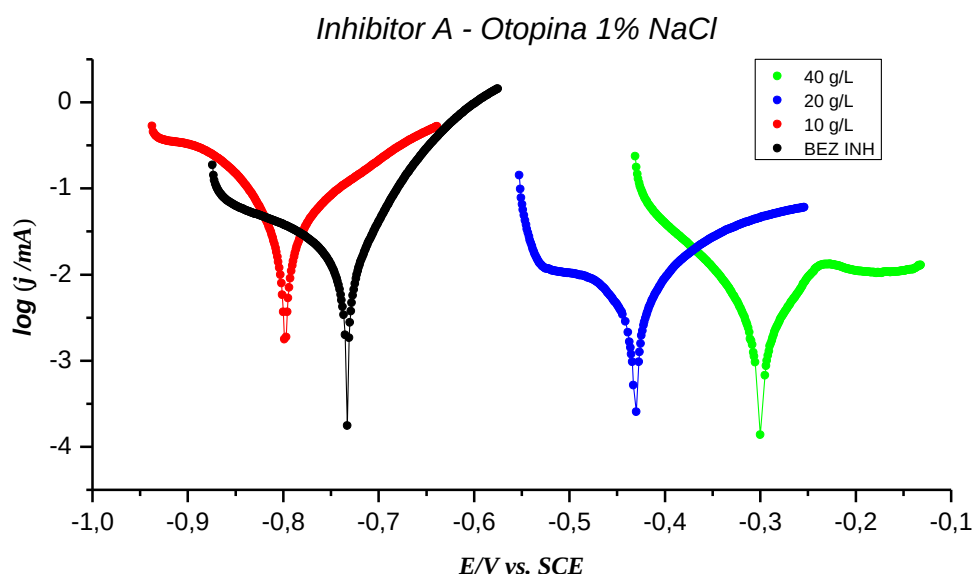
pripisuju smanjenje inhibicijskog učinka pri visokim koncentracijama razlici u topljivosti različitih oblika kompleksa željezovog benzoata⁹¹. Korozijski parametri prikazani u tablici 4.3 pokazuju da je inhibitor B postigao istu učinkovitost kao inhibitor A, ali pri 10 puta nižoj koncentraciji. Pasivirajući učinak inhibitora B uočen je pri sve četiri ispitivane koncentracije, što je vidljivo iz povećanja vrijednosti β_A i pozitivnijih korozijskih potencijala u odnosu na otopinu bez inhibitora.



Slika 4.13 Polarizacijske krivulje za čelik u otopini kisele kiše s različitim koncentracijama inhibitora B nakon 2 sata uranjanja (troelektrodna ćelija).

Polarizacijska mjerenja provedena su i u otopini s 1% NaCl. Polarizacijske krivulje dobivene u neinhibiranoj otopini i u otopinama koje sadrže različite koncentracije inhibitora A prikazane su na slici 4.14. Može se vidjeti da je najveća učinkovitost postignuta pri koncentraciji od 20 g/L, dok je pri nižoj koncentraciji od 10 g/L uočen negativan učinak na zaštitu čelika. Polarizacijske krivulje dobivene u otopini inhibitora A s koncentracijom 10 g/L (ili nižom) pomaknute su prema višim gustoćama struje i negativnijim potencijalima u usporedbi s neinhibiranom otopinom. Inhibitor A pri koncentraciji od 20 g/L pokazuje inhibicijska svojstva i inducira pasivaciju čelika, što je vidljivo iz smanjenja gustoće struje i pozitivnog pomaka korozijskog potencijala. Međutim, pri koncentraciji od 40 g/L nije uočeno dodatno smanjenje gustoće struje; štoviše, polarizacijske krivulje su pomaknute prema negativnijim potencijalima u odnosu na otopinu s 20 g/L inhibitora. Učinkovitost inhibitora (prikazana u tablici 4.4) je nešto niža nego u simuliranoj otopini kisele kiše, što se može

povezati s činjenicom da kloridni ioni negativno utječu na formiranje i stabilnost oksidnih slojeva.



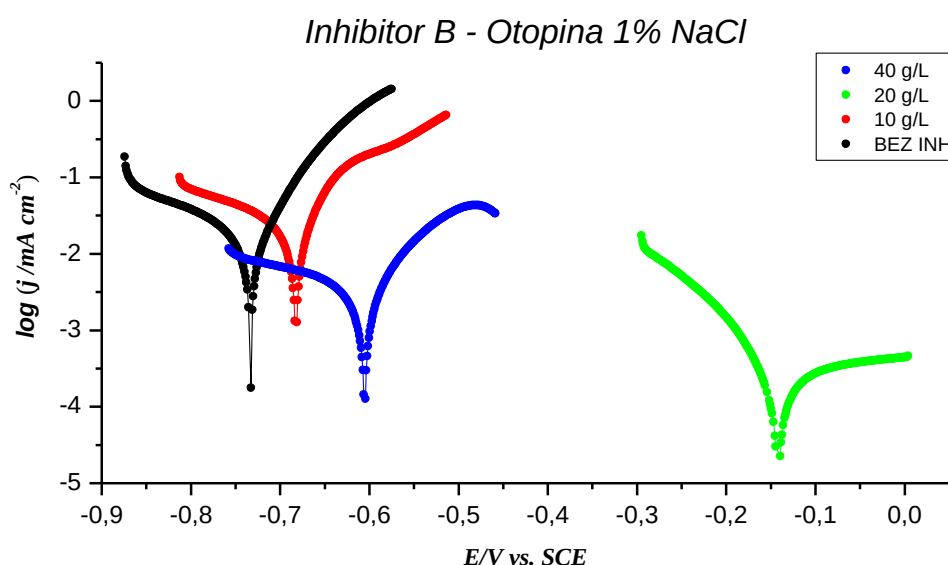
Slika 4.14 Polarizacijske krivulje čelika u otopini 1% NaCl i s različitim koncentracijama inhibitora A nakon 2 sata uranjanja

Tablica 4.4 Korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za čelik u otopini 1% NaCl s različitim koncentracijama inhibitora A, B nakon 2 sata uranjanja

Koncentracija inhibitora (g/L)	Inhibitor	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_A (mV/dek)	$-\beta_K$ (mV/dek)	IE (%)
Neinhibirani sustav		-733.0	4.429	74.5	259.4	
10	A	-797.8	9.834	150.4	127.9	-
20	A	-299.4	0.504	85.6	83.7	88.62
40	A	-431.4	1.037	122.4	215.3	76.59
10	B	-682.0	4.943	74.0	255.9	-
20	B	-141.6	0.278	657.3	80.2	93.72
40	B	-605.2	1.604	87.9	318.3	63.78

Na slici 4.15. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene u prisutnosti inhibitora B otopini u 1% NaCl. Pri koncentraciji inhibitora od 10 g/L ili manje, nije uočena inhibicija korozije čelika. Najveća inhibicija korozije čelika postignuta je pri koncentraciji inhibitora od 20 g/L, pri čemu su zabilježene znatno niže gustoće struje i pozitivniji korozijski potencijal na

polarizacijskim krivuljama, uz učinkovitost inhibicije od 92% (tablica 4.4). Koncentracija od 20 g/L smatra se optimalnom za ove uvjete, dok daljnje povećanje koncentracije smanjuje učinkovitost. Usporedbom rezultata iz tablica 4.3 i 4.4, dobivenih u različitim medijima (kisela kiša i otopina 1% NaCl), može se zaključiti da su ispitivani inhibitori općenito manje učinkoviti u otopini 1% NaCl nego u kiseloj kiši. To se vjerojatno može objasniti činjenicom da kloridni ioni narušavaju pasivni sloj na ugljičnom čeliku, odnosno otežavaju njegovo formiranje. Dobiveni rezultati pokazuju da inhibitor A učinkovito inhibira koroziju čelika pri koncentracijama od 20 g/L i 40 g/L u oba medija. Nasuprot tome, inhibitor B pokazuje bolju učinkovitost u kiselim kišama pri nižim koncentracijama, dok se u otopini 1% NaCl najveća učinkovitost inhibicije opaža pri koncentraciji od 20 g/L.



Slika 4.15 Polarizacijske krivulje čelika u otopini 1% NaCl i s različitim koncentracijama inhibitora B nakon 2 sata uranjanja

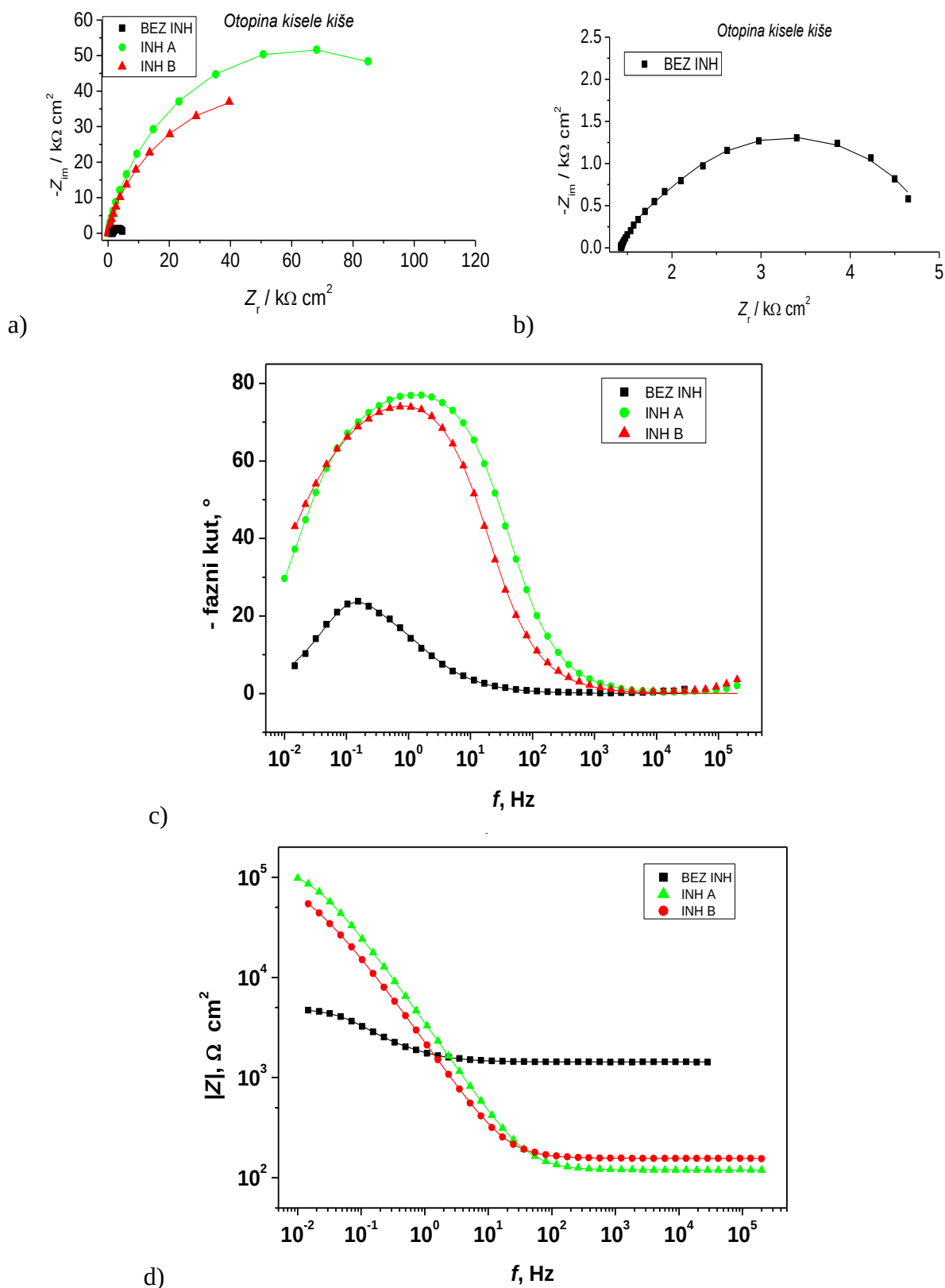
Na temelju dobivenih rezultata, za daljnja istraživanja oba inhibitora odabrana je koncentracija od 20 g/L. Ta su istraživanja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

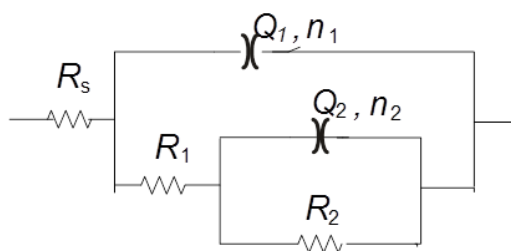
Prvi elektrokemijski sustav na kojem su provedena EIS mjerenja bila je klasična troelektrodna elektrokemijska ćelija. Slika 4.16a prikazuje Nyquistove dijagrame EIS spektara dobivenih nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može

se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Drugim riječima, otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže ispitivane inhibitore znatno je veća nego u neinhibiranoj otopini. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (tablica 4.3), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17 s eksperimentalnim podacima. Bilo je potrebno koristiti električni model s dvije vremenske konstante kako bi se postiglo dobro podudaranje između eksperimentalnih i podataka modela iako na Bodeovim dijagramima nisu jasno vidljiva dva maksimuma faznog kuta. U tom modelu, R_s predstavlja otpor elektrolita, prvi par elemenata (Q_1 i R_1) opisuje kapacitet i otpor oksidnog sloja, odnosno zaštitnog sloja inhibitora na površini čelika, dok drugi par (Q_2 i R_2) opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja i otpor prijenosu naboja. Budući da stvarni elektrokemijski sustavi ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje (zbog neidealnosti površine), umjesto idealnog kondenzatora korišten je neidealni kapacitet tzv. konstantno fazni element (engl. *Constant Phase Element*, *CPE*). Impedancija CPE-a izražava se kao $Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n]$, gdje je Q frekvencijski neovisni parametar CPE-a, koji predstavlja čisti kapacitet kada je $n=1$. Parametar n opisuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja i uobičajeno se kreće između 0.5-1.

Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u tablici 4.5 jasno pokazuju da dodatak inhibitora otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpor površinskog filma. Prema literaturi benzoati doprinose pasivaciji ugljičnog čelika, u prisutnosti kisika, tako što se pore u oksidnom filmu čelika popunjavaju sa slabo topivim spojevima bazičnih željezovih (III) benzoata.⁹³ U prisutnosti inhibitora A, otpor R_1 povećava se više od 36 puta u odnosu na uzorak u neinhibiranoj otopini, dok je otpor oksida na uzorku u otopini s inhibitorom B 22 puta veći. Otpor prijenosu naboja (R_2) u prisutnosti oba inhibitora približno je 36 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se također očituje u visokoj učinkovitosti inhibicije, koja iznosi više od 95% za oba inhibitora.



Slika 4.16 EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije podatke dobivene usklađivanjem s modelom (slika 4.17).



Slika 4.17 Shematski prikaz električnog ekvivalentnog kruga

Tablica 4.5 Impedancijski parametri za ugljični čelik u troelektrodnom sustavu nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	560	0.98	1.70	350	0.81	1.84	
Inhibitor A	52.83	0.91	62.34	29.37	0.74	65.43	97.23
Inhibitor B	84.55	0.90	38.32	51.92	0.67	66.28	96.61

Učinkovitosti inhibitora izračunate su prema jednadžbi (5), gdje je uzeto da je polarizacijski otpor čelika jednak sumi otpora površinskog filma i otpora prijenosu naboja odnosno da vrijedi $R_p = R_1 + R_2$.

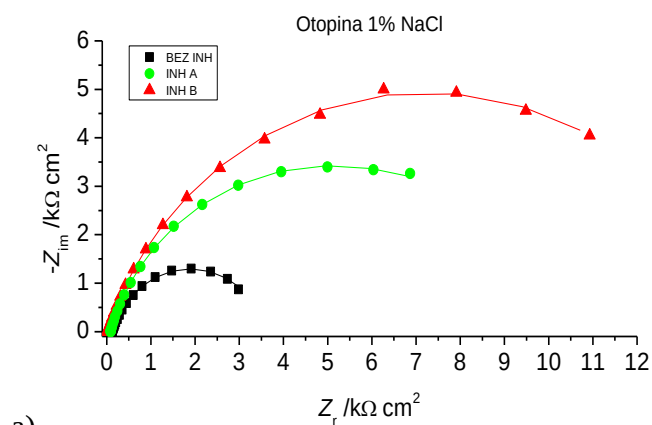
$$IE(\%) = \frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \times 100\% \quad (5)$$

R_p^{inh} – polarizacijski otpor čelika u otopini s inhibitorom

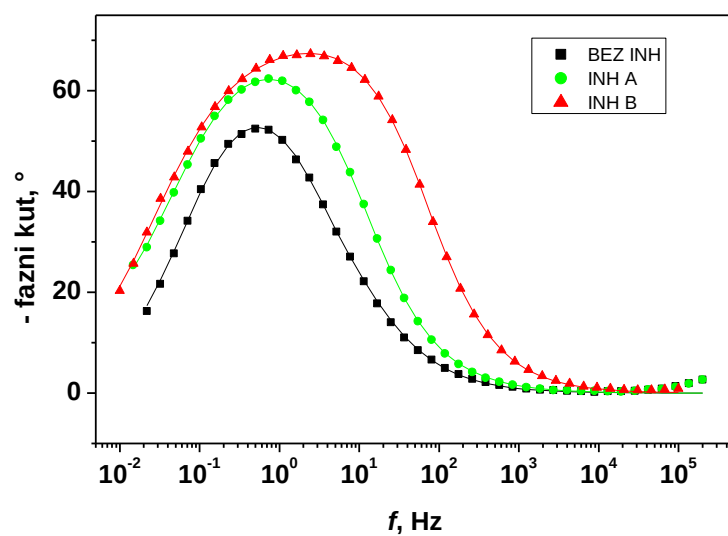
R_p^0 – polarizacijski otpor čelika u neinhibiranoj otopini

IE – učinkovitost inhibicije za izmjerenu koncentraciju

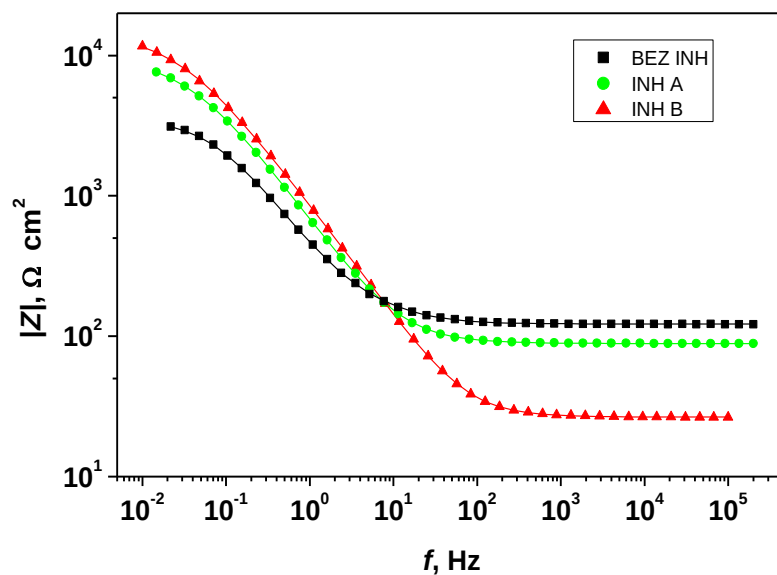
Impedancijski spektri dobiveni u otopini 1% NaCl, s dodatkom i bez dodatka proučavanih inhibitora u koncentraciji od 20 g/L, prikazani su na slici 4.18. Promjer impedancijskog polukruga za neinhibiranu otopinu znatno je manji nego za EIS spektre u obje otopine s inhibitorima. U skladu s polarizacijskim mjerenjima, veća impedancija je uočena za inhibitor B. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.6.



a)



b)



c)

Slika 4.18 EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Tablica 4.6 Impedancijski parametri za ugljični čelik u troelektrodnom sustavu nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	399.10	0.81	0.26	169	0.80	3.29	
Inhibitor A	301.70	0.83	0.72	63.65	0.50	9.34	64.71
Inhibitor B	217.40	0.85	1.83	96.03	0.57	13.12	76.25

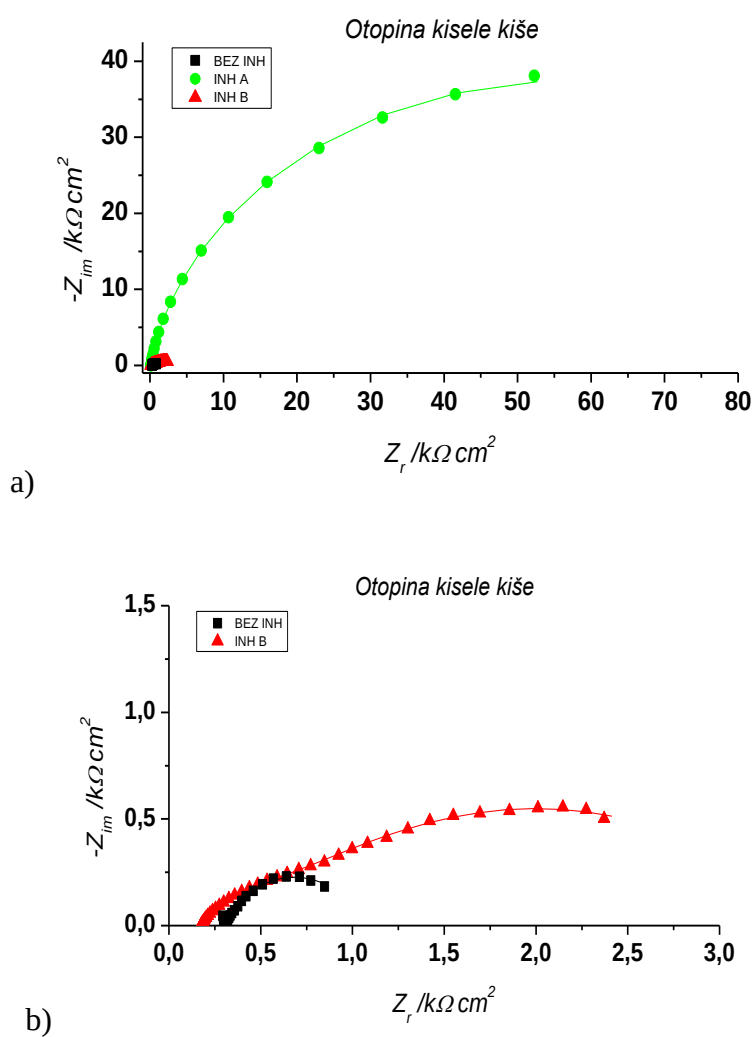
Usporedba impedancijskih parametara za inhibitore A i B s onima dobivenima u neinhibiranoj otopini pokazuje da dodatak ovih inhibitora dovodi do povećanja R_1 , odnosno otpora oksidnog sloja. To ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika, no povećanje otpora oksidnog filma je manje izraženo nego u slučaju otopine kisele kiše, što se može pripisati korozivnom djelovanju kloridnih iona prisutnih u ovoj otopini. Otpor prijenosu naboja (R_2) kod inhibitora A povećana je tri puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor kod inhibitora B gotovo četiri puta veća. Adsorpcija inhibitora na metalnu površinu potvrđena je i smanjenjem vrijednosti Q_2 . Usporedbom učinkovitosti inhibicije dobivenih EIS i polarizacijskim mjerenjima, za koncentraciju inhibitora od 20 g/L u otopini kisele kiše, može se zaključiti da su vrijednosti inhibicijske učinkovitosti (IE) dobivene EIS metodom za inhibitor A slične onima dobivenima iz polarizacijskih mjerenja, dok su za inhibitor B nešto veće kod EIS mjerenja. U otopini 1% NaCl, IE vrijednosti određene EIS metodom nešto su niže od onih dobivenih polarizacijskim mjerenjima, ali je opažen isti trend, tj. pri toj koncentraciji inhibitor B pokazuje izraženiju inhibiciju od inhibitora A.

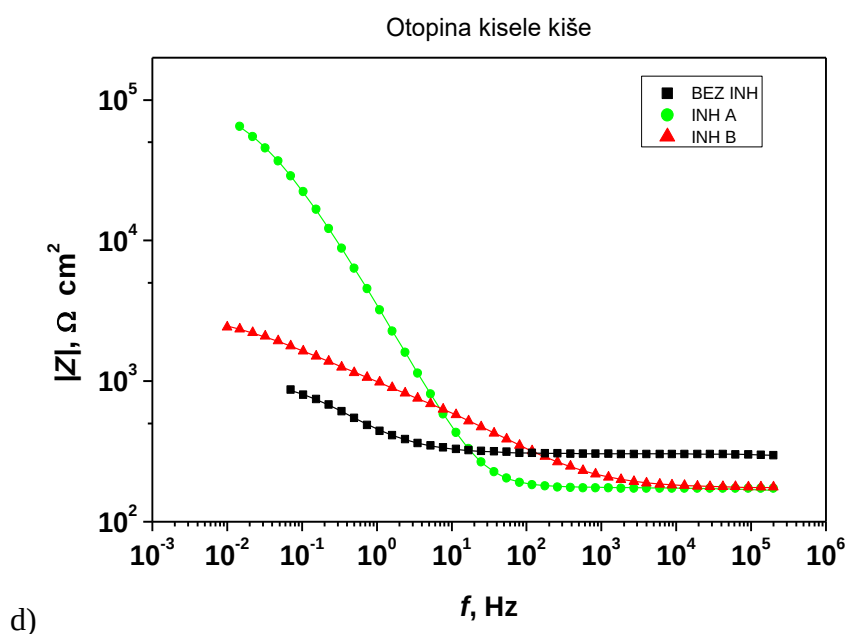
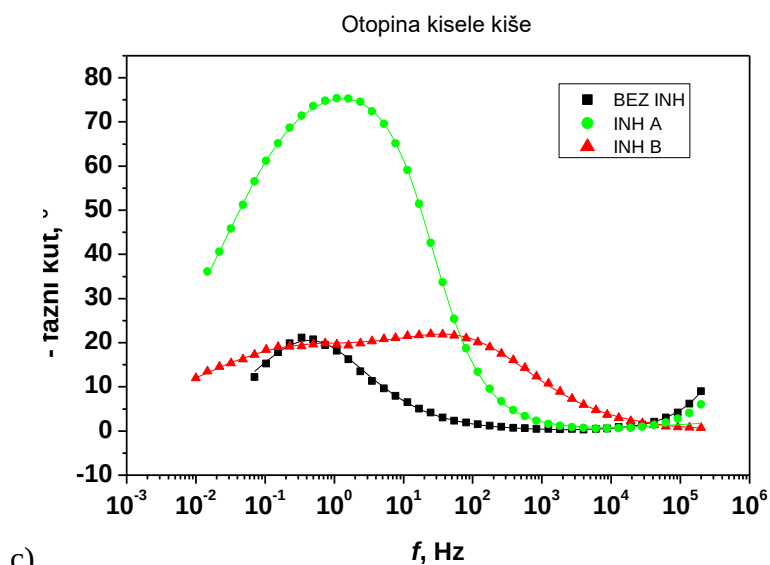
4.3.2 Utjecaj medija – korodirala površina

Dodatni elektrokemijski sustav na kojem su provedena EIS mjerenja bila je klasična troelektrodna elektrokemijska ćelija, ali su mjerenja provedena na korodiranoj čeličnoj površini. Pločica od ugljičnog čelika uronjena je u zasićenu otopinu kisele kiše (pH=8) na četiri dana, sušena jedan dan te ponovno uronjena na jedan dan i ponovno sušena. Ovaj naizmjenični postupak sušenja i uranjanja u otopinu omogućuje stvaranje tvrde hrđe na

površini pločice pri sobnoj temperaturi (25 °C). Potom su na ovako pripremljenim zahrđalim uzorcima provedena EIS mjerenja.

Slika 4.19a prikazuje Nyquistove prikaze EIS spektara dobivenih nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri polukrugova impedancijskih spektara veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Pri tome je povećanje impedancije znatno veće u slučaju inhibitora A. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, a dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.7.





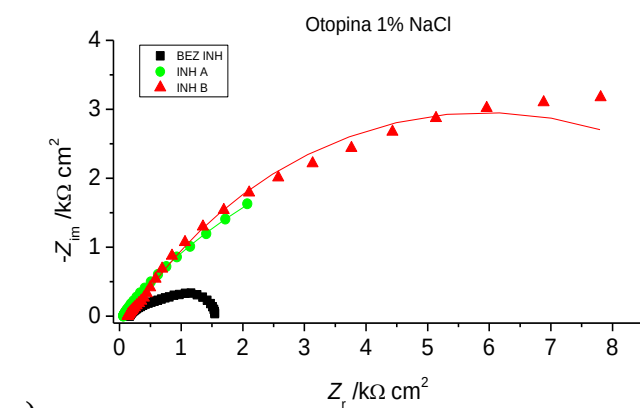
Slika 4.19 EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i inhibitor B; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Tablica 4.7 Parametri impedancije za troelektroдни sustav na korodiranoj površini nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

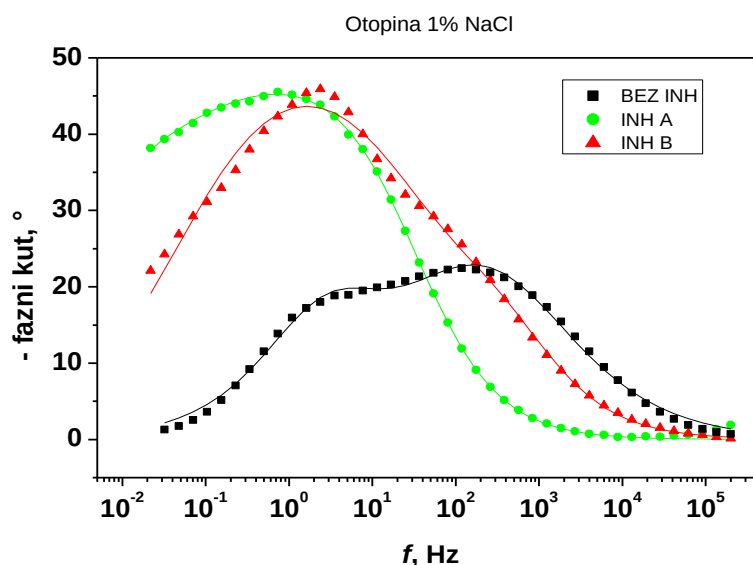
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	0.001	0.94	0.30	1231	0.69	0.76	

Inhibitor A	19.57	0.50	0.03	43.59	0.95	122.9	99.13
Inhibitor B	92.45	0.60	0.54	720	0.43	2.8	68.15

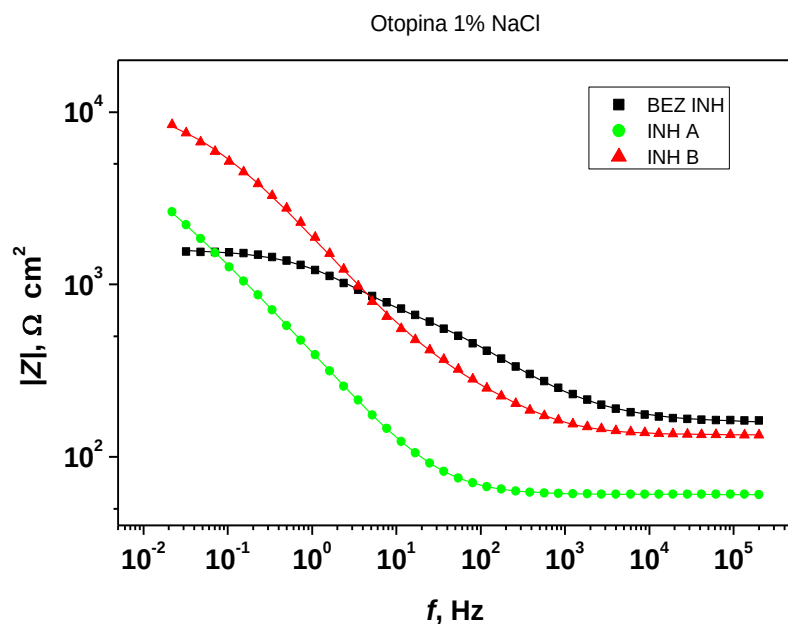
Usporedbom vrijednosti parametara impedancije danih u tablici 4.7. može se uočiti da dodatak inhibitora A u korozivnu otopinu kisele kiše značajno povećava otpor prijenosu naboja (R_2), dok je u slučaju inhibitora B to povećanje znatno manje. U sličnom odnosu inhibitori smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju oba inhibitora na površinu čelika, ali je ona znatno izraženija kod inhibitora A. Iako inhibitor B donekle povećava i otpor oksidnog sloja (R_1), njegova inhibicijska učinkovitost dominantno proizlazi iz povećanja R_2 . To se na kraju odražava u inhibicijskoj učinkovitosti, za inhibitor A 99.13 % i za inhibitor B 68.15 %.



a)



b)



Slika 4.20 EIS spektri za korodirali ugljični čelik u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Impedancijski spektri za korodirali čelik u neinhibiranoj 1% otopini NaCl prikazani su na slici 4.20. Jasno se može vidjeti da oba inhibitora povećavaju promjer polukruga u Nyquistovom prikazu impedancijskog spektra u odnosu na spektar dobiven u neinhibiranom sustavu. U ovom mediju oba ispitivana inhibitora pokazala su slično djelovanje. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanom na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.8.

Tablica 4.8 Parametri impedancije za korodirale pločice nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl s i bez dodatka inhibitora

Uvjeti	Q_1 ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	Q_2 ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	IE (%)
Bez inhibitora	50.89	0.59	0.69	184.30	0.75	0.8	
Inhibitor A	221.30	0.85	0.05	799.70	0.48	13.9	89.62
Inhibitor B	50.92	0.78	0.16	250.30	0.58	11.5	87.52

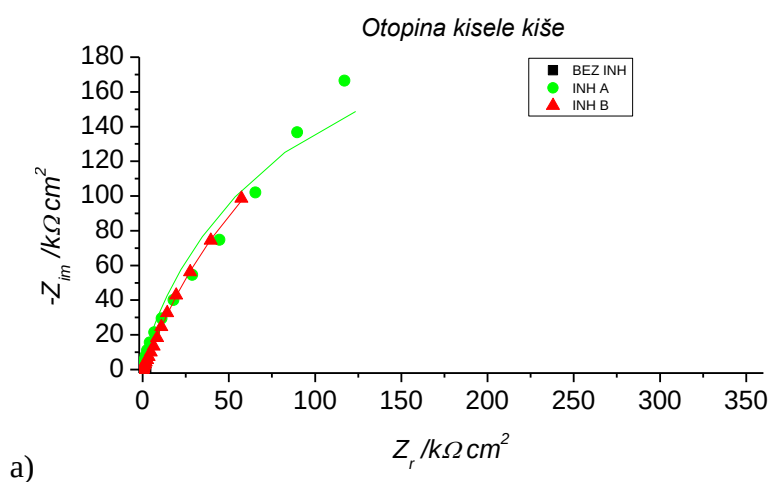
Usporedbom vrijednosti parametara impedancije za spektre dobivene u otopini 1% NaCl-a, s i bez dodatka inhibitora može se vidjeti da oba inhibitora značajno povećavaju otpor prijenosu naboja (R_2), što ukazuje na usporavanje korozijskih reakcija putem adsorpcije inhibitora na površinu čelika, no isto tako Q_2 raste što bi moglo biti posljedica nastanka kompleksa između inhibitora i metalnih iona na površini čelika. Smanjenje R_1 u prisutnosti inhibitora sugerira da stabilizacija oksidnog sloja nije glavni zaštitni mehanizam. Umjesto toga, inhibitori djeluju blokiranjem aktivnih mjesta na površini. Glavni doprinos zaštiti dolazi od porasta R_2 , a ne R_1 . To se na kraju odražava u inhibicijskoj učinkovitosti, za inhibitor A 99.13 % i za inhibitor B 68.15 %.

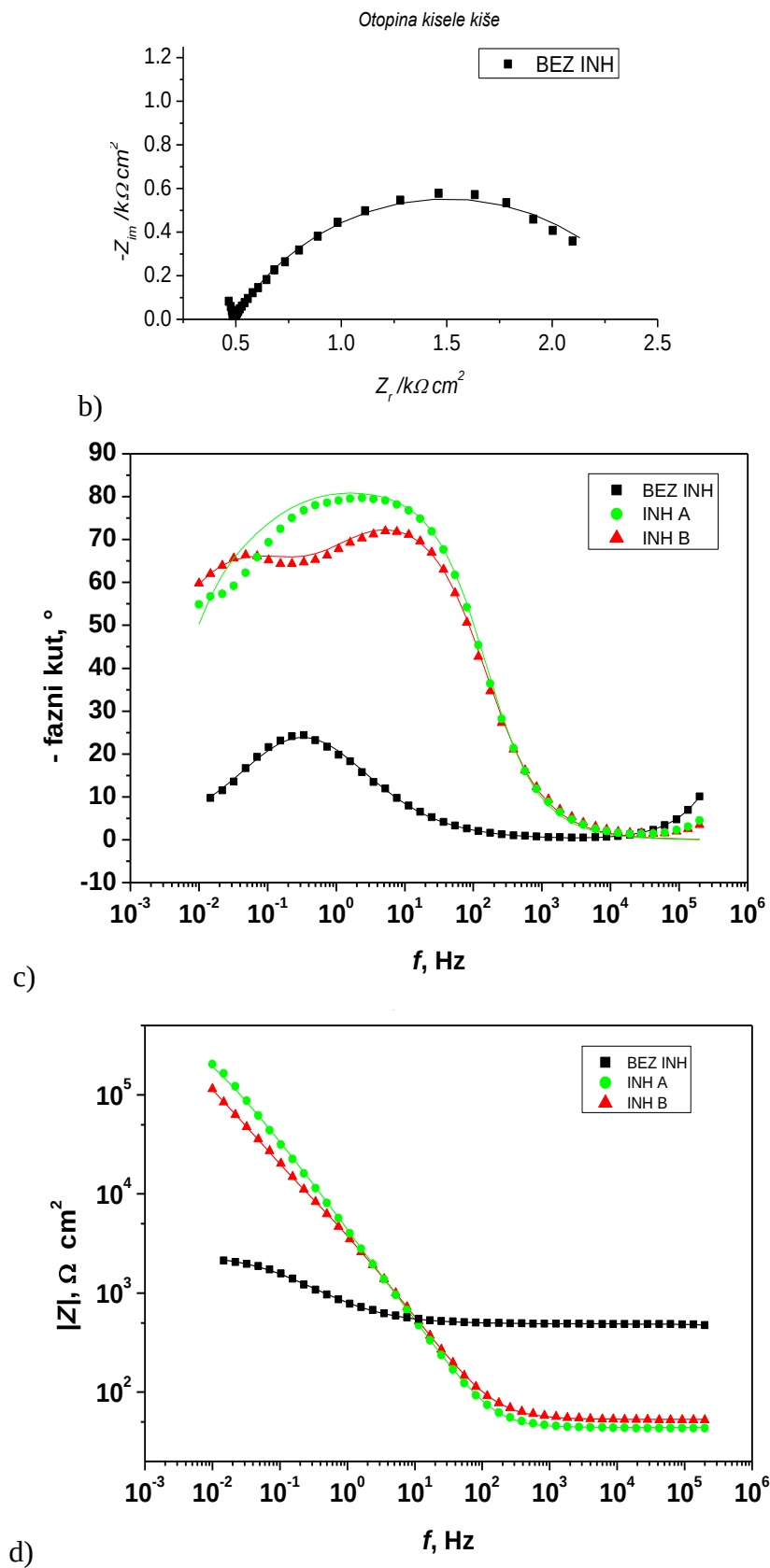
Usporedba djelovanja inhibitora na čistoj i korodiranoj površini ukazuje na to da kod čiste površine ovi inhibitori mogu doprinijeti stvaranju zaštitnog oksidnog sloja kao i blokiranju aktivnih mjesta na površini metala, no kada je površina već korodirala inhibitori ne uspijevaju stabilizirati sloj hrđe već samo utječu na koroziju čiste metalne podloge.

4.3.3 Utjecaj temperature – čista površina

Utjecaj povišene temperature na djelovanje inhibitora ispitano je na uzorcima čeličnih elektroda dimenzija 1.9 x 1.9 cm, u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji pri 40°C.

U nastavku su dani rezultati EIS mjerenja u otopini kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a nakon 1 sata stabilizacije korozijskog potencijala.





Slika 4.23 EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše pri 40°C a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.23a prikazani su Nyquistovi dijagrami EIS spektara snimljenih nakon 1 sata uranjanja u pri temperaturi od 40 °C s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka pri čemu je impedancija je nešto veća u prisutnosti inhibitora A, nego u prisutnosti inhibitora B. Zanimljivo je uočiti da u usporedbi s EIS spektrima snimljenima pri sobnoj temperaturi (slika 4.16) pri povišenoj temperaturi EIS spektri za neinhibirani sustav pokazuju znatno manje vrijednosti impedancije dok se za otopine s inhibitorima dobivaju veće vrijednosti impedancije. Odnosno da je djelovanje obaju ispitivanih inhibitora čak izraženije pri povišenoj temperaturi. Modeliranjem prikazanih spektara dobiveni su impedancijski parametri dani u tablici 4.9.

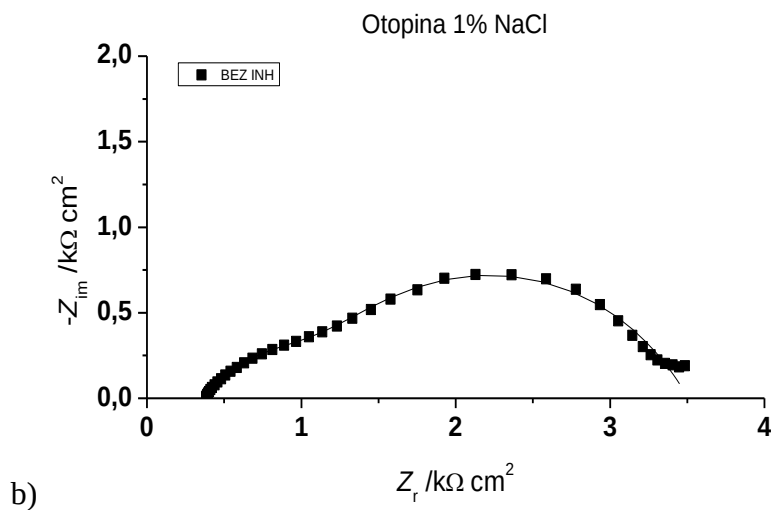
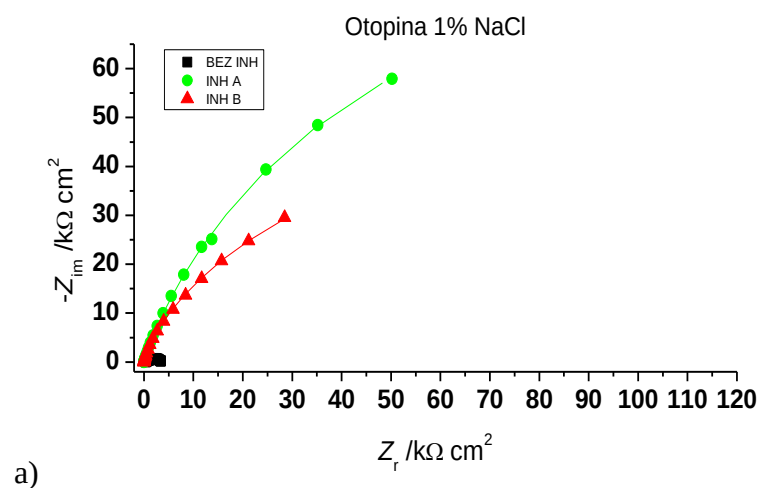
Tablica 4.9 Parametri impedancije za troelektroдни sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše

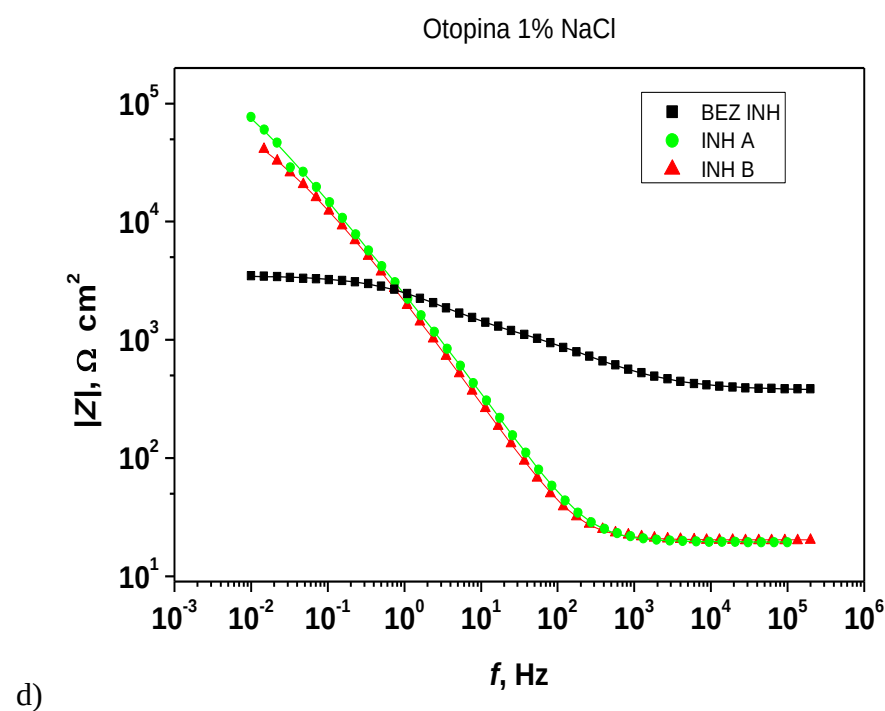
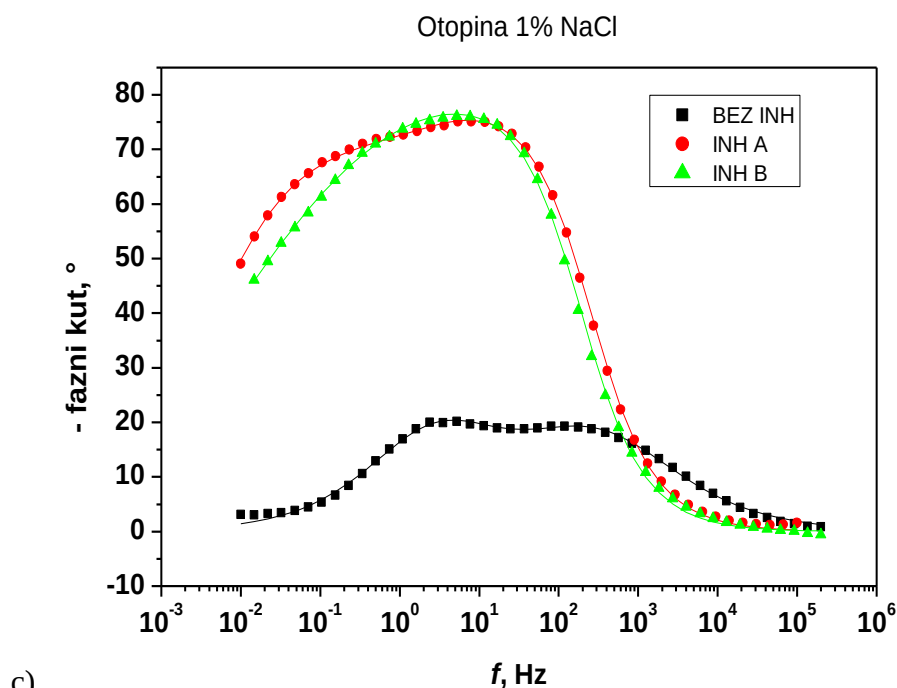
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	0.006	0.95	0.5	70.90	0.64	2.03	
Inhibitor A	42.20	0.92	167	23.21	0.80	236	99.48
Inhibitor B	47.53	0.87	15.2	32.61	0.73	525.3	99.61

Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u tablici 4.9. Iz prikazanih parametara vidljivo je da dodatak oba inhibitora otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpor oksida. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_1 povećava se više od 330 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 30 puta veći. Otpor prijenosu naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A povećava se više od 100 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 250 puta. Sve to ukazuje da je na površini formiran iznimno zaštitni i kompaktan sloj oksida. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što

potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u inhibicijskoj učinkovitosti za oba inhibitora s preko 99 %.

U usporedbi s rezultatima na sobnoj temperaturi vide se razlike u vrijednosti kapaciteta Q_1 koji je u slučaju povišene temperature za oba inhibitora veći od uzorka bez inhibitora. To može ukazivati da nastaje tanji sloj oksida u prisutnosti inhibitora pri povišenoj temperaturi, no on je vjerojatno kompaktniji pa zato daje bolju korozijsku zaštitu.





Slika 4.24 EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl-a pri 40°C a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.24 prikazani su spektri dobiveni nakon 1 sata od uranjanja u otopini 1% NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora pri 40°C. Iz Nyquistovih prikaza vidljivo je da oba inhibitora značajno povećavaju polumjer impedancijskog polukruga u odnosu na spektar

dobiven u neinhibiranoj otopini pri čemu je impedancija nešto veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. U usporedbi s EIS-om na sobnoj temperaturi djelovanje inhibitora pri povišenoj temperaturi pokazuje vidljivo veće promjere impedancijskih polukrugova za oba inhibitora A i B shodno tome i znatno veći otpor prema koroziji. Prethodno opisani model ekvivalentnog električnog kruga (slika 4.17) korišten je za usklađivanje i analizu eksperimentalnih podataka.

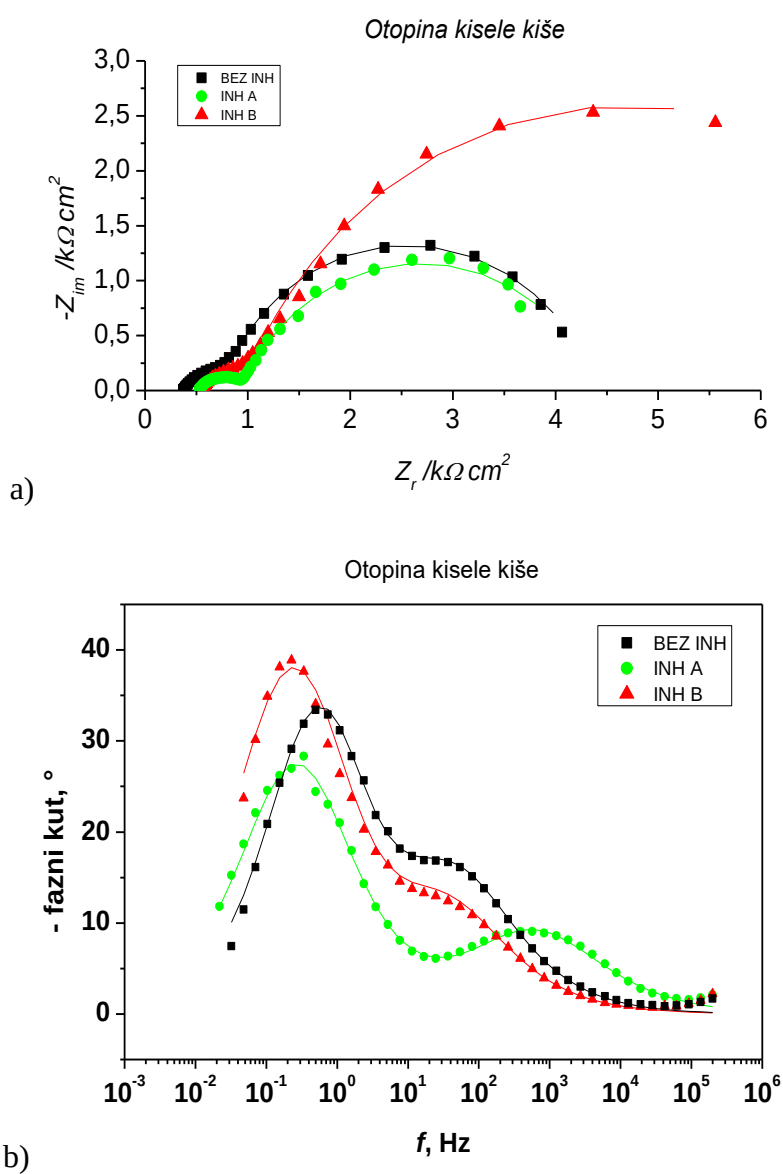
Tablica 4.10 Parametri impedancije za troelektrodni sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu 1% NaCl

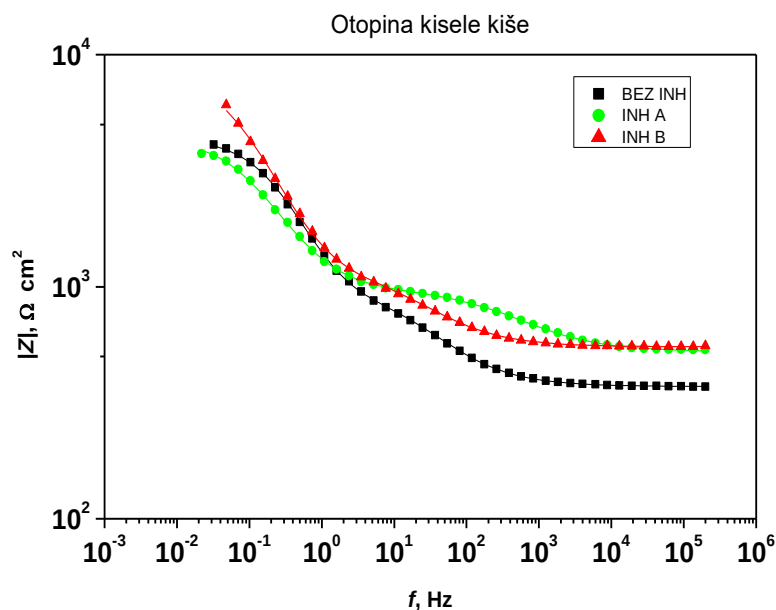
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	23.66	0.59	1.1	92.14	0.68	2.07	
Inhibitor A	67.47	0.90	5.3	35.01	0.63	216.1	98.57
Inhibitor B	82.36	0.90	7.0	47.10	0.47	175.1	98.26

Iz dobivenih impedancijskih parametara (tablica 4.10) vidljivo je da dodatak oba inhibitora otopini 1% NaCl-a povećava R_1 , tj. otpor oksida. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_1 povećava se više od 4 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 6 puta veći. Otpor prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A, povećava se više od 100 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 84 puta veći. Kod ispitivanja pri sobnoj temperaturi inhibitor A je dao povećanje otpora prijenosu naboja od 2.8 puta, dok inhibitor B ima povećanje od 4 puta. Tako su pri sobnoj temperaturi oba inhibitora imala minimalan utjecaj na otpor oksida. Sve navedeno potvrđuje da oba inhibitora znatno bolje djeluju pri povišenoj temperaturi, što može označavati da se ovaj inhibitor kemisorbira na površinu čelika. Drugo moguće objašnjenje za povećanje djelotovitosti inhibitora s temperaturom bilo bi vezano uz činjenicu da se inhibitorski efekt povezuje sa nastajanjem slabo topivog željezova (III) benzoata, čije formiranje može biti brže pri višoj temperaturi zbog inicijalno veće brzine korozije čelika. Iz rezultata je vidljivo da učinkovitosti za oba inhibitora A i B iznosi preko 98 % što je znatno više nego pri sobnoj temperaturi.

4.3.4 Ispitivanja uz hlapljenje inhibitora – troelektrodni sustav s agarom

U ovom poglavlju prikazana su istraživanja provedena u modificiranoj troelektrodnoj ćeliji s hidrogelom od agara i ispitivanog korozijskog medija (kisele kiše pH=6.5 ili otopine 1% NaCl-a). Ispitivanja su provedena tako da 0.2 g praškastog inhibitora A ili B djeluje na površinu čiste pločice od ugljičnog čelika (5 x 5 cm) hlapljenjem u zatvorenoj staklenoj posudi 3 dana pri sobnoj temperaturi (25 °C). Potom se provode impedancijska mjerenja na površini pločice od ugljičnog čelika. Korišteni troelektrodni sustav se sastoji od dvije elektrode od nehrđajućeg čelika (jedna pseudoreferentna, a druga protuelektroda) unutar agara i ugljičnog čelika koji tvori radnu elektrodu.





c)

Slika 4.25 EIS spektri za ugljični čelik u agaru s kiselom kišom a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.25a prikazani su Nyquistovi dijagrami EIS spektara nakon jednog sata stabilizacije potencijala otvorenog kruga. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova veći samo u prisutnosti inhibitora B u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. U prisutnosti inhibitora A promjer impedancijskog polukruga je čak nešto manji nego u neinhibiranom sustavu. Iz Bodeovih prikaza također se može vidjeti da je dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji jako sličan za sve uzorke, tj. da adsorbirani inhibitori na površini čelika nisu značajno utjecali na njegov impedancijski odziv. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17 a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.11.

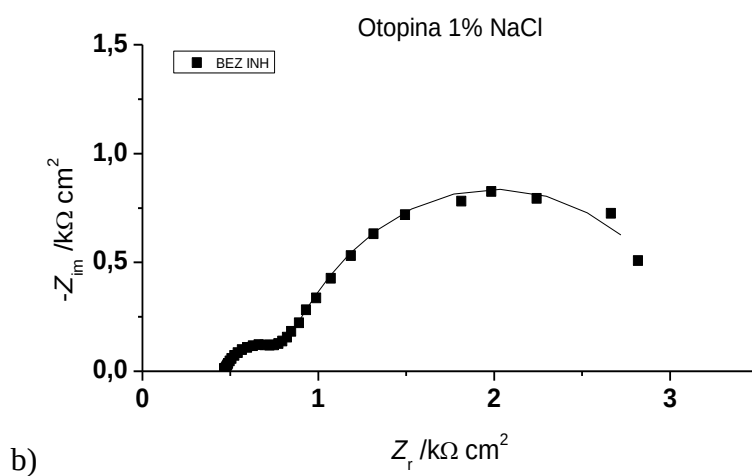
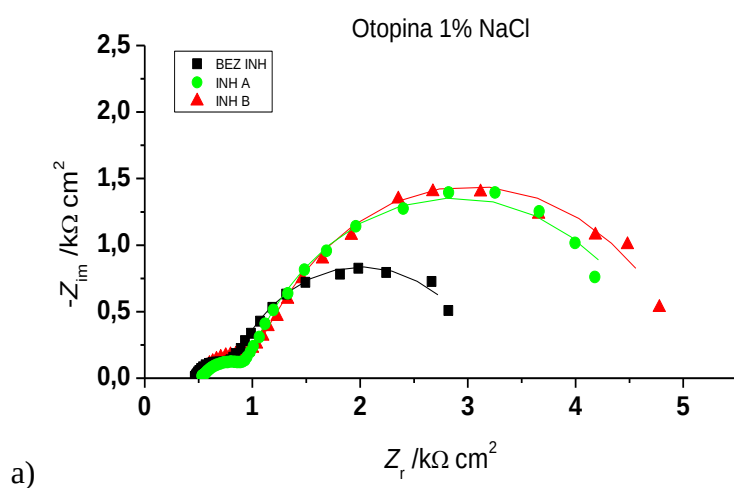
Tablica 4.11 Parametri impedancije dobiveni mjerenjima sa ćelijom s agarom i kiselom kišom

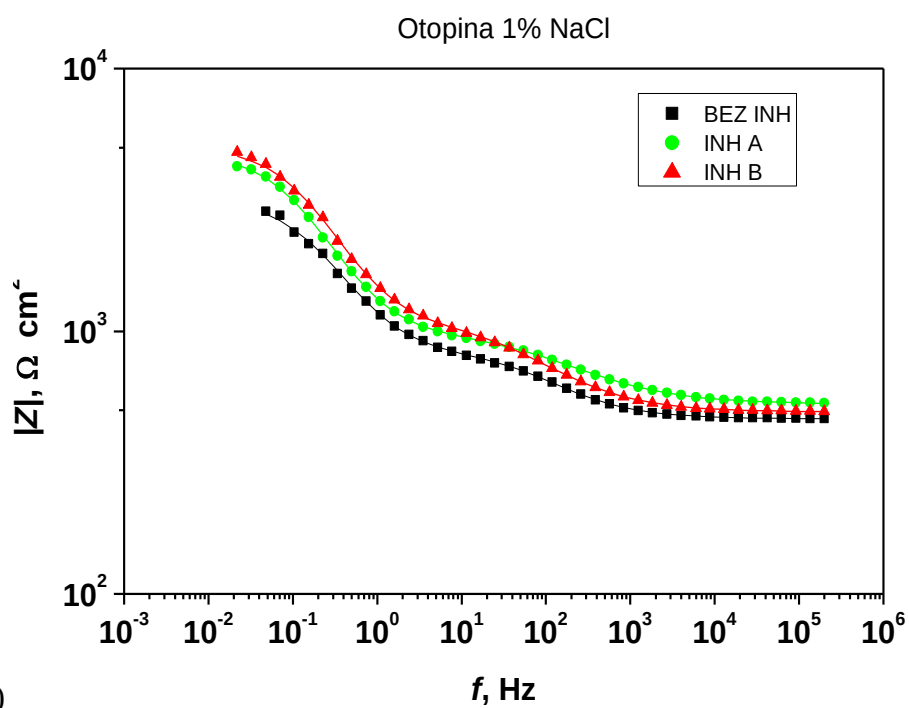
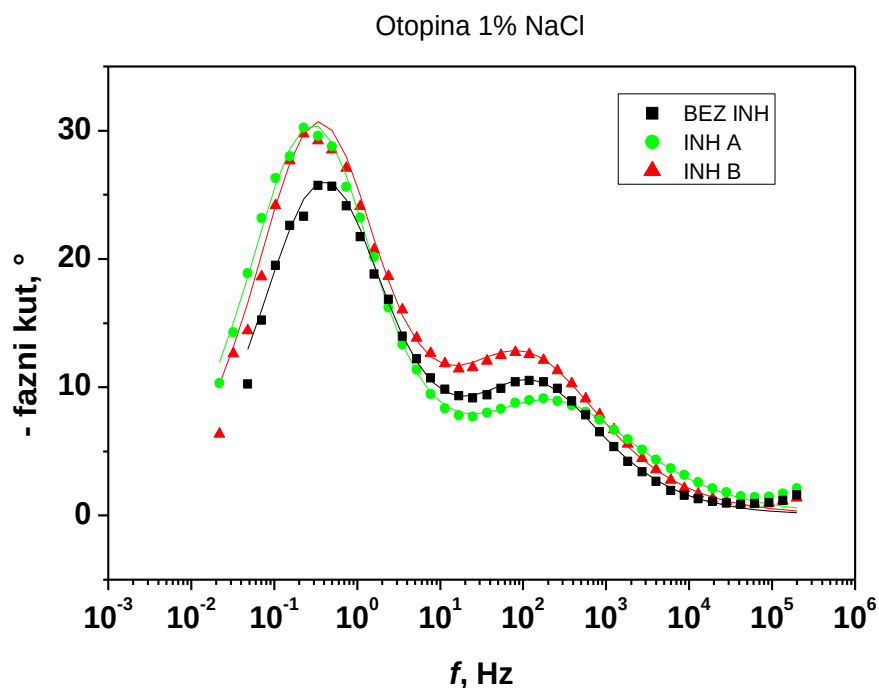
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	65.75	0.66	0.65	185.7	0.85	3.40	
Inhibitor A	20.33	0.61	0.45	408.4	0.73	3.46	-

Inhibitor B	74.58	0.72	0.69	217	0.82	7.32	49.4
-------------	-------	------	------	-----	------	------	------

Impedancijsku parametri, prikazani u tablici 4.11, pokazuju da dodatak inhibitora B blago povećava R_1 , tj. otpor oksida, dok je otpor prijenosu naboja (R_2) 2 puta veći nego na čeliku koji nije bio izložen inhibitoru. Za inhibitor A nije dobiveno povećanje ovih otpora u odnosu na neinhibirani sustav. Sve navedeno se očituje u dobivenoj inhibiciji za inhibitor B, koja iznosi više od 49%, a djelovanje inhibitora A u ovom slučaju nije zabilježeno.

U usporedbi s inhibicijom u otopini kisele kiše impedancijski parametri dobiveni hlapljenjem inhibitora A i B pokazuju znatno veće vrijednosti Q_2 i male vrijednosti otpora površinskog filma R_1 i otpora prijenosu naboja R_2 koje ukazuju na lošiju zaštitu površine čelika u vidu nastajanja zaštitnog sloja i adsorpcije inhibitora na površinu čelika.





Slika 4.26 EIS spektri za ugljični čelik u agaru s otopinom 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.26a prikazani su impedancijski spektri u 1% otopini NaCl, pri hlapljenju 0.2 g s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Iz prikazanih grafova može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova skoro dvostruko veći u prisutnosti inhibitora A i B nego kod

neinhibiranog uzorka. Pri tome je impedancija nešto veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Bodeovi prikazi ovisnosti faznog kuta o frekvenciji gotovo se ne mijenjaju u prisutnosti ispitivanih inhibitora, za razliku od ispitivanja u masi otopine gdje su spektri u prisutnosti inhibitora pokazivali znatan porast vrijednosti faznog kuta. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, a dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.12.

Tablica 4.12 Parametri impedancije dobiveni mjerenjima sa ćelijom s agarom i otopinom 1% NaCl-a

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	35.18	0.69	0.39	383	0.81	2.38	
Inhibitor A	45.57	0.61	0.48	330	0.85	3.89	36.6
Inhibitor B	42.22	0.45	0.64	268.6	0.86	3.98	40.0

Iz parametra impedancije, prikazanih u tablici 4.12, vidljivo je da djelovanje inhibitora A i B neznatno povećava R_1 , tj. otpor oksida. Također, i vrijednost otpora prijenosu naboja R_2 koji je u prisutnosti inhibitora A, povećava se više od 1.6 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 1.7 puta veća. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Kao i kod ispitivanja s agarom koji sadrži kiselu kišu, inhibitor B pokazuje izraženiju inhibicijsku učinkovitost od inhibitora A.

Usporedbom rezultata dobivenih s hidrogelom od agara i rezultata dobivenih u otopini 1% NaCl-a, impedancijski parametri za sustav s hlapljenjem inhibitora A i B pokazuju povećanje vrijednosti konstantno faznog elementa povezanog s kapacitetom oksida Q_1 i neznatnog povećanja vrijednosti otpora površinskog filma R_1 i otpora prijenosu naboja R_2 . Gledajući vrijednosti elemenata R_2 i Q_2 dolazimo do zaključka kako je došlo do slabije zaštite površine čelika u vidu nastajanja zaštitnog sloja i adsorpcije inhibitora na površinu čelika kod hlapljenja inhibitora mjerenog s hidrogelom od agara nego u otopini. Iako eksperimentom nije točno utvrđena koncentracija inhibitora, adsorbirana iz parne faze na površinu metala, rezultati VIA testa pokazuju da je ona dovoljna da se postigne zadovoljavajuća zaštita u

tankom filmu kondenziranog elektrolita. Moguće objašnjenje svega navedenog je da hidrogel od agara otpušta preveliku količinu elektrolita na površinu metala da bi se dobro simulirali uvjeti atmosferske korozije. Iz tog razloga dolazi do prevelikog razrjeđenja koncentracije inhibitora na površini pločice zbog čega ona nije dovoljno visoka da se postigne zadovoljavajuća zaštita.

U oba sustava je inhibitor B pokazao bolju djelotvornost što se može objasniti time da on pokazuje bolja inhibitorska svojstva pri nižim koncentracijama nego inhibitor A, kao što je pokazano u polarizacijskim mjerenjima (tablica 4.3). Osim toga, može se pretpostaviti i da je agar manje propusan za kisik, pa smanjenje njegove koncentracije u odnosu na otopinu utječe negativno na pasivaciju čelika. Iz svega navedenog može se zaključiti da iako se troelektrodna ćelija s agarom može koristiti u ispitivanjima atmosferske korozije, ona nije prikladna za ispitivanje hlapljivih pasivacijskih inhibitora korozije.

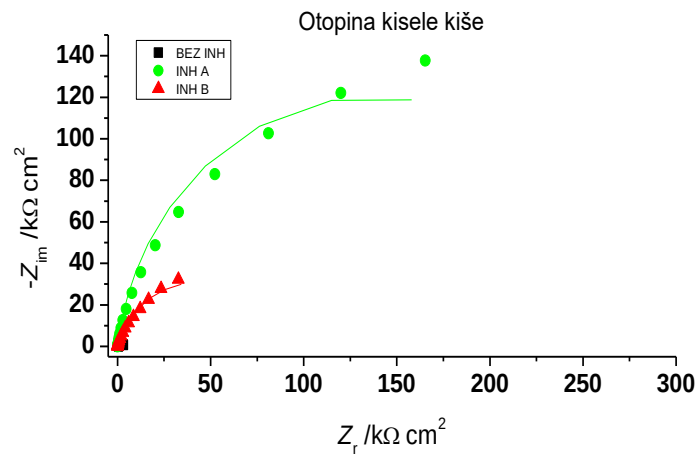
4.4 Mjerenja na planarnim elektrodama

Kako bi se što vjernije simulirali uvjeti atmosferske korozije u nastavku rada provedena su ispitivanja na planarnim elektrodama na koje je bilo moguće nanijeti tanki film elektrolita. U tu svrhu konstruirane su planarne elektrode s dvije identične kvadratne pločice (disk elektroda – slika 3.15) ili s više tankih pločica (elektroda u obliku češlja – slike 3.16 i 3.17). Kako je cilj bio provesti ispitivanja u tankom filmu elektrolita, nije bilo moguće koristiti referentnu, zasićenu kalomel elektrodu, kao kod mjerenja u masi elektrolita, već kod ove konstrukcije jedna od pločica (ili više njih kod češalj elektrode) ima funkciju i referentne i protuelektrode.

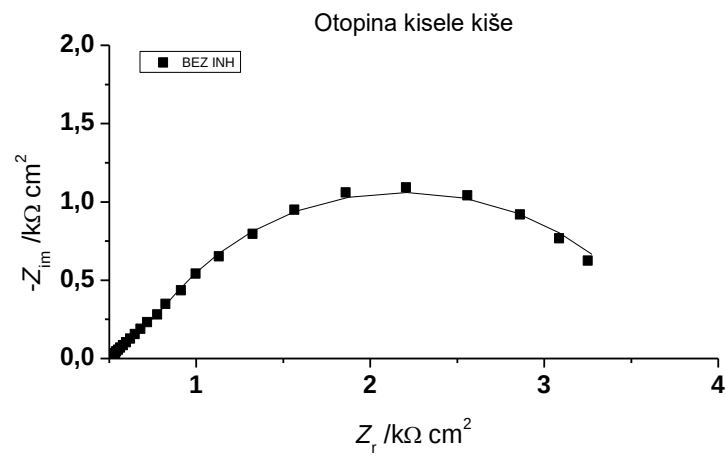
4.4.1 Planarna elektroda – disk pločice – masa otopine

Prvi ispitivani elektrokemijski sustav s planarnom elektrodom, bio je sustav s dvije elektrode u obliku diska s dvije identične ploče od ugljičnog čelika (S235JR) dimenzija 1x1 cm. Takve se elektrode često koriste za ispitivanja atmosferske korozije u tankom sloju elektrolita. Ispitivanja na ovoj elektrodi su najprije provedena u masi otopine za čiste čelične pločice.

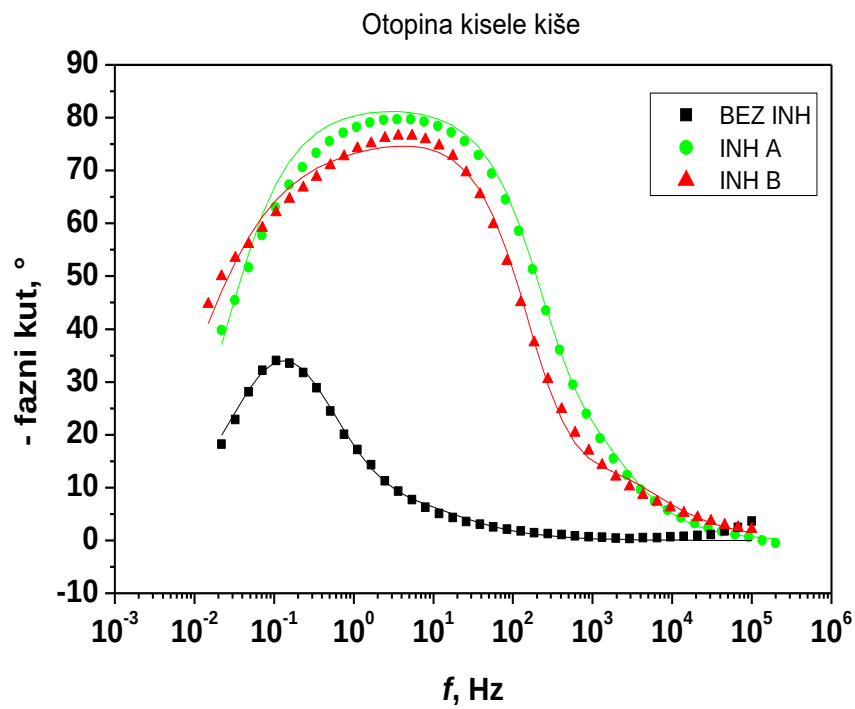
U nastavku su prikazani rezultati mjerenja provedenih metodom elektrokemijske spektroskopije u otopini kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od uranjanja u otopinu.



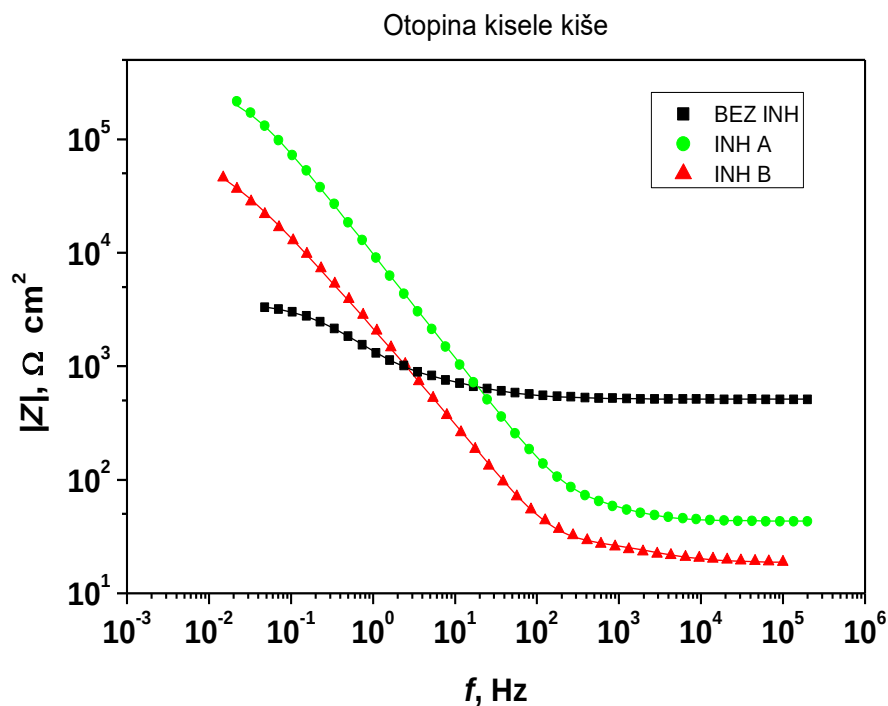
a)



b)



c)



d)

Slika 4.27 EIS spektri za planarne disk elektrode od ugljičnog čelik u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

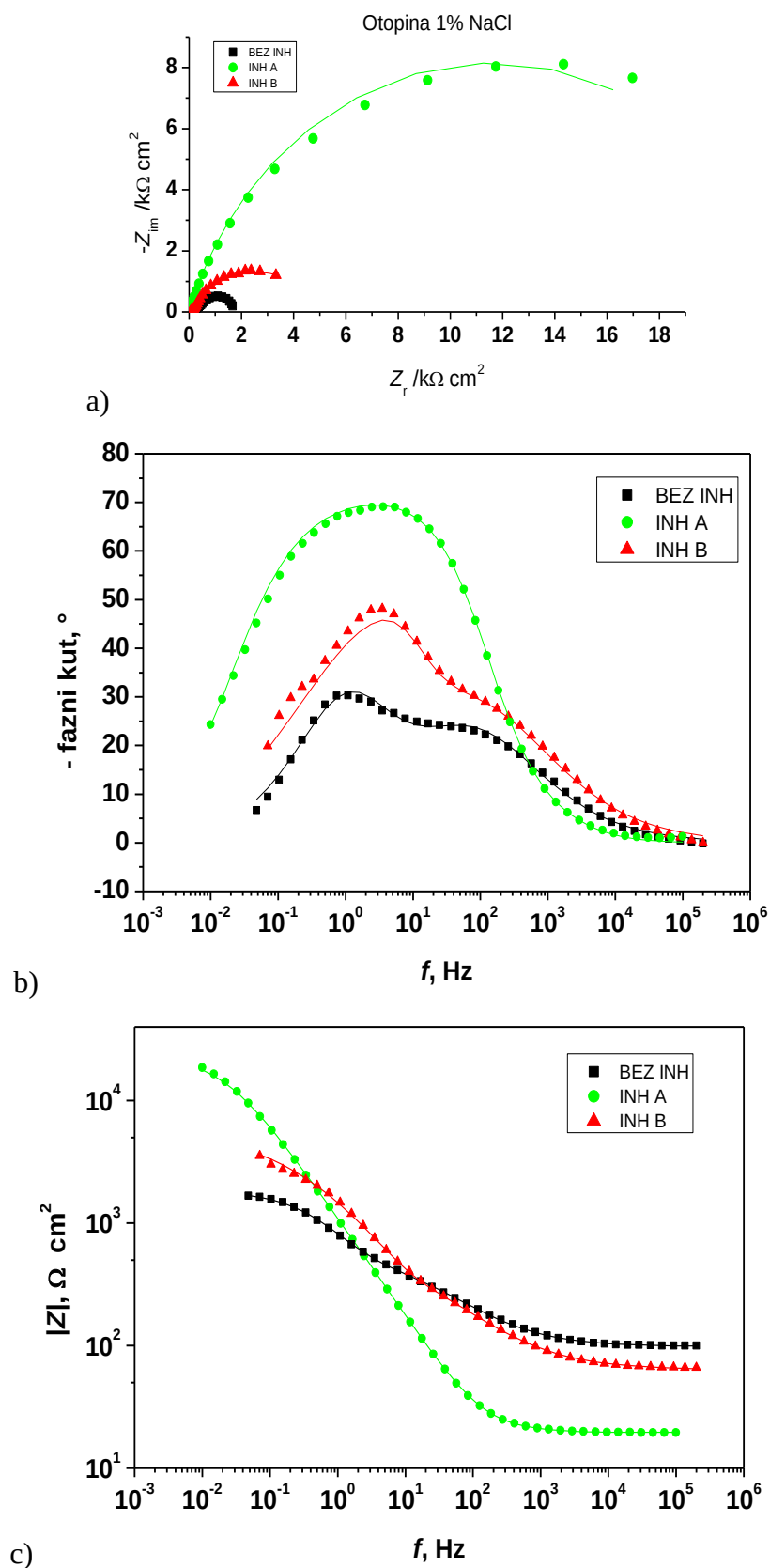
Na slici 4.27 prikazani su Nyquistovi dijagrami EIS spektara dobivenih nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka te da je impedancija veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. U prisutnosti ovih inhibitora krivulje ovisnosti faznog kuta o frekvenciji pokazuju izraženije maksimume, odnosno idealnije kapacitivno ponašanje, što se može pripisati većoj homogenosti površine u prisutnosti inhibitora jer ne dolazi do nastanka nehomogenog sloja korozijskih produkata. Usporedba ovih spektara s onima dobivenima u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji (slika 4.16) otkriva da su dobiveni EIS spektri slični i daju sličan trend ponašanja inhibitora što potvrđuje primjenjivost disk elektrode za ovu vrstu ispitivanja. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

Tablica 4.13 Parametri impedancije za planarne disk elektrode od ugljičnog čelik u otopini kisele kiše nakon 1 sat od uranjanja

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	139.60	0.70	0.63	127.40	0.85	2.6	
Inhibitor A	12.64	0.89	0.06	6.28	0.96	275.2	98.74
Inhibitor B	80.21	0.87	61.30	72.46	0.84	114.6	98.16

Dobiveni impedancijski parametri (tablica 4.13) pokazuju da u prisutnosti oba inhibitora dolazi do značajnog porasta vrijednosti otpora R_2 te opadanja vrijednosti Q_1 i Q_2 . Iako kod inhibitora A dolazi do značajnog povećanja otpora R_2 , otpor R_1 je manji nego u neinhahiranom sustavu. Jedno od objašnjenja ovakvog ponašanja bilo bi da benzoat ne formira zaštitni sloj željezo (III) benzoata na površini čelika već se samo adsorbira na površinu čelika. No uzevši u obzir dosta širok i visok maksimum faznog kut na impedancijskom spektru za inhibitor A, može se pretpostaviti da je došlo do formiranja pasivnog sloja na površini elektrode te da par R_1 - Q_1 , u slučaju inhibitora A, predstavlja otpor i kapacitet vanjskog poroznog sloja, a R_2 - Q_2 unutarnjeg kompaktnog oksidnog sloja.

Uspoređujući rezultate s podacima dobivenima u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji u masi otopine pri sobnoj temperaturi za inhibitor A vidimo kako je pasivacijski efekt još izraženiji nego kod klasične troelektrodne ćelije, dok je za inhibitor B prisutan isti trend tj. vidljivo je povećanje vrijednosti otpora R_1 i R_2 te opadanja vrijednosti kapaciteta Q_1 i Q_2 . Usporedbom vrijednosti ukupne učinkovitosti uočava nešto bolje djelovanje inhibitora u sustavu disk elektrode nego pri klasičnoj troelektrodnoj ćeliji u masi otopine. Razlika u dobivenim rezultatima može se pripisati razlici u konfiguraciji elektrokemijske ćelije koja može rezultirati razlikom u mjerenom potencijalu (s obzirom da ovdje nije korištena prava referentna elektroda). Isto tako moguće su i lokalne razlike u koncentraciji kisika koje se mogu očitovati u manjim razlikama u djelotvornosti inhibitora.



Slika 4.28 EIS spektri za planarne disk elektrode od ugljičnog čelik u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Slika 4.28a prikazuje Nyquistove dijagrame EIS spektara dobivenih nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl-a, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. U ovim ispitivanjima dobiveni spektri u prisutnosti inhibitora nisu sasvim u skladu s rezultatima dobivenima u troelektrodnom sustavu jer se iz EIS spektara može zaključiti da inhibitor A pokazuje izraženije inhibicijsko djelovanje od inhibitora B, dok su u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji dobiveni obrnuti rezultati. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga.

Tablica 4.14 Parametri impedancije za planarne disk elektrode od ugljičnog čelik u otopini 1% NaCl nakon 1 sat od uranjanja

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	140.10	0.60	0.46	249.10	0.82	1.3	
Inhibitor A	29.04	1	0.005	183.80	0.75	23.4	92.31
Inhibitor B	18.17	0.56	0.72	17.81	1	4.5	65.77

Usporedba impedancijskih vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom pokazuje da u prisutnosti inhibitora ne dolazi do značajnog porasta otpora zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika, čak štoviše inhibitora A dok u prisutnosti inhibitora B dolazi do blagog porasta otpora oksida. S druge strane, otpor prijenosu naboja R_2 je u prisutnosti inhibitora A veći za 18 puta, dok je za inhibitor B otpor veći za skoro 3.5 puta u odnosu na neinhibirani uzorak. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Na temelju navedenog može se zaključiti da u ovom slučaju inhibicija nije samo rezultat stvaranja slabotopivih Fe(III) benzoata već i adsorpcije benzoata na površinu čelika. To se na kraju se odražava u inhibicijskoj učinkovitosti, pri čemu inhibitor A ima učinkovitost od preko 92%, a inhibitor B preko 65%.

Uspoređujući rezultate s podacima dobivenima u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji u masi otopine pri sobnoj temperaturi vidljiv je sličan trend povećanja vrijednosti R_2 i smanjenja Q_2 dok poboljšanje sloja oksida nije izraženo. Usporedbom učinkovitosti inhibicije dobivenih

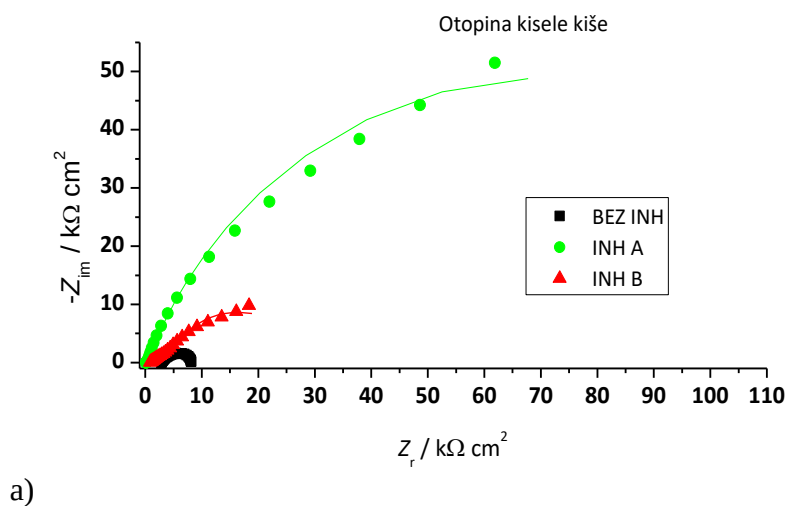
EIS-a, za koncentraciju inhibitora od 20 g/L u otopini 1% NaCl-a vidi se da su IE vrijednosti nešto su niže u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji od onih dobivenih na planarnim elektrodama. Pri tome je inhibitor B pokazao sličnije ponašanje u oba sustava.

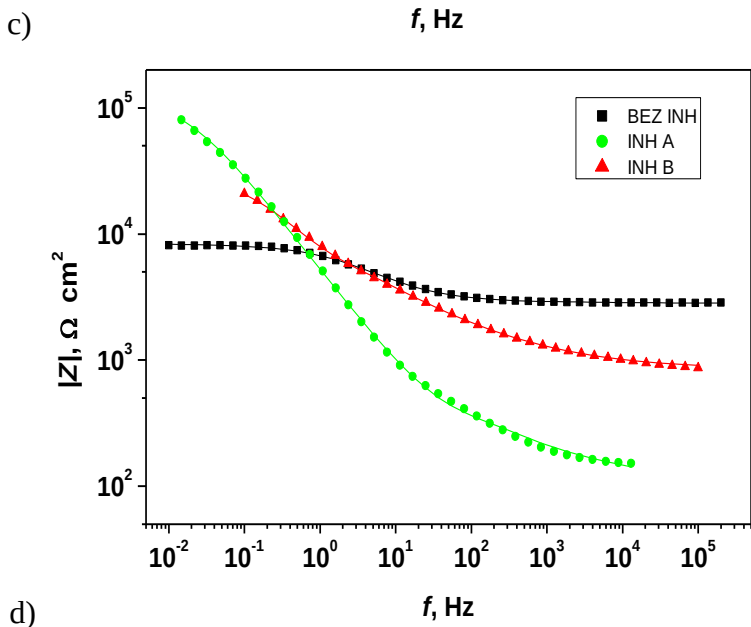
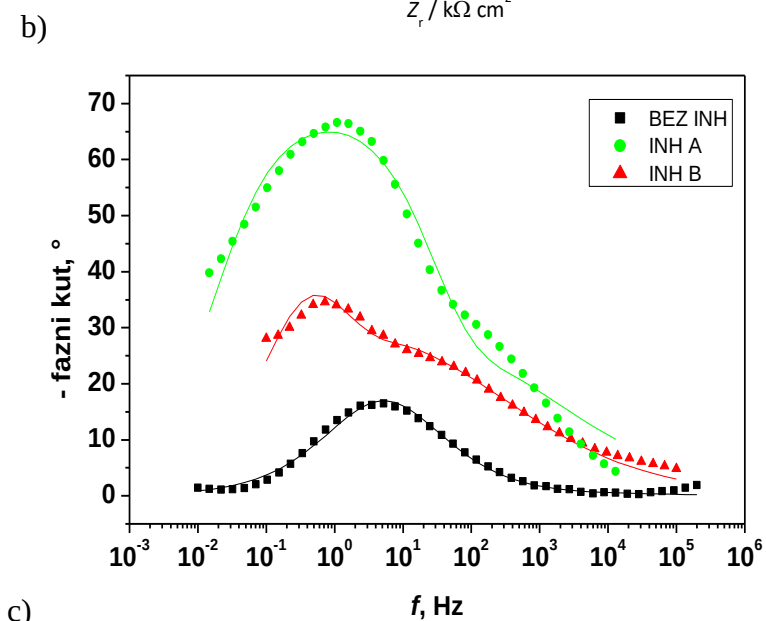
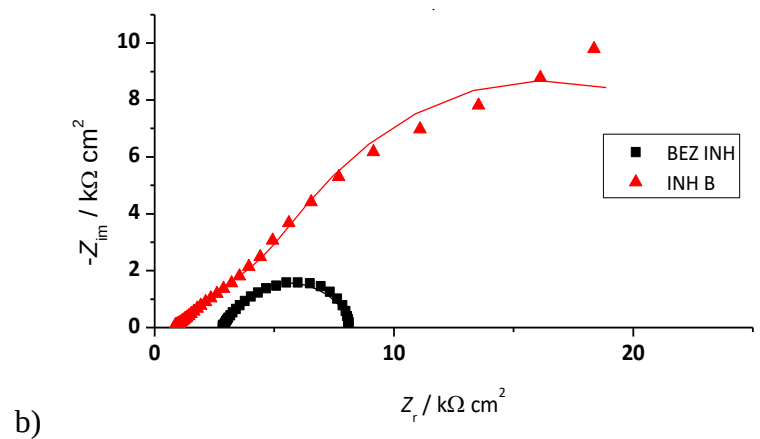
Iz ove usporedbe mjerenje u masi elektrolita s klasičnom troelektrodnom ćelijom i planarnom disk elektrodom vidi se da su vrlo slični rezultati dobiveni u ispitivanjima u kiseloj kiši dok u kloridnom mediju postoje određene razlike u dobivenim rezultatima, no i u tom slučaju dobiveni rezultati jasno ukazuju na inhibitorsko djelovanje ispitivanih spojeva.

4.4.2 Planarna elektroda – disk pločice – tanki sloj elektrolita

Osim ispitivanja u otopini koji je prethodno naveden s dvoelektrodnim disk sustavom radilo se ispitivanje i s tankim slojem elektrolita koji je formiran dodavanjem male količine elektrolita (oko 120 μL) na filter papir na elektrodi. Elektroda je bila prekrivena tankim slojem otopine, s ili bez ispitivanih inhibitora pri koncentraciji od 20 g/L, a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata pri sobnoj temperaturi (25°C).

Inhibitor djeluje na površinu kroz tanki sloj otopine koja je dodana na filter papir u sustavu koji se sastoji od dvije identične pločice od ugljičnog čelika međusobno udaljene 1 mm.



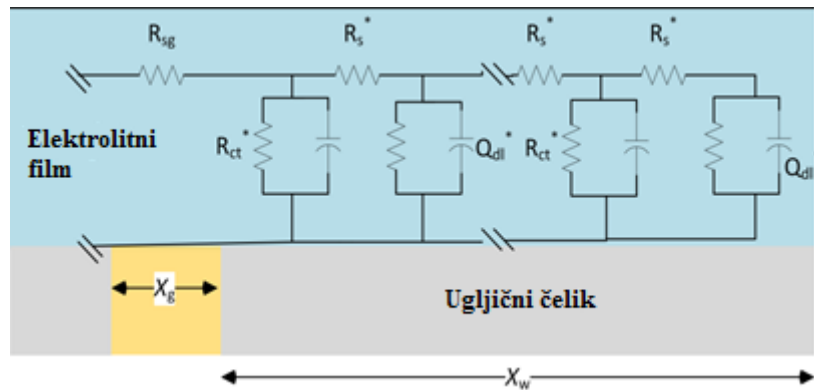


d)

Slika 4.29 EIS spektri planarne disk elektrode od ugljičnog čelika s filter papirom navlaženim kiselim kišom: a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i inhibitor B; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Iz dobivenih impedancijskih spektara prikazanih na slici 4.29 vidljivo je da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka pri čemu u otopini inhibitor A pokazuje povećanje impedancije izraženije nego kod inhibitora B što je u skladu s prethodnim ispitivanjima.

U istraživanju Shi i suradnika⁵⁶ pokazano je da raspodjela struje na ovakvim planarnim disk elektrodama ispod tankog sloja elektrolita ovisi o omjeru otpora otopine po jedinici duljine elektrode i impedancije na međufazi metal - tankoslojni elektrolit po jedinici duljine. Neujednačena raspodjela struje očekuje se kada za $n=1$ vrijednosti faznog kuta ne prelaze -45° , a u takvom je slučaju preporučljivo modelirati EIS spektre pomoću jednodimenzionalno raspodijeljenog konstantnog kruga, tzv. ekvivalentnog kruga tipa transmisijske linije (slika 4.30). Ovaj ekvivalentni krug sadrži paralelne spojeve R_{ct}^* otpora prijenosu naboja po jedinici duljine i Q_{dl}^* konstantno faznog elementa koji predstavlja kapacitet dvosloja po jedinici duljine. U ovom modelu R_{gs}^* predstavlja otpor otopine između dviju elektroda po jedinici duljine, R_s^* otpor otopine po jedinici duljine, X_g udaljenost između elektroda, a X_w širina elektrode.⁶⁹



Slika 4.30 Jednodimenzionalno raspodijeljeni ekvivalentni krug^[69]

Jednadžbe koje opisuju elemente opisanog modela:

$$Z_{ukupno} = Z_w \coth(\gamma X_w) + \frac{R_{sg}}{2} \quad (6)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{R_s^*}{Z^*}} \quad (7)$$

$$Z_w = \sqrt{R_s^* Z^*} \quad (8)$$

Kako Bodeovi dijagrami faznog kuta pokazuju vrlo niske vrijednosti maksimuma faznog kuta za neinhibirani sustav (15°) može se pretpostaviti da se na površini javlja nejednolika raspodjela struje zbog čega su spektri analizirani s prethodnom opisanim modelom, korištenjem programa ZSimpWin (model RX). Učinkovitost inhibitora za sustav tankog sloja, izračunata je prema jednadžbi 4.

Tablica 4.15 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

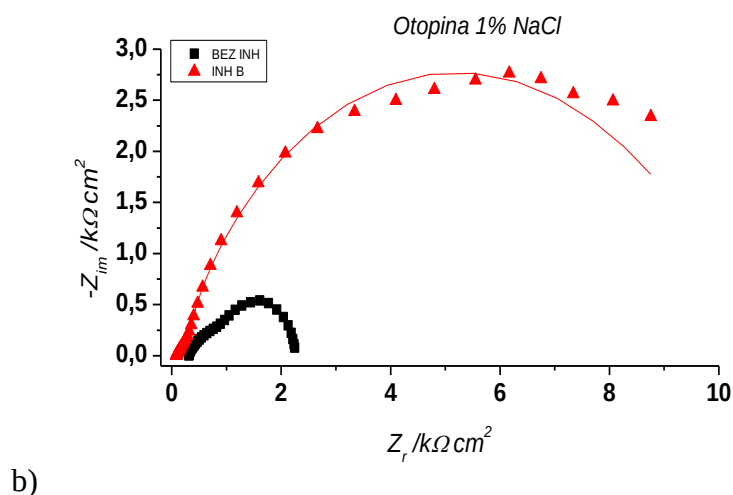
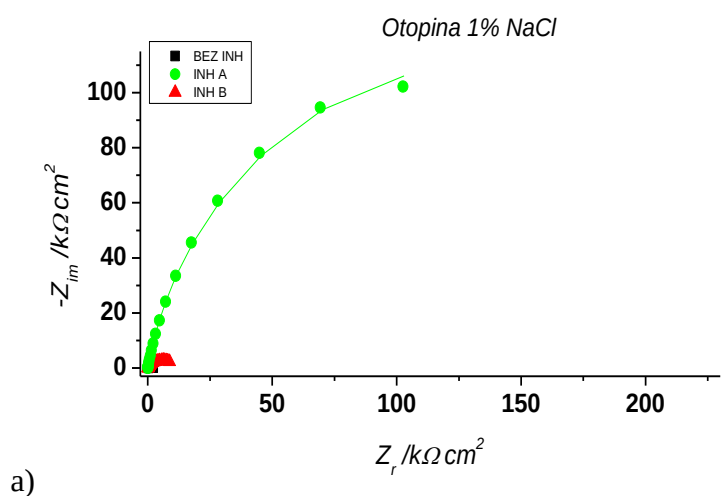
Uvjeti	R_{ct}^* (k Ω cm)	Q_{dl}^* (μ F cm $^{-1}$ s $^{n-1}$)	n	IE/ (%)
Bez inhibitora	5.50	12.4	0.66	
Inhibitor A	142.4	83.0	0.76	96.14
Inhibitor B	27.61	43.8	0.70	80.08

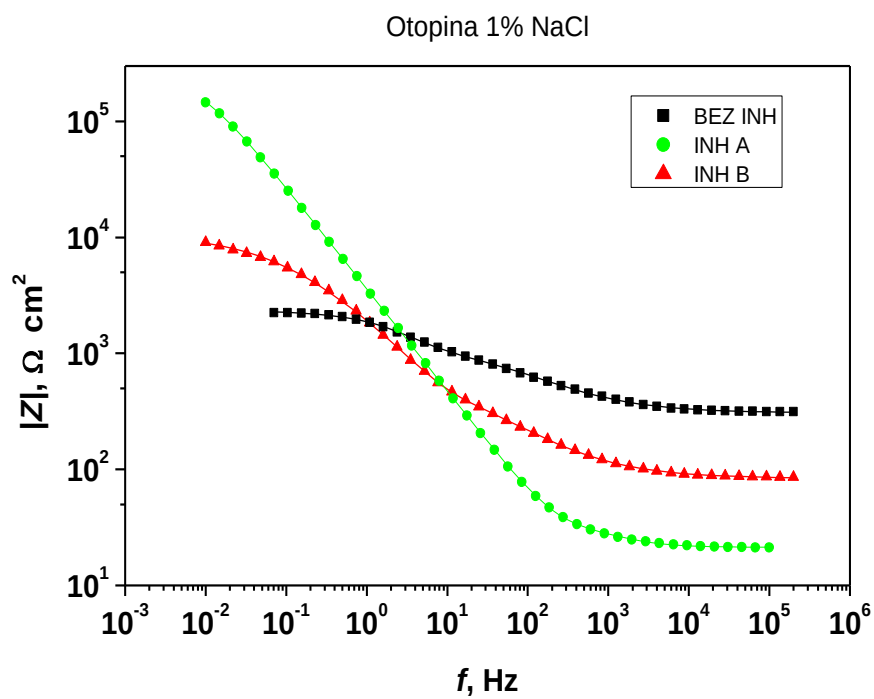
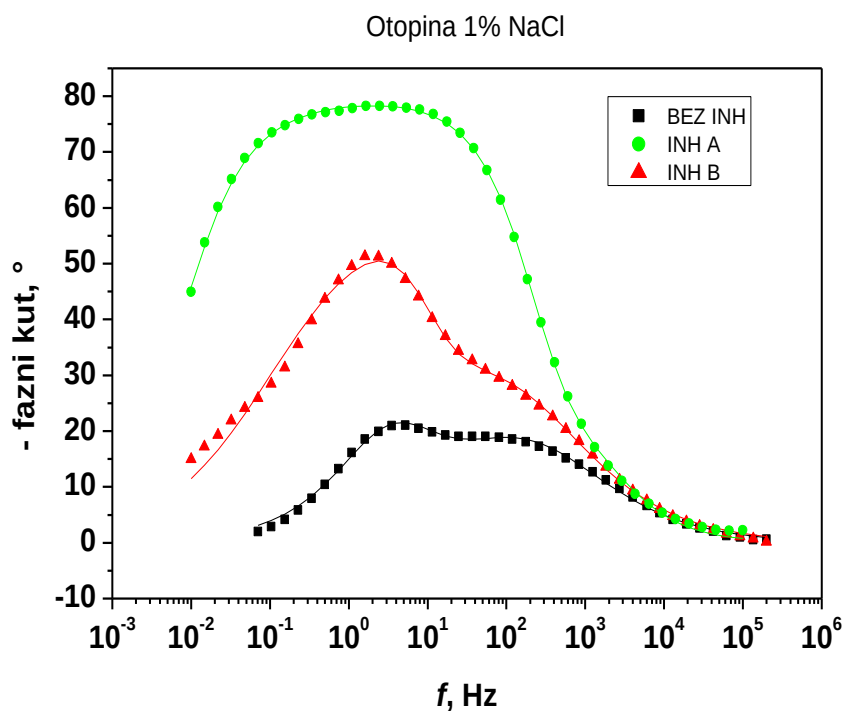
Usporedba vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih u inhibiranoj i neinhibiranoj otopini u tankom sloju (tablica 4.15) pokazuje da dodatak inhibitora u korozivni tanki sloj elektrolita povećava vrijednosti R_{ct} , osobito u slučaju inhibitora A. Zapravo, ovaj je inhibitor pokazao sličan inhibicijski učinak, od 96%, kao i u prethodnim mjerenjima provedenima u masi otopine (tablica 4.5). S druge strane, učinkovitost inhibitora (IE) za inhibitor B bila je niža, 80%.

Usporedbom ovih rezultata s onima dobivenima u masi otopine (tablica 4.13) za disk pločice i otopinu kisele kiše vidljiv je sličan trend u usporedbi inhibitora A i B kad je u pitanju otpor prijenosu naboja koji je u oba slučaja veći kod inhibitora A. Kod mjerenja u masi elektrolita s disk elektrodom otpor prijenosu naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A je 105 puta veći nego u otopini kisele kiše bez inhibitora, dok je za inhibitor B povećanje 35 puta s obzirom na otopinu bez inhibitora. Kod ispitivanja u tankom filmu elektrolita otpor prijenosu naboja (R_{ct}) u prisutnosti inhibitora A je 25 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora, dok je za inhibitor B povećanje 5 puta s obzirom na otopinu bez inhibitora.

Impedancijski spektri dobiveni u tankom filmu 1% NaCl, s dodatkom i bez dodatka proučavanih inhibitora u koncentraciji od 20 g/L prikazani su na slici 4.31. Promjer impedancijskog polukruga za neinhibiranu otopinu znatno je manji nego za EIS spektre u obje

otopine s inhibitorima. Pri tome je veća impedancija uočena za inhibitor A kao što je i dobiveno za isti tip elektrode u masi otopine, ali obrnuto od mjerenja u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji (slika 4.18). EIS impedancijski spektri u tankom filmu 1% NaCl-a pokazuju nešto veće vrijednosti maksimuma faznog kuta u odnosu na spektar dobiven u tankom sloju kisele kiše, što se može objasniti većom električnom vodljivosti 1% otopine NaCl. Zbog toga je bilo moguće analizirati EIS spektre pomoću ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.16.





Slika 4.31 EIS spektri planarne disk elektrode od ugljičnog čelika s filter papirom navlaženim 1% NaCl-om a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i inhibitor B; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Tablica 4.16 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sata od mjerenja u tankom sloju 1% NaCl otopine u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	41.76	0.58	0.89	72.91	0.85	1.2	
Inhibitor A	42.41	0.85	0.03	13.12	0.96	270.3	99.23
Inhibitor B	136.70	0.58	0.82	18.27	1.00	9.84	80.39

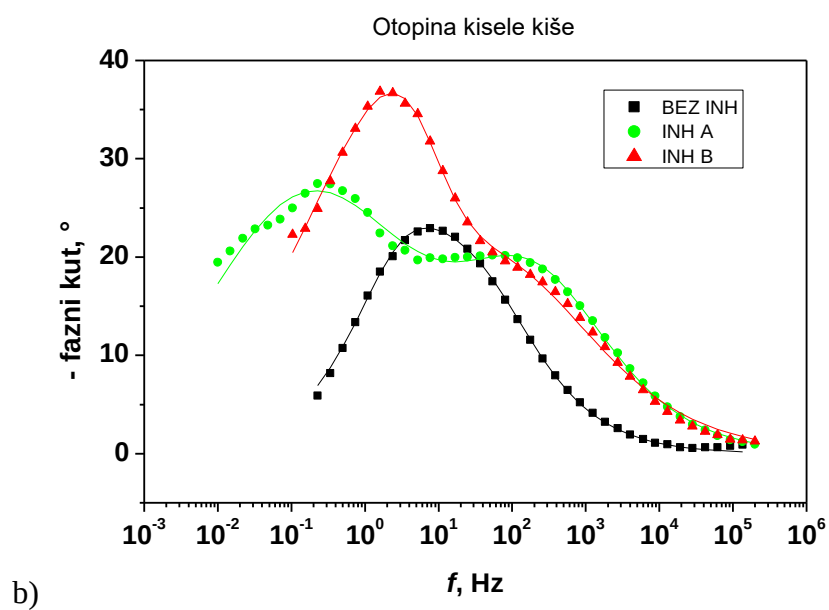
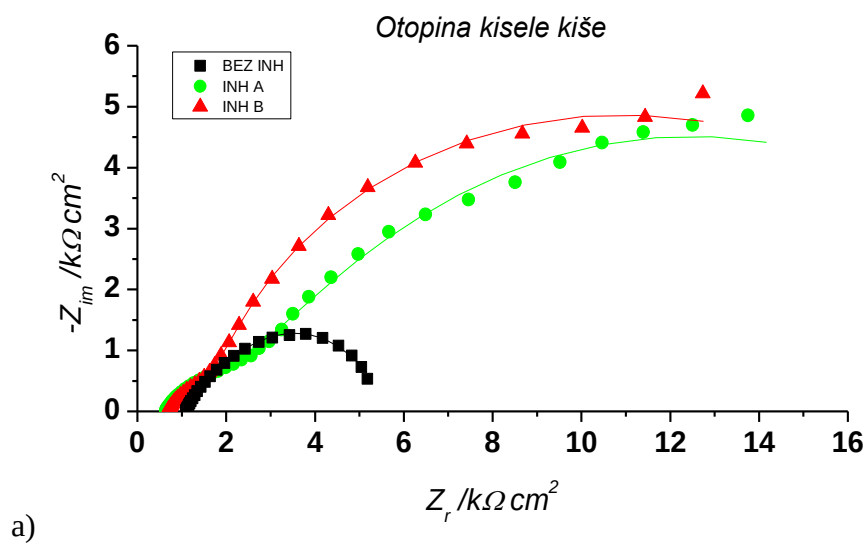
Za neinhibiranu otopinu i otopinu s inhibitorom B u tankom sloju, dobivene su nešto niže vrijednosti otpora prijenosu naboja nego za mjerenja u otopini (tablica 4.6). S druge strane, EIS spektar za inhibitor A pokazuje puno veće vrijednosti impedancije. Vrlo visoka vrijednost R_2 za inhibitor A može se objasniti pasivacijom površine. Za metale prekrivene pasivnim slojem, značenje elemenata ekvivalentnog električnog kruga drugačije je nego za slobodno korodirajuće metale prekrivene manje zaštitnim oksidnim slojem. U slučaju površina prekrivenih pasivnim slojem, R_1 i Q_1 opisuju otpor i dielektrična svojstva poroznog vanjskog oksidnog sloja, dok su R_2 i Q_2 povezani s otporom i kapacitetom unutarnjeg kompaktnog sloja. Zbog toga se može pretpostaviti da za ugljični čelik u otopini s inhibitorom A R_1 zapravo predstavlja samo otpor vanjskog oksidnog sloja dok R_2 opisuje otpor unutarnjeg kompaktnog oksidnog sloja koji pruža visoku zaštitu od korozije.

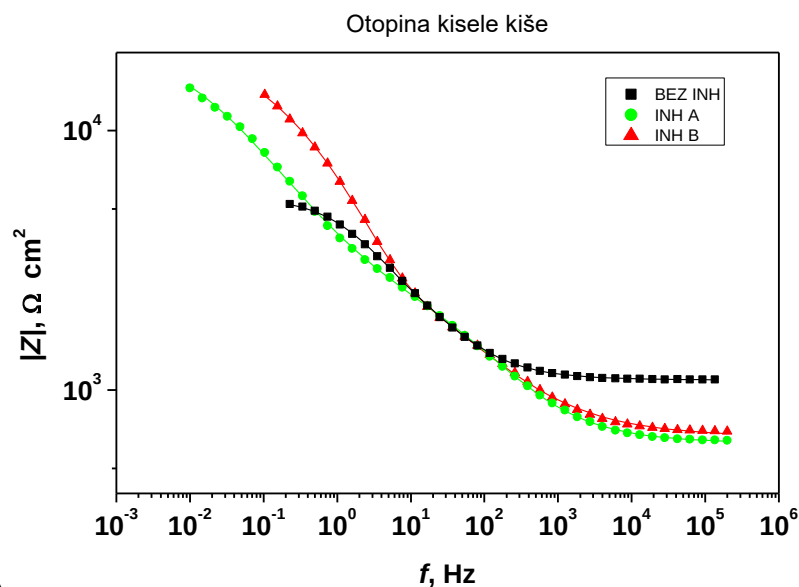
Bolja učinkovitost inhibitora A u tankom sloju otopine nego u volumenu otopine mogla bi biti rezultat veće koncentracije kisika u tankom sloju elektrolita nego u volumenu otopine, zbog kraćeg puta difuzije iz zraka. Sličan učinak mogao bi se očekivati i za inhibitor B, koji je također na benzoatnoj osnovi, no njegovo ponašanje bilo je sličnije onom u volumenu otopine.

Planarna elektroda – disk pločice – tanki sloj elektrolita metoda kapi

Druga vrsta ispitivanja u tankom sloju elektrolita s dvoelektrodnim disk sustavom je ispitivanje bez korištenja filter papira. Ispitivanje se sastoji od dodavanja male količine elektrolita (oko 40 μL) na čistu površinu elektrode. Elektroda je bila djelomično prekrivena kapljicom otopine na dijelu dodira dviju elektroda, otopinom s ili bez ispitivanih inhibitora pri

koncentraciji od 20 g/L, a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata izloženosti pri sobnoj temperaturi (25°C).





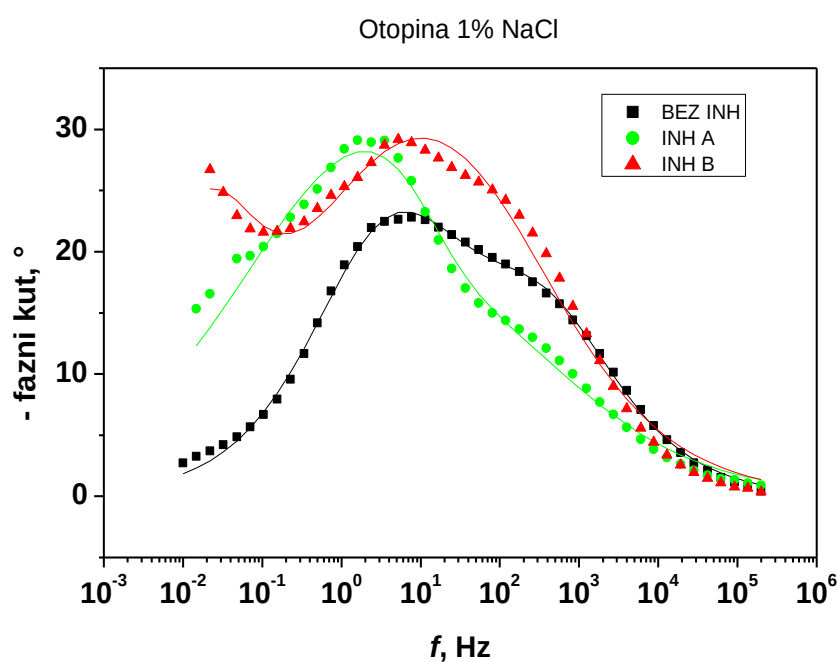
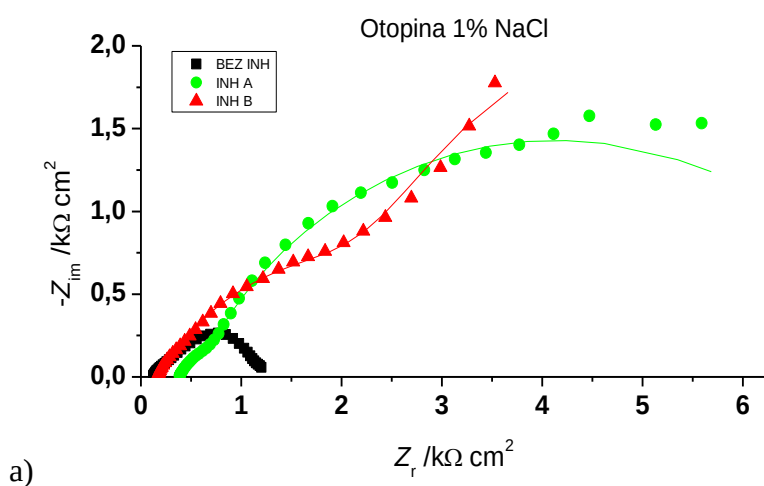
Slika 4.32 EIS spektri planarne disk elektrode od ugljičnog čelika u tankom sloju kisele kiše
a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije.

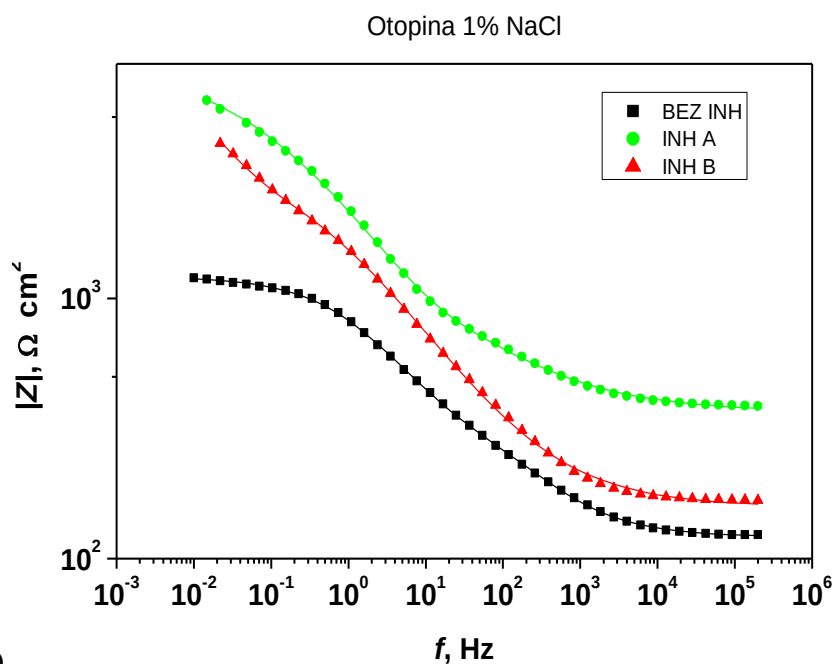
Na slici 4.32a prikazuje Nyquistove dijagrame EIS spektara dobivenih nakon 1 sata od kapanja male količine otopine kisele kiše sa i bez inhibitora. Dobiveni spektri potvrđuju inhibicijsko djelovanje inhibitora A i B i u ovim uvjetima, no povećanje promjera impedancijskog polukruga manje je izraženo nego u prethodnim mjerenjima. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

Tablica 4.17 Parametri impedancije za disk elektrodu u tankom sloju nakon 1 sat od dodavanja kapi kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	35.0	0.81	1.95	26.40	0.67	2.6	
Inhibitor A	18.22	0.58	1.76	13.9	0.51	20.23	79.30
Inhibitor B	43.64	0.70	3.5	7.62	0.42	18.67	79.50

Impedancijski parametri jasno pokazuju da dodatak inhibitora A otopini kisele kiše smanjuje R_1 , tj. otpor površinskog filma, dok za inhibitor B imamo povećanje od 1.5 puta što je znatno manje nego kod prethodnih ispitivanja. Dodavanje inhibitora dodatno povećava R_2 , tj. otpor prijenosu naboja. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_2 povećava se više od 7 puta u odnosu na neinhibirani uzorak, dok je otpor s inhibitorom B 7 puta veći. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Konačni učinak očituje se u inhibicijskoj učinkovitosti oba inhibitora od preko 79 % što je značajno niže nego kod ispitivanja sa filter papirom. Jedan od razloga za ovu razliku može biti nejednolika raspodjela potencijala po površini metala zbog zakrivljenog oblika kapljice uslijed čega se na krajevima kapljice dolazi do pojave diferencijalne aeracije.





Slika 4.33 EIS spektri za ugljični čelik planarne elektrode u tankom sloju otopine 1% NaCl-a
a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Bodeov prikaz - fazni kut; c) Bodeov prikaz – modul impedancije

Slika 4.33 prikazuje EIS spektre nakon jednog sata od kapanja male količine elektrolita na površinu disk elektrode, s i bez prisutnosti inhibitora. Promjeri impedancijskih polukrugova inhibitora A i B veći su nego kod neinhibiranog uzorka pri čemu je impedancija veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

Tablica 4.18 Parametri impedancije za disk elektrodu u tankom sloju nakon 1 sat od dodavanja kapi 1% NaCl-a u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	66.50	0.62	0.23	252.0	0.61	0.87	
Inhibitor A	17.52	0.43	1.36	21.13	0.80	6.48	85.97
Inhibitor B	18.30	0.50	3.19	149.20	0.50	5.27	90.91

Impedancijski parametri dobiveni u kapljici otopine 1% NaCl-a uz dodatak inhibitora A i B jasno pokazuju da prilikom kapanja male količine elektrolita na površinu pločice u otopini 1% NaCl-a, djeluje na način da u tankom sloju dovodi do povećanja otpora oksidnog sloja R_1 za 5.5 puta za inhibitor A, odnosno za 13.5 puta za inhibitor B nego u otopini 1% NaCl-a bez inhibitora. Djelovanje inhibitora dodatno povećava otpor prijenosu naboja (R_2) za 7 puta za inhibitor A, odnosno za 6 puta za inhibitor B nego u otopini 1% NaCl-a bez inhibitora. Inhibitor A značajno smanjuje vrijednost Q_2 , koja je povezana s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika, isti trend je prisutan kod inhibitora B ali u manjoj mjeri. Sumarno, inhibitor A postiže učinkovitost veću od 85 % a inhibitor B od 90 %.

Usporedba vrijednosti impedancijskih parametara disk elektrode s filter papirom za otopinu 1% NaCl-a (tablica 4.16) pokazuju trend rasta otpora prijenosu naboja R_2 za inhibitore A i B u oba slučaja. Dodatno podudaranje u vrijednostima vidljivo je za kapacitet dvosloja Q_2 koji u oba slučaja pada za inhibitore A i B te govori o adsorpciji inhibitora na površinu čelika. Razlike su veće za prvi par (Q_1 i R_1) koji opisuje kapacitet i otpor oksidnog sloja, odnosno zaštitnog sloja inhibitora na površini čelika koje u tankom sloju dobivene metodom kapi ukazuju na stvaranje zaštitnog filma.

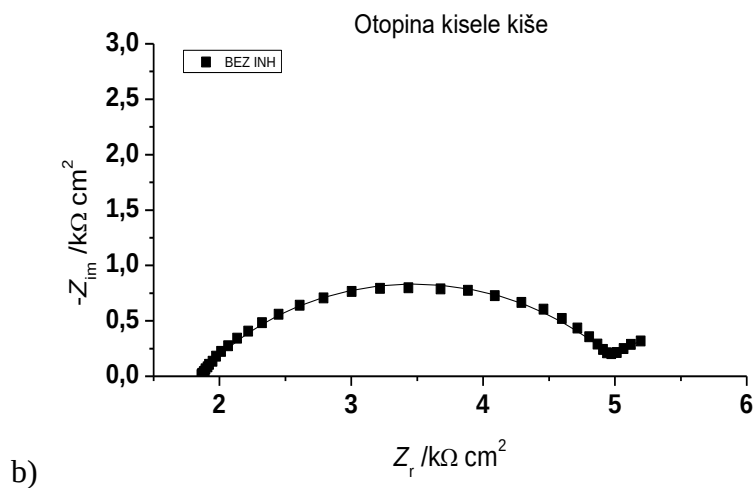
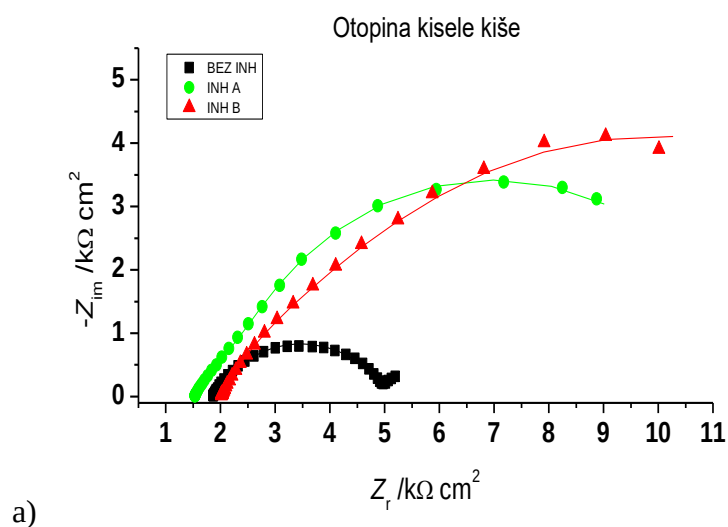
Uzevši u obzir da je kod ispitivanja s kapljicom (bilo kisele kiše ili otopine 1% NaCl-a) uočena pojava prstena hrđe na površini elektrode, koja se povezuje s pojavom diferencijalne aeracije (slika 4.34), za sve slučajeve ispitivanja kada površina elektrode nije bila prekrivena elektrolitom barem 3 mm od ruba metalnih pločica zaključeno je da je metoda kapljice prihvatljiva jedino kada se jednolika debljina elektrolita može osigurati razmazivanjem kapljice preko ruba metalnih elektroda.

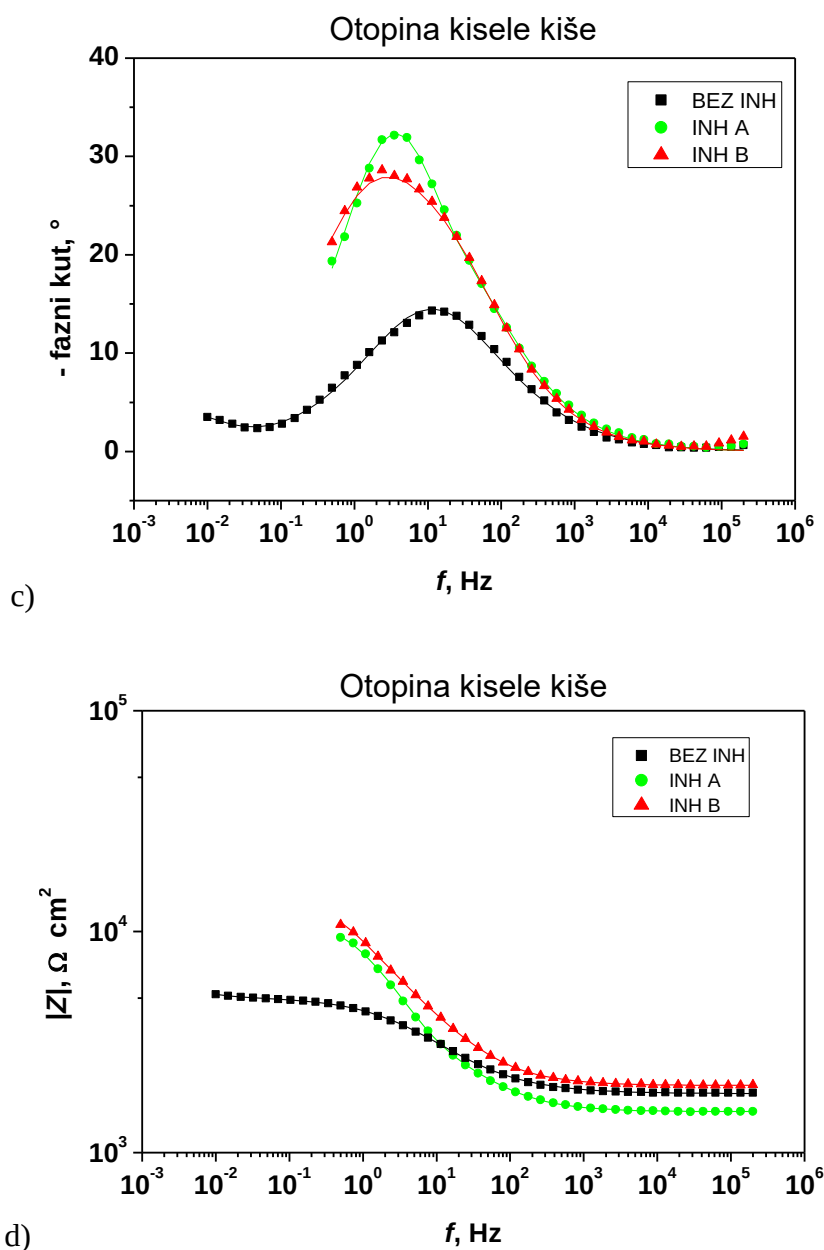


Slika 4.34 Prikaz diferencijalne aeracije na površini disk elektrode na rubovima kapljice

Ispitivanja u tankom filmu elektrolita - adsorpciju inhibitora iz parne faze

Djelovanje inhibitora iz parne faze ispitano je na način da su planarne elektrode postavljene u zatvorenu posudu s 0.2 g inhibitora i ostavljene 20 sati u peć na povišenoj temperaturi (40 °C) kako bi došlo do njegovog hlapljenja i adsorpcije na čelik. Potom je na površinu nakapana mala količina elektrolita (oko 120 µL) te razmazana po površini uz pomoć mikropipete tako da je elektroda bila prekrivena tankim slojem otopine (oko 0.5 mm), a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata.





Slika 4.35 EIS spektri za planarne elektrode prekrivene tankim filmom kisele kiše i uz hlapljenje inhibitora a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.35 prikazani su dobiveni impedancijski spektri iz kojih je jasno vidljivo da je izlaganje elektrode atmosferi s parama ispitivanih rezultira povećanjem otpornosti na koroziju koje se reflektira u povećanju promjera impedancijskog polukruga kao i u povećanju vrijednosti maksimuma faznog kuta, pri čemu je impedancija veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17. Impedancijski parametri su

dobiveni usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 4.19.

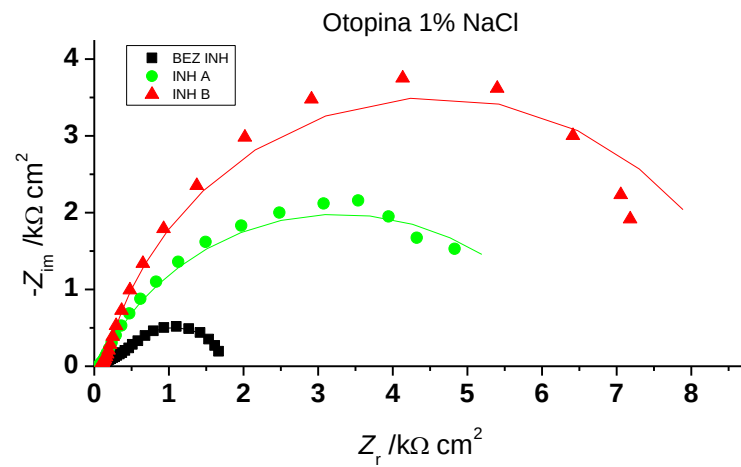
Tablica 4.19 Parametri impedancije za slučaj adsorpcije inhibitora iz parne faze na planarnim elektrodama 1 sat od početka mjerenja na tankom sloju kisele kiše

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	440.8	1	0.6	38.6	0.60	3.2	
Inhibitor A	18.5	0.69	2.9	7.6	0.89	7.8	64.55
Inhibitor B	16.1	0.68	4.9	26.2	0.65	10.3	75.00

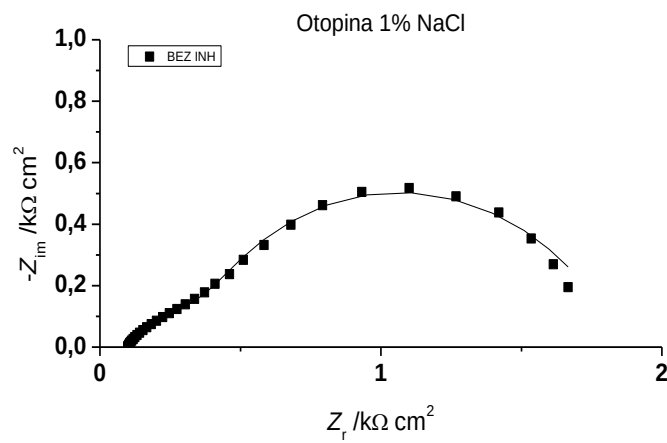
Iz parametra impedancije, prikazanih u tablici 4.19, vidljivo je da djelovanje inhibitora A i B neznatno povećava R_1 , tj. otpor oksida. Također, i vrijednost otpora prijenosu naboja R_2 koja je u prisutnosti inhibitora A veća za više od 2 puta, dok je za inhibitor B veća za 3 puta nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Sve to ukazuje da je na površini formiran iznimno zaštitni i kompaktan sloj oksida. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Odnosno da inhibitor kemisorbira na površinu čelika. Ovo poboljšanje otpora izravno se odražava u povećanju inhibicijske učinkovitosti, pri čemu inhibitor A postiže učinkovitost veću od 64%, dok inhibitor B ostvaruje učinkovitost od 75%.

Usporedba vrijednosti impedancijskih parametara disk elektrode s filter papirom (tablica 4.15) pokazuju sličan trend u vrijednostima za otpor prijenosu naboja R_{ct} , odnosno R_2 u većoj mjeri za inhibitor A, odnosno inhibitor B.

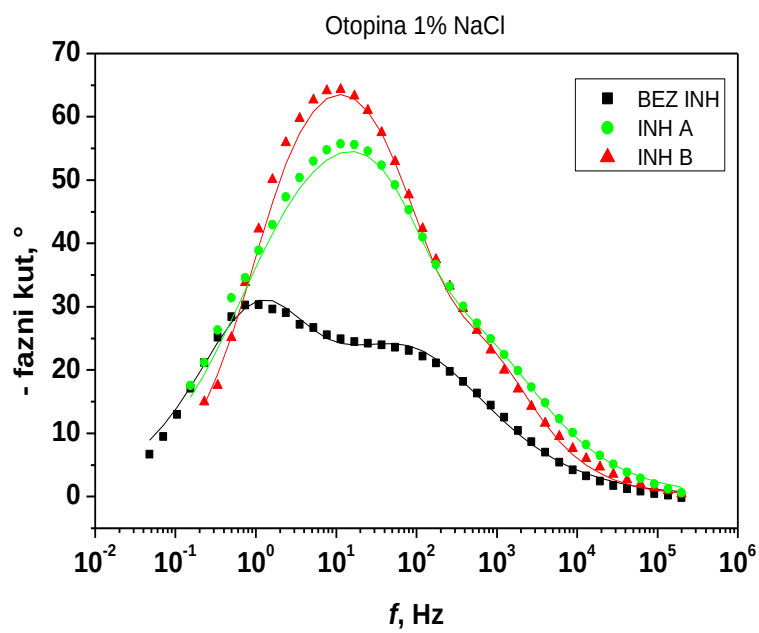
Vrijednosti inhibicijske učinkovitosti su niže u slučaju adsorpcije inhibitora iz parne faze za što je jedan od vjerojatnih razloga manja koncentracija inhibitora u tankom filmu kada je inhibitor nanosi hlapljenjem, nego kada se na površinu kapa otopina s 20 g/L inhibitora. Zbog toga bi bilo poželjno da se kod ispitivanja s hlapljenjem inhibitora na površinu elektrode nanosi manji volumen elektrolita kako bi se na površini formirao što tanji film elektrolita, no kod takvih mjerenja uočen je problem velikog otpora elektrolita i težeg jednolikog razlijevanja elektrolita po izolaciji između dvije elektrode.



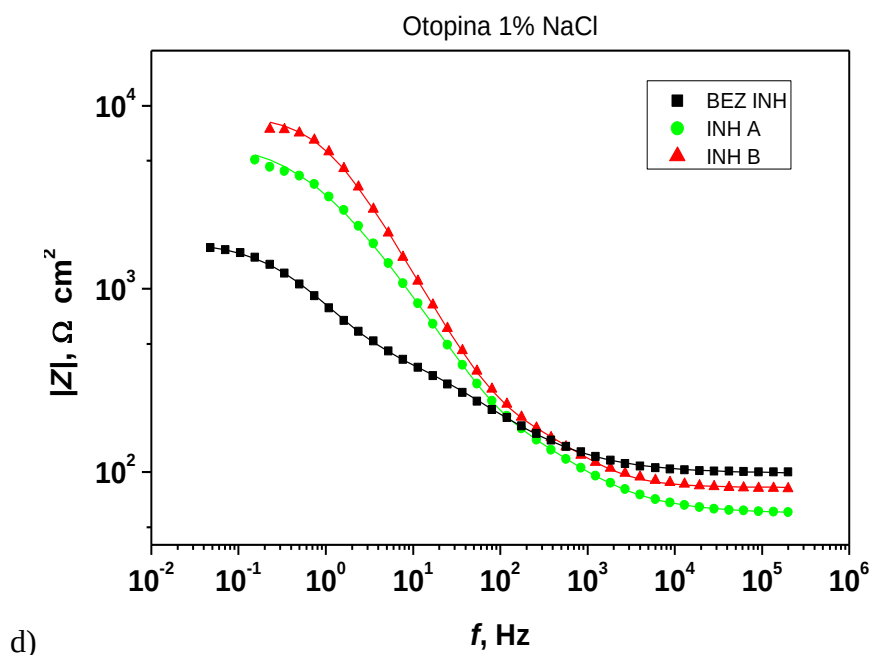
a)



b)



c)



Slika 4.36 EIS spektri za planarne elektrode prekrivene tankim filmom 1% NaCl-a uz hlapljenje inhibitora a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije

Slika 4.36 prikazuje EIS spektre snimljene nakon jednog sata od kapanja elektrolita na površinu pločice, s i bez prisutnosti inhibitora pri tankom sloju pri čemu je jasno vidljivo da oba inhibitora povećavaju impedanciju čelika, ali je utjecaj inhibitora B izraženiji u odnosu na inhibitor A. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17. Impedancijski parametri su dobiveni usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u tablici 4.20.

Tablica 4.20 Parametri impedancije adsorpcije inhibitora iz parne faze na planarnim elektrodama 1 sat od početka mjerenja na tankom sloju 1% NaCl-a

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	140.1	0.60	0.5	249.1	0.82	1.3	
Inhibitor A	54.68	0.66	0.3	5.98	0.94	6.3	72.73
Inhibitor B	11.79	0.82	0.2	12.43	0.88	8.7	79.78

Dobiveni impedancijski parametri jasno pokazuju da prilikom hlapljenja inhibitora dolazi do njegove adsorpcije na površinu čelika pri čemu u filmu 1% NaCl-a, djeluje na način da smanjuju otpora oksidnog sloja R_1 . Iz toga se da zaključiti da nije došlo do formiranja zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika što se može pripisati korozivnom djelovanju kloridnih iona prisutnih u otopini. Zaštita čelika s inhibitorima ogleda se u povećanju otpora prijenosu naboja (R_2) za 4 puta za inhibitor A, odnosno za 6.5 puta za inhibitor B nego u otopini 1% NaCl-a bez inhibitora. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Ovo poboljšanje otpora izravno se odražava u povećanju inhibicijske učinkovitosti, pri čemu inhibitor A postiže učinkovitost veću od 72 % i B od 79 %.

Usporedba vrijednosti impedancijskih parametara disk elektrode s filter papirom (tablica 4.16) pokazuju podudaranje u vrijednostima za otpor prijenosu naboja R_2 u za inhibitor A, odnosno inhibitor B. Razlika u vrijednostima je vidljiva za kapacitet Q_1 koji u slučaju tankog sloja s filter papirom raste za inhibitor A i B, dok je za adsorpciju inhibitora iz parne faze Q_1 smanjen što bi ukazivalo na bolje stanje zaštitnog sloja na površini za fazu hlapljenja inhibitora. Vrijednosti inhibicijske učinkovitosti su niže u slučaju adsorpcije inhibitora iz parne faze gdje je jedan od razloga lošiji kontakt s površinom čelika pošto se inhibitor nanosi hlapljenjem, dok se kod filter papira on adsorbira iz otopine visoke koncentracije, dodatan razlog je što se ne može odrediti točna koncentracija inhibitora koji djeluje na površini čelika prilikom hlapljenja.

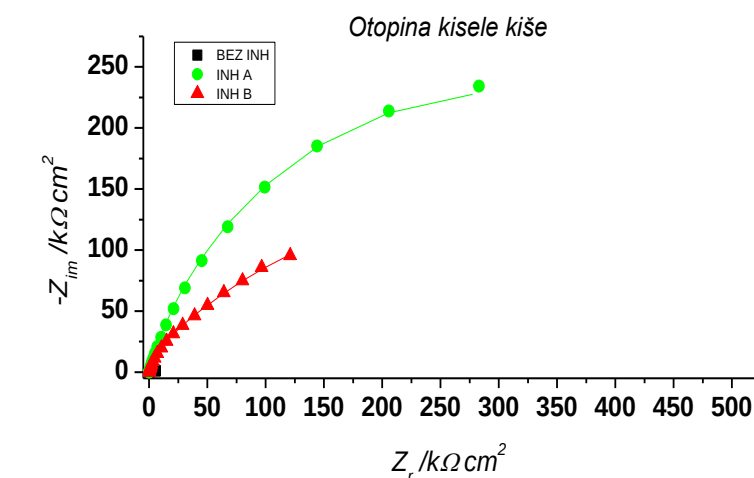
Rezultati adsorpcije inhibitora iz parne faze usporedivi su s VIA testom za ispitivanje djelovanja parnofaznih inhibitora na temelju koje se donosi kvalitativna ocjena o njihovoj djelotvornosti. Prilikom korištenja otopine 1% NaCl-a može se vidjeti sljedivost u rezultatima na kuponima gdje inhibitor B djeluje bolje na kupone s obzirom na nezaštićeni kupon u usporedbi s inhibitorom A. Za slučaj s kiselom kišom VIA test pokazuje bolje djelovanje inhibitora A, dok je za slučaj adsorpcije inhibitora iz parne faze za disk elektrodu bolji inhibicijski učinak pokazao inhibitor B.

4.4.3 Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – masa otopine

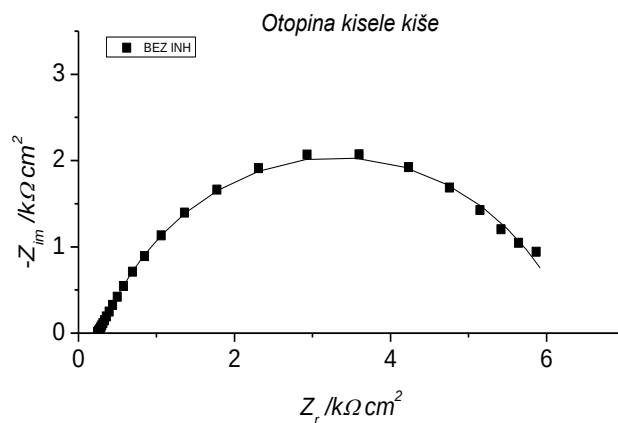
Treći elektrokemijski sustav korišten za EIS mjerenja su češalj elektrode koje se sastoje od naizmjenično poredanih tankih pločica od ugljičnog čelika (S235JR) međusobno odijeljenih s

izolacijom.⁶⁰ Takve elektrode su zanimljive zbog mogućnosti provedbe ispitivanja u tankom sloju elektrolita i činjenice da su površine koje čine radnu i referentnu elektrodu poredane naizmjenice čime se nastoji postići bolja distribucija struje u odnosu na disk elektrodu s jednom radnom i jednom protuelektrodom. Ispitivanja na ovoj elektrodi su najprije provedena u masi otopine za čiste čelične pločice, a potom u tankom sloju elektrolita koji je formiran razmazivanjem kapljice ispitivane otopine po površini elektrode. Pri tome je rub kapljice bio oko 3 mm izvan ruba metalnih pločica kako bi se osigurala jednolika debljina elektrolita preko cijele površine.

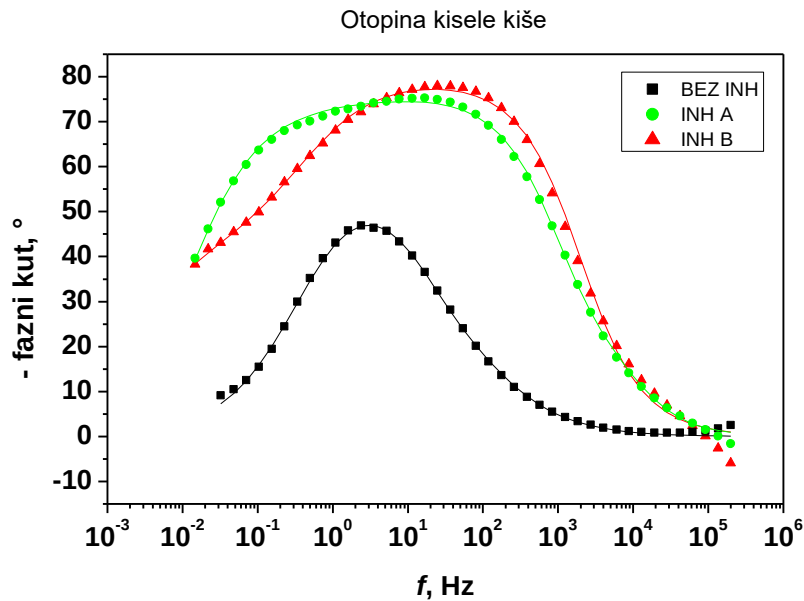
U nastavku su prikazani rezultati mjerenja provedenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u otopini kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čistoj površini češalj elektrode (2 x 0.1 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od uranjanja u otopinu. Inhibitor se adsorbira na površinu iz mase otopine inhibitora u sustavu koji se sastoji od 8 identičnih pločica međusobno udaljene 0.5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, a četiri kao radne elektrode.



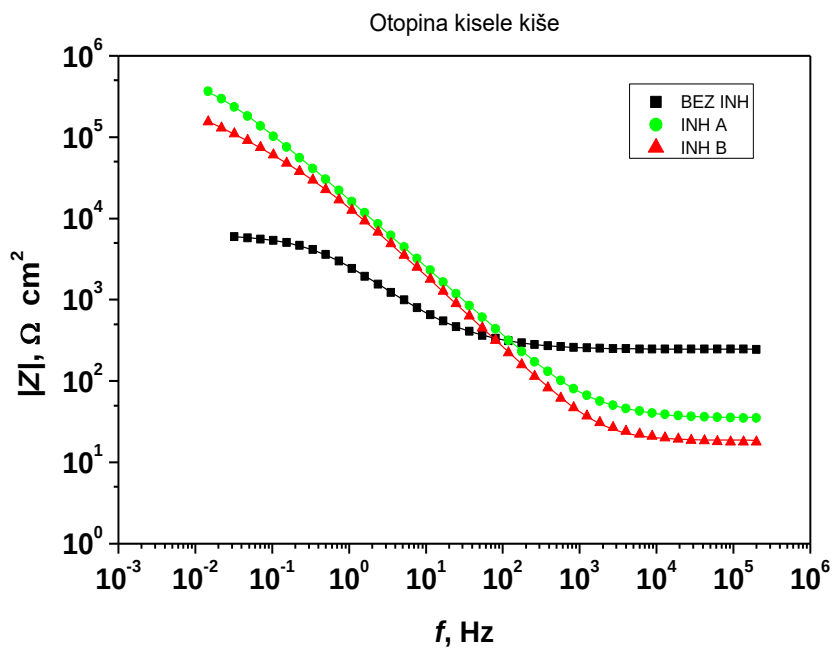
a)



b)



c)



d)

Slika 4.37 EIS spektri za češalj elektrode od ugljičnog čelika u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Slika 4.37a prikazuje Nyquistove dijagrame EIS spektara dobivenih nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog sustava pri čemu je impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora

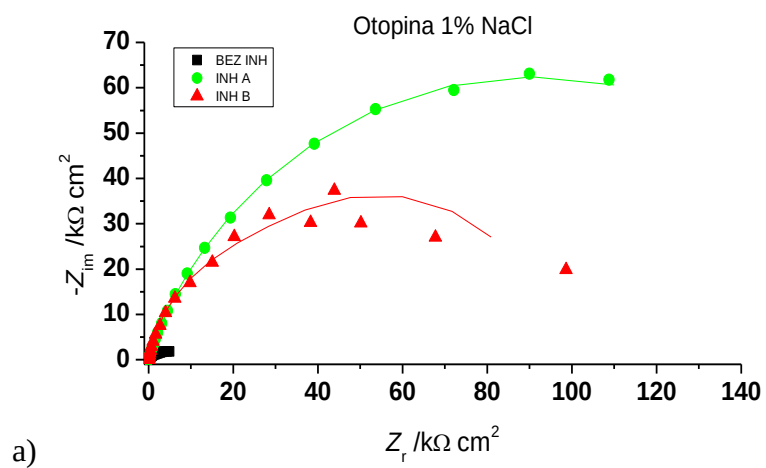
B. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

Tablica 4.21 Impedancijski parametri za češalj elektrodu nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše

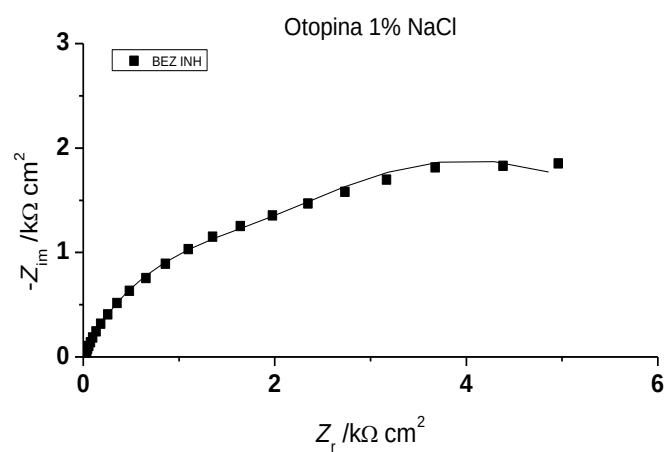
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	59.65	0.75	0.5	27.43	0.77	5.6	
Inhibitor A	1.44	1	0.03	11.43	0.80	619.7	99.02
Inhibitor B	13.11	0.88	47.9	18.76	0.53	531.5	98.95

Za oba inhibitora impedancijski parametri (tablica 4.21) jasno pokazuju da dolazi do značajnog povećanja otpora R_2 , tj. otpor prijenosu naboja u prisutnosti inhibitora A, otpor R_2 povećava se više od 110 puta u odnosu na uzorak u neinhibiranoj otopini, dok je otpor s inhibitorom B 94 puta veći. Kod inhibitora A dolazi do velikog povećanja otpora R_2 , uz istovremeno smanjenje otpora R_1 , uzevši u obzir i niže vrijednosti Q_1 i Q_2 u odnosu na neinhibirani sustav i sustav s inhibitorom B može se pretpostaviti da slično kao što je već ranije opisano, kod disk pločice pri mjerenju u masi otopine, dolazi do stvaranja stabilnog pasivnog filma na površini čelika. U tom slučaju R_1 predstavlja vanjski porozni sloj oksida, a R_2 unutarnji kompaktan sloj. Kod oba inhibitora dolazi do opadanja vrijednosti Q_1 i Q_2 . Konačni učinak očituje se u izuzetno visokoj inhibicijskoj učinkovitosti oba inhibitora za A od preko 99 % i B od preko 98%.

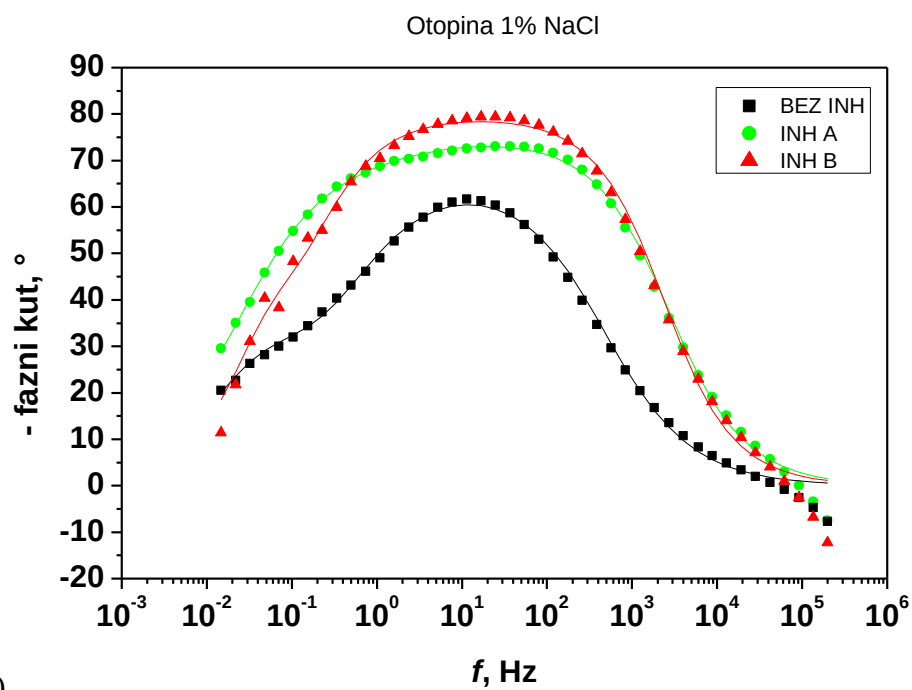
Uspoređujući rezultate s podacima dobivenima s disk elektrodom u masi otopine pri sobnoj temperaturi za inhibitor A vidimo kako je pasivacijski efekt još izraženiji nego kod klasične troelektrodne ćelije, dok je za inhibitor B prisutan isti trend uz povećanje vrijednosti otpora R_1 i R_2 te opadanja vrijednosti kapaciteta Q_1 i Q_2 . Usporedbom vrijednosti ukupne učinkovitosti uočava se bolje djelovanje inhibitora u sustavu češalj elektrode nego za disk elektrodu u masi otopine.



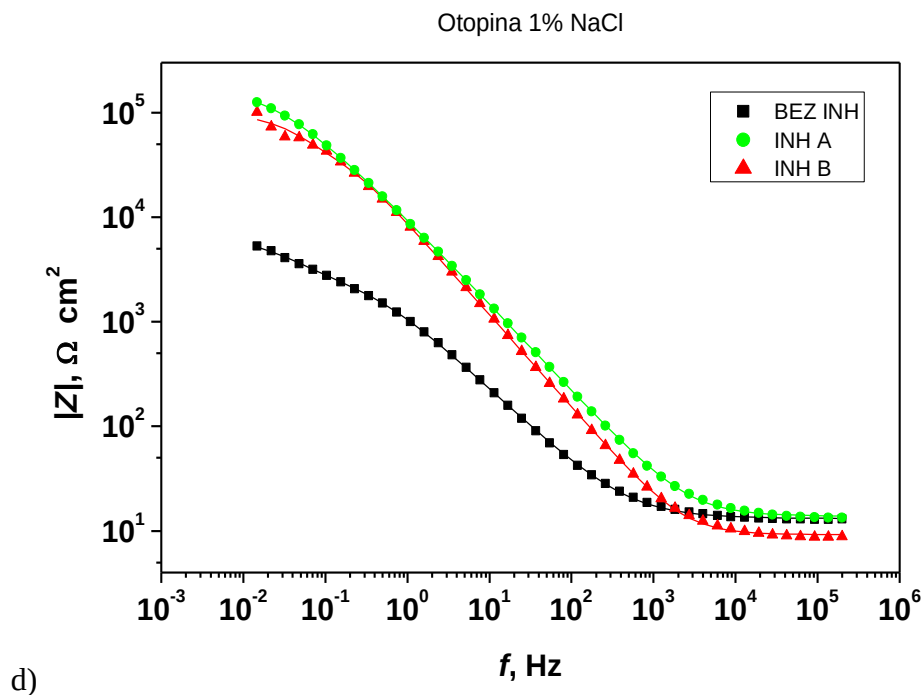
a)



b)



c)



Slika 4.38 EIS spektri za češalj elektrodu od ugljičnog čelika u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.38 prikazani su impedancijski spektri nakon 1 sata od uranjanja u 1% otopini NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora u koncentraciji od 20 g/L. Kao i u prethodnim mjerenjima uočava se porast impedancije u prisutnosti ispitivanih inhibitora pri čemu je veća impedancija uočena za inhibitor A. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.22.

Tablica 4.22 Impedancijski parametri za češalj elektrodu nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl-a

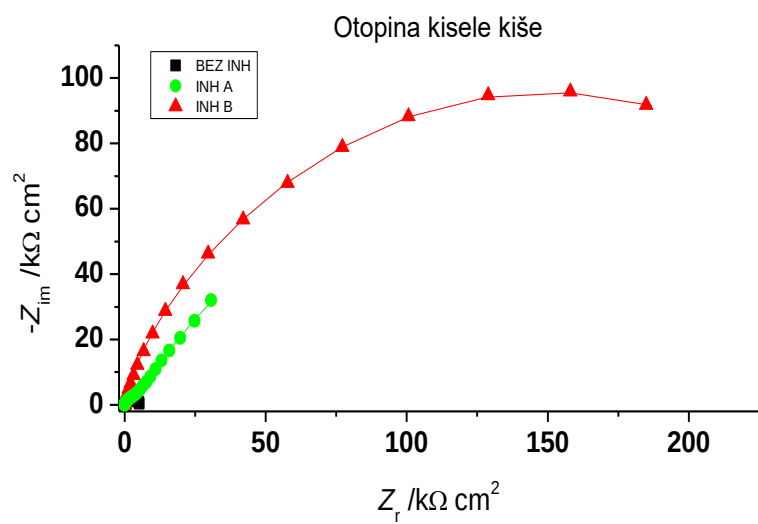
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	19.75	0.75	3.1	104.6	0.80	3.7	
Inhibitor A	21.35	0.83	33.6	7.84	0.56	154.8	96.39
Inhibitor B	92.15	1	35	21.85	0.89	60.8	92.90

Usporedba impedancijskih parametara za inhibitore A i B s onima dobivenima u neinhibiranoj otopini pokazuje da dodatak ovih inhibitora dovodi do povećanja R_1 za više od 10 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, što pokazuje da oni potiču formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika. Otpor prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A povećava se više od 41 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 16 puta veći nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika.

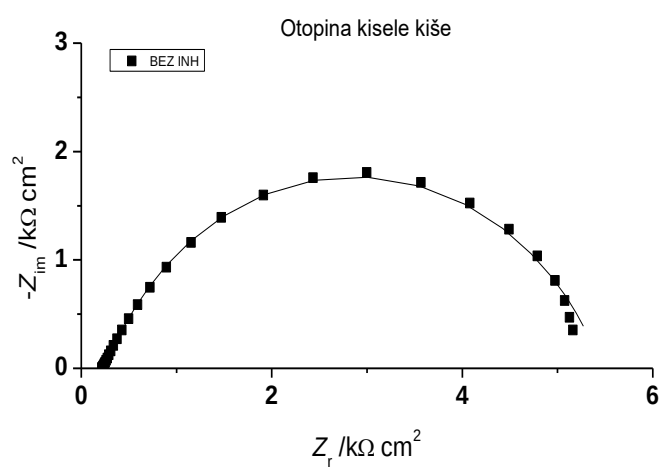
Uspoređujući ove rezultate s onima dobivenima u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji u masi otopine pri sobnoj temperaturi vidljiv je isti trend u povećanja vrijednosti za otpor prijenosu naboja R_2 i smanjenju Q_2 koji opisuje kapacitet električnog dvosloja kao potvrde adsorpcije inhibitora na površinu čelika. Razlika je vidljiva u vrijednostima R_1 , odnosno otpora oksidnog sloja, koji potiče formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. R_1 je u oba slučaja inhibitora A i B pri češalj elektrodama znatno veći nego u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji što se može pripisati razlici u konstrukciji elektroda. Usporedbom učinkovitosti inhibicije dobivenih EIS-a, za koncentraciju inhibitora od 20 g/L u otopini 1% NaCl-a vrijednosti IE veće su za sustav češalj elektroda za oba inhibitora A i B nego što je to u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji za otopinu 1% NaCl-a.

4.4.4 Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – tanki sloj

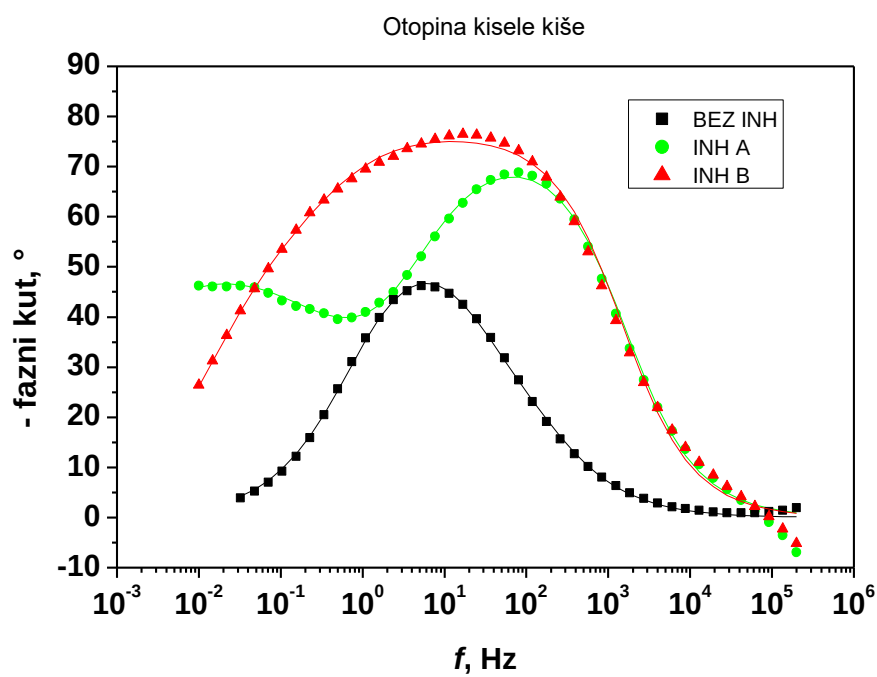
Osim ispitivanja u otopini koji je prethodno naveden s češalj elektrodom radilo se ispitivanje i s tankim slojem elektrolita koji je formiran kapanjem male količine elektrolita (oko 120 μL) na elektrodu metodom kapi. Kao što je prethodno pojašnjeno, razmazivanjem elektrolita preko ruba pločica postignuta je jednolika debljina elektrolita te nije došlo do pojave diferencijalne aeracije odnosno lokalizirane korozije. Elektroda je bila prekrivena tankim slojem otopine, s ili bez ispitivanih inhibitora, a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata izloženosti.



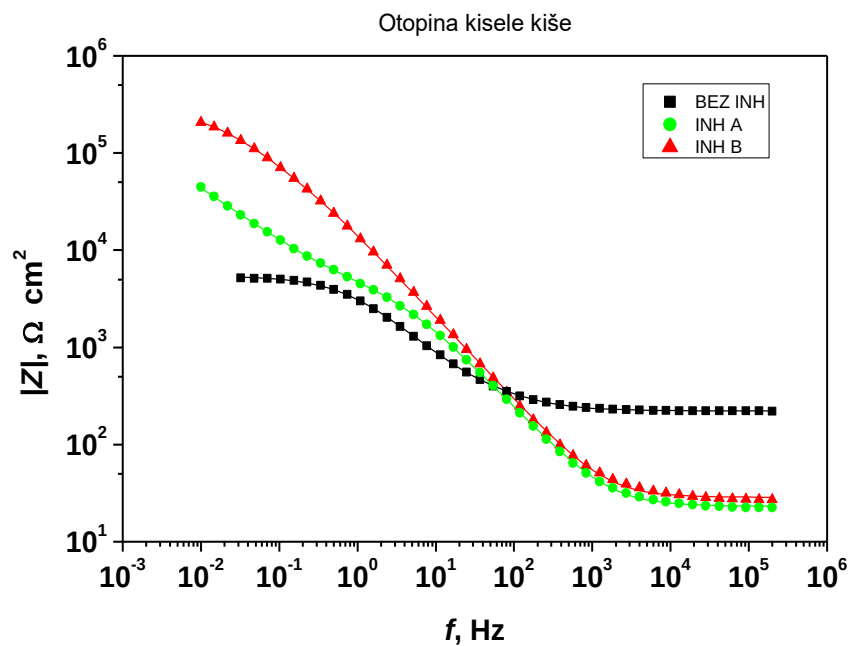
a)



b)



c)



d)

Slika 4.39 EIS spektri za češalj elektrode od ugljičnog čelika u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Slika 4.39 prikazuje EIS spektre dobivene nakon 1 sata u tankom sloju kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora A i B. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka pri čemu je impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Vrijednosti maksimuma faznog kuta nisu tako niske kao u slučaju disk elektrode s tankim slojem elektrolita ispod filter papira pa su eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

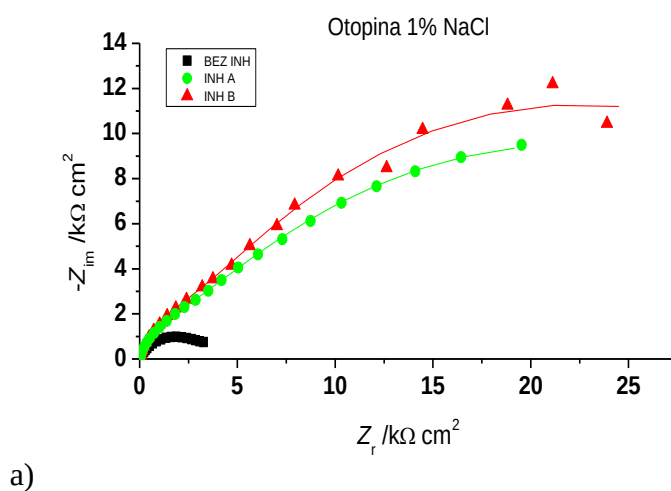
Tablica 4.23 Parametri impedancije dobiveni na češalj elektrodi s 8 pločica nakon 1 sata, kod mjerenja u tankom sloju otopine kisele kiše

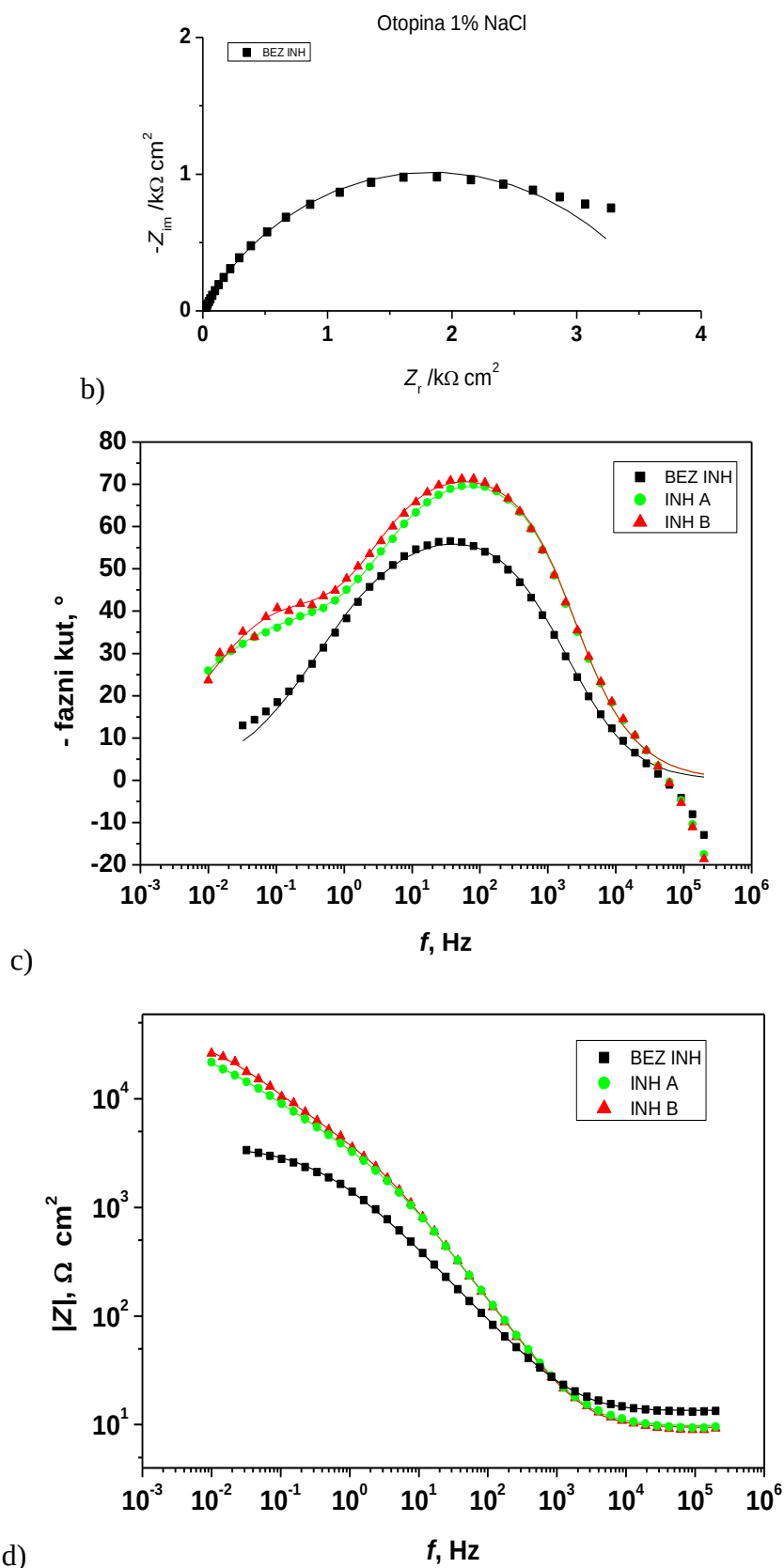
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	39.77	0.76	0.64	19.33	0.76	4.6	
Inhibitor A	18.21	0.84	4.34	11.0	0.59	295.0	98.25

Inhibitor B	13.85	0.86	87.04	13.58	0.62	216.9	98.27
-------------	-------	------	-------	-------	------	-------	-------

Usporedbom impedancijskih parametara za pojedini sustav uočava se da djelovanje inhibitora u tankom sloju kisele kiše povećava otpor površinskog filma (R_1), pri tome je ovaj efekt znatno izraženiji kod inhibitora B gdje je otpor čak 136 puta veći nego u neinhibiranom sustavu. S druge strane porast otpora prijenosu naboja (R_2) je nešto veći u prisutnosti inhibitora A. Za oba inhibitora vidljiva je vrlo visoka inhibicijska učinkovitosti s preko 98 %.

Uspoređujući rezultate podataka dobivenih u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji u masi otopine (tablica 4.4) pri sobnoj temperaturi s rezultatima za češalj elektrodu (tablica 4.23) vidimo isti trend u utjecaju inhibitora na vrijednosti R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 . Vrijednosti otpora se povećavaju u oba sustava za inhibitore A i B, dok se kapaciteti smanjuju s obzirom na neinhibirani uzorak. Djelotvornost inhibitora u otopini kisele kiše za sustav češalj elektrode iznosi preko 98% za oba inhibitora, dok su vrijednosti malo manje za sustav klasične elektrokemijske ćelije s preko 96%.





Slika 4.40 EIS spektri za češalj elektrode od ugljičnog čelika u tankom filmu 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Slika 4.40 prikazuje EIS spektre dobivene na češalj elektrodi nakon 1 sata u tankom sloju otopine 1% NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora A i B. Promjer impedancijskog polukruga za neinhibiranu otopinu znatno je manji nego za EIS spektre u obje otopine s inhibitorima u tankom sloju. U skladu s impedancijskim mjerenjima, veća impedancija je uočena za inhibitor B, nego za inhibitor A pri koncentraciji inhibitora od 20 g/L. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.24.

Tablica 4.24 Parametri impedancije dobiveni na češalj elektrodi s 8 pločica nakon 1 sata, kod mjerenja u tankom sloju otopine 1% NaCl-a

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	108.0	0.74	0.28	49.05	0.50	2.64	
Inhibitor A	32.04	0.84	3.25	136.60	0.53	39.67	93.20
Inhibitor B	32.34	0.84	4.68	115.50	0.62	38.33	93.21

Usporedba impedancijskih parametara za inhibitore A i B s dobivenima u neinhibiranoj otopini u tankom sloju elektrolita pokazuje da dodatak inhibitora dovodi do povećanja vrijednosti R_1 i R_2 . Otpor oksidnog filma (R_1) povećava se više od 11 puta za inhibitor A u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor oksidnog filma na uzorku u otopini s inhibitorom B 16 puta veći, što ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika. Otpor prijenosa naboja (R_2) povećao se 10 puta u obje inhibirane otopine u usporedbi s otporom u neinhibiranoj otopini. Međutim veće vrijednosti Q_2 s obzirom na neinhibiranu otopinu mogu ukazivati na postojanje korozijskih produkata na površini čelika koji nisu stabilizirani reakcijom s benzoatom. Za oba inhibitora postignuta je učinkovitost inhibicije od 93%.

Zanimljivo je usporediti impedancijske parametre dobivene mjerenjima u klasičnom troelektrodnom sustavu u masi otopine (tablica 4.6) s prikazanim u tankom sloju u tablici 4.24 gdje je vidljiv isti trend u povećanja vrijednosti za otpor oksidnog sloja (R_1) i otpor prijenosu naboja R_2 . Razlike su vidljive u vrijednosti Q_2 koji opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja kojem se vrijednosti uz prisutnog inhibitora A i B povećavaju u

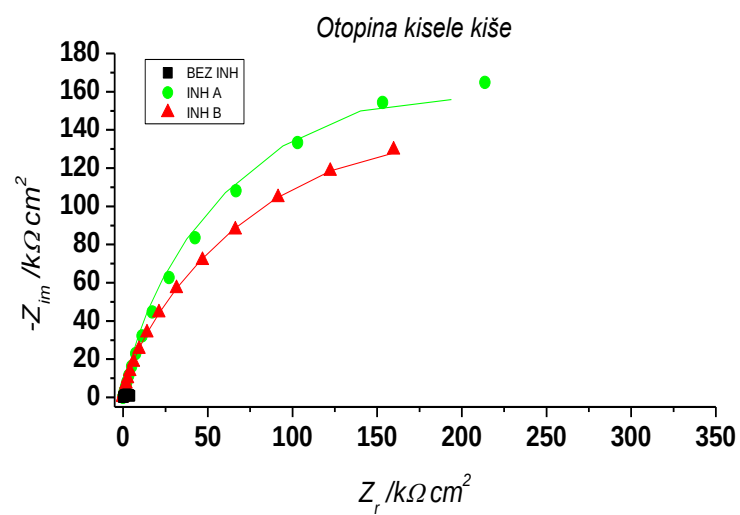
slučaju tankog sloja češalj elektrode, dok je u slučaju klasičnog troelektrodnog sustava ona manja u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. Usporedbom učinkovitosti inhibicije dobivenih za tanki sloj 1% NaCl-a vrijednosti IE veće su za sustav češalj elektroda za oba inhibitora, nego što je to u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji za otopinu 1% NaCl-a, ovo povećanje učinkovitosti inhibicije u usporedbi s mjerenjima u volumenu otopine može se pripisati većoj dostupnosti kisika u otopini u tankom sloju.

Usporedba impedancijskih parametara dobivenih na disk elektrodi u tankom filmu kisele kiše (tablica 4.15) i onih u tankom filmu na češalj elektrodi (tablica 4.23) pokazuju isti trend povećanja vrijednosti za otpor prijenosu naboja R_{ct} , odnosno R_2 u većoj mjeri za inhibitor A, odnosno inhibitor B. Razlika u vrijednostima je vidljiva za kapacitet dvosloja Q_{dl} koji u slučaju tankog filma raste za oba inhibitor dok je za tanki sloj na češalj elektrodi Q_2 smanjen. Navedeno se očituje u višim vrijednostima IE za inhibitore u tankom sloju na češalj elektrodi. Usporedba impedancijskih parametara dobivenih za tanki film 1% NaCl-a na češalj i disk elektrodi (tablica 4.16) filmu ukazuje na više vrijednosti otpora izmjerene na češalj elektrodi, kao i na sumarno dobivenu veću vrijednost inhibicijske djelotvornosti. Ona je nešto veća nego klasičnom troelektrodnom sustavu, no za češalj elektrodu je dobiveno sličan trend utjecaja inhibitora, tj. da inhibitor B pokazuje nešto bolju inhibiciju od inhibitora A.

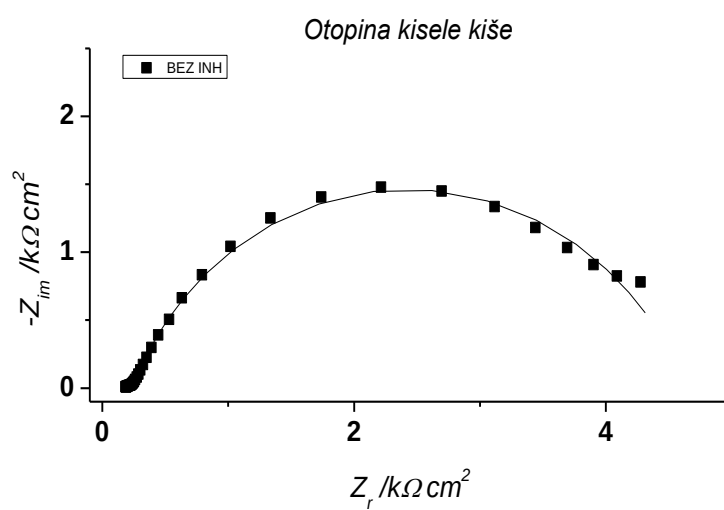
4.4.5 Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – masa otopine

Četvrti elektrokemijski sustav korišten za EIS mjerenja je elektroda u obliku češlja s unutarnjom pseudo-referentnom elektrodom⁷⁶. Elektroda se sastoji od 9 naizmjenično poredanih tankih pločica od ugljičnog čelika (S235JR) međusobno udaljenih 0.5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, četiri kao radne elektrode, dok je središnja služila kao pseudoreferentna elektroda. Rezultati su prikazani pri mjerenju u masi otopine za čiste čelične pločice i kao usporedba mjerenje u tankom sloju otopine inhibitora ispod filter papira.

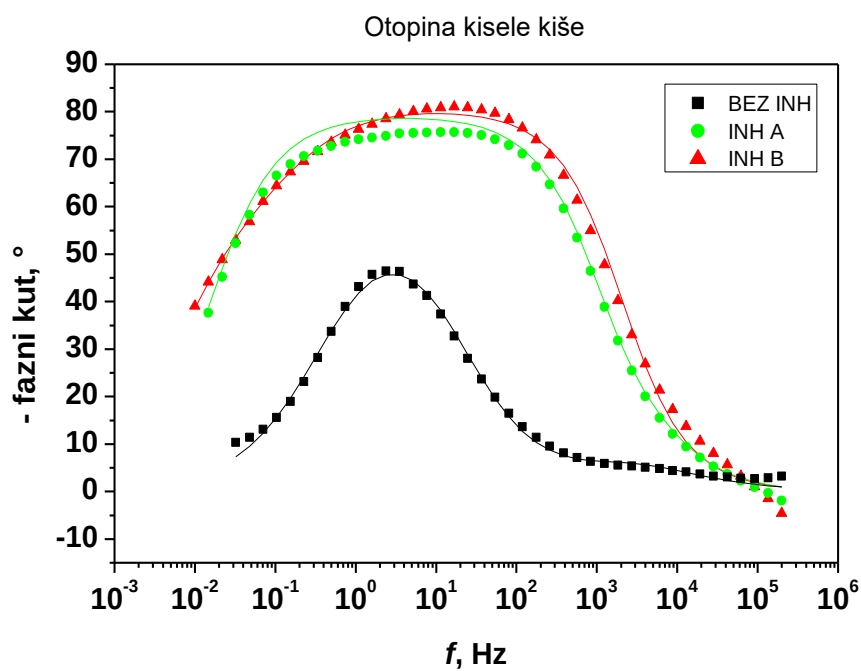
U nastavku je dan prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode nakon 1 sat od izlaganja elektroda ispitivanom elektrolitu.



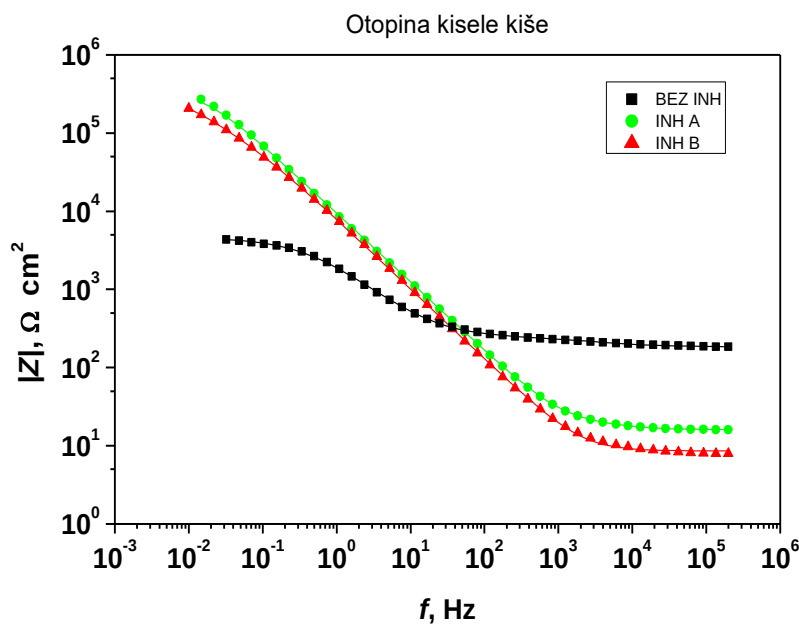
a)



b)



c)



d)

Slika 4.41 EIS spektri za češalj elektrode od 9 pločica ugljičnog čelika u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

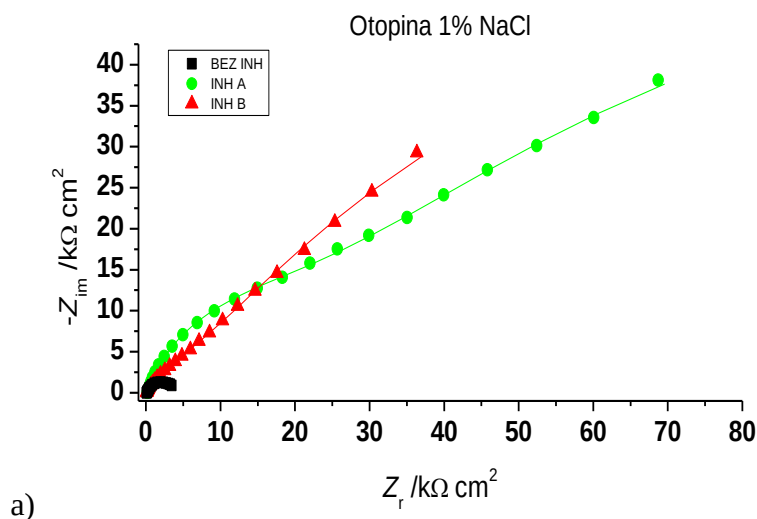
Na slici 4.41 prikazani su EIS spektri dobivenih nakon 1 sata od uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora pri 25°C. Kao i kod ispitivanja na drugim elektrodama promjeri impedancijskih polukrugova znatno su veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka, dok krivulje faznog kuta pokazuju izražene maksimume što govori u prilog povećanju otpornosti čelika na koroziju u otopinama koje sadrže ispitivane inhibitore. Eksperimentalni podaci analizirani su usklađivanjem modela ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 4.17.

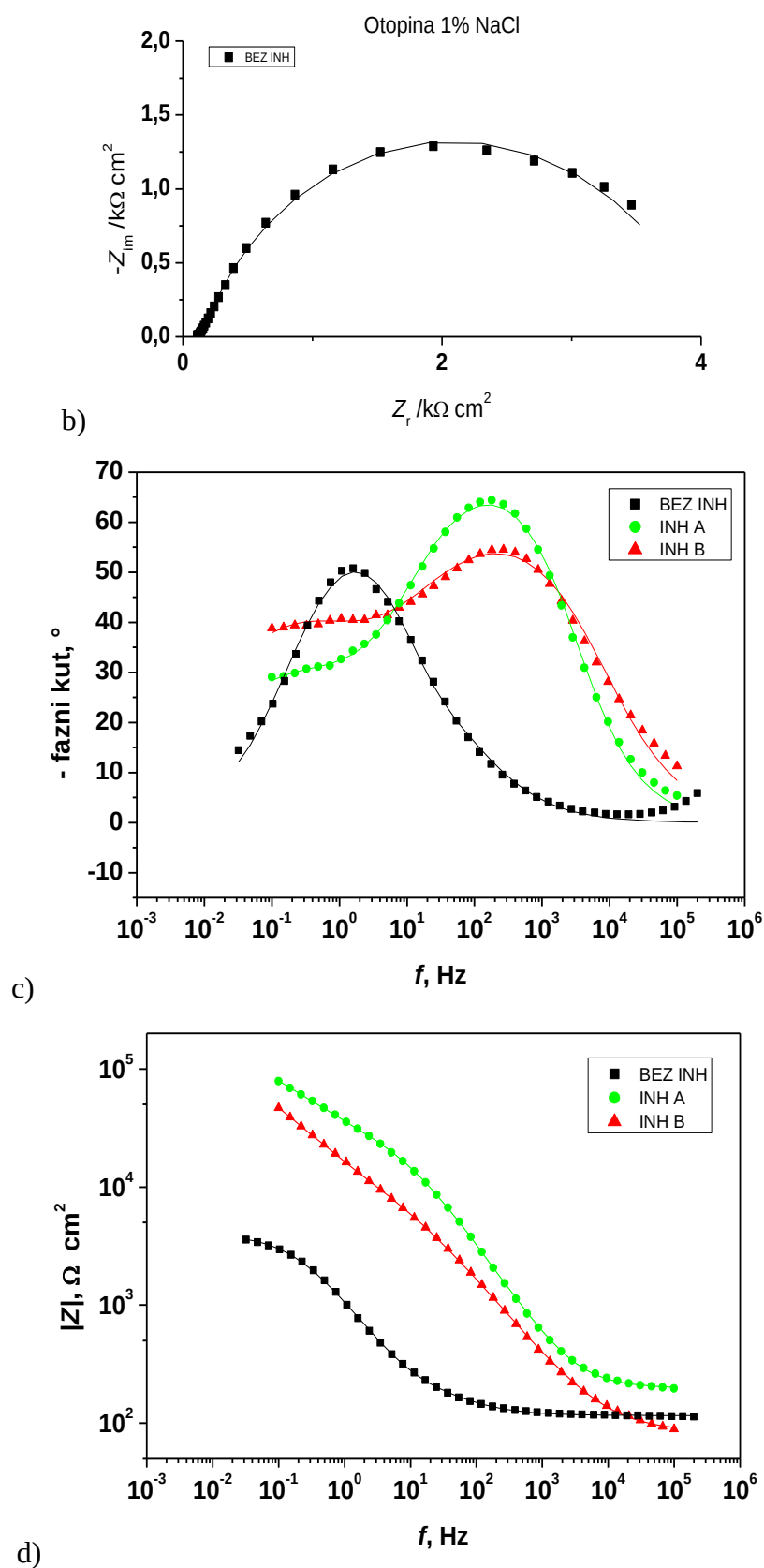
Tablica 4.25 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	30.41	0.64	0.1	86.36	0.78	4.4	
Inhibitor A	13.65	0.88	0.02	7.20	0.88	376	98.80
Inhibitor B	24.30	0.90	109.9	18.77	0.66	275.5	98.83

Dobiveni impedancijski parametri (tablica 4.25) pokazuju da u prisutnosti oba inhibitora dolazi do značajnog porasta vrijednosti otpora R_2 te opadanja vrijednosti Q_1 i Q_2 . Iako kod inhibitora A dolazi do značajnog povećanja otpora R_2 , otpor R_1 je manji nego u neinhibiranom sustavu. Moguće objašnjenja ovakvog ponašanja je ranije opisano kod disk pločice pri mjerenju u masi otopine za inhibitor A, odnosno da otpor R_1 predstavlja samo otpor vanjskog poroznog oksidnog sloja, dok otpor R_2 predstavlja otpor unutarnjeg kompaktnog sloja oksida. Oba inhibitora pokazuju izuzetno visoku inhibicijsku učinkovitosti od preko 98 %.

Uspoređujući ove rezultate s podacima dobivenima na drugim planarnim elektrodama u masi otopine, može se zaključiti kako je u svim sustavima pasivacijski efekt izraženiji za inhibitor A nego za inhibitora B, što je i u skladu s rezultatima dobivenima u troelektrodnoj ćeliji. Iako su vidljive razlike u vrijednostima dobivenih impedancijskih parametara između pojedinih elektroda, što se može pripisati razlikama u njihovoj izvedbi, sumarno su kod svih sustava dobivene slične vrijednosti inhibitorske djelotvornosti kao i slični zaključci o djelovanju ispitivanih inhibitora. Najveće odstupanje od mjerenja u standardnoj troelektrodnoj ćeliji pokazao je sustav s elektrodom u obliku češlja i 8 pločica jer su kod njega izmjerene najveće vrijednosti otpora kao i inhibicijske djelotvornosti.





Slika 4.42 EIS spektri za češalj elektrode od 9 pločica ugljičnog čelika u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Na slici 4.42 prikazani su EIS spektri nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl-a, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora pri sobnoj temperaturi u koncentraciji od 20 g/L. Promjer impedancijskog polukruga za neinhibiranu otopinu znatno je manji nego za EIS spektre u obje otopine s inhibitorima pri čemu je veća impedancija uočena za inhibitor A u usporedbi s inhibitorom B. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.26.

Tablica 4.26 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	16.77	0.78	0.04	68.7	0.80	3.7	
Inhibitor A	1.63	1	23.43	15.45	0.50	220.6	98.47
Inhibitor B	6.99	0.69	11.4	20.78	0.56	180.1	98.05

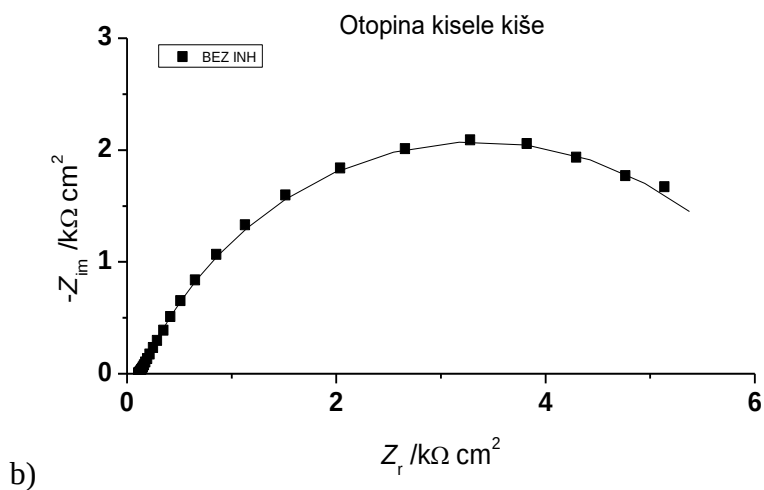
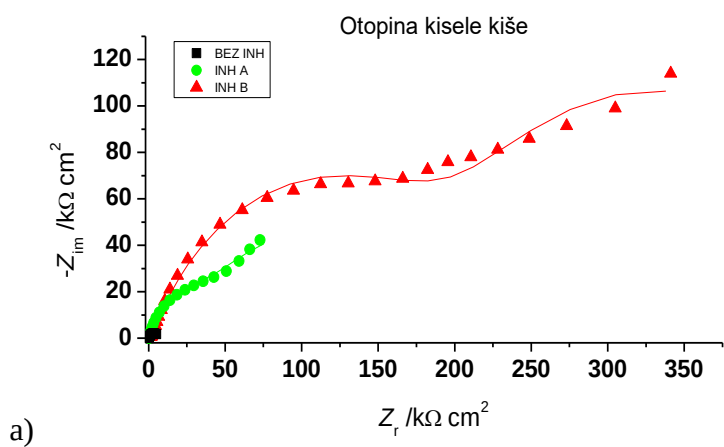
Usporedba impedancijskih parametara za inhibitore A i B s onima dobivenima u neinhibiranoj otopini pokazuje da dodatak inhibitora značajno povećava vrijednost R_1 , tj. otpor oksidnog sloja, što je posebice izraženo kod inhibitora A. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_2 povećava se više od 59 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 48 puta veći. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. U konačnici oba inhibitora postižu učinkovitost veću od 98%.

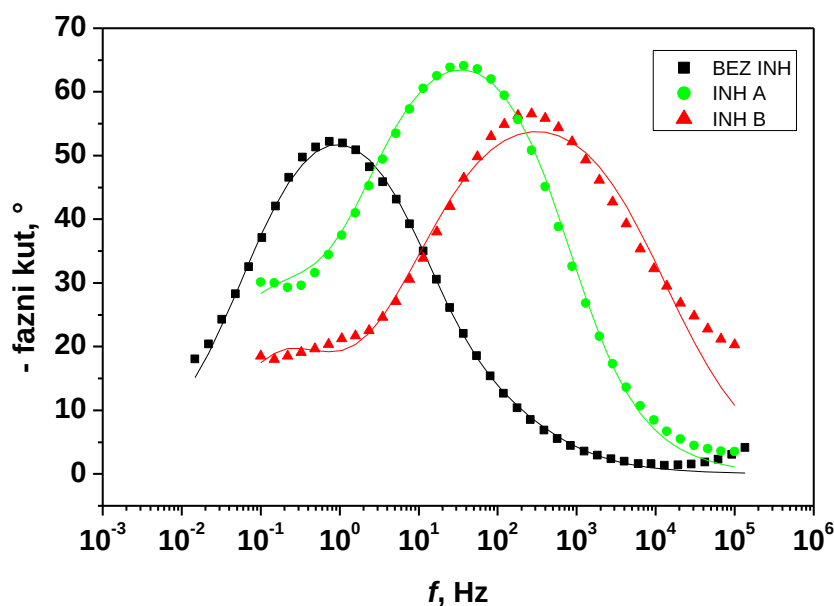
Usporedbom rezultata s podacima dobivenima u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji u masi otopine za otopinu 1% NaCl-a pri sobnoj temperaturi uočava se razlika u vrijednostima R_1 , tj. otporu površinskog filma. Za inhibitor A kod klasične elektrokemijske ćelije R_1 ima manju vrijednost od neinhibiranog uzorka što ukazuje na slabiju mogućnost formiranja zaštitnog oksidnog sloja na površini. Kod češalj elektrode za oba inhibitora vidljivo je značajno povećanje ovih otpora. Vrijednosti IE za oba inhibitora su veće u slučaju češalj elektrode s 9 pločica nego u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji. Slično je zapaženo i kod druge dvije ispitivane planarne elektrode.

4.4.6 Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – tanki sloj

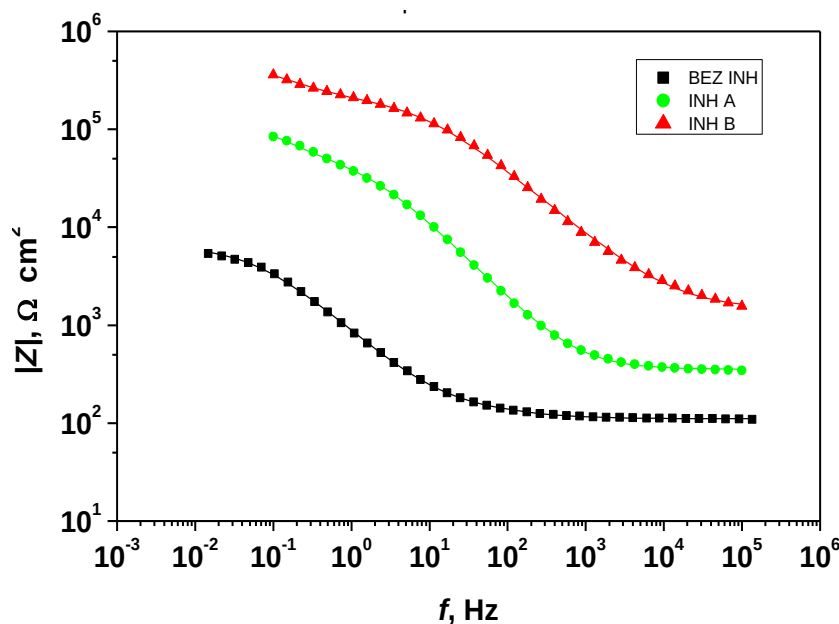
Osim ispitivanja u otopini koja su prethodno prikazana, s češalj elektrodom radilo se ispitivanje i s tankim slojem elektrolita koji je formiran kapanjem male količine elektrolita (oko 120 μL) na filter papir koji je postavljen na elektrodu. Elektroda je na taj način bila jednolično prekrivena tankim slojem otopine, s ili bez ispitivanih inhibitora, a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata.

U nastavku je dan prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode pri sobnoj temperaturi (25⁰C) nakon 1 sat od nanošenja tankog filma elektrolita.





c)



d)

Slika 4.43 EIS spektri za češalj elektrode od 9 pločica ugljičnog čelika dobiveni metodom filter papira u otopini kisele kiše a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije.

Slika 4.43 prikazuje EIS spektre dobivene nakon 1 sata u tankom sloju otopine kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih polukrugova znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka pri čemu je impedancija veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Za razliku od mjerenja na disk elektrodi s namočenim filter papirom (slika 4.29) spektri dobiveni na češalj

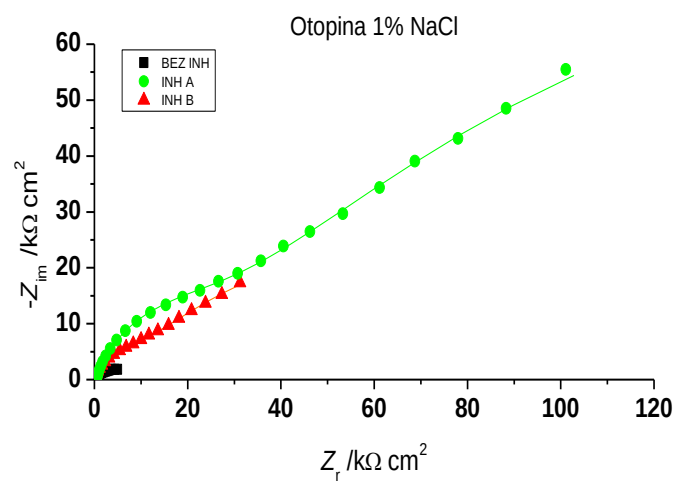
elektrodi pokazuju izraženije maksimume faznog kuta pa se može zaključiti da je ostvarena jednolika raspodjela struje po površini elektrode te da se dobiveni spektri mogu analizirati usklađivanjem s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanim na slici 4.17.

Tablica 4.27 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

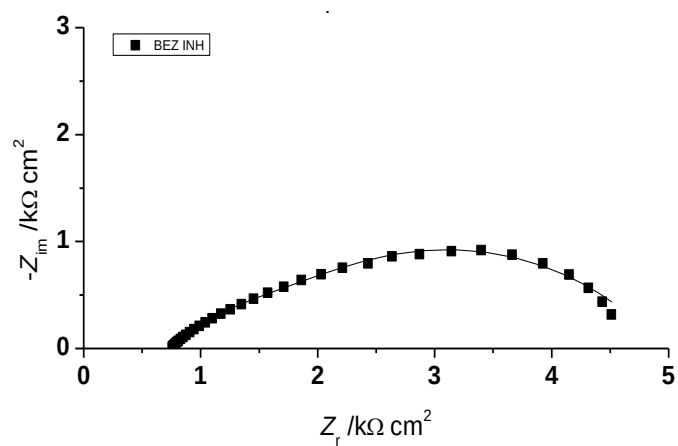
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	177.0	0.72	0.1	128.10	0.74	6.4	
Inhibitor A	3.09	0.80	52.2	19.90	0.70	123.1	96.29
Inhibitor B	0.31	0.68	224.7	5.09	0.77	263.6	98.67

Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem parametara modela s eksperimentalnim podacima pokazuju znatno povećanje vrijednosti R_1 nakon primjene inhibitora u tankom sloju, što ukazuje na poboljšani otpor oksida i formiranje stabilnog zaštitnog oksidnog sloja na površini metala. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_1 povećava se čak više od 522 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 2247 puta veći. Također je zabilježen rast vrijednosti R_2 kod oba inhibitora, čime se dodatno potvrđuje njihov zaštitni učinak. U prisutnosti inhibitora A, otpor R_2 povećava se više od 19 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpor s inhibitorom B 41 puta veći. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Kao rezultat, učinkovitost inhibitora premašuje 96% za inhibitor A, dok za inhibitor B iznosi više od 98%.

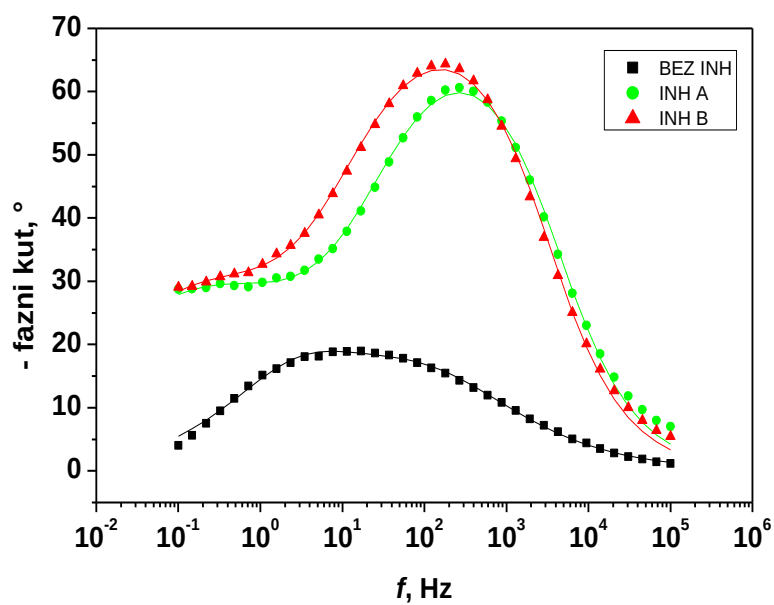
Rezultati dobiveni u ovim uvjetima u suglasju su s rezultatima dobivenima u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji i češalj elektrodi s 8 pločica (ispod kapljice), u smislu sličnih iznosa inhibicijske djelotvornosti i povećanja otpora R_1 i R_2 . S druge strane, mjerenjima na disk elektrodi u tankom filmu elektrolita (ispod filter papira) dobiveni su EIS spektri sa izrazito malim maksimumima faznog kuta (osim u slučaju inhibitora A) koji upućuju na lošiju raspodjelu struje po površini, a također je dobivena znatno niža djelotvornost za inhibitor B, nego u ostalim sličnim sustavima. Zbog toga se sustav sa češalj elektrodom čini bolji za provedbu ispitivanja u tankom filmu kisele kiše.



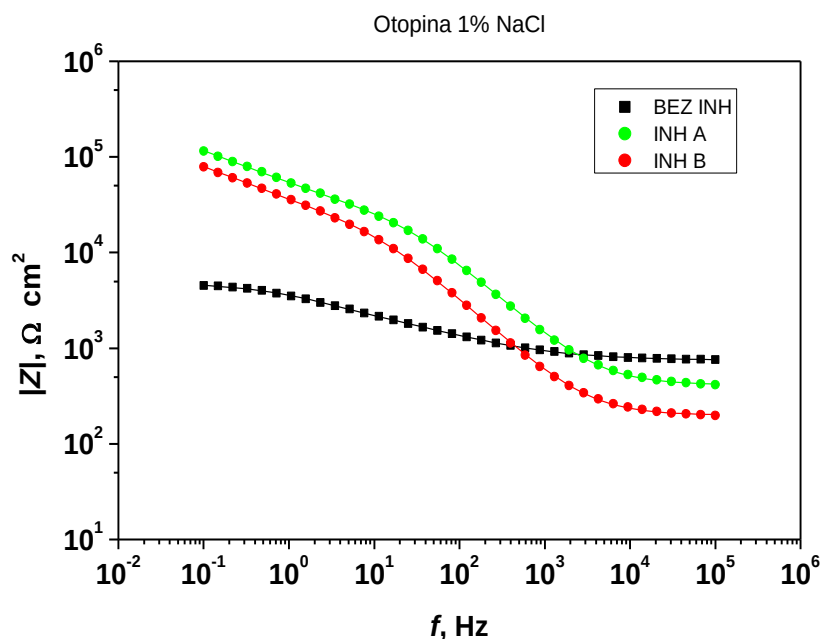
a)



b)



c)



Slika 4.44 EIS spektri za češalj elektrode od 9 pločica ugljičnog čelika dobiveni metodom filter papira u otopini 1% NaCl-a a) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav i uz dodatak inhibitora; b) Nyquistov prikaz za neinhibirani sustav; c) Bodeov prikaz - fazni kut; d) Bodeov prikaz – modul impedancije

Slika 4.44 prikazuje EIS spektre dobivene nakon 1 sata u tankom sloju otopine 1% NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Dobiveni spektri pokazuju povećanje impedancije u prisutnosti inhibitora, posebice inhibitora A. EIS spektri su usklađeni s modelom prikazanim na slici 4.17, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.28.

Tablica 4.28 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju 1% NaCl otopine u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$Q_2/$ ($\mu\text{S s}^n\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($\text{k}\Omega$ cm^2)	$IE/$ (%)
Bez inhibitora	58.79	0.71	2.0	37.95	0.52	2.2	
Inhibitor A	1.13	0.80	28.4	10.43	0.49	320.4	98.79
Inhibitor B	1.63	0.81	23.4	15.45	0.50	220.6	98.27

Usporedba impedancijskih parametara za inhibitore A i B s onima dobivenima u neinhibiranoj otopini pokazuje da dodatak inhibitora u korozivni tanki sloj elektrolita povećava vrijednost R_1 , tj. otpor oksida kao i otpor prijenosu naboja za oba inhibitora u odnosu na neinhibirani uzorak, što dodatno ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Za razliku od mjerenja s kiselom kišom, ovdje se ne može konstatirati da dolazi do formiranja izrazito dobrog pasivnog sloja (tj. da R_1 i R_2 predstavljaju otpore unutarnjeg i vanjskog dijela pasivnog filma), zbog vrijednosti n_2 koja je blizu 0.5, što govori više u prilog reakciji pod utjecajem difuzije.

Usporedba rezultata u otopini i tankom sloju za 1% NaCl pokazuje da su dobivene djelotvornosti veće u tankom sloju nego u otopini za oba inhibitora A i B. Međutim, općenito, mjerenja u otopini i sustavu tankog sloja za ovaj sustav, bez obzira na korozivnu otopinu, pokazuju visoko smanjenje brzine korozije i pasivaciju površine čelika za navedenu koncentraciju inhibitora.

4.4.7 Usporedba ispitivanih sustava

Na temelju provedenih ispitivanja u svim navedenim uvjetima i eksperimentalnim sustavima, u otopini i tankom sloju otopine inhibitora, napravljena je tablica 4.29 koja objedinjuje sve dobivene rezultate inhibicijske učinkovitosti inhibitora A i B na jednom mjestu.

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da oba inhibitora pružaju visoku korozijsku zaštitu površini čelika u većini ispitivanih uvjeta. Slični učinci su dobiveni za sve uvjete u otopini kisele kiše s otopljenim inhibitorom za sve sustave elektroda osim za disk elektrodu s tankim filmom elektrolita (filter papir) za inhibitor B. Mjerenja u 1% NaCl-u sa otopljenim inhibitorim pokazuju nešto veće razlike u dobivenim vrijednostima djelotvornosti inhibitora u pojedinim sustavima.

Tablica 4.29 Prikaz rezultata inhibicijske učinkovitosti inhibitora A i B za različite eksperimentalne sustave u otopini i tankom sloju kisele kiše te 1% NaCl

Elektroda	Uvjeti	IE/ (%)			
		Kisela kiša		1% NaCl	
		Inh_A	Inh_B	Inh_A	Inh_B
Troelektrodna ćelija (pločica 5 x 5 cm)	Čista površina (otopina)	97.23	96.61	64.71	76.25
	Korodirana površina (otopina)	99.13	68.15	89.62	87.52
Troelektrodna ćelija (pločica 1.9 x 1.9 cm)	Povišena temperatura (otopina)	99.48	99.61	98.57	98.26
Troelektrodna ćelija (agar hidrogel)	Hlapljenje inhibitora	-	49.4	36.60	40.00
Disk elektroda	Otopina	98.74	98.16	92.31	65.77
	Tanki sloj (filter papir)	96.14	80.08	99.23	80.39
	Tanki sloj (kapljica)	79.65	79.37	85.97	90.91
	Hlapljenje inhibitora (tanki sloj)	64.55	75.00	72.73	79.78
Češalj 8 pločica	Otopina	99.02	98.95	96.39	92.90
	Tanki sloj	98.25	98.27	93.20	93.21
Češalj 9 pločica	Otopina	98.80	98.83	98.47	98.05
	Tanki sloj	96.29	98.67	98.79	98.27

Sveukupna usporedba rezultata (tablica 4.29) dobivenih u različitim eksperimentalnim sustavima pokazuje da se općenito veći inhibicijski učinak ispitivanih inhibitora opaža kod mjerenja u tankom sloju elektrolita, osobito na elektrodi u obliku češlja. To se može pripisati većem udjelu kisika (O_2) u tankom sloju elektrolita nego u masi otopine budući da kisik potiče stvaranje zaštitnog površinskog sloja. Prema literaturnim istraživanjima inhibicijskog djelovanja benzoata, veća koncentracija kisika uzrokuje privremeno ubrzanje korozijske reakcije što dovodi do bržeg nastajanja željezova (III) benzoata koji pak ojačava oksidni sloj na površini čelika.^{92,93}

Jedina iznimka je inhibitor B u tankom sloju otopine kisele kiše na disk-elektrodi, gdje je zabilježen manji inhibicijski učinak u usporedbi s mjerenjima u masi otopine. Za inhibitor B

također su dobivene niže djelotvornosti u tankom filmu 1% NaCl-a u odnosu na mjerenja na drugim planarnim elektrodama. Neujednačena raspodjela gustoće struje na disk-elektrodi mogla bi dovesti do neujednačene pasivacije površine što rezultira smanjenjem inhibitorske djelotvornosti. Također treba uzeti u obzir da na stvaranje pasivnog sloja utječe stvarni elektrodni potencijal, koji je teže kontrolirati u dvoelektrodnom sustavu. Budući da EIS spektri dobiveni na elektrodi u obliku češlja, s izmjeničnim radnim i protuelektrodama, pokazuju mnogo manje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja nego spektri zabilježeni na disk-elektrodi, može se pretpostaviti da češalj elektrode omogućuju ujednačeniju raspodjelu struje, što se zatim odražava u manjim razlikama u postignutoj inhibicijskoj učinkovitosti ispitivanih inhibitora. Valja napomenuti da se ujednačenja raspodjela struje može postići i na disk elektrodi povećanjem debljine sloja elektrolita ili uporabom elektrolita veće vodljivosti⁵⁶. Međutim, ovi rezultati pokazuju da se pod sličnim eksperimentalnim uvjetima (tj. debljina elektrolita) ujednačenja raspodjela struje lakše postiže na elektrodi u obliku češlja. Iz tog razloga, ova elektroda je bolji izbor za elektrokemijska mjerenja provedena u tankom sloju elektrolita.

Inhibitori korozije, korišteni u ovom radu, su anodni inhibitori i kao što je vidljivo iz polarizacijskih mjerenja značajno mijenjaju potencijal čelika. Promjena koncentracije inhibitora ima veliki utjecaj na brzinu korozije, ali i na korozijski potencijal. Iz literature je poznato da inhibitorsko djelovanje benzoata utječu i koncentracija O₂ i pH medija, a kao što se vidi i iz prikazanih ispitivanja i temperatura i prisutnost korozijskih produkata također imaju veliki utjecaj na njihovo zaštitno djelovanje. Zbog toga i male razlike u nekom od ovih parametara, na pojedinom dijelu površine mogu bitno utjecati na dobivene rezultate. I tog razloga i razlike u položaju i konstrukciji pojedinih elektroda mogu biti uzrokom razlika u dobivenim rezultatima. Iz rezultata dobivenih polarizacijskim mjerenjima u masi otopine vidljivo je da se u 1% NaCl-u djelotvornost inhibitora značajnije mijenja s promjenom koncentracije, nego u kiseloj kiši. Pasivacija površine u kloridnom mediju je otežana zbog negativnog utjecaja klorida. Iz tog razloga male razlike u nekome od prethodno navedenih parametara mogu utjecati na postignuti stupanj pasivacije kod pojedine elektrode što se onda očituje u većoj razlici među dobivenim rezultatima u kloridnom mediju.

Kod mjerenja u tankom filmu elektrolita važno je postići jednoliku debljinu elektrolita po cijeloj površini kako ne bi došlo do pojave diferencijalne aeracije koja onda mijenja mehanizam korozije, a time i utječe na djelovanje inhibitora. Jednoliko razmazivanje elektrolita preko površine metala ili korištenje filter papira omogućuje izbjegavanje ove

pojave. Zbog jednolike debljine filter papira, jednoliku debljinu elektrolita jednostavnije je osigurati korištenjem vlažnog papira.

Rezultati ispitivanja provedenih na uzorcima na koje se inhibitor adsorbirao iz parne faze (mjerena s agar hidrogelom i disk elektrodom) upućuju na niže djelotvornosti inhibitora, no budući da djelotvornost inhibitora značajno ovisi o njegovoj koncentraciji, smanjenjem volumena elektrolita na površini elektrode dobivaju se rezultati sličniji onima u otopini inhibitora. Kako je na planarnim elektrodama, za razliku od elektrode s hidrogelom, moguće kontrolirati debljinu elektrolita one su bolji izbor za ispitivanje adsorpcije iz parne faze.

5 Zaključak

Cilj ovog rada bio je evaluacija različitih eksperimentalnih sustava za provedbu elektrokemijskih istraživanja djelotvornosti i mehanizma djelovanja hlapljivih inhibitora korozije na površini ugljičnog čelika. U tu svrhu provedena su ispitivanja sa dva inhibitora korozije na bazi benzoata, u dva korozijska medija i u različitim elektrokemijskim sustavima.

Polarizacijska mjerenja, provedena u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, pokazala su da oba inhibitora imaju pasivirajući učinak na ugljični čelik kada su dodani u dovoljnoj koncentraciji. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da ovi inhibitori značajno pomiču korozijski potencijal čelika u pozitivnom smjeru. Ispitivanja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazala su da ovi inhibitori slabije djeluju na korodiranim površinama dok povišenje temperature ima pozitivan efekt na stupanj inhibicije.

Za provedbu ispitivanja u tankom sloju elektrolita konstruirane su tri planarne elektrode, disk elektroda s dvije identične čelične pločice, elektroda u obliku češlja s 8 pločica i elektroda u obliku češlja s 9 pločica, gdje središnja pločica predstavlja pseudoreferentnu elektrodu.

Usporedna elektrokemijska mjerenja provedena u masi elektrolita s klasičnom troelektrodnom ćelijom i svim planarnim elektrodama daju slične rezultate u ispitivanjima u kiseloj kiši dok u kloridnom mediju postoje manje razlike u dobivenim rezultatima.

Mjerenja u tankom filmu elektrolita, i na disku i na elektrodama u obliku češlja, pokazala su veće vrijednosti inhibicije korozije nego u slučaju klasične troelektrodne ćelije s većim volumenom elektrolita. To se pripisuje većem sadržaju kisika u tankom filmu elektrolita, koji poboljšava pasivaciju površine. Stoga istraživanja pasivirajućih VCI, poput benzoata, provedena u velikom volumenu elektrolita mogu dovesti do krive procjene razine zaštite od korozije koja će se postići pod uvjetima atmosferske korozije, tj. pod tankim filmom elektrolita.

Impedancijski spektri dobiveni na disk elektrodi upućuju na nejednoliku raspodjelu struje po površini u odnosu na elektrode u obliku češlja, pri sličnoj debljini elektrolita. Također je uočeno da je razlika u učinkovitosti inhibicije među ispitivanim inhibitorima manja kod elektroda u obliku češlja, posebice elektrode sa središnjom pseudoreferentnom elektrodom.

Na temelju ovih opažanja može se zaključiti da je među ispitivanim eksperimentalnim sustavima elektroda u obliku češlja najprikladniji sustav za proučavanje inhibicijskih svojstava hlapljivih inhibitora korozije.

Kod mjerenja ispod kapljice elektrolita nužno je osigurati da debljina elektrolita bude jednolika po cijeloj površini i da elektrolit prelazi preko ruba pločica kako ne bi došlo do pojave diferencijalne aeracije, ova jednolika debljina elektrolita lakše se osigurava korištenjem navlaženog filter papira.

Dio istraživanja proveden je uz adsorpciju inhibitora iz parne faze. U tu svrhu konstruirana je i ćelija s hidrogelom od agara koja se inače koristi u istraživanju atmosferske korozije. Rezultati mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske s ovom ćelijom upućuju na niže djelotvornosti inhibitora od onih dobivenih s planarnim elektrodama što je objašnjeno većim volumenom elektrolita uz površinu čelika. Kako je na planarnim elektrodama, za razliku od elektrode s hidrogelom, moguće kontrolirati debljinu elektrolita one su bolji izbor za ispitivanje djelovanja inhibitora kod adsorpcije iz parne faze.

6 Popis literature

- [1] H. Bi, Z. Li, J. Liu, Y. Cheng, I. Toku-Gyamerah, Study on Pitting Corrosion of Storage Tank Bottom Steel in Acidic Condition Using Acoustic Emission, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 4416–4427.
- [2] A. S. A. Alemdar, M. M. S. Mulapeer, A Study of Estimating the Amount of Corrosion to Steel Plates of Oil Storage Tanks in Bai-Hassan Oil Field in Kirkuk, *Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev.* 9 (2019) 1–12.
- [3] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1868–1875.
- [4] E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [5] E. Vuorinen, E. Kálmán, W.W. Focke, Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging, *Surf. Eng.* 20 (2004) 281–284.
- [6] A.K. Thakur, Corrosion control for above ground crude oil storage tanks, in: *NACE Int. Corrosion Conf. Paper No. 9651*, New Orleans, LA, March 2017. Houston, TX: NACE.
- [7] I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [8] F.-W. Luo, R. Ran, L. Wang, Study on corrosion law of large crude oil storage tank floor and risk-based inspection and maintenance technology, *Corros. Sci. Technol.* 19 (2020) 66–74.
- [9] W.W. Focke, N.S. Nhlapo, E. Vuorinen, Thermal analysis and FTIR studies of volatile corrosion inhibitor model systems, *Corros. Sci.* 77 (2013) 88–96.
- [10] S. Hoerle, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron II. Mechanistic modelling of wet–dry cycles, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1431–1465.
- [11] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet–dry conditions—influence of time of wetness, *Corros. Sci.* 46 (2004) 169–181.
- [12] British Standards Institution (BSI), *BS EN 7361: Cathodic Protection – Code of Practice for Land and Marine Applications*, London: BSI, n.d.
- [13] Z. Ahmad, Cathodic protection, in: *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006, pp. 271–351.

- [14] I. Smoljko, L. Vrsalović, S. Gudić, K. Đaković, Istraživanje utjecaja inhibitora na koroziju ugljičnog čelika u vodi s biocidom, *Kem. Ind.* 69 (2020) 481–491.
- [15] URL: https://www.tis-gdv.de/tis_e/verpack/korrosio/schutz/schutz-htm/ (pristup 26. 5. 2020.)
- [16] Z. Ahmad, *Corrosion engineering and corrosion control*, Butterworth-Heinemann/ICHEME Series, Oxford, 2006, pp. 352–353.
- [17] C.G. Dariva, A.F. Galio, *Corrosion inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*, u: M. Aliofkhazraei (ur.), *Developments in corrosion protection*, InTech, Rijeka, 2014, pp. 365–379.
- [18] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [19] E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer, London, 2004.
- [20] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC Press, Florida, 2000.
- [21] N. Pieterse, W.W. Focke, E. Vuorinen, I. Racz, Estimating the gas permeability of commercial volatile corrosion inhibitors at elevated temperatures with thermo-gravimetry, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1986–1995.
- [22] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid, *Alex. Eng. J.* 52 (2013) 129–135.
- [23] F.A. Ansari, C. Verma, Y.S. Siddiqui, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 7 (2018) 126–150.
- [24] B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – A review, *Prog. Org. Coat.* 9 (1981) 165–236.
- [25] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, *Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje*, Zagreb, 2009.
- [26] A. Subramanian, M. Natesan, V.S. Muralidharan, K. Balakrishnam, T. Vasudevan, An overview: Vapor phase corrosion inhibitors, *Corrosion* 56 (2000) 144–155.
- [27] I. Esih, *Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore*, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
- [28] I. Esih, *Osnove površinske zaštite*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [29] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I., *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*, zbornik radova XVII simpozija SORTA 2006, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za zavarene konstrukcije, Katedra za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.

- [30] T. Whited, Corrosion Slowed On Tank Bottoms, Vapor Corrosion Inhibitors Used To Mitigate Corrosion Rate of a Double-Tank Interstitial Space, Pipeline Gas J. (June 2005) 49–50.
- [31] B.A. Miksic, Use of Vapor Phase Inhibitors for Corrosion Protection of Metal Products, Paper #308, Corrosion 83, NACE, Houston, TX, 1983.
- [32] W. Skinner, F. Du Preez, E. Vuorinen, Evaluation of vapour phase corrosion inhibitors, Br. Corros. J. 34 (1999) 151–152.
- [33] J. Hobbs, Reliable corrosion inhibition in the oil and gas industry, HSE Books, RR1023, Health and Safety Executive, UK, 2014.
- [34] T. Whited, X. Yu, R. Tems, Mitigating Soil-Side Corrosion on Crude Oil Tank Bottoms Using Volatile Corrosion Inhibitors, CORROSION 2013, No. 2242, NACE Int., Houston, TX, 2013.
- [35] URL: [http://www.alspi.com/coupons\(intro\).pdf](http://www.alspi.com/coupons(intro).pdf) (pristup 07.06.2024).
- [36] NACE 0775-2005, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, Houston, TX, 2005.
- [37] T. Olsson, Evaluation of Corrosion in Different Parts of an Oil Refinery Using Corrosion Coupons, Thesis, Chalmers University, Sweden, 2012.
- [38] URL: <http://www.alspi.com/ERMonitoring.pdf> (pristup 18.10.2024).
- [39] URL: <http://www.emersonprocessxperts.com/wp-content/uploads/2014/12/Solutions-for-Corrosion-Monitoring-in-Refineries.pdf> (pristup 10.08.2024).
- [40] A. Groysman, Anti-Corrosion Management, Environment and Quality at the Oil Refining Industry, 2006.
- [41] A. Groysman, Corrosion Monitoring and Control in Refinery Process Unit, CORROSION 1997, No. 512, Houston, TX: NACE, 1997.
- [42] T. Whited, Mitigation of Soil-Side Corrosion on double-contained aboveground Storage tank Floors, Mater. Perform. 22 (2011) 7–10.
- [43] R.A. Welsh, J. Beneifield, Environmental Protection through Automated Remote Monitoring of Fuel Storage Tank Bottoms Using Electric Resistance Probes, Mater. Perform. 3 (2006) 38–40.
- [44] A. Meroufel, M. Al Hajri, K. Abed, Mitigation of Soil-Side Corrosion on Storage Tank Bottoms in the Absence or Deficient CP System, No. 7995, MECC, February 2016.
- [45] URL: <http://www.alspi.com/LPRMonitoring.pdf> (pristup 15.04.2024).

- [46] P. Crouzen, I. Munns, Pulsed Eddy Current Corrosion Monitoring in Refineries and Oil Production Facilities—Experience at Shell, Proc. Eur. NDT Conf., Berlin, Germany: ECNDT, 2006.
- [47] URL: <http://sgs.com/ndt> (pristup 20.2.2024.)
- [48] P. Collins, Advances in corrosion monitoring and control in oil and gas industry, Hydrocarbon Eng. (2013) 48.
- [49] J. Davies, Innovations in Corrosion Protection Techniques in the Oil Industry, Scandinavian Oil-Gas Mag. 3-4 (2015) 18–19.
- [50] Continuous naphthenic acid corrosion monitoring adds crude slate flexibility, Permasense White Paper, March 2015. URL: <https://www.permasense.com> (pristup 24.7.2023.)
- [51] J. O. Davies, Inspection of Pipes Using Low Frequency Focused Guided Waves, Ph.D. Thesis, Imperial College London, London, UK, 2008.
- [52] D. Aljets, A. Chong, S. Wilcox, K. Holford, Acoustic emission source location on large plate-like structures using a local triangular sensor array, Mech. Syst. Signal Process. 30 (2012) 91–102.
- [53] Z. Yu, J. Sun, C. Xu, F. Du, Locating of acoustic emission source for stiffened plates based on stepwise time-reversal processing with time-domain spectral finite element simulation, Struct. Health Monit. 22 (2023) 927–947.
- [54] H. Bi, D. Hu, Z. Li, Q. Niu, I. Toku-Gyamerah, J. Chen, Monitoring Uniform Corrosion of Storage Tank Bottom Steel by Acoustic Emission Technique, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 6946–6958.
- [55] Y. Shi, E. Tada, A. Nishikata, A Method for Determining the Corrosion Rate of a Metal under a Thin Electrolyte Film, J. Electrochem. Soc. 162 (4) (2015) C135–C139.
- [56] J.A. González, E. Otero, C. Cabañas, J.M. Bastidas, Electrochemical Sensors for Atmospheric Corrosion Rates: A New Design, Br. Corros. J. 19 (2) (1984) 89–94.
- [57] D.-H. Xia, S. Song, Z. Qin, W. Hu, Y. Behnamian, Review—Electrochemical Probes and Sensors Designed for Time-Dependent Atmospheric Corrosion Monitoring: Fundamentals, Progress, and Challenges, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 037513.
- [58] M. Yamashita, H. Nagano, R.A. Oriani, Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution, Corros. Sci. 40 (1998) 1447–1453.
- [59] X. Fu, J. Dong, E. Han, W. Ke, A New Experimental Method for in Situ Corrosion Monitoring Under Alternate Wet-Dry Conditions, Sensors 9 (2009) 10400–10410.

- [60] C. Li, Y. Ma, Y. Li, F. Wang, EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3677–3686.
- [61] T.K. Adelakin, S. Math, D. Lindemuth, External Corrosion Protection of Underside Bottom of Above Ground Storage Tank Using Vaporized Corrosion Inhibitors, NACE Int. Paper No. 9544, Houston, 2017.
- [62] S. Al-Sulaiman, H. Sabri, R. Rahim, Evaluation of Cathodic Protection System Criteria on Constructed Tanks Over Bituminous Sand Mix Layer, 14th Middle East Corrosion Conf., NACE Paper No. 63-CP-10, 2012.
- [63] I.Y. Barnawi, Comparison of corrosion attack on tank bottoms with and without cathodic protection, *Mater. Perform.* 8 (2012) 31–35.
- [64] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Use of Vapour Phase Corrosion Inhibitors in Packages for Protecting Mild Steel against Corrosion, *Corros. Sci.* 51 (2009) 921–925.
- [65] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, Self-assembled Urea-Amine Compound as Vapor Phase Corrosion Inhibitor for Mild Steel, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1646–1650.
- [66] A.I. Altsybeeva, V.V. Burlov, N.S. Fedorova, S.M. Reshetnikov, Volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and nonferrous metals. V. Study of the adsorption of inhibitors on steel from an aqueous electrolyte solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2 (2013) 277–286.
- [67] O.E. Chyhyrynets', V.I. Vorob'iova, Anticorrosion properties of the extract of rapeseed oil cake as a volatile inhibitor of the atmospheric corrosion of steel, *Mater. Sci.* 49 (2013) 39–45.
- [68] NACE Standard TM0208-2008, Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces, NACE Int., Houston, TX, 2008.
- [69] A. Pelesk, H. Otmačić Ćurković, Comparative Study of Volatile Corrosion Inhibitors in Various Electrochemical Setups, *Coatings* 15 (2025) 94.
- [70] K. Kowate, K. Takahashi, Interaction of corrosion inhibitors with corroded steel surface, *Corrosion* 96, Denver, CO, 1996.
- [71] J. Dougherty, D. Stegman, The effects of flow on corrosion inhibitor performance, *Corrosion* 96, Denver, CO, 1996.
- [72] E. Gulbrandsen, S. Nesic, A. Strangeland, T. Burchardt, B. Sundfær, H. SM, S. Skjerve, Effect of precorrosion on the performance of inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel, *Corrosion* 98, 1998.

- [73] D.M. Bastidas, E. Cano, E.M. Mora, Volatile Corrosion Inhibitors: A Review, *Anti Corros. Method Mater.* 52 (2005) 71–77.
- [74] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, Volatile Corrosion Inhibitor Film Formation on Carbon Steel Surface and Its Inhibition Effect on the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1343–1348.
- [75] D.-Q. Zhang, Z.-X. An, Q.-Y. Pan, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, Comparative study of bis piperidinium methyl urea and mono piperidinium methyl urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1437–1448.
- [76] H.-L. Zhang, T.-F. Ma, L.-X. Gao, D.-Q. Zhang, G.-A. Wei, H.-B. Yan, S.-L. Wei, Vapor Phase Assembly of Urea–Amine Compounds and Their Protection Against the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel, *J. Coat. Technol. Res.* 17 (2020) 503–515.
- [77] T. Lipiński, Corrosion effect of 20 % NaCl solution on basic carbon structural S235JR steel, *Eng. Rural Dev.* (2017) 1069–1074.
- [78] G.E. Tranter, FTIR Spectroscopy of Aqueous Solutions, u J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (ur.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition), Academic Press (2017) 762–769.
- [79] URL:<https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/contact-angle-measurements-and-wettability/> (pristup 24.6.2025.)
- [80] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (ur.), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications: Solid State, Corrosion, Power Sources*, 3. izdanje, Wiley-Interscience, New York, 2016.
- [81] URL:<https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (pristup 24.6.2025.)
- [82] A. Ch. Lazanas, M. I. Prodromidis, *Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial*, *ACS Meas. Sci. Au* 3 (2023) 162–193.
- [83] URL:<https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/> (pristup 24.6.2025.)
- [84] K. Nasra, M. Fedel, F. Deflorian, N. Bellakhal, N. Souissi, S235JR steel corrosion behavior in neutral chloride media, *J. Tunis. Chem. Soc.* 19 (2017) 43–51.
- [85] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd Edition, McGraw Hill, New York, 1986, str. 1–556.
- [86] B. Ramírez Barat, E. Cano, P. Letardi, Advances in the design of gel cell electrochemical sensor for corrosion measurements on metallic cultural heritage, *Sens. Actuators B Chem.* 261 (2018) 572–580.

- [87] W.-W. Yang, H.-L. Liu, Y.-T. Liu, Y.-Y. Liu, S.-M. Peng, M.-H. Sun, Synthesis, characterization, and thermodynamic study of ammonium benzoate $C_7H_5O_2NH_4(s)$, *Thermochim. Acta* 502 (2010) 14–19.
- [88] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2001, str. 1-322
- [89] Irena Škorić, *Molekulska spektroskopija*, 1-108.
(URL:https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf) (pristup 06.07.2025.)
- [90] Q.J.M. Slaiman, D.E. Davies, Mechanism of the corrosion inhibition of Fe by sodium benzoate—II. The inhibitive properties of sodium benzoate in deaerated and air saturated solutions, *Corros. Sci.* 11 (1971) 683–692.
- [91] C.L. Page, J.E.O. Mayne, The Anomalous Effect of Concentration on Inhibition of the Corrosion of Iron by Solutions of Sodium Benzoate, *Corros. Sci.* 12 (1972) 679–681.
- [92] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Synergistic Effect of Benzoate and Benzotriazole on Passivation of Mild Steel, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1659–1663.
- [93] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Efficiency of Vapor Phase Corrosion Inhibitors for Ferrous Metals in Neutral and Alkaline Solutions, *Corrosion*, 67 (2011) 045001-1-045001-7.

7 Životopis

Antonio Pelesk rođen je 1990. godine u Zagrebu (Maksimir). Osnovnu škola završava u Velikoj Gorici, a srednju školu u Zagrebu. U rujnu 2016. godine je diplomirao na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na smjeru Ekoinženjerstvo, s radom pod naslovom „Utjecaj kemijske i termičke reaktivacije $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim sunčevim zračenjem“. Dobitnik je rektorove nagrade 2016. godine na temu “ Porozne pelete kao nosači lijeka za reguliranje srčane aritmije“. Zaposlen je od 2017. godine u Jadranskom naftovodu na radnom mjestu Tehnologa, a zatim od 2025. godine na radnom mjestu Rukovoditelja službe transporta. U listopadu 2018. godine upisuje Sveučilišni znanstveni poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija na Sveučilištu u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod mentorstvom prof. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković. Tijekom dokorskog studija sudjelovao je u pisanju jednog znanstvenog rada u kojem je prvi autor. Sudjelovao je i na sedam konferencija, od čega šest domaćih s pet posterskih priopćenja i jednim usmenim priopćenjem, te jednim međunarodnim s posterskim priopćenjem.

Popis objavljenih radova:

A. Pelesk, H. Otmačić Ćurković, Comparative Study of Volatile Corrosion Inhibitors in Various Electrochemical Setups, Coatings 15 (2025) 94.