

**SVUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Inženjerstvo, Inženjerstvo u zaštiti okoliša

Antonija Kaćunić

ZAŠTITA UGLJIČNOG ČELIKA U MORSKOM OKOLIŠU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Ema Stupnišek – Lisac, red. prof. u mir. FKIT

Članovi povjerenstva: dr. sc. Ema Stupnišek – Lisac, red. prof. u mir. FKIT
dr. sc. Jasenka Jelenčić, red.prof. FKIT
dr. sc. Ante Jukić, izv. Prof. FKIT

Zagreb, travanj 2010.

ZAHVALA

Iskrene zahvale upućujem prof. dr. sc. Emi Stupnišek – Lisac i asistentici dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković koje su me zainteresirale za ovo područje i bez čijega bi stručnog vodstva i savjeta izrada ovog rada bila gotovo nemoguća.

Zahvaljujem se i gospodinu Borisu Mikšiću koji je omogućio provedbu potrebnih ispitivanja u SAD – u, te svim zaposlenicima tvrtke Cortec Corporation koji su me naučili što je timski rad i s kojima je bio užitak surađivati.

Posebnu zahvalu dugujem svojoj obitelji i prijateljima koji su me poticali na rad i koji su mi bili velika potpora tijekom čitavog studija.

SADRŽAJ**Sažetak****Abstract**

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Željezo	3
2.2. Čelik	4
2.2.1. Ugljični čelik	6
2.3. Atmosferska korozija ugljičnog čelika	8
2.4. Parametri koji utječu na atmosfersku koroziju	9
2.4.1. Lokalizirana korozija	11
2.5. Inhibitori korozije	13
2.6. Klasifikacija inhibitora	13
2.6.1.1. Sigurni i opasni inhibitori.....	14
2.6.1.2. Anodni, katodni i mješoviti inhibitori.....	14
2.6.1.3. Organski inhibitori	15
2.6.1.4. Hlapljivi ili parnofazni inhibitori	17
2.6.2. Adsorpcija inhibitora na metal	18
2.6.3. Mehanizmi inhibiranja korozije	20
2.6.3.1. Inhibicija u neutralnom mediju	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Elektrokemijska mjerena	23
3.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije	25
3.1.2. Metoda linearne polarizacije	27
3.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	28
3.2. Gravimetrijska mjerena	32
3.3. Ispitivani inhibitori korozije	35
3.3.1. MCI® 2005	35

3.3.2. MCI® 2005NS	35
3.3.3. MCI® 2006	35
3.3.4. MCI® 2006NS	36
3.3.5. VpCI™ 611	36
4. REZULTATI	37
4.1. Elektrokemijska mjerena	37
4.1.1. Tafelova etoda ekstrapolacije	38
4.1.2. Metoda linearne polarizacije	43
4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	48
4.2. Gravimetrijska mjerena	53
5. RASPRAVA	54
5.1. Tafelova metoda ekstrapolacije	54
5.2. Metoda linearne polarizacije	57
5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	59
5.4. Gravimetrijska mjerena	62
6. ZAKLJUČAK	64
7. LITERATURA	67
8. POPIS OZNAKA	70
Životopis	72

Sažetak

Cilj ovoga rada je bio ispitati mogućnost zaštite ugljičnog čelika u morskom okolišu. Ugljični čelik je odabran za ispitivanje jer je jedan od najčešće korištenih konstrukcijskih materijala, dok je morski okoliš odabran jer je jedan od najagresivnijih medija, a uzrokuje koroziju armaturnog čelika koja može biti veoma opasna.

Korozija ugljičnog čelika je ispitivana u simuliranom morskom okolišu u približno neutralnoj 3.5% otopini NaCl. Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama (Tafelova metoda ekstrapolacije, metoda linearne polarizacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija) kao i gravimetrijskom metodom.

Ispitivana je mogućnost zaštite ugljičnog čelika pomoću pet komercijalnih ekološki prihvatljivih inhibitora od kojih su četiri (migracijski inhibitori korozije – MCI formulacije) dobiveni iz šećerne repe.

Ispitivan je široki spektar koncentracija, a rezultati koji su dobiveni pokazali su kako djelotvornosti ovih inhibitora mogu dostići vrijednosti i do 96%.

Ovim istraživanjem je potvrđeno kako se ispitivani ekstrakti biljaka mogu koristiti kao inhibitori korozije ugljičnog čelika i u agresivnom morskom okolišu.

Ključne riječi: ugljični čelik, inhibitori korozije, elektrokemijske metode

Abstract

The aim of this work was to investigate corrosion and protection of carbon steel in marine environment.

Carbon steel was selected for this investigation since it is widely used in civil engineering as a construction material. Marine atmosphere was selected as media to be investigated because it is one of the most aggressive environments and causes deterioration known as reinforcement steel corrosion.

Carbon steel corrosion was studied in simulated marine environment in near neutral 3.5% sodium chloride media. Measurements were performed by the means of electrochemical methods (AC and DC techniques). Possibility of steel protection was examined by the use of five different corrosion inhibitors. These compounds are environment friendly, four of them are based on sugar beets derivatives (migrating corrosion inhibitors – MCI formulations).

Wide spectrum of inhibitor concentrations was studied. All experimental methods used confirmed high inhibiting efficiency of these inhibitors which may reach up to 96%.

These results confirmed that studied plant extracts can be use as efficient inhibitors for carbon steel protection from aggressive effect of chloride media.

Keywords: carbon steel, corrosion inhibitors, electrochemical methods

1. UVOD

*“Valja imati na umu kako su svi konstrukcijski materijali zapravo reaktivne kemikalije. Kao što se sol otapa u vodi, tako se bilo koji konstrukcijski materijal može brzo i potpuno raspasti u odgovarajućem okolišu. Imajući na umu njihova reaktivna svojstva, nije čudno da konstrukcijski materijali propadaju, čudo je da uopće funkcioniraju.” **R.W. Staehle***

Konstrukcijskim materijalima pripadaju brojni materijali među kojima su metalni materijali, anorganski nemetalni materijali, organski materijali, posebni materijali (kompoziti, nanomaterijali, i dr.).^[1]

Od metalnih materijala tehnički najznačajnije je željezo. U prirodi je vrlo rasprostranjeno, a maseni udio mu je u Zemljinoj kori 5%.^[2] U kontaktu sa kisikom i vlagom nepostojano je i korodira.

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.^[1] Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, što znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Najrašireniji oblik korozije je atmosferska korozija, a posebno je jaka u primorskim područjima zbog prisutnosti agresivnih kloridnih iona. Kloridi mogu uzrokovati poseban tip korozije poznat kao jamičasta korozija (eng. *Pitting corrosion*).^[3] S obzirom da se radi o visoko lokaliziranom obliku korozije on može dugo vremena proći nezamijećen te stoga treba provoditi redovite kontrole kako bi se utvrdila statička i dinamička stabilnost konstrukcije. U suprotnom jamičasta korozija može uzrokovati ozbiljna oštećenja konstrukcije.

Kako bi se povećala otpornost željeza prema koroziji i kako bi se poboljšala njegova mehanička svojstva legira se sa drugim elementima. Najčešće korištena legura željeza je čelik. Koristi se kao glavna komponenta u velikom broju različitih oblika infrastrukture. Samo u 2009.

godini se u svijetu proizvelo 1219 milijuna tona čelika.^[4] Zaštita tako široko rasprostranjenog materijala postala je imperativ jer problem propadanja čelika nosi velike gospodarske gubitke.

Posljednje opsežno ispitivanje o troškovima nastalim uslijed korozije je provedeno u Sjedinjenim Američkim Državama u periodu od 1999. do 2001. godine. Studija je pokazala kako direktni godišnji troškovi uzrokovani korozijom metala, a koji uključuju projektiranje, izgradnju i zaštitu, u SAD-u godišnje iznose 276 milijardi dolara što čini 3.2% bruto nacionalnog dohotka.^[5] Procjenjuje se da su indirektni troškovi nastali zbog korozije iznosom gotovo jednaki direktnima. Oni uključuju primjerice gubitke zbog zastoja u prometu tijekom popravaka mostova. Iako su indirektni, zbog smanjene produktivnosti imaju značajan utjecaj na ukupnu privredu.

Jedna od metoda zaštite metala od korozije je zaštita inhibitorima. Inhibitori su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu znatno smanjiti brzinu korozije.^[1] Visoko djelotvorni inhibitori koji su se donedavno koristili su najčešće toksični stoga je njihovo korištenje ili zabranjeno ili strogo kontrolirano različitim propisima. Zbog navedenih razloga provode se istraživanja koja su usredotočena na pronalaženje novih, ekološki prihvatljivih, ali jednakso visoko djelotvornih inhibitora korozije.

U ovom radu je ispitivano pet različitih komercijalnih inhibitora tvrtke Cortec Corporation. Četiri ispitivana inhibitora su migracijski inhibitori dobiveni iz šećerne repe dok je peti ispitivani parnofazni inhibitor. Svi inhibitori su ekološki prihvatljivi.

U cilju ispitivanja mogućnosti zaštite čelika u morskom okolišu ekološkim inhibitorima korozije korištene su elektrokemijske metode, a uz njih su provedena i gravimetrijska mjerena.

2. OPĆI DIO

2.1. Željezo

Željezo (lat. *Ferrum*) je mekani, sjajni, srebrnkasto – bijeli i krti metal.^[6] U kontaktu sa vlagom i kisikom je termodinamički nepostojano i prelazi u okside te se u obliku oksidnih ruda najčešće i nalazi na površini Zemlje. Željeznom rudom se smatraju stijene sa sadržajem željeza većim od 20%. Najvažnije željezne rude su *magnetit* (Fe_3O_4), crvena željezna ruda ili *hematit* (Fe_2O_3), a uz njih se kao rude koriste se i *limonit* (FeOOH) i *siderit* (FeCO_3).^[2]

Željezo je poznato od pretpovijesnog doba. Najstariji pronađeni predmet izrađen od željeza star oko 4000 godina je pronađen na području Anatolije^[7], a pronađeni su i artefakti koji svjedoče o upotrebi željeza u Indiji u razdoblju od 1800. do 1200. godine prije Krista.^[8] Željezo je svojom upotrebom obilježilo i prapovijesno razdoblje zvano Željezno doba koje se nastavilo na Brončano doba, a započelo je oko 1200. godine prije Krista. S obzirom da je tada bilo nemoguće proizvesti veće količine željeza ono je bilo skuplje i od zlata.

Danas se željezo proizvodi redukcijom željeznih ruda i to u dva koraka. U prvom se miješa sa koksom ili ugljenom u visokoj peći te se zagrijava na visoke temperature kako bi se dobilo čisto željezo. Nakon toga se obrađuje kako bi se smanjio sadržaj ugljika i šljake te kako bi se legirao sa drugim elementima.^[2]

2.1.1. Čelik

Čelik je legura željeza u kojoj se maseni udio ugljika kreće između 0.2% i 2.1% ovisno o nivou kvalitete. Željezni metali s udjelom ugljika većim od 2.1% se nazivaju lijevano željezo. Osim ugljika željezu se dodaju drugi različiti elementi među kojima su i mangan, krom, vanadij i volfram.^[9] Korištenjem različitih količina legirajućih elemenata kontroliraju se svojstva legure kao što su tvrdoća, istezljivost i vlačna čvrstoća.

Prema postupku proizvodnje čelike se može podijeliti na obične čelike i plemenite čelike.^[10] *Obični čelici* se uglavnom dobivaju iz Siemens Martinovih peći ili iz konvertera (Bessemerovih ili Thomasovih). Obični čelici su nelegirani (ugljični) ili malo legirani, a uglavnom se upotrebljavaju bez toplinske obrade. *Plemeniti čelici* se dobivaju ili rafinacijom ili rafinacijom i legiranjem u električnim pećima te se redovito toplinski obrađuju.

Prema upotrebi čelici se mogu podijeliti na konstrukcijske čelike i na alatne čelike.^[10] *Konstrukcijski čelici* mogu biti ili ugljični čelici ili legirani čelici. I jedni i drugi mogu biti obični čelici (sa sadržajem ugljika manjim od 0.6%) za opću primjenu ili pak mogu biti plemeniti čelici koji se zbog specifičnih svojstava koriste u posebne svrhe. Konstrukcijski čelici se uglavnom upotrebljavaju za izradu čeličnih konstrukcija, za izradu različitih dijelova strojeva, uređaja i slično. *Alatni čelici* se isključivo upotrebljavaju za izradu alata, a mogu bili plemeniti ugljični čelici kod kojih je udio ugljika veći od 0.6% ili mogu biti legirani čelici.

Prema sadržaju čelici se dijele na ugljične čelike i legirane čelike.^[10] Kod *ugljičnih čelika* najbitniji utjecaj na svojstva ima sadržaj ugljika, dok je sadržaj ostalih elementata minimalan. Kod *legiranih čelika* bitan utjecaj na svojstva imaju legirajući elementi te se s obzirom na količinu legirajućih elemenata u leguri mogu podijeliti na visokolegirane (preko 5% legirajućih elemenata) i na niskolegirane čelike (do 5% legirajućih elemenata).

Niskolegirani čelici se koriste kao strukturalni čelici, kao materijal za izgradnju brodova, koriste se za cjevovode, naftne bušotine, i slično. Posebna vrsta niskolegiranih čelika su tzv. *high-strength low-alloy (HSLA)* čelici.^[11] Razlikuju se od ostalih niskolegiranih čelika utoliko što je svaki tip čelika razvijan kako bi zadovoljio određene mehaničke zahtjeve te se umjesto prema kemijskom sastavu dijele prema mehaničkim svojstvima koje posjeduju.

Weathering steel je također vrsta *HSLA* čelika, a odlikuje se svojom visokom otpornošću prema koroziji zbog zaštitnog oksohidroksidnog sloja kojeg stvara. Prvi put je predstavljen kao COR-TEN® (Corrosion resistance – tensile strength), a najčešće se primjenjuje u arhitekturi kao materijal za oblaganje zgrada i u kiparstvu.

U visokolegirane čelike spadaju tehnološki najvažniji nehrđajući čelici.^[10] Nehrđajućim ih čini udio kroma od 12% jer se na površini čelika stvara zaštitni sloj Cr₂O₃. Prema sastavu i strukturi nehrđajući čelici se dijele na feritne, perlitne, martenzitne, austenitne i duplex (feritno – austenitne) čelike. Svi pokazuju izvanrednu otpornost prema koroziji i imaju izvrsna mehanička svojstva.



Slika 1. Čelični most The Golden Gate u San Franciscu

2.1.2. Ugljični čelik

Prema europskoj normi EN 10027-1^[12] ugljični čelik spada u nelegirane željezne materijale koji u svom sastavu sadrže manje od 2,1% ugljika. Osim ugljika u leguri je dopušten sadržaj silicija od 0,4 % i mangana od 1.2 %. Ostali elementi koji se mogu naći u leguri nemaju znatnog utjecaja na svojstva slitine s obzirom da su prisutni u minimalnim koncentracijama.

Tablica 1. Opća svojstva ugljičnog čelika^[13]

Svojstva ugljičnog čelika	
Gustoća (1000 kg/m ³)	7.85
Modul elastičnosti (GPa)	190-210
Toplinska vodljivost (W/m-K)	24.3-65.2
Električni otpor (10 ⁻⁹ W-m)	130-1250
Vlačna čvrstoća (MPa)	276-1882
Granica razvlačenja (MPa)	186-758
Postotak izduženja (%)	10-32
Tvrdoća po Brinellu (3000kg)	86-388

Prema Američkom institutu za čelik i željezo (*eng.* American Iron and Steel Institute – AISI), a ovisno o sadržaju ugljika u leguri, ugljični čelici se mogu podijeliti na niskougljične i meke čelike, čelike sa srednjim sadržajem ugljika, visokougljične i ultra visokougljične čelike.

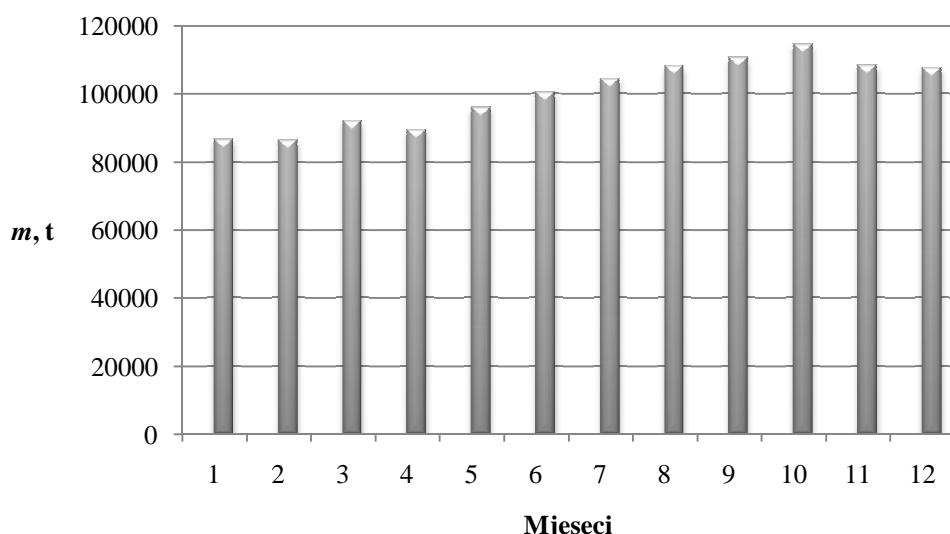
Nizak sadržaj ugljika čini niskougljične i meke čelike svojstveno vrlo bliskima željezu. Porastom sadržaja ugljika povećava se tvrdoća i čvrstoća legure, ali se snizuje duktilnost materijala i teže ga je zavarivati. Sadržaj ugljika u niskougljičnom čeliku se kreće između 0,05% i 0,15%, dok se sadržaj ugljika u mekom čeliku kreće između 0,16 i 0,29%.^[14] Vlačna čvstoća mekog čelika je relativno niska, kovak je i jeftin pa se često koristi kao konstrukcijski ili strukturalni čelik.

Čelici sa srednjim sadržajem ugljika sadrže od 0,3 do 0,59% ugljika.^[14] Duktilan je, čvrst i otporan na habanje pa se koristi za izradu automobilskih komponenata.^[15]

Visokougljični čelici sadrže između 0,6 i 0,99% ugljika. Odlikuje ga iznimna čvrstoća, ali je lomljiv. Bolje podnosi toplinsku obradu od čelika sa srednjim sadržajem ugljika i ima duži vijek trajanja.

Ultra visokougljični čelici sadrže od 1,0 - 2,1% ugljika.^[14, 16] Uglavnom se koriste u specijalne svrhe kao npr. za izradu alata, noževa, i sl. te

Čelik danas spada među najčešće korištene materijale. Samo u 2009. godini proizvedeno je 1219 milijuna tona čelika.^[4]



Slika 2. Svjetska proizvodnja čelika u 2009. godini

Prednosti čelika kao konstrukcijskog materijala su dobra mehanička svojstva, mogućnost oblikovanja, dostupnost i niska cijena i zbog njih se i izabire kao konstrukcijski materijal usprkos svojoj lošoj otpornosti prema koroziji.

2.2. Atmosferska korozija ugljičnog čelika

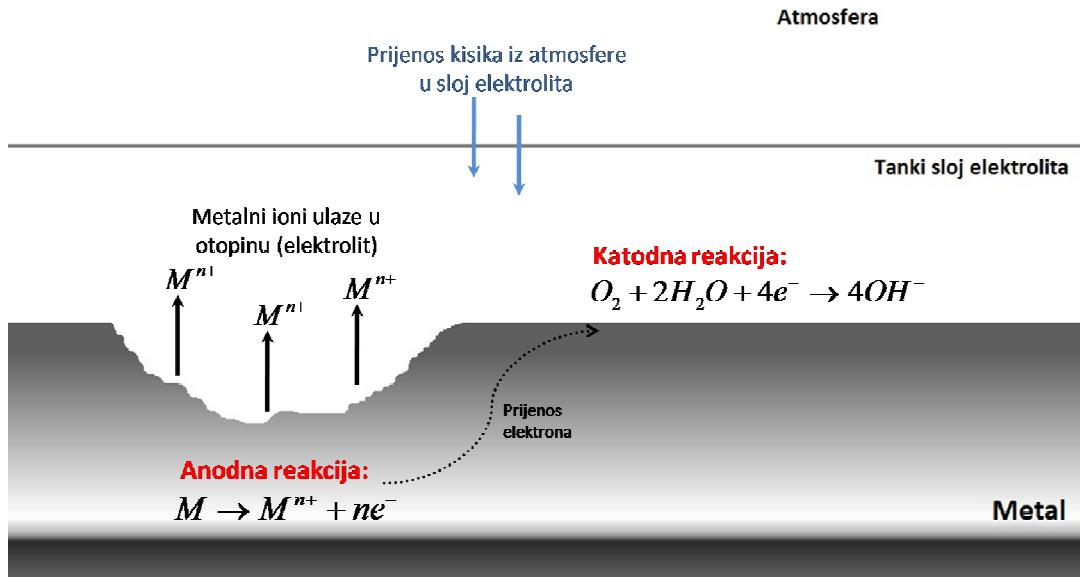
Korozija je nemamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.^[1] Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, što znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Od svih korozijskih procesa najvidljivija i najraširenija je atmosferska korozija. Rezultat je djelovanja kisika, vlage, atmosferskih plinova i krutih čestica u zraku. Prema mehanizmu rekcije spade u elektrokemijsku koroziju te kao takva zahtjeva prisutnost sloja elektrolita na površini materijala čije stvaranje ovisi o relativnoj vlažnosti. Primjerice, za željezo u nezagadenoj atmosferi ona iznosi oko 60%.^[17]

No vrijednost kritične vlažnosti nije konstantna, ona ovisi o metalu koji korodira, o higroskopnoj prirodi korozijskih produkata, o površinskim naslagama i onečišćivačima u zraku. U prisutnosti spomenutog sloja na površini željeza u približno neutralnom mediju, dolazi do stvaranja tzv. *korozijskog članka* u kojem se odvijaju dvije ravnotežne reakcije:



Kisik koji je potreban za odvijanje procesa korozije, difundira kroz sloj filma na metalnu površinu, a nastali željezni i hidroksidni ion dalje reagiraju dajući hidrate oksida te se zbog svih navedenih reakcija na površini željeza stvara rahla i vlažna masa korozijskih produkata koji slabo prianjaju i koji kao takvi nemaju nikakva zaštitna svojstva.



Slika 3. Mehanizam atmosferske korozije

Ukupnu brzinu korozije odrediti će vrijeme izloženosti površine metala tankom sloju elektrolita, sastav elektrolita i temperatura.^[18]

2.2.1. Parametri koji utječu na atmosfersku koroziju^[19]

Vrijeme vlaženja

Vrijeme vlaženja direktno određuje trajanje elektrokemijskog procesa korozije. Osim o relativnoj vlažnosti zraka, ovisi i o količini i učestalosti kiše, magle i rose, temperature zraka, temperature površine metala, brzini vjetra i količini sunčeva zračenja.

Sumpor (IV)-oksid

Sumpor (IV)-oksid je produkt izgaranja goriva koja sadrže sumpor. Važnu ulogu u procesu korozije u urbanim i industrijskim predjelima imaju sulfatni ioni koji se stvaraju u sloju elektrolita i ubrzavaju koroziju, a u slučaju korozije željeza, dovode do autokatalitičkog napada na željezo.

Kloridi

Kloridi imaju snažan utjecaj na ubrzavanje procesa korozije. Osim što higroskopne soli kao što su NaCl i MgCl_2 poboljšavaju stvaranje elektrolitnog sloja, one se i mogu istaložiti na površinu metala i na taj način ubrzati korozijski proces. Kada korodira željezni materijal dolazi do kompeticije između kloridnih i hidroksilnih iona. Kompleks željeza i klorida je nestabilan za razliku od kompleksa željeza sa hidroksilnim ionom te njegovo stvaranje stimulira korozijski napad.

Ostali atmosferski onečišćivači

Atmosferski onečišćivači, H_2S , HCl , NO_x kao i čvrste čestice zajedno sa već navedenim parametrima mogu ubrzati koroziju. H_2S je veoma korozivan za većinu metala, dok HCl može biti korozivniji od istaloženih kloridnih soli pogotovo u kombinaciji s vodom. Utjecaj dušikovih oksida se, pored SO_2 često zanemaruje, ali oni mogu igrati veliku ulogu u ubrzanju procesa korozije.

Čvrste čestice mogu na tri načina ubrzati koroziju i to zbog svog higroskognog djelovanja, zbog stvaranja aniona koji stimuliraju anodno otapanje metala i zbog efekta mikrogalvanizacije do čije pojave dolazi kada su na površini osnovnog metala nataložene čestice plemenitijeg metala te na taj način uzrokuju njegovu koroziju.

Temperatura

Utjecaj temperature je kompleksan. Povišena temperatura ubrzava elektrokemijske procese, kemijske reakcije i difuzijske procese te tako ubrzava i koroziju metala. No povišenje temperature će općenito dovesti do smanjenja relativne vlažnosti zraka i do isparavanja tankog sloja elektrolita te će skraćivanjem vremena vlaženja usporiti korozijski proces.

U slučaju kada nema prisutnih kloridnih iona, pri temperaturama ispod 0°C kada se elektrolitni film smrzne, brzine korozije su minimalne. Ako su prisutni kloridi brzine korozije mogu biti visoke što bi se moglo objasniti snižavanjem točke ledišta.

2.2.2. Lokalizirana korozija

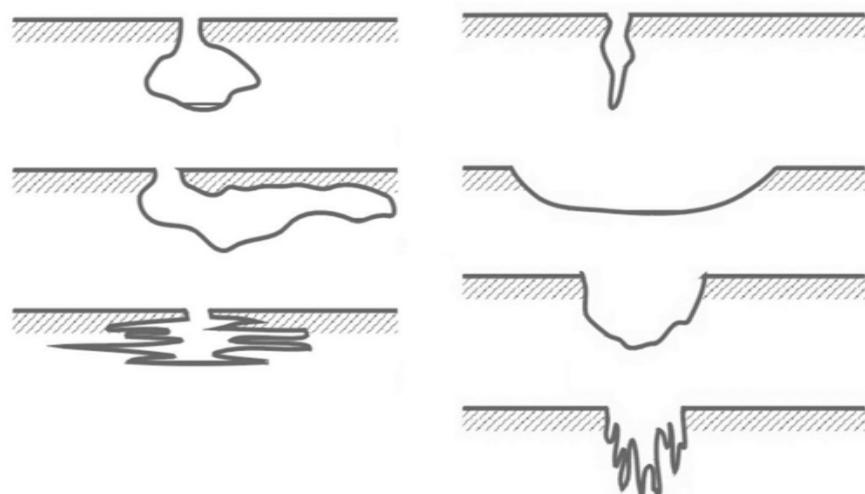
Do lokalizirane korozije, najčešće *jamičaste korozije*, dolazi zbog pojave makrogalvanskećelije. Relativno mala fiksirana anodna mesta su okružena velikim katodnim područjem te metal podliježe koroziji.

Do pojave jamičaste korozije dolazi zbog:

- lokaliziranih kemijskih ili mehaničkih oštećenja na zaštitnom oksidnom sloju do kojih dolazi zbog kiselosti medija u kojem se metal nalazi,
- zbog niske koncentracije otopljenog kisika koji inače stabilizira oksidni sloj
- zbog visoke koncentracije kloridnih iona
- lokaliziranih oštećenja zaštitnog premaza
- prisutnosti onečišćenja u metalnoj strukturi, primjerice, nemetalnih uklopina

Oblik jamice

Oblik jamice ovisi o metalu koji korodira, tako je jamica na nehrđajućem čeliku koji je pasivan metal duboka, dok je kod željeza i ugljičnog čelika relativno plitka.^[19]



Slika 4. Oblici jamica

Jamičasta korozija je posebno opasna zbog pojave tzv. *Stress corrosion cracking*, odnosno koroziskog raspucavanja uz naprezanje. Nastale *jamice* oslabljuju konstrukciju, smanjuju njenu nosivost te ona puca pri naprezanjima manjima od granice elastičnosti. Samo jedna jamica može dovesti do propadanja čitave konstrukcije. Primjerice, u Guadalajari u Meksiku je jamica na plinovodu koji je prolazio kroz kanalizacijski sustav bio dovoljan da izazove nesreću s katastrofalnim posljedicama u kojoj je poginulo 215 ljudi.

Kako bi se spriječile ovakve nesreće konstrukcije se moraju adekvatno zaštititi od korozije te se redovno kontrolirati.

2.3. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije su kemijski spojevi koji dodani u malim koncentracijama u agresivni medij znatno smanjuju brzinu korozije.^[20]

Najčešće se primjenjuju u vodenim i djelomično vodenim sustavima (primarna i sekundarna tehnologija nafte, otopine kiselina za dekapiranje, i sl.) i za zaštitu od atmosferske korozije. Dobar inhibitor bi trebao zadovoljiti nekoliko zahtijeva među kojima su ekološka prihvatljivost, ekonomičnost primjene i djelotvornost u malim koncentracijama, a izabire se ovisno o metalu koji se koristi i okolišu u kojem se nalazi.

2.3.1. Klasifikacija inhibitora

Inhibitori se mogu klasificirati prema sigurnosti, mehanizmu djelovanja te prema sastavu i svojstvima.



2.3.1.1. Sigurni i opasni inhibitori

Podjela prema sigurnosti govori o tipu korozije koji će nastupiti, ako koncentracija inhibitora u sustavu nije dovoljna, odnosno, ako padne ispod kritične vrijednosti.

Opasni inhibitori će u slučaju smanjene koncentracije inhibitora najčešće omogućiti lokaliziranu koroziju pri čemu će brzina korozije biti veća od brzine korozije metala u neinhibiranom sustavu. S druge strane, *sigurni inhibitori*, ukoliko prisutni u nedovoljnim koncentracijama, omogućiti će nastavak jednolike korozije s brzinom korozije ne većom od one u neinhibiranom sustavu.

2.3.1.2. Anodni, katodni i mješoviti inhibitori

Razmatranjem elektrokemijske prirode korozijskih procesa, koju čine barem dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibicija se može definirati na elektrokemijskoj osnovi. Inhibitori su u mogućnosti smanjiti brzinu jedne ili obje parcijalne reakcije (anodne oksidacije i/ili katodne redukcije). U tom slučaju inhibitori se dijele, s obzirom na mehanizam djelovanja, na anodne, katodne i mješovite inhibitore.^[21]

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima tanke filmove oksida ili slabo topljivih soli i na taj način čine barijeru koja izolira metal od korozivne sredine. Njihova funkcija je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji je već prisutan na metalima. Koroziju usporavaju zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu, te zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

Ova vrsta inhibitora povećava sklonost metala ka pasiviranju, no u prisustvu kloridnih iona prijelaz u pasivno stanje je otežan te je potrebno povećati koncentraciju inhibitora, a ponekad nije ni moguće prevesti metal u pasivno stanje. Anodni inhibitori se klasificiraju kao opasni inhibitori te je zbog toga potrebno voditi računa o njihovoj koncentraciji u sustavu.

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog usporenenja katodne reakcije korozijskog procesa te zbog smanjenja površine katodnih dijelova metala.

Katodni inhibitori koče katodni proces tako što djeluju na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. Smanjenje izdvajanja vodika postiže se prisustvom elemenata V. grupe periodnog sustava elemenata (fosfor, arsen, antimon i bizmut) ili njihovim solima koje se reduciraju na mikrokatodama pri čemu povećavaju prenapetost izlučivanja vodika. Kod primjene ove metode postoji opasnost od pojave tzv. vodikove bolesti (krtosti) jer adsorbitani vodikov atom može difundirati u metalnu rešetku te uzrokovati pucanje po granicama kristalita.

Katodni inhibitori smanjuju površinu katodnih dijelova na način da stvaraju gelu slične vidljive filmove na površini metala. U usporedbi s anodnim inhibitorima, ovi inhibitori ekvivalentnih koncentracija su manje djelotvorni. Općenito se smatraju "sigurnim" inhibitorima jer ne uzrokuju lokaliziranu koroziju ako su prisutni u nedovoljnoj koncentraciji.

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, istovremeno inhibiraju i anodnu i katodnu reakciju. Nazivaju se još i adsorpcijski inhibitori jer se adsorbiraju na površinu metala i na taj način ga štite od daljnje korozije. Ovisno o prirodi veze koju čini adsorbirana molekula s površinom metala, mogu se fizikalno adsorbirati ili kemisorbirati.

Adsorpcijski su inhibitori uglavnom heterociklički organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atome dušika, kisika ili sumpora. Navedeni heteroatomi, zahvaljujući svom slobodnom elektronskom paru, sudjeluju u procesu adsorpcije inhibitora na metal koji se štiti.

Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na koju su adsorbitani, o veličini, sastavu i strukturi adsorbirane molekule, te o prirodi funkcionalnih grupa.

2.3.1.3. Organski inhibitori

Heterociklički organski spojevi se često koriste kao inhibitori korozije metala. U strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika, odnosno atom sa slobodnim elektronskim parom, koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu, a mogu djelovati i kao nabijene čestice.

Mehanizam djelovanja sastoji se u tvorbi koordinacijskih veza s metalom pomoću slobodnog elektronskog para. Ako adsorbitani inhibitor sadrži višestruke veze ili aromatski prsten (delokalizirani elektroni) njegova inhibicijska sposobnost raste.^[18] Na sposobnost inhibicije

procesa korozije može utjecati i uvođenje supstituenata u različite položaje u aromatskim heterocikličkim spojevima.^[22]

Migracijski inhibitori korozije

Migracijski inhibitori korozije – MCI® (eng. *migrating corrosion inhibitors*) su organski inhibitori na bazi amina koji se primjenjuju za zaštitu armaturnog čelika u betonu.^[23]

Kod novih armirano betonskih konstrukcija uslijed visokog pH (najčešće višeg od 12.5) dolazi do pasivacije čelične armature te se ona na taj način štiti od korozije. No u prisutnosti klorida prirodni pasivni sloj se razara uslijed stvaranja u vodi topivih kompleksa željeza s kloridom koji omogućuju daljnju koroziju armature. Kloridi mogu biti porijeklom ili iz zraka (ako je konstrukcija smještena uz more) ili iz soli koja se koristi za odleđivanje, odnosno sprečavanje zaleđenja cesta.

Osim visoke koncentracije klorida, koroziju armaturnog čelika uzrokuje i tzv. proces karbonatizacije. Već je ranije spomenuto kako se armatura u novom betonu presvlači prirodnim slojem oksida koji ju štiti od dalnjeg propadanja. No, tijekom vremena ugljični dioksid iz atmosfere u prisutnosti vlage reagira s kalcijevim hidroksidom u betonu stvarajući karbonate. Proces se naziva karbonatizacija betona, a uzrokuje smanjenje alkalnosti betona. Kad pH vrijednost padne ispod 9.5 zaštitni oksidni sloj se razara te se omogućuje početak i daljnji razvoj procesa korozije armature.

Korozija armature se može spriječiti upotrebom migracijskih inhibitora korozije. Migracijski inhibitori su mješoviti inhibitori što znači da koče i katodnu i anodnu reakciju. Molekule inhibitora migriraju kroz beton, hidroliziraju u sloju elektrolita te se zatim adsorbiraju na površinu čelične armature. Adsorpcija nije trenutna što govori da se radi o procesu kemisorpcije. Dušik iz amino skupine stvara vezu s metalom pospješujući proces adsorpcije. Sloj stvoren na površini čelične armature je postojan i otporan na utjecaj klorida. Nezavisna ispitivanja su pokazala kako se debljina zaštitnog sloja kreće između $2 \cdot 10^{-9}$ i 10^{-8} m.^[24]

Migracijski inhibitori se mogu koristiti na dva načina. Mogu biti ili dodani u beton ili se beton njima može naknadno premazati. Ovisno o primjeni i o vrsti inhibitora, molekule na različite načine dolaze do armature. Ako se inhibitor direktno umješava u beton onda molekule inhibitora difundiraju do armaturnog čelika, a ako se inhibitor nanosi naknadno na površinu betona onda se molekule inhibitora najprije kapilarnim silama uvlače u masu betona te zatim difuzijom nastavljaju put do armature.

2.3.1.4. Hlapljivi ili parnofazni inhibitori

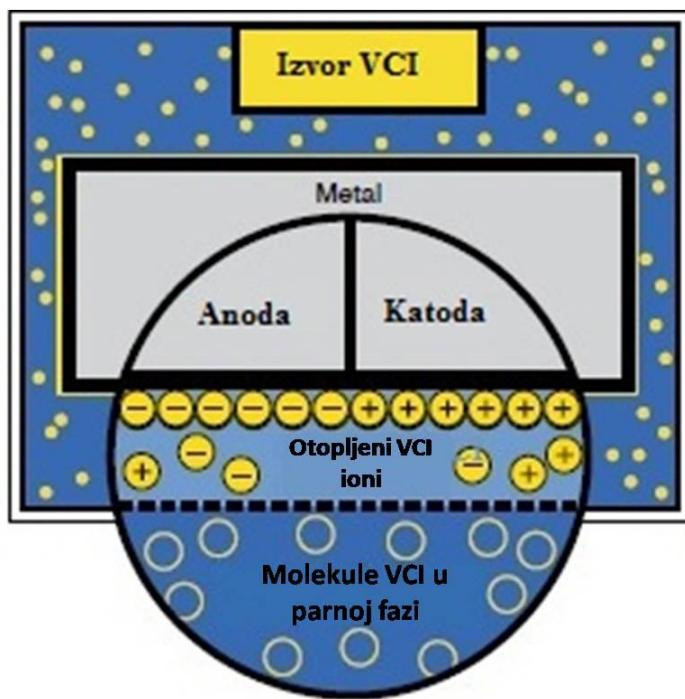
Parnofazni inhibitori čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije.^[25] Najčešće se koriste za sprečavanje atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta, a sastoje se od alifatskih i cikličkih amina, karboksilata i nitrita s visokim tlakom para (10^2 do 10^4 mmHg). Zbog visokog tlaka para lako isparavaju te se adsorbiraju na površinu metala formirajući tanki monomolekularni sloj koji povećava otpornost metalne površine prema atmosferskoj koroziji. Molekule inhibitora koji se adsorbira na površinu metala su dipolne te se vežu sa površinom uslijed elektrostatskog privlačenja odgovarajućeg pola molekule sa anodnim ili katodnim mjestom na površini metala. Istraživanja su pokazala da je spomenuti sloj kojim se u zatvorenim sustavima površina metala prekriva, kad je podvrgnuta djelovanju parnofaznih inhibitora, hidrofoban. Adsorpcija ovih inhibitora nije trenutačan proces što dokazuje da se radi o kemisorpciji.^[26] Nastali film se održava dalnjom kondenzacijom pare.

Parnofazni inhibitori pomiču elektrodni potencijal u pozitivnom smjeru te tako doprinose pasiviranju metala. Što je veći tlak para inhibitora, veći je pomak elektrodnog potencijala. Međutim, tlak para inhibitora ne smije biti previšok jer u tom slučaju dolazi do brzog oslobađanja velike količine inhibitora što osigurava kratkotrajnu zaštitu. S druge strane, niski tlak para može osigurati dužu i postojaniju zaštitu, ali je potrebno puno više vremena za postizanje zaštitne koncentracije.

Parnofazni inhibitori se koriste u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno sružvaste tvari (najčešće sružvasti poliplasti). Stavljaju se i u zaštitne omote za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar

takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu, koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije.

Mehanizam inhibiranja korozije je prikazan na slici 5.



Slika 5. Mehanizam inhibiranja korozije

2.3.2. Adsorpcija inhibitora na metal

Glavne vrste međudjelovanja između organskih inhibitora i metalne površine su *fizikalna adsorpcija* i *kemisorpcija*. Osnovna razlika između fizikalne adsorpcije i kemisorpcije leži u prirodi veze koju čini adsorbirana molekula s površinom metala.^[19]

Fizikalna adsorpcija je rezultat elektrostatskih (Van der Waalsovih) privlačnih sila između organskih iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Proces fizikalne adsorpcije ne ovisi o temperaturi i ima malu energiju aktivacije (do 5 kJ mol^{-1}). Vrijednosti entalpija adsorpcije koje se kreću do -20 kJ mol^{-1} govore kako sile kojima se molekule vežu na

površinu metala nisu jake. Brzine fizikalne adsorpcije su velike, a ravnoteža između površine i adsorbiranih molekula brzo se postiže. Fizikalna adsorpcija ovisi o svojstvima organskih inhibitora, vrijednosti koroziskog potencijala, te o vrsti aniona prisutnih u agresivnom mediju. Ova vrsta adsorpcije nije ograničena na stvaranje monomolekulskog sloja na površini, već se molekule mogu adsorbirati na sloj već stvoren na površini.

Kemisorpcija je sporiji proces od fizikalne adsorpcije, ima veću energiju aktivacije, te ovisi o temperaturi (viša temperatura - veći stupanj inhibicije). Očituje se u stvaranju koordinacijskih veza između inhibitora i metalne površine prijenosom naboja. Specifična je za određene metale, nije potpuno reverzibilna i ovisi o prirodi metala i o sastavu i strukturi organskih inhibitora.

Eksperimentalnim određivanjem entalpija adsorpcije, energija aktivacije i sl. se može odrediti je li inhibitor adsorbiran ili kemisorbiran.

2.3.3. Mehanizmi inhibiranja korozije

Mehanizmi inhibiranja korozije se mogu podijeliti na *međufaznu* i *površinsku* inhibiciju.^[18]

Površinska inhibicija je karakteristična za organske inhibitore u kiselim mediju gdje se inhibitor adsorbira kao dvodimenzionalan sloj ovisan o potencijalu, uz jake interakcijske veze između inhibitora i korodirane površine metala. Navedeni sloj može utjecati na korozijske procese na različite načine:

- geometrijskim blokiranjem elektrodne površine adsorpcijom inhibitora s relativno visokim stupnjem prekrivenosti metalne površine,
- blokiranjem aktivne površine adosrpcijom inhibitora, kod relativno niske prekrivenosti površine,
- stvaranjem reaktivnog pokrova na metalnoj površini.

Međufazna inhibicija se uglavnom javlja u neutralnim otopinama stvarajući porozne ili neporozne slojeve, a za nju je karakteristično stvaranje trodimenzionalnog sloja između korodirajućeg metala i elektrolita. Slojevi se najčešće sastoje od slabo topljivih korozijskih produkata i/ili inhibitora o čijim svojstvima ovisi djelotvornost mehanizma inhibicije.

2.3.3.1. Inhibicija u neutralnom mediju

Inhibitori koji su djelotvorni u kiselim ne moraju nužno biti djelotvorni u neutralnom mediju i to zbog razlike u mehanizmima korozijskih procesa.^[27]

U kiselim mediju inhibicija je posljedica adsorpcije inhibitora na metalnu površinu bez oksida te kočenja reakcije razvijanja vodika. S druge strane, inhibicija u neutralnom mediju je posljedica interakcije inhibitora s oksidnim slojem na metalu te kočenja reakcije redukcije kisika na katodnim mjestima.^[26] Inhibitor tako poboljšava zaštitna svojstva prirodnog oksidnog sloja.

Najbitniji korak kod inhibicije u neutralnom mediju je uklanjanje prethodno adsorbiranih molekula vode pomoću odgovarajućeg inhibitora nakon čega dolazi do kemijskih ili elektrokemijskih reakcija na površini metala.

Mehanizmi inhibicije su različiti. Tako će anodni inhibitori spriječiti anodno otapanje metala stvaranjem tankog zaštitnog filma, dok će katodni inhibitori spriječiti katodnu redukciju kisika stvaranjem debelog, slabo vodljvog zaštitnog sloja.

Drži se kako mehanizam zaštite željeznih metala uključuje nekoliko koraka^[28] i to:

- Stabilizacija prirodnog oksidnog filma smanjenjem otapanja njegove brzine otapanja
- Obnavljanje oksidnog sloja te repasivacija površine metala
- Obnavljanje oksidnog sloja uslijed stvaranja netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora
- Kompetitivna adsorpcija aniona inhibitora umjesto adsorpcije agresivnih iona

Ako su u mediju prisutni agresivni ioni kao što su kloridi i sulfati, može doći do ubrzanog otapanja filma, ali i do njegova pucanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Korozija ugljičnog čelika je ispitivana u neutralnoj 3.5% otopini NaCl. Ispitivana je mogućnost zaštite metala komercijalnim ekološki prihvatljivim inhibitorima.

Inhibitori MCI® 2005, MCI® 2005NS, MCI® 2006, MCI® 2006NS su migracijski inhibitori korozije, dok je VpCI™ 611 parnofazni inhibitor. Djelotvornost navedenih inhibitora je ispitivana elektrokemijskim metodama i to Tafelovom metodom ekstrapolacije, metodom linearne polarizacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Uz elektrokemijska, provedena su i gravimetrijska mjerena.

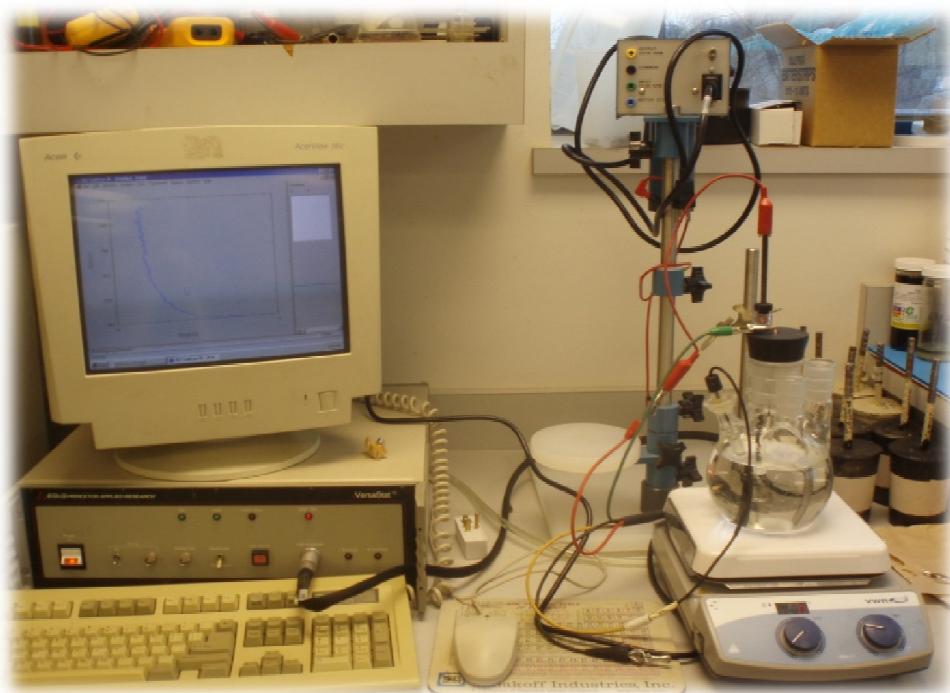
Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, *direct current techniques*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, *alternating current techniques*).

Kod tehnika s istosmjernom strujom koriste se polarizacijske metode mjerena (potencijostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerena je snimiti polarizacijsku krivulju i odrediti korozijske parametre. Na osnovi dobivenih anodnih i katodnih krivulja polarizacije, dobije se slika o koroziskom ponašanju metala u određenoj sredini. Ispitivanje korozije čelika provedeno je metodom potenciodinamičke, odnosno kvazi potencijostatičke polarizacije (metoda Tafelove ekstrapolacije i metoda linearne polarizacije).

Prednost elektrokemijskih tehniki s izmjeničnom strujom leži u tome što nema narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Korištenjem ove metode mogu se dobiti podaci o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava^[29] kao što su informacije o otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja itd.

Gravimetrijska metoda određivanja brzine korozije zasniva se na mjerenu mase uzorka prije i nakon koroziskog djelovanja čime se dobiva masa metala otopljenog uslijed koroziskog djelovanja.

3.1. Elektrokemijska mjerena



Slika 6. Aparatura za elektrokemijsko ispitivanje

Elektrokemijskim se postupcima ispitivanja korozije daje prednost zbog kratkog vremena mjerena, visoke točnosti te mogućnosti kontinuiranog mjerena. Provode se u elektrokemijskoj celiji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal – 99.5% željezo, Goodfellow), referentne (zasićena kalomel elektroda) i protuelektrode (visoko zasićena grafitna elektroda), koje se spajaju na potenciostat pomoću kojeg se kontrolira električni napon.

Na prethodno očišćenoj, ispoliranoj i odmašćenoj elektrodi provode se slijedeća elektrokemijska mjerena:

1. *Određivanje mirujućeg potencijala*

Mjerena se provodi u sustavu kroz koji ne teče struja, odnosno u otvorenom strujnom krugu, tijekom 45 minuta, sve do uspostave konstantne vrijednost potencijala.

2. *Snimanje EIS spektra metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije*

Mjerenja se provode na potencijalu otvorenog kruga uz napon pobude od 7 mV u spektru frekvencija od 100 kHz do 10 mHz.

3. *Određivanje polarizacijskog otpora*

Metoda linearne polarizacije, odnosno određivanja polarizacijskog otpora, se osniva na potenciodinamičkoj polarizaciji, ali se u ovom slučaju polarizira u užem području potencijala, od -20 do 20 mV od potencijala otvorenog kruga brzinom polarizacije od 0.166 mV s^{-1} .

4. *Određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije*

Metoda Tafelove ekstrapolacije također se osniva na potenciodinamičkoj polarizaciji koja se provodi u anodnom i katodnom području. Raspon potencijala iznosi -250 do 250 mV od potencijala otvorenog kruga uz brzinu polarizacije od 0.166 mV s^{-1} .

3.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Osnova Tafelove metode ekstrapolacije je Butler - Volmerova jednadžba koja daje vezu između struje i prenapona:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

Kada je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja može zanemariti, Butler - Volmerova jednadžba (3) poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

Nadalje, njenim logaritmiranjem ona se linearizira da bi se dobila *Tafelova jednadžba* katodnog, odnosno anodnog pravca:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (5)$$

Jednadžba (5) može se pisati u obliku:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (6)$$

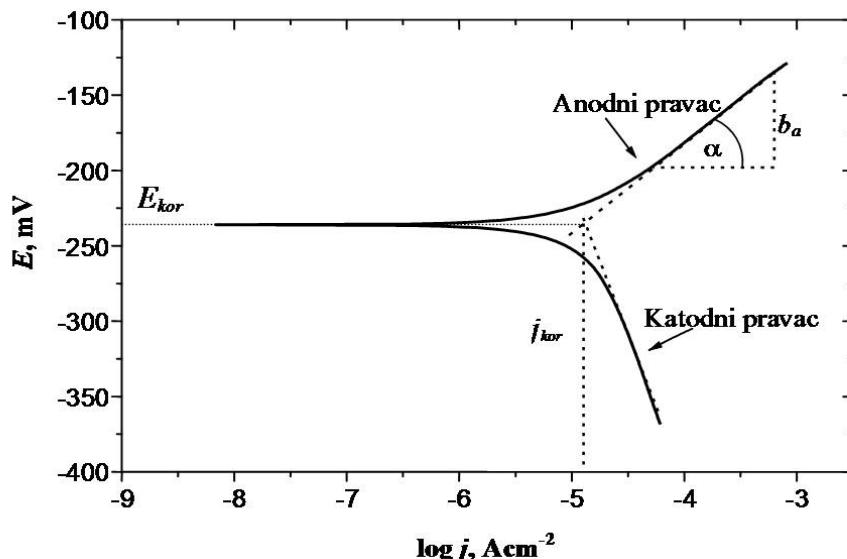
Parametri:

$$a_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (7)$$

$$a_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad b_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad (8)$$

predstavljaju nagib (b_a i b_k) i odsječak (a_a i a_k) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Tafelova metoda je zapravo grafička metoda određivanja korozijskih parametara. Princip je takav da se rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko koroziskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikažu u polulogaritamskom obliku gdje je na osi x logaritam gustoće struje, a na y osi potencijal. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti koroziskog potencijala, E_{kor} , i gustoće koroziskske struje, j_{kor} , a iz tangensa kuta, koji svaki od pravaca zatvara s apscisom, nagibi katodnog i anodnog pravca koji se koriste u proračunu.^[30]



Slika 7. Princip Tafelove ekstrapolacije

3.1.2. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini koroziskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 20$ mV). Prema Mansfeldu^[31] odnos struje i potencijala u tom području je linearan. Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (9)$$

Princip određivanja polarizacijskog otpora je sljedeći: snima se polarizacijska krivulja te se u blizini koroziskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.

Na osnovi Wagner - Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:

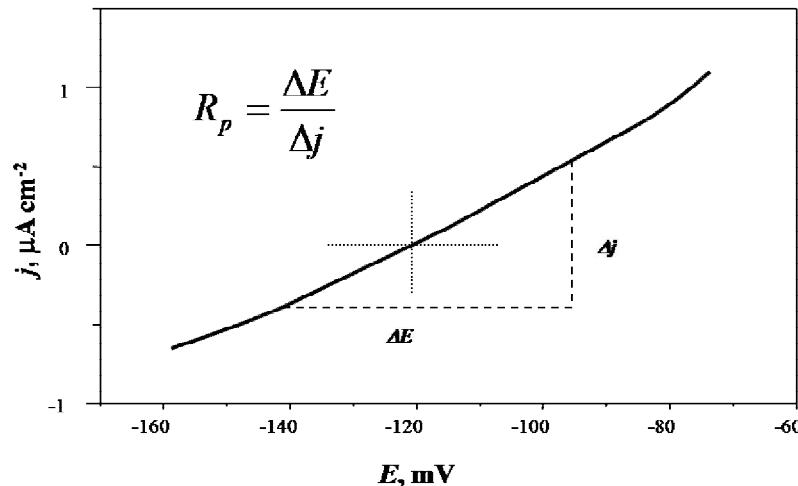
$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (10)$$

M. Stern i A. L. Gery^[32] su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje koroziske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, gdje se parametar B dobije iz nagiba Tafelovih pravaca:

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)R_p} \quad (12)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 8.



Slika 8. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu

3.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Metoda se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Impedancija je složeni otpor koji se sastoji od induktivnog i kapacitivnog otpora koji ovise o frekvenciji pa, prema tome, i sama impedancija ovisi o njoj.

Kod istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim Zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (13)$$

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija, f , jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

$$E = I \cdot Z \quad (14)$$

Iz prethodnih se jednadžbi može vidjeti da je impedancija ekvivalentna otporu kod istosmjerne struje.

Kod vektorske analize uobičajeno je komponente izmjenične struje prikazivati kao kompleksne brojeve te se, prema tome, impedancija može prikazati kao zbroj realne i imaginarnе komponente impedancije.

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (15)$$

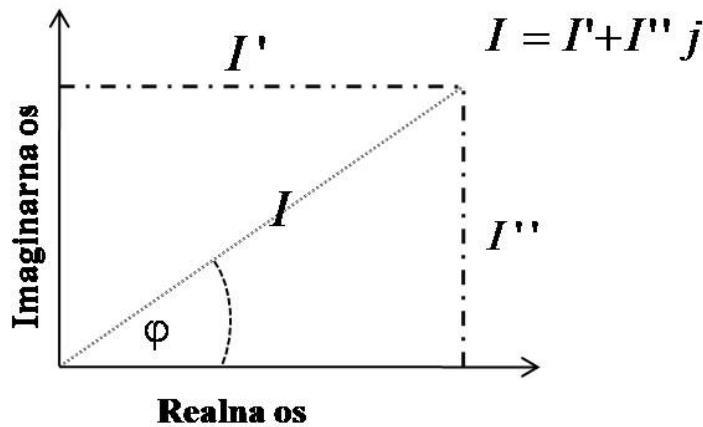
$$Z = Z' + Z'' j \quad (16)$$

Prema slici 9. apsolutna vrijednost impedancije, tj. radius vektora je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (17)$$

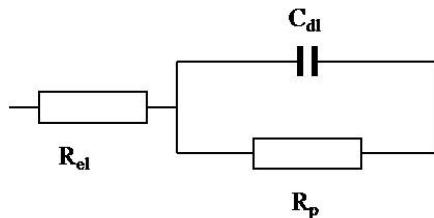
i fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (18)$$



Slika 9. Vektor opisan realnim, I' i imaginarnim, I'' koordinatama

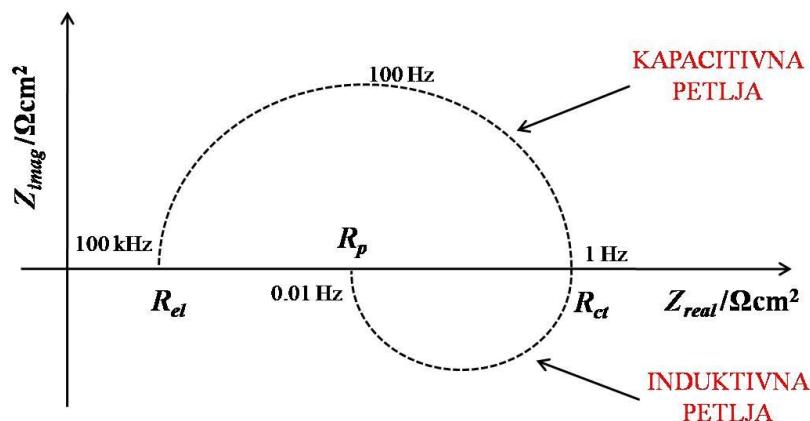
Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodnjoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpornika i kondenzatora. Na slici 10. prikazana je shema ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov krug).



Slika 10. Randlesov krug

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije^[33] se osniva na mjerenuju impedancija u širokom spektru frekvencija, tj. sinusoidalnog signala, najčešće od 0.01 Hz do 100 kHz. Nakon završenog eksperimenta dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag} , u odnosu na realnu komponentu, Z_{real} , za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 11. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosu naboja (*charge transfer resistance*), R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor, R_p .



Slika 11. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Iz podataka o vrijednosti polarizacijskog otpora dobivenih EIS - om može se izračunati gustoća korozijske struje prema, već spomenutoj, Stern - Geary – evoj jednadžbi:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (19)$$

U slučajevima kada kod nižih frekvencija nije moguće dobiti impedancijski spektar, Epelboin i suradnici su predložili određivanje brzine korozije iz odnosa:

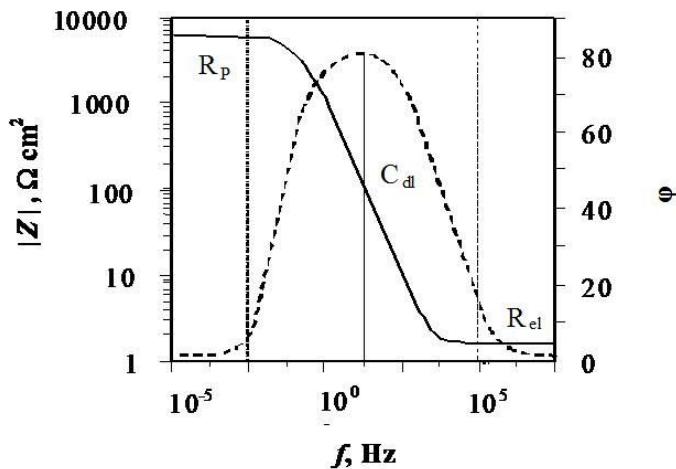
$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (20)$$

Bodeov dijagram^[33] je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma absolutne vrijednosti impendancije, $|Z|$, i faznog kuta, φ , o logaritmu frekvencije, f .

Na slici 12. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, R_p , a pri višim frekvencijama otpor elektrolita, R_{el} , dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije. Ovim prikazom možemo odrediti i kapacitet dvosloja, C_{dl} , iz jednadžbe:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (21)$$

Bodeov dijagram je dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga.



Slika 12. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Iz rezultata dobivenih mjerjenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao: otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i dr.

3.2. Gravimetrijska mjerena

Gravimetrijska metoda je izravna metoda određivanja brzine korozije.^[34] Zasniva se na mjerenu mase uzorka prije i nakon koroziskog djelovanja čime se dobiva masa metala otopljenog uslijed koroziskog djelovanja. Brzina korozije izračunava se prema izrazu:

$$B_k = \frac{\Delta m}{A\Delta t} \quad (22)$$

gdje je B_k prosječna brzina korozije tijekom ispitivanja, A površina ispitivanog uzorka, Δm promjena mase uzorka, Δt vrijeme trajanja ispitivanja.

Gustoća korozijske struje se računa prema izrazu (23)

$$j_{kor} = \frac{zFB_k}{AM} \quad (23)$$

Gravimetrijska metoda je vrlo pouzdana za određivanje brzine korozije, no u usporedbi s elektrokemijskim metodama je sporija jer je vrijeme izlaganja uzorka korozivnom mediju dulje.

Gravimetrijska metoda daje samo informaciju o jednolikoj koroziji po cijeloj površini materijala, dok o drugim oblicima korozije primjerice o jamičastoj (pitting) koroziji ne daje nikakve informacije. Metoda je opisana normom ASTM G31 (1990).

Uzorci koji su korišteni u ispitivanju su pločice ugljičnog čelika, oznake AISI 4130, MIL-S-1879, ukupne površine 12.19 cm^2 .

Sastav čelične pločice:

Tablica2. Sastav uzorka ugljičnog čelika^[35]

Element	%
Ugljik	0.28 - 0.33
Krom	0.8 - 1.1
Mangan	0.7 - 0.9
Molibden	0.15 - 0.25
Fosfor	0.035 max
Silicij	0.15 - 0.35
Sumpor	0.04 max

Prethodno izbrušene, ispolirane i odmašćene pločice se stavlja u spremnike u kojima se nalazi 100 mL 3.5% otopine NaCl sa i bez inhibitora odgovarajuće koncentracije.

1. Priprema uzorka

Uzorci ugljičnog čelika izbruse se brusnim papirom finoće 1200 i 1600 te se zatim isperu destiliranom vodom i metanolom, osuše i odredi im se masa s točnošću ± 0.1 mg.

2. Provedba ispitivanja

Pripremi se 3.5% otopina NaCl. Uzorak ugljičnog čelika se važe se, a zatim izlaže djelovanju navedene otopine sa i bez dodatka određene koncentracije inhibitora. Nakon 10 dana uzorci se vade iz otopine te se nastali korozijski produkti uklanjuju upotrebotm otopine za dekapiranje.

3. Čišćenje uzorka nakon ispitivanja

Otopina za dekapiranje se priprema s 1 mol dm^{-3} HCl uz dodatak komercijalnog inhibitora S-11. U tako pripremljenu otopinu uzorci ugljičnog čelika se uranjaju na nekoliko minuta kako bi se odstranili svi korozijski produkti, uz što manje gubitke samog metala, te se osuše i važu.

4. Proračun brzine korozije i djelotvornosti inhibitora

Brzina korozije se dobije prema izrazu (22), a stupanj djelotvornosti inhibitora se određuje iz podataka za brzinu korozije prema slijedećoj jednadžbi:

$$z = \frac{Bk_0 - Bk_i}{Bk_0} \cdot 100\% \quad (24)$$

gdje je: Bk_o – brzina korozije bez inhibitora, $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Bk_i – brzina korozije uz dodatak inhibitora, $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

3.3. Ispitivani inhibitori korozije

U ovom radu je ispitivano pet komercijalnih inhibitora korozije tvrtke Cortec Corporation i to MCI® 2005, MCI® 2005NS, MCI® 2006, MCI® 2006NS (migrirajući inhibitori korozije, dobiveni iz šećerne repe)^[36-39] te VpCI™ 611 (parnofazni inhibitor na bazi vode).

3.3.1. MCI® 2005

MCI® 2005 je tekući inhibitor na bazi amina koji se koristi kao dodatak armiranim betonima i sanacijsko-zaštitnim mortovima za zaštitu armature od korozije uzrokovane kloridima, karbonatizacijom i agresivnim atmosferilijama i otopinama.

Umješan u beton odnosno reparturni cementni mort MCI® 2005 tijekom vremena migrira kroz betonsku strukturu do armature gdje kemijski reagira tvoreći na površini armature gusti nepropusni i vrlo rezistentni sloj koji štiti armaturu od klorida i drugih agresivnih supstancija.^[40]

Ovaj inhibitor usporava vrijeme vezivanja većine cemenata pa je u tom smislu njegova upotreba ograničena.

3.3.2. MCI® 2005NS

MCI® 2005NS je sličan prethodno navedenom inhibitoru. NS u imenu inhibitora stoji za *normal set*, što znači da ne usporava vrijeme vezanja.^[41] Koristi se, kao i prethodni inhibitor, za zaštitu čelične armature i to kod konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju kloridnih iona.

3.3.3. MCI® 2006

MCI® 2006 je bijeli praškasti oblik inhibitora MCI® 2005 koji se u fazi miješanja dodaje betonima armirano betonskih konstrukcija i sanacijsko-zaštitnim mortovima u cilju zaštite armature od korozije. MCI® 2006 sadrži migracijski koroziski inhibitor za zaštitu armaturnog i galvaniziranog čelika te drugih metala u betonima od agresivnog djelovanja atmosfere i korozije

uzrokovane kloridima. Inhibitor kemijski reagira s površinom armature tvoreći gusti zaštitni sloj otporan na kloride i druge agresivne supstance te tako spriječava pristup armaturi korozijskim/oksidacijskim reaktantima (kisiku i vlazi). Betonska i struktura sanacijsko – zaštitnog morta služi kao spremnik iz kojeg inhibitor migrira prema armaturi osiguravajući dugotrajnu cjelovitost zaštitnog pasivnog sloja na površini armature.^[42] Jednako kao i MCI® 2005, MCI® 2006 produljuje vrijeme vezivanja cementa.

3.3.4. MCI® 2006NS

MCI® 2006NS je bijeli praškasti inhibitor. Nema utjecaja na vrijeme vezivanja, a svojstvima je vrlo sličan prethodno navedenom inhibitoru.^[43]

Nijedan od navedenih migrirajućih inhibitora nije toksičan, svi su ekološki prihvativi i ne sadrže nitrite.

3.3.5. VpCI™ 611

VpCI™ 611 je ekološki prihvativi formulacija parnofaznih inhibitora korozije na bazi vode. Koristi se kao preventivna zaštita od korozije kod hidrodinamičkog čišćenja, vodenog pjeskarenja čeličnih površina, zaštitnih spremnika balastnih voda. Na površini metala tvori tanki transparentni zaštitni film. Nije otrovan, ne sadrži fosfate i nitrite te je ekološki prihvativ.

VpCI™ 611 sadrži parnofazne inhibiteure korozije koji štite nezaštićene metalne površine od korozije. Zaštitni film VpCI™ 611 se s metalne površine uklanja pranjem vodom ili uobičajenim postupcima pranja. U većini slučajeva film nije potrebno uklanjati prije bojenja ili premazivanja.

4. REZULTATI

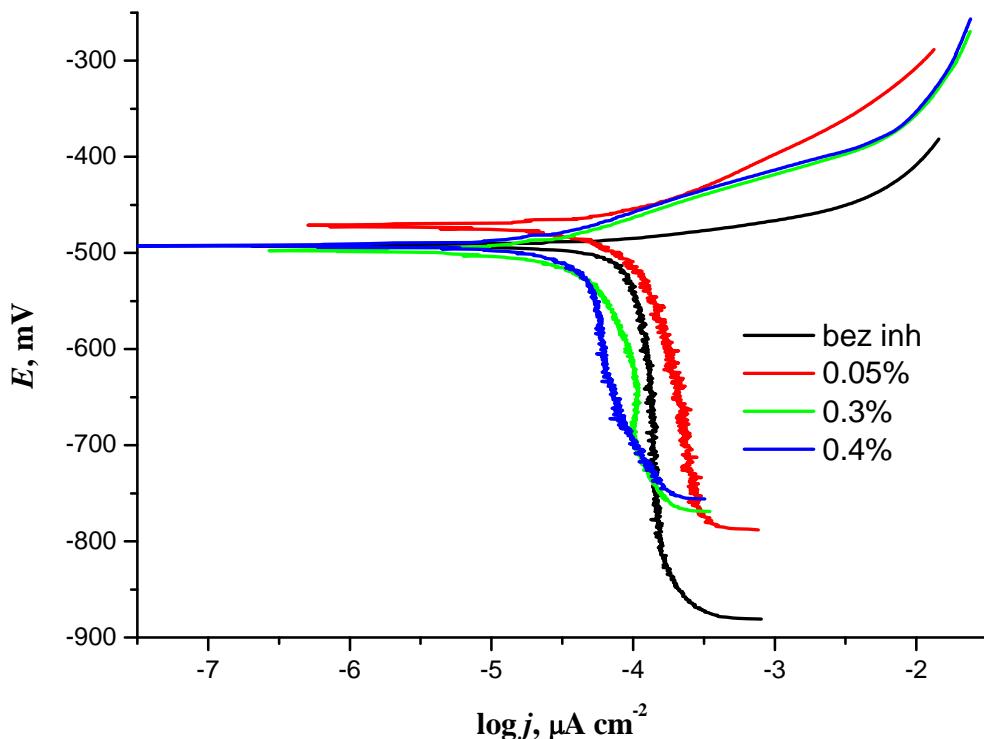
U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati dobiveni elektrokemijskim ispitivanjima, kao i oni dobiveni gravimetrijskim mjerjenjima.

4.1. Elektrokemijska mjerena

Elektrokemijska mjerena uključuju rezultate dobivene metodom linearne polarizacije, Tafelovom metodom ekstrapolacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

4.1.1. Tafelova metoda ekstrapolacije

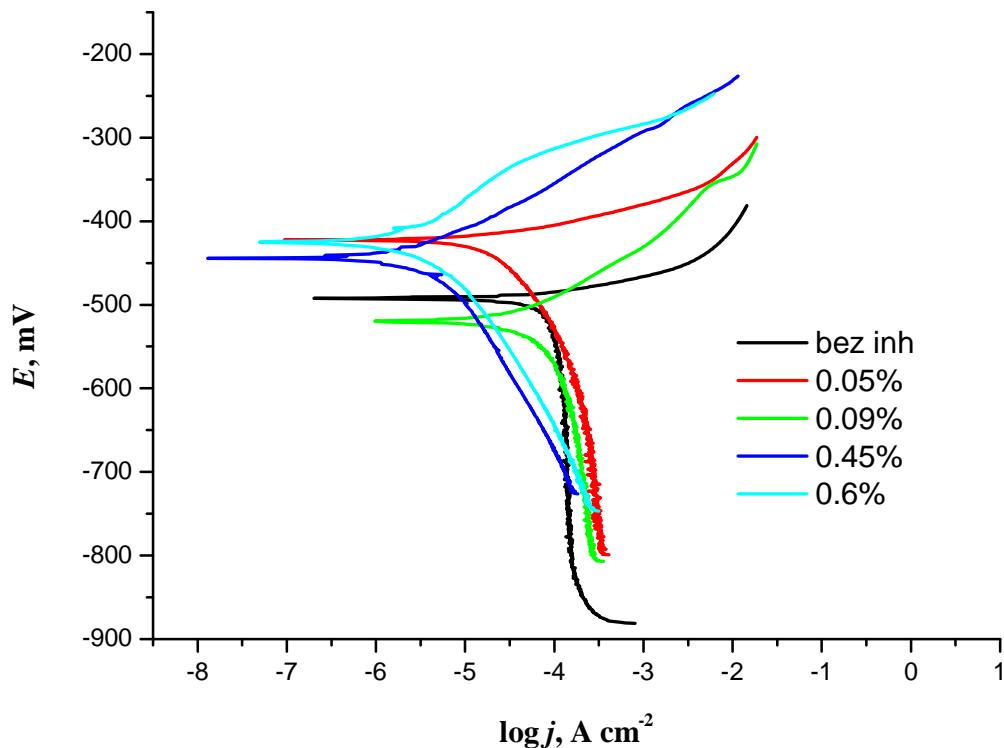
MCI® 2005



Slika 13. Krivulje katodne i anodne polarizacije čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005 u različitim koncentracijama

Tablica 3. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

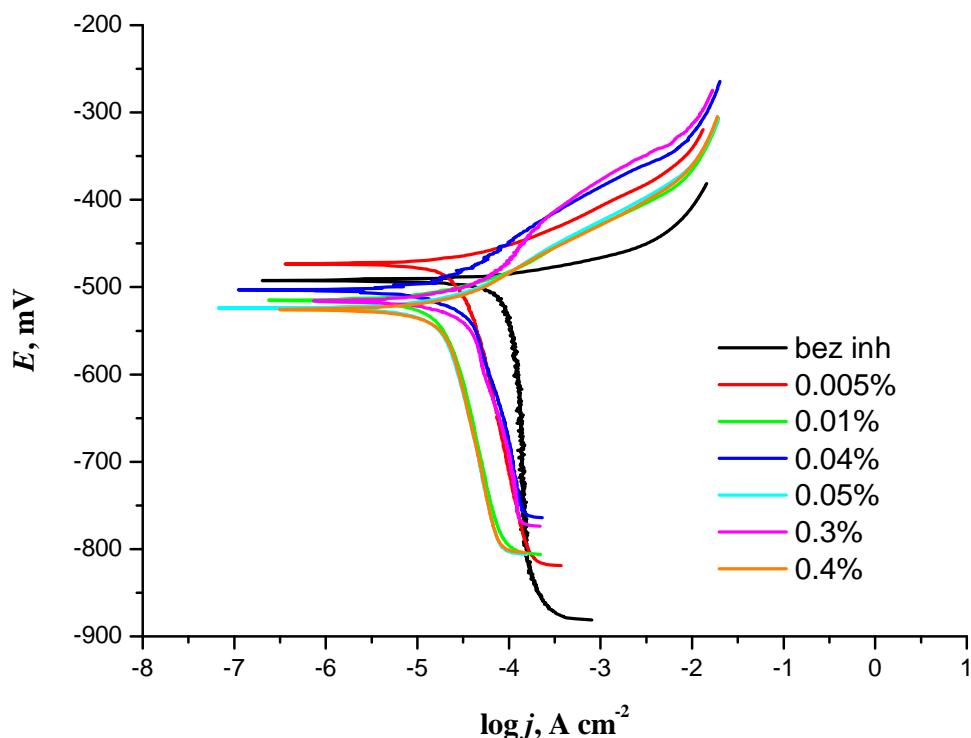
c , vol. %	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	b_a , mV dek^{-1}	$-b_k$, mV dek^{-1}	B_k , mpy	z , %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	122.3	-471.6	79	503	55.85	-5
0.3	50.05	-497.5	57	414	22.85	57
0.4	39.26	-492.5	54	391	17.92	66

MCI® 2005NS

Slika 14. Krivulje katodne i anodne polarizacije čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005NS u različitim koncentracijama

Tablica 4. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

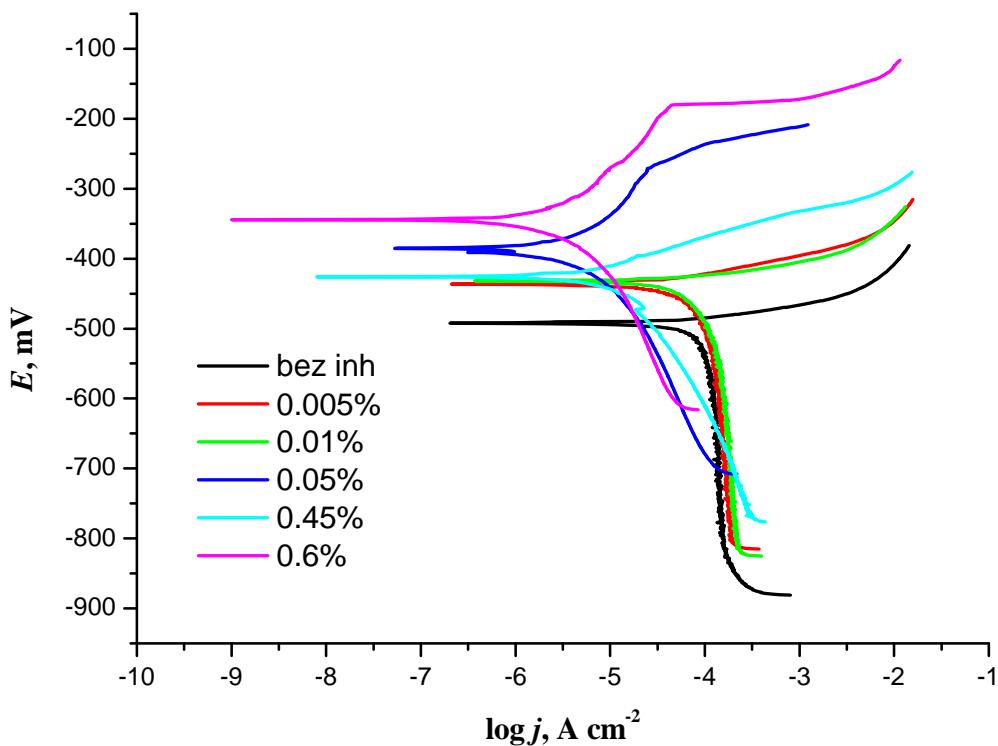
c, vol.%	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	b_a , mV dek $^{-1}$	$-b_k$, mV dek $^{-1}$	B_k , mpy	z, %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	29.28	-422.5	27	206	13.37	75
0.09	81.03	-519.5	77	221	36.96	31
0.45	4.38	-424.9	85	143	1.99	96
0.6	4.66	-444.1	64	143	2.13	96

MCI® 2006

Slika 15. Krivulje katodne i anodne polarizacije čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006 u različitim koncentracijama

Tablica 5. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

c, mas. %	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	b_a , mV dek $^{-1}$	$-b_k$, mV dek $^{-1}$	B_k , mpy	z, %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.005	40.74	-473.3	39	481	18.60	66
0.01	28.28	-515.2	51	546	12.90	76
0.04	27.25	-523.9	54	507	12.44	77
0.05	30.23	-525.7	60	568	13.80	74
0.3	34.98	-503.1	74	324	15.97	70
0.4	37.80	-515.7	86	277	17.25	68

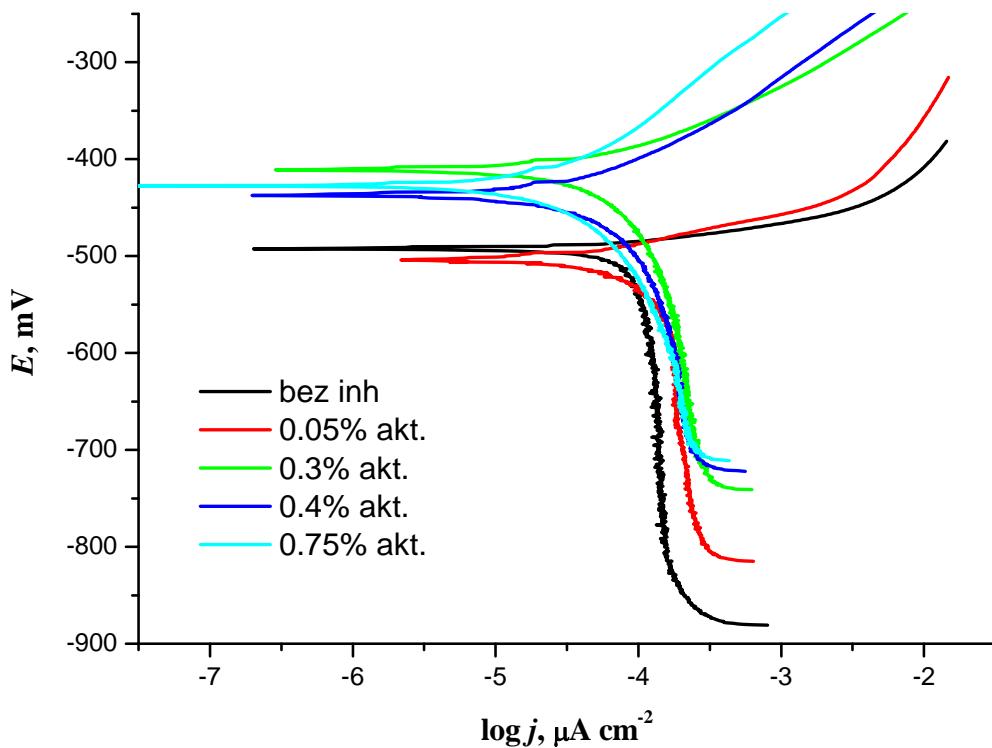
MCI® 2006NS

Slika 16. Krivulje katodne i anodne polarizacije čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006NS u različitim koncentracijama

Tablica 6. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

c, mas.%	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	b_a , mV dek^{-1}	$-b_k$, mV dek^{-1}	B_k , mpy	z, %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.005	81.92	-436.4	38	663	37.40	30
0.1	98.73	-432	27	728	45.07	15
0.05	10.56	-425.9	47	164	4.82	91
0.45	9.50	-385.7	174	242	4.34	92
0.6	7.70	-344.5	194	276	3.52	93

VpCI™ 611



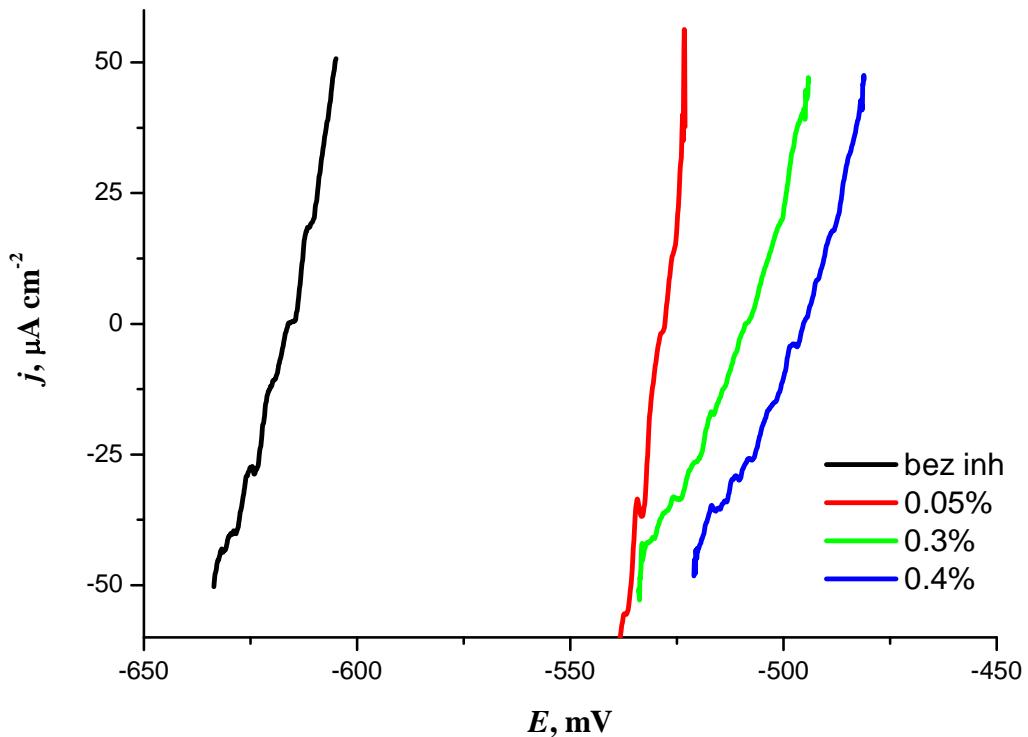
Slika 17. Krivulje katodne i anodne polarizacije čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora VpCI™ 611 u različitim koncentracijama

Tablica 7. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

c, vol. %	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	b_a , mV dek^{-1}	$-b_k$, mV dek^{-1}	B_k , mpy	z, %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	121.80	-503.8	49	512	55.47	-4
0.3	78.21	-411	75	332	35.70	33
0.4	74.21	-437.2	100	327	33.88	36
0.75	54.97	-427.5	130	277	25.09	53

4.1.2. Metoda linearne polarizacije

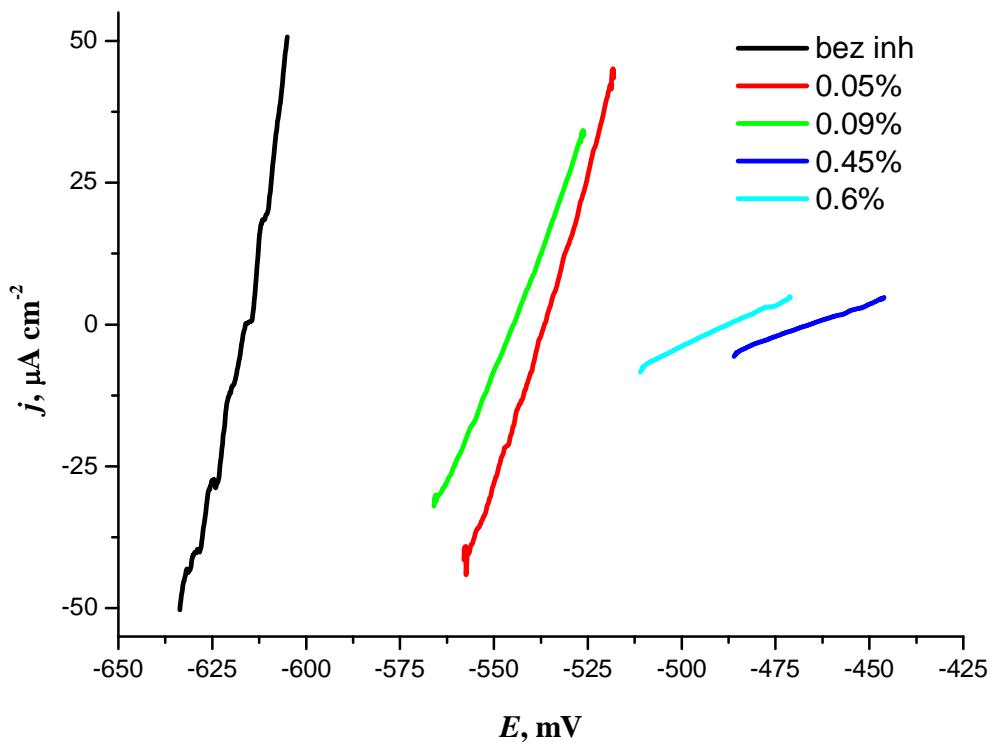
MCI® 2005



Slika 18. Polarizacijske krivulje čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005 u različitim koncentracijama

Tablica 8. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

$c, \text{vol.}\%$	$j_{kor}, \mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor}, mV	$R_p, \Omega \text{cm}^2$	B_k, mpy	$z, \%$
—	121.9	-616.1	286.8	55.60	—
0.05	221.2	-528.3	134.5	101.00	-81
0.3	50.55	-508.7	431.3	23.08	59
0.4	47.47	-495.6	435.8	21.67	61

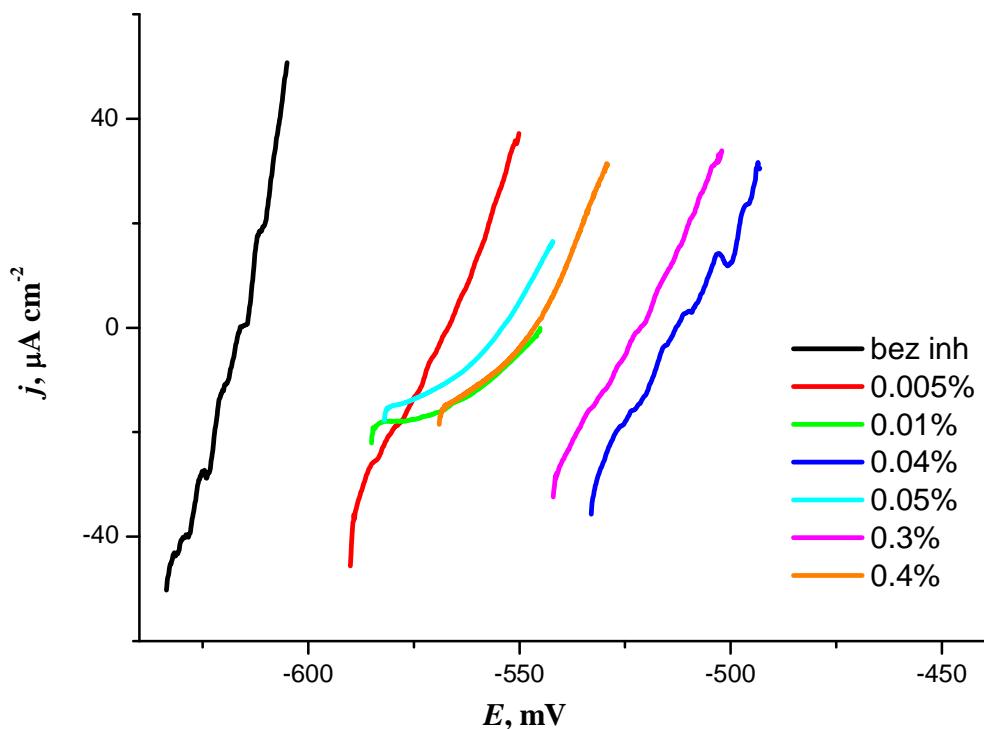
MCI® 2005NS

Slika 19. Polarizacijske krivulje čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005NS u različitim koncentracijama

Tablica 9. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

c, vol.%	$j_{kor},$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{kor},$ mV	$R_p,$ Ωcm^2	$B_k,$ mpy	$z,$ %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.05	29.14	-536.5	351.0	13.30	76
0.09	52.25	-544.8	473.6	23.85	57
0.45	6.981	-487.7	2607.0	3.19	94
0.6	5.613	-465.9	3430.5	2.56	95

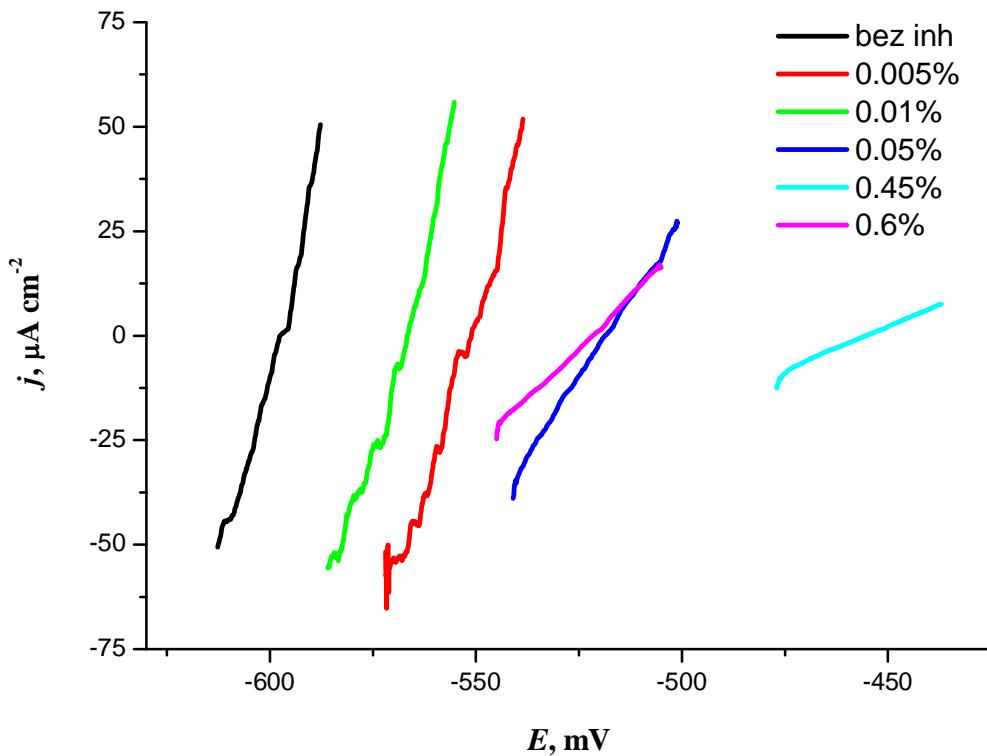
MCI® 2006



Slika 20. Polarizacijske krivulje čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006 u različitim koncentracijama

Tablica 10. Korozijijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

c, mas. %	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	R_p , Ωcm^2	B_k , mpy	z, %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.005	33.95	-567.1	461.5	15.50	72
0.01	18.27	-543.3	1117.1	8.34	85
0.04	30.67	-554.2	692.8	14.00	75
0.05	37	-546.8	633.7	16.89	70
0.3	42.5	-512.5	617.2	19.40	65
0.4	56.34	-521.6	507.6	25.72	54

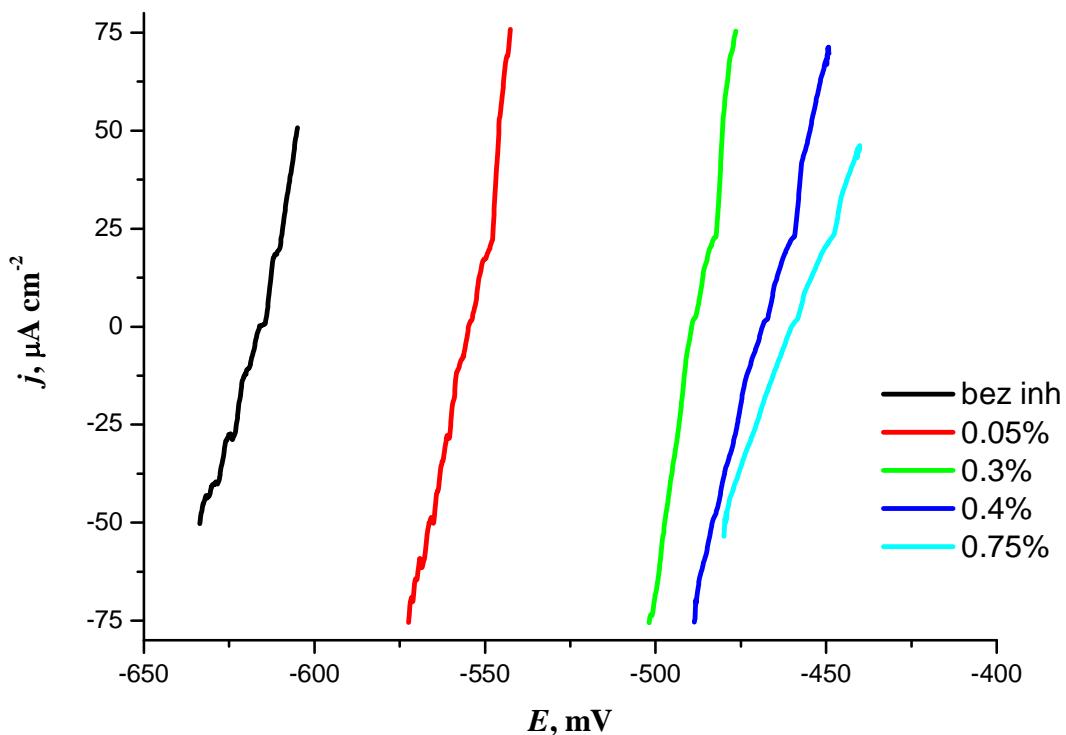
MCI® 2006NS

Slika 21. Polarizacijske krivulje čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006NS u različitim koncentracijama

Tablica 11. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

c, mas. %	j_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} , mV	R_p , Ωcm^2	B_k , mpy	z, %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.005	49.66	-551.5	313.1	22.67	59
0.01	55.25	-566.6	207.3	25.22	54
0.05	19.78	-521.6	803.1	9.03	84
0.45	22.23	-455.3	1974.3	10.15	82
0.6	11.57	-363	4270.4	5.28	91

VpCI™ 611



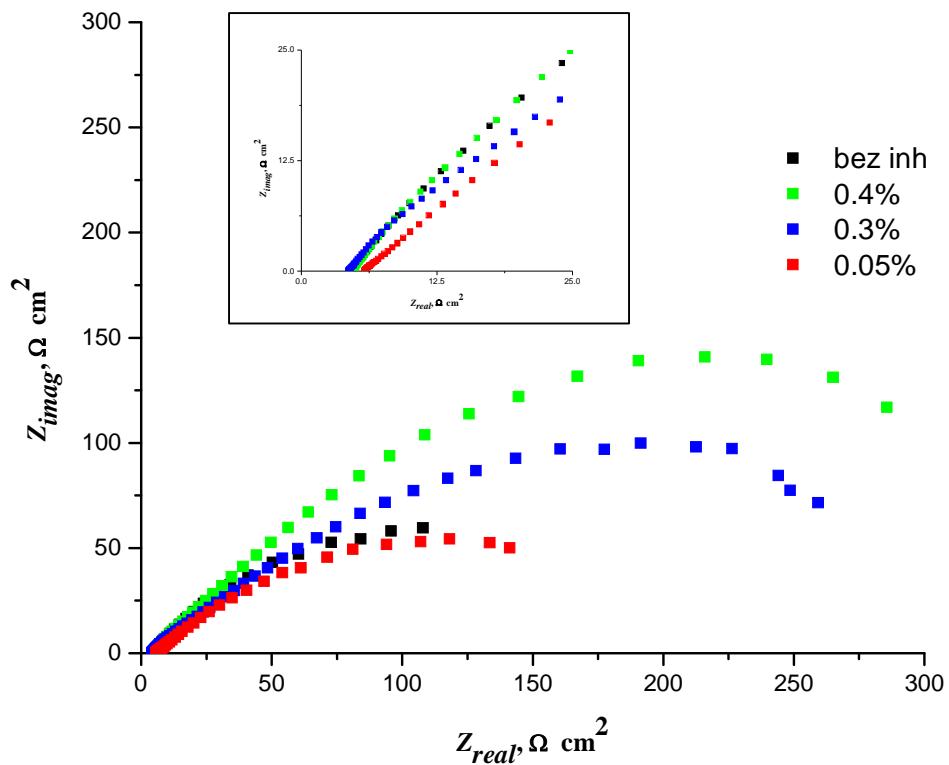
Slika 22. Polarizacijske krivulje čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora VpCI™ 611 u različitim koncentracijama

Tablica 12. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

$c,$ vol. %	$j_{kor},$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{kor},$ mV	$R_p,$ Ωcm^2	$B_k,$ mpy	$z,$ %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.05	76.13	-554.7	325.7	34.75	38
0.3	139.2	-488.8	243.4	63.56	-14
0.4	92.56	-468.6	456.0	42.26	24
0.75	84.53	-459.9	579.2	38.59	31

4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

MCI® 2005

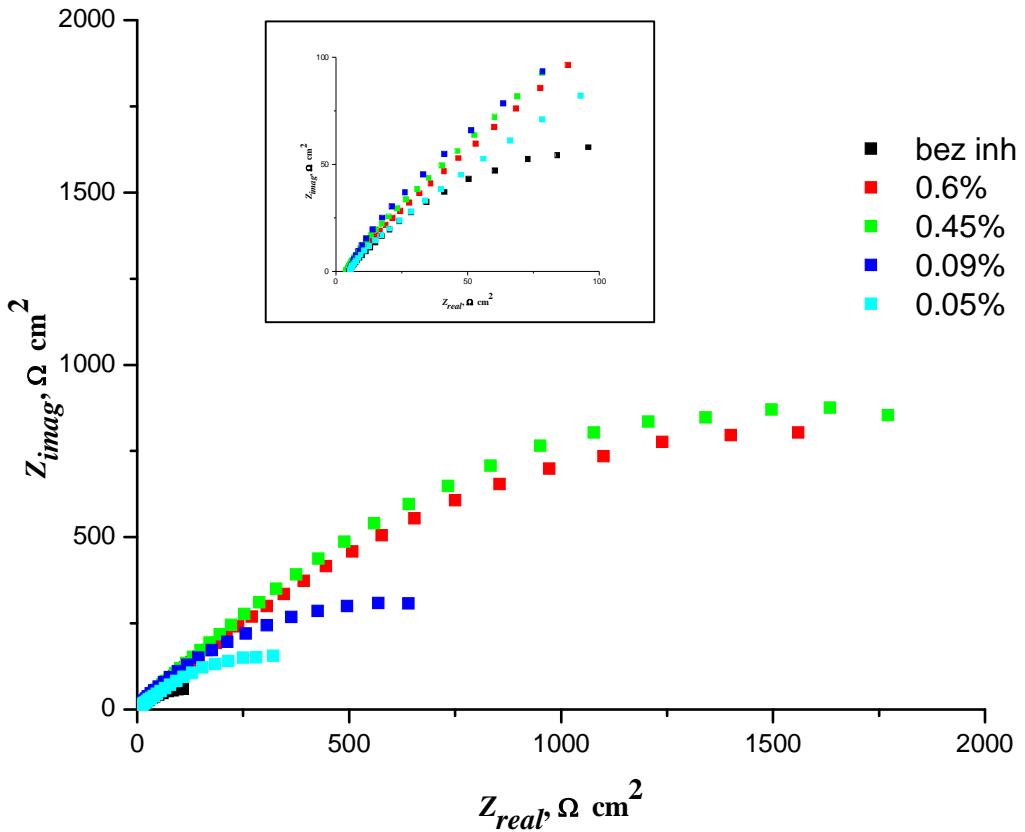


Slika 23. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005 u različitim koncentracijama

Tablica 13. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

c , vol.%	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	4.5	$6.89 \cdot 10^{-4}$	0.68	2.3	$3.50 \cdot 10^{-3}$	0.52	234.5
0.3	3.4	$1.78 \cdot 10^{-3}$	0.66	43.2	$3.15 \cdot 10^{-3}$	0.58	354.9
0.4	6.1	$1.04 \cdot 10^{-3}$	0.67	135.6	$4.99 \cdot 10^{-4}$	0.85	396.3

MCI® 2005NS

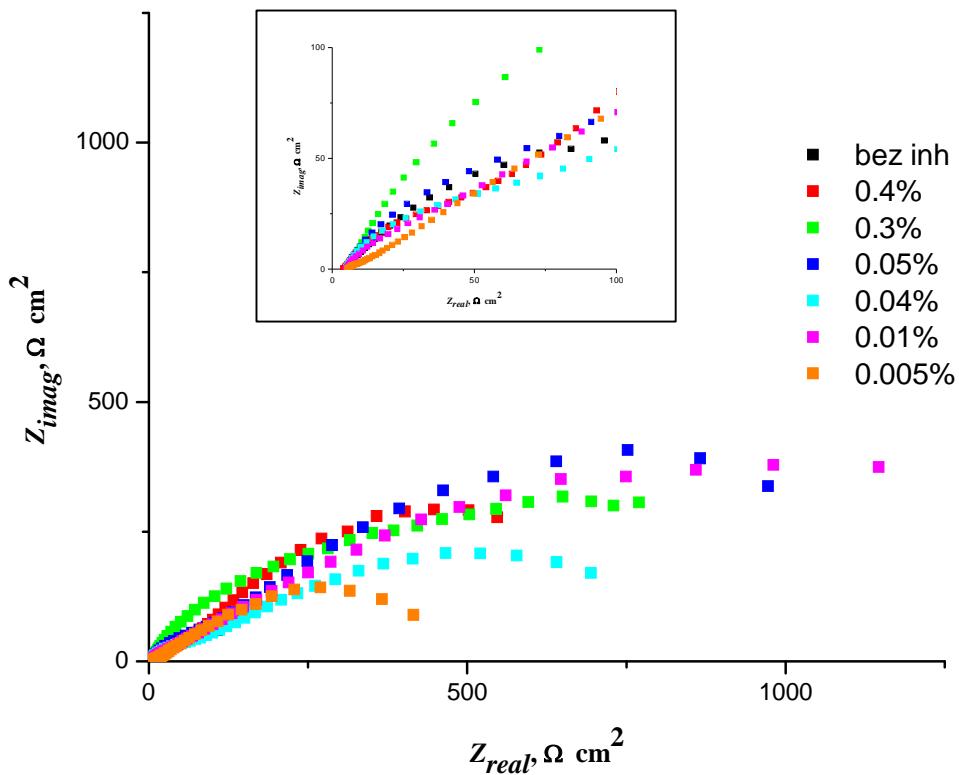


Slika 24. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005NS u različitim koncentracijama

Tablica 14. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

c , vol. %	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S} \cdot \text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , Ω cm^2	Y_{dl} , $\text{S} \cdot \text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	5.1	$6.09 \cdot 10^{-4}$	0.76	51.4	$1.81 \cdot 10^{-3}$	0.56	560.0
0.09	5.0	$3.06 \cdot 10^{-4}$	0.81	116.3	$9.40 \cdot 10^{-4}$	0.54	1124.9
0.45	3.8	$6.17 \cdot 10^{-4}$	0.73	151.8	$1.03 \cdot 10^{-3}$	0.57	3260.9
0.6	4.1	$6.55 \cdot 10^{-4}$	0.74	97.7	$1.43 \cdot 10^{-3}$	0.55	3282.1

MCI® 2006

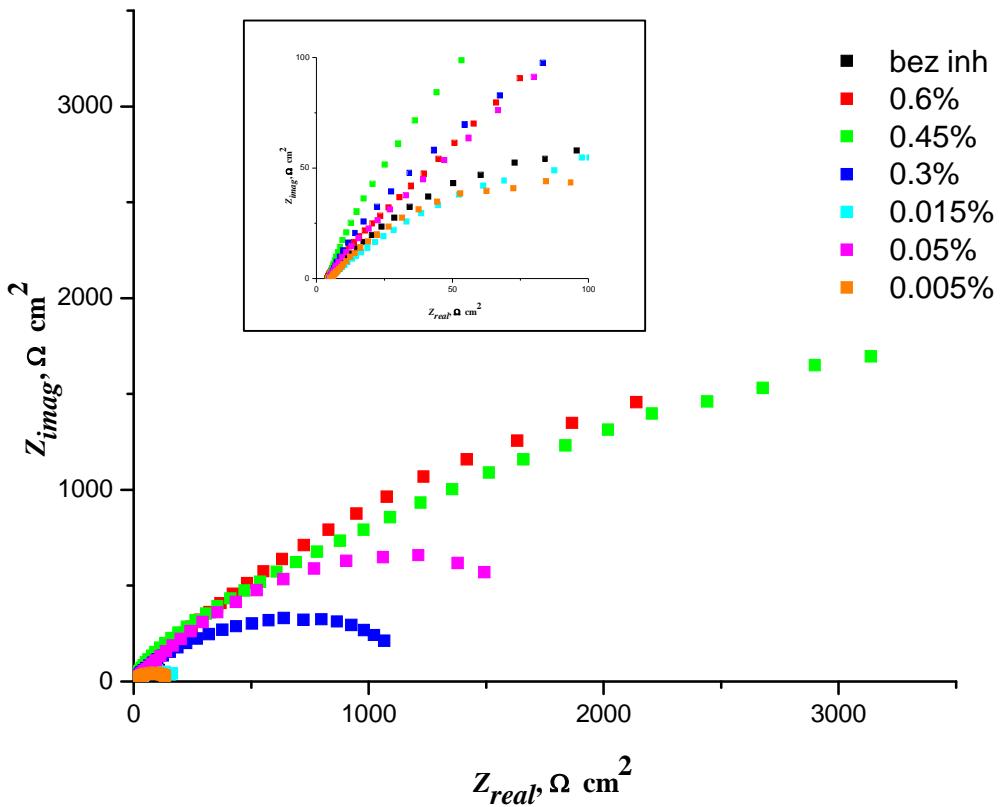


Slika 25. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006 u različitim koncentracijama

Tablica 15. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

c , mas.%	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.005	5.0	$1.93 \cdot 10^{-3}$	0.50	15.6	$4.07 \cdot 10^{-3}$	0.53	675.6
0.01	4.8	$1.99 \cdot 10^{-4}$	0.72	44.9	$1.95 \cdot 10^{-3}$	0.50	2052.8
0.04	4.7	$9.43 \cdot 10^{-5}$	0.78	65.8	$2.05 \cdot 10^{-3}$	0.50	1003.2
0.05	4.8	$2.41 \cdot 10^{-4}$	0.75	132.3	$1.52 \cdot 10^{-3}$	0.64	1350.2
0.3	5.5	$2.56 \cdot 10^{-4}$	0.77	458.6	$1.45 \cdot 10^{-3}$	0.60	904.3
0.4	4.1	$6.82 \cdot 10^{-4}$	0.71	86.7	$3.03 \cdot 10^{-3}$	0.71	921.6

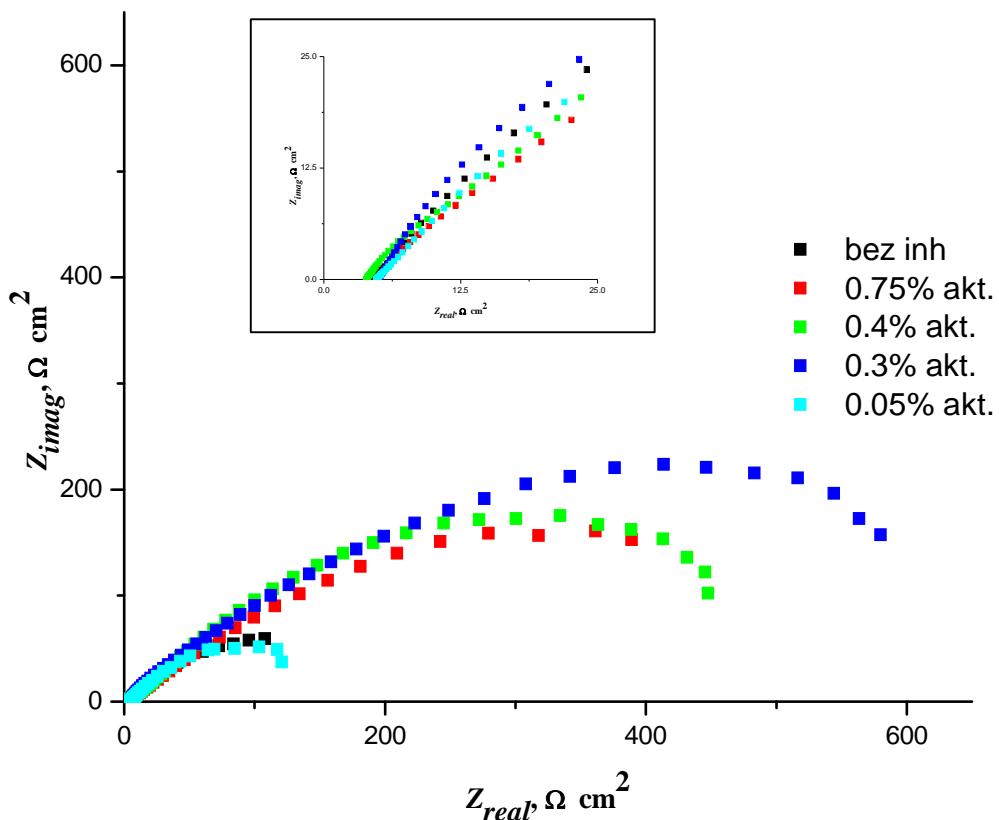
MCI® 2006NS



Slika 26. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006NS u različitim koncentracijama

Tablica 16. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

c , mas.%	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.005	5.1	$3.53 \cdot 10^{-4}$	0.83	0.8	$4.40 \cdot 10^{-3}$	0.61	157.9
0.015	4.9	$3.27 \cdot 10^{-3}$	0.55	0.5	$6.18 \cdot 10^{-6}$	1.00	218.1
0.03	4.9	$2.13 \cdot 10^{-4}$	0.82	108.0	$8.51 \cdot 10^{-4}$	0.50	1278.8
0.05	4.7	$3.38 \cdot 10^{-4}$	0.78	74.0	$1.02 \cdot 10^{-3}$	0.59	2359.7
0.45	4.5	$2.02 \cdot 10^{-4}$	0.84	292.7	$6.90 \cdot 10^{-4}$	0.50	10417.0
0.6	3.9	$4.52 \cdot 10^{-4}$	0.77	70.5	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.55	6459.8

VpCITM 611

Slika 27. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora VpCITM 611 u različitim koncentracijama

Tablica 17. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

c , vol.%	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	4.8	$3.51 \cdot 10^{-3}$	0.66	6.8	$2.45 \cdot 10^{-3}$	0.62	181.1
0.3	4.6	$1.52 \cdot 10^{-3}$	0.52	1.2	$4.07 \cdot 10^{-5}$	0.94	975.8
0.4	3.9	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.70	27.5	$2.72 \cdot 10^{-3}$	0.61	613.6
0.75	4.9	$5.63 \cdot 10^{-4}$	0.71	21.0	$2.37 \cdot 10^{-3}$	0.50	726.8

4.2. Gravimetrijska mjerena

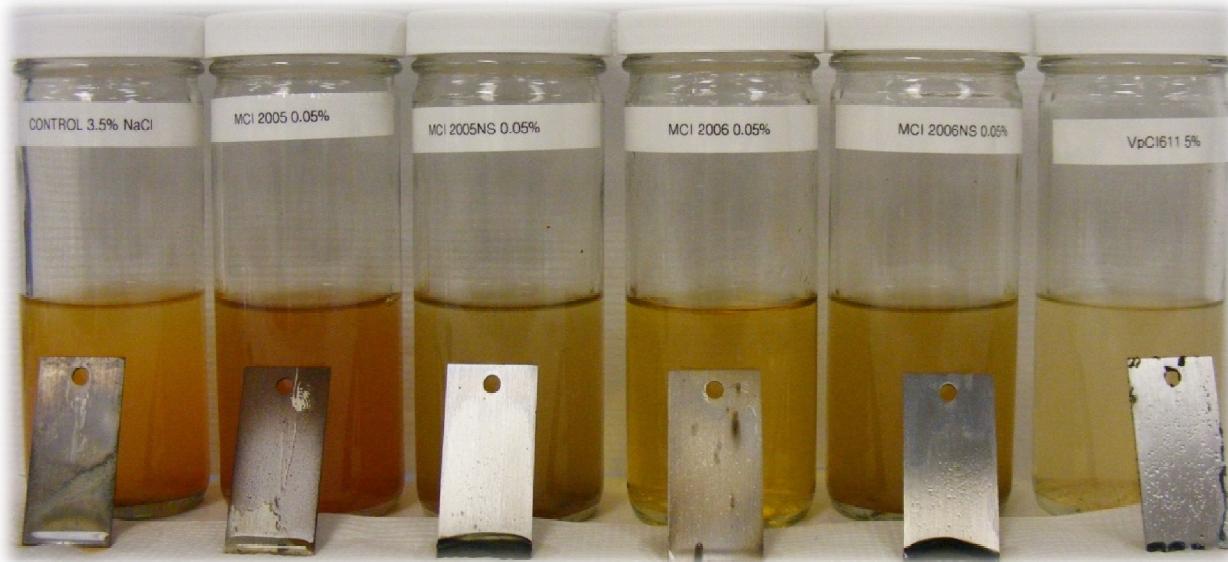
Gravimetrijska mjerena su provedena prema standardu ASTM G31-72 (1990), a provedena su na uzorcima ugljičnog čelika oznake AISI 4130, MIL-S-1879.

Volumen otopine: 100 mL

Trajanje ispitivanja: 240h

Temperatura: 22 °C

Površina pločice: 12.19 cm²



Slika 28. Pločice ugljičnog čelika nakon 240h izlaganja 3.5% otopini NaCl u nezaštićenom sustavu i u sustavu s određenim koncentracijama inhibitora

Tablica 18. Rezultati korozijskog ispitivanja gravimetrijskom metodom

Inhibitor	$m_1, \text{ g}$	$m_2, \text{ g}$	$\Delta m, \text{ g}$	$v \cdot 10^8, \text{ g m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$z_{inh}, \%$
Bez inhibitora	7.9643	7.9324	0.0319	3.0286	-
MCI 2005, 0.05 vol.%	7.9250	7.9068	0.0182	1.7279	43
MCI 2005NS, 0.05 vol.%	7.9161	7.8936	0.0225	2.1361	30
MCI 2006, 0.05 mas.%	7.9257	7.9148	0.0109	1.0348	66
MCI 2006NS, 0.05mas.%	7.9430	7.9208	0.0222	2.1077	31
VpCI 611, 0.75% akt.	7.9292	7.9107	0.0185	1.7564	42

5. RASPRAVA

Cilj ovoga rada je bio ispitati inhibitorsko djelovanje pet komercijalnih inhibitora tvrtke Cortec Corporation, St. Paul, MN, USA na koroziju ugljičnog čelika u morskom okolišu. Uvjeti koji prevladavaju u takvom okolišu su simulirani korištenjem 3.5% otopine NaCl.

Ispitivanja djelotvornosti inhibitora provedena su upotrebom elektrokemijskih metoda i gravimetrijskim mjerjenjem.

Elektrokemijske metode korištene u ovom radu su Tafelova metoda ekstrapolacije, metoda linearne polarizacije te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Uz elektrokemijske metode, korištena je gravimetrijska metoda, a provedena je prema standardu ASTM G31-72 (1990.)

Djelotvornosti inhibitora za sve navedene metode su izračunate prema jednadžbi (24).

5.1. Tafelova metoda ekstrapolacije

Na slici 13. su prikazane anodne i katodne krivulje polarizacije željeza u 3.5% otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora MCI[®] 2005. Polarizacijska mjerena su provedena u širem području potencijala i to od ± 250 mV od koroziskog potencijala kako bi se jasnije mogao promatrati utjecaj inhibitora na polarizacijske krivulje. Koroziski parametri određeni ovom metodom su prikazani u Tablici 3. Rezultati govore kako se radi o mješovitom inhibitoru korozije koji utječe i na anodnu i na katodnu reakciju jer nema značajnog pomaka koroziskog potencijala ni u pozitivnom ni u negativnom smjeru. Vrijednosti gustoće struje u sustavu sa inhibitorom prikazane u Tablici 3. se smanjuju u odnosu na sustav bez inhibitora što govori o usporavanju koroziskog procesa. U ispitivanom intervalu koncentracija brzina korozije je najmanja pri koncentraciji 0.4 vol.% MCI[®] 2005 i iznosi 17.92 mpy (eng. mils per year). Djelotvornost inhibitora za istu koncentraciju iznosi 66%.

Na slici 14. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije željeza u 3.5% otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora MCI[®] 2005NS. Pobližim promatranjem krivulja može se

primjetiti kako je izraženje anodno djelovanje primjećeno samo kod najnižih ispitivanih koncentracija što se može zaključiti iz pomicanja polarizacijske krivulje prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Kod viših koncentracija smanjuju se i anodne i katodne struje. Korozijski parametri određeni ovom metodom su prikazani u Tablici 4. i iz njih se vidi kako se povećanjem koncentracije inhibitora smanjuje gustoća korozijske struje, izuzev koncentracije od 0.09 vol.% koja je pokazala pad djelotvornosti u odnosu na ostale ispitivane koncentracije. Najmanja brzina korozije u ispitivanom intervalu koncentracija je dobivena za koncentraciju inhibitora od 0.45 vol.% te ona iznosi 1.99 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 96%.

Na slici 15. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije željeza u 3.5% otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora MCI[®] 2006. Korozijski parametri određeni ovom metodom su prikazani u Tablici 5. Ovaj inhibitor se ponaša kao mješoviti inhibitor s obzirom na vrijednosti korozijskog potencijala koje se ne mijenjaju značajno ni u anodnom ni u katodnom smjeru. Za razliku od prethodna dva inhibitora, kod MCI[®] 2006 ne vrijedi pravilo po kojem porast koncentracije znači nužno i porast djelotvornosti. Najmanja brzina korozije je dobivena kod koncentracije od 0.04 mas.%, a iznosi 12.44 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 77%. Pri četiri puta manjoj koncentraciji od 0.01 mas.% djelotvornost inhibitora iznosi 76% te se u ispitivanom intervalu koncentracija ona može smatrati optimalnom, odnosno ekonomičnijom.

Na slici 16. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije željeza u 3.5% otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora MCI[®] 2006NS. Iz polarizacijskih krivulja kao i iz korozijskih parametara prikazanih u Tablici 6. je vidljivo kako MCI[®] 2006NS ima izraženije anodno djelovanje što je vidljivo iz pomaka korozijskih potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Najmanja brzina korozije je dobivena za koncentraciju od 0.6 mas.% i ona iznosi 3.52 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 93%.

Iz dobivenih rezultata za sva četiri prethodno navedena inhibitora se može zaključiti da su se NS formulacije pokazale kao bolji inhibitori što je vidljivo iz dobivenih korozijskih parametara prikazanih u Tablicama 3,4,5,6. Brzine korozije za MCI[®] 2005NS i MCI[®] 2006NS su gotovo deseterostruko manje u odnosu na MCI[®] 2005 i MCI[®] 2006.

Na slici 17. su prikazane anodne i katodne krivulje polarizacije željeza u 3.5% otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora VpCITM 611. Bitno je napomenuti da su koncentracije inhibitora

koje su ispitivane zapravo koncentracije aktivnih tvari u inhibitoru, a njihov postotak u VpCITM 611 iznosi 15%. Tako koncentracija od 0.75 vol.% aktivnih tvari odgovara ukupnoj koncentraciji od 5 vol.% VpCITM 611.

Ovaj inhibitor je ispitivan prema OSPAR propisima te je biorazgradiv i nestaje iz okoliša u roku od 28dana.^[44] Koncentracija koju proizvođač preporuča kada se inhibitor miješa sa morskom vodom iznosi 25%.

Iz polarizacijskih krivulja je vidljivo kako se ovaj parnofazni inhibitor ponaša kao anodni inhibitor jer pomiče vrijednosti koroziskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Koroziski parametri određeni Tafelovom metodom ekstrapolacije su prikazani u Tablici 7. Svoju anodnu prirodu inhibitor je pokazao pri koncentraciji od 0.05 vol.% aktivnih tvari te je brzina korozije u odnosu na neinhibirani sustav porasla. U skladu s navedenim potrebno je voditi računa o koncentraciji inhibitora kako ona ne bi pala ispod kritične vrijednosti te kako uslijed toga ne bi došlo povećanja brzine korozije u odnosu na neinhibirani sustav. Porastom koncentracije inhibitora, izuzev koncentracije od 0.05 vol.% aktivnih tvari, smanjuje se brzina korozije što svjedoči o usporavanju koroziskog procesa. Najmanja brzina korozije je dobivena za koncentraciju od 0.75 vol.% aktivnih tvari, odnosno 5% ukupno i iznosi 25.09 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 53%.

5.2. Metoda linearne polarizacije

Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za inhibitor MCI[®] 2005 prikazani su na slici 18. Korozijski parametri dobiveni ovom metodom su prikazani u Tablici 8. Izuzev koncentracije od 0.05 vol.% koja se nije pokazala djelotvornom, vidljivo je kako se porastom koncentracije inhibitora smanjuje nagib polarizacijske krivulje, a samim time kako se polarizacijski otpor koji predstavlja mjeru otpornosti metala prema koroziji, povećava. U ispitivanom intervalu koncentracija najmanja brzina korozije je postignuta pri koncentraciji inhibitora od 0.4 vol.% i ona iznosi 21.67 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 61%.

Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za inhibitor MCI[®] 2005NS prikazani su na slici 19. Nešto izraženije djelovanje inhibitora na anodnu reakciju vidljivo je iz pomaka korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru. Korozijski parametri dobiveni ovom metodom su prikazani u Tablici 9. Najmanja brzina korozije u ispitivanom intervalu koncentracija je dobivena uz koncentraciju inhibitora od 0.6 vol.% te ona iznosi 2.56 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 95%. Nešto manja djelotvornost od 94% dobivena je za koncentraciju inhibitora od 0.45 vol.% te se ta koncentracija može smatrati ekonomičnijom.

Na slici 20. prikazani su rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za inhibitor MCI[®] 2006. Korozijski parametri dobiveni ovom metodom su prikazani u Tablici 10. Najbolji rezultati, odnosno najmanje brzine korozije dobivene su za koncentraciju inhibitora od 0.01 mas.% gdje vrijednost brzine korozije iznosi 8.34 mpy. Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 85%.

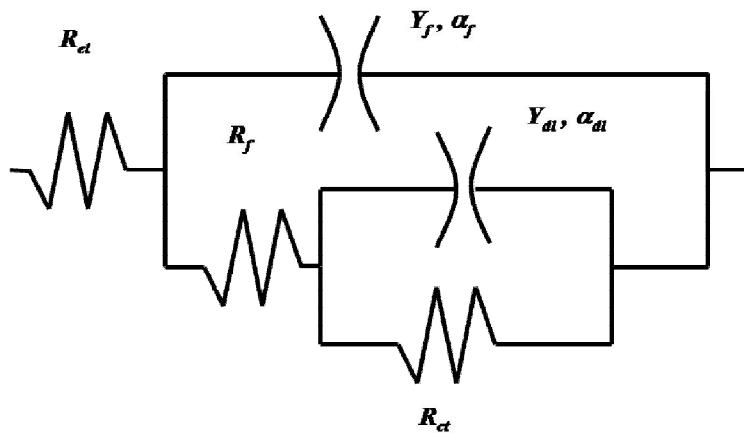
Na slici 21. su prikazani rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za inhibitor MCI[®] 2006NS. Korozijski parametri dobiveni ovom metodom su prikazani u Tablici 11. Dobiveni rezultati govore kako se ovaj inhibitor ponaša slično inhibitoru MCI[®] 2005NS. Vidljivo je kako su nagibi krivulja u sustavu sa inhibitorom veći od nagiba u sustavu bez inhibitora što ukazuje na povećanje polarizacijskog otpora, odnosno na smanjenje brzine korozije. Pomak korozijskog potencijala od više od 250 mV u anodnom smjeru govori o snažnom anodnom djelovanju ovog inhibitora. U ispitivanom intervalu koncentracija najbolji

rezultat je dobiven kod koncentracije od 0.6 mas.% kod koje vrijednost brzine korozije iznosi 5.28 mpy. Djelotvornost inhibitora pri toj koncentraciji iznosi 91%.

Na slici 21. prikazani su rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za parnofazni inhibitor VpClTM 611. Pomak korozijskih potencijala od nešto više od 150 mV u anodnom smjeru, odnosno prema pozitivnijim vrijednostima potvrđuje rezultate dobivene Tafelovom metodom ekstrapolacije te ukazuju na izraženiji utjecaj na anodnu reakciju. Najbolji rezultati su dobiveni za koncentraciju od 0.05 vol.% pri čemu brzina korozije iznosi 38.59 mpy djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 38%.

5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rezultati dobiveni snimanjem impedancijskog spektra u području frekvencija od 10^{-2} do 10^5 Hz se mogu aproksimirati odgovarajućim modelom, odnosno ekvivalentnim električnim krugom (slika 29.).



Slika 29. Ekvivalentni električni krug korišten za analizu impedancijskih spektara

Ekvivalentni električni krug korišten za analizu impedancijskih spektara se sastoji od sljedećih komponenata:

R_e	otpor elektrolita
R_f	otpor površinskog sloja oksida ili inhibitorskog filma
Y_f	kapacitet površinskog sloja oksida ili inhibitorskog filma
R_{ct}	otpor prijenosu naboja
Y_{dl}	kapacitet elektrokemijskog dvosloja
α	koeficijent koji pokazuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja

Krug se sastoji od dvije kapacitivne petlje što odgovara odvijanju dva procesa. Najviše frekvencije opisuje $R_f - Y_f$ krug koji opisuje dielektrična svojstva filma oksida koji prekriva elektrodu. Područje nižih frekvencija opisano je sa krugom $R_{ct} - Y_{dl}$ koji opisuje samu

elektrokemijsku reakciju. Kapacitivno ponašanje je opisano konstantno faznim elementom čija je admitancija dana jednadžbom:

$$A = Y(j\omega)^\alpha \quad (24)$$

Usklađivanjem parametara ekvivalentnog kruga s eksperimentalnim rezultatima dobivene su vrijednosti otpora i kapaciteta.

Iz Tablica 13., 14., 15., 16. i 17. vidljivo je kako otpor prijenosu naboja kod neinhibiranog sustava iznosi $217.4 \Omega \text{ cm}^2$ dok je otpor filma zanemariv te se može prepostaviti kako na površini elektrode ne dolazi do formiranja oksidnog filma te se takav sustav opisuje samo drugim dijelom električnog ekvivalentnog kruga.

Na slici 23. prikazani su impedancijski spektri čistog željeza u sustavu bez inhibitora i uz različite koncentracije inhibitora MCI® 2005. U Tablici 13. su dani impedancijski parametri koji su dobiveni uspoređivanjem eksperimentalnih podataka i parametara ekvivalentnog električnog kruga. Vidljivo je kako porastom koncentracije inhibitora raste otpor prijenosu naboja. Najveći otpor prijenosu naboja je dobiven kod 0.4 vol.% koncentracije inhibitora i iznosi $396.3 \Omega \text{ cm}^2$. U odnosu na sustav bez inhibitora, kod koncentracije od 0.4 vol.% MCI® 2005 je vidljiv i najveći otpor elektrolita što govori kako je korišteni inhibitor slabo vodljiv. Otpor filma kod iste koncentracije je u odnosu na ostale ispitivane koncentracije najviši i iznosi $135.6 \Omega \text{ cm}^2$. U sustavu sa koncentracijom inhibitora od 0.05 vol.% vrijednosti otpora filma su zanemarivo male. Male vrijednosti otpora govore kako ne dolazi do formiranja zamjetnog oksidnog ili inhibitorskog filma na površini metala što znači da se proces može opisati samo drugim dijelom ekvivalentnog električnog kruga.

Na slici 24. dan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2005NS u različitim koncentracijama. Iz Tablice 14. vidljivo je kako porastom koncentracije inhibitora raste otpor prijenosu naboja što govori o usporavanju koroziskog procesa. Iako je za koncentraciju od 0.6 vol.% dobiven najveći otpor prijenosu naboja, najveći ukupni porast promjera impedancijske krivulje u inhibiranom sustavu u odnosu na sustav bez inhibitora je pokazala koncentracija od 0.45 vol.%. To se može objasniti time kako je otpor površinskog filma kod koncentracije od 0.45 vol.% veći od otpora

površinskog sloja kod koncentracije od 0.6 vol.% te je na taj način utjecao na ukupni otpor u sustavu koji je u konačnici nešto veći od ukupnog otpora kod koncentracije od 0.6 vol.%. Kod koncentracije inhibitora od 0.09 vol.% dobivena je najmanja vrijednost kapaciteta površinskog filma u ispitivanom intervalu koncentracija što može značiti kako je površinski sloj kod te koncentracije ili najdeblji ili pak kako je sloj pravilan i neporozan (može biti i tanak) pa ne može primiti veliku količinu naboja.

Na slici 25. dan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006 u različitim koncentracijama. Povećanje promjera impedancijskih krivulja dobivenih za inhibirani sustav ukazuje na usporavanje korozijskog procesa. Najveći otpor prijenosu naboja je dobiven kod relativno niske koncentracije inhibitora od 0.01 mas.% i iznosi $2052.8 \Omega \text{ cm}^2$. Porastom koncentracije inhibitora dolazi do poboljšanja zaštitnih svojstava površinskog filma što se vidi iz porasta otpora površinskog filma, međutim istovremeno dolazi do smanjenja otpora prijenosu naboja u odnosu na koncentraciju 0.01 mas.% zbog čega daljnji porast koncentracije inhibitora ne doprinosi dalnjem smanjenju brzine korozije željeza, kao što je već uočeno iz polarizacijskih mjerena.

Na slici 26. dan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora MCI® 2006NS u različitim koncentracijama. Usporavanje korozijskog procesa je vidljivo iz povećanja promjera impedancijskih krivulja u odnosu na sustav bez inhibitora. Parametri dobiveni pomoću modela su dani u Tablici 16. Najveći otpor prijenosu naboja je dobiven za koncentraciju od 0.45 mas.%, a iznosi $10417.0 \Omega \text{ cm}^2$. To je ujedno i najveći dobiveni otpor prijenosu naboja u ovom ispitivanju. Kod ove koncentracije dobivena je najveća vrijednost otpora površinskog filma u ispitivanom intervalu koncentracija, a koja iznosi $292.7 \Omega \text{ cm}^2$. Za istu koncentraciju dobivena je najmanja vrijednost kapaciteta filma što pak govori kako je on u odnosu na filmove stvorene kod drugih koncentracija ili najdeblji ili pak kako je sloj pravilan i neporozan (može biti i tanak) pa ne može primiti veliku količinu naboja. Otpori filma kod koncentracija od 0.005 mas.% i 0.015 mas.% su zanemarivo mali te se u skladu s tim može pretpostaviti kako ne dolazi do formiranja zamjetnog oksidnog ili inhibitorskog filma na površini metala što znači da se proces može opisati samo drugim dijelom ekvivalentnog električnog kruga.

Na slici 27. dan je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra čistog željeza u nezaštićenom sustavu i uz dodatak inhibitora VpCITM 611 u različitim koncentracijama. Parametri dobiveni pomoću modela prikazanog na slici 29. su prikazani u Tablici 17. Jednako kao i kod svih do sada opisanih inhibitora, dolazi do povećanja promjera impedancijske krivulje u odnosu na nezaštićeni sustav što svjedoči o usporavanju koroziskog procesa. Najveća vrijednost otpora prijenosu naboja je dobivena za koncentraciju od 0.3 vol.% aktivnih tvari (kojih je u inhibitoru 15%), koja je ekvivalentna ukupnoj koncentraciji inhibitora od 2 vol.%, iznosi $975.8 \Omega \text{ cm}^2$. Otpor površinskog filma kod ove koncentracije je zanemarivo malen te se može pretpostaviti kako ne dolazi do formiranja zaštitnog površinskog filma. U tom slučaju se proces opisuje samo drugim dijelom ekvivalentnog električnog kruga.

5.4. Gravimetrijska mjerena

Uzorci ugljičnog čelika označe AISI 4130, MIL-S-1879 izlagani su 3.5 % otopini NaCl bez dodatka inhibitora i uz dodatak 0.05% koncentracije migrirajućih inhibitora korozije te uz dodatak 0.75% aktivnih tvari (5% ukupno) parnofaznog inhibitora VpCITM 611. Gravimetrijska mjerena su provedena prema standardu ASTM G31-72 (1990).

Dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 18. Vidljivo je da je brzina korozije najveća na nezaštićenim pločicama (pločicama koje su bile u otopini bez inhibitora), dok najbolju zaštitu pruža MCI[®] 2006 s djelotvornošću od 66%. Ostali ispitivani inhibitori (MCI[®] 2005, MCI[®] 2005NS, MCI[®] 2006NS, VpCITM 611) pokazali su ovom metodom nešto manju djelotvornost.

Manje djelotvornosti dobivene ovom metodom u usporedbi s djelotvornostima dobivenim elektrokemijskim metodama mogu se objasniti nepreciznošću izvođenja procesa dekapiranja zbog nemogućnosti jednolikog uklanjanja koroziskih produkata.

Vizualnom analizom (slika 28.) moguće je primjetiti najviše koroziskih produkata na pločicama koje su bile zaštićene inhibitorom MCI[®] 2005, dok je kod pločica štićenih inhibitorima MCI[®] 2005NS i MCI[®] 2006NS i VpCITM 611 došlo do lokalizirane korozije. Ovim

su zapravo potvrđeni rezultati dobiveni elektrokemijskim ispitivanjima jer su se MCI® 2005NS i MCI® 2006NS pokazali kao inhibitori koji imaju nešto izraženije djelovanje na anodnu reakciju dok se VpCI™ 611 pokazao kao anodni inhibitor na čiju je koncentraciju u sustavu potrebno paziti. Zbog opasnosti od lokalne korozije ovaj je inhibitor potrebno koristiti u koncentracijama većim od one ispitivane gravimetrijskom metodom.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je mogućnost zaštite ugljičnog čelika u morskom okolišu ekološki prihvatljivim komercijalnim inhibitorima korozije tvrtke Cortec Corporation. Ispitivana su dva tipa inhibitora i to migrirajući inhibitori korozije koji se koriste u zaštiti čelične armature u betonu, te parnofazni inhibitor koji se koristi kao preventivna zaštita od korozije kod hidrodinamičkog čišćenja, vodenog pjeskarenja čeličnih površina, zaštitnih spremnika balastnih voda.

Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama i to metodom Tafelove ekstrapolacije, metodom linearne polarizacije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te gravimetrijskom metodom.

Rezultati dobiveni za inhibitor MCI[®] 2005 pokazuju da je u ispitivanom intervalu koncentracija, prema polarizacijskim metodama, najveća djelotvornost postignuta pri koncentraciji od 0.4 vol.% te da ona iznosi 66% prema Tafelovoj metodi ekstrapolacije, odnosno 61% prema metodi linearne polarizacije.

MCI[®] 2005NS je zapravo formulacija prethodno navedenog inhibitora koja uz aktivne tvari jednake onima koje se nalaze u MCI[®] 2005, sadrži i dodatke koji ne usporavaju proces hidratacije cementa. Kod ovog inhibitora najveća djelotvornost je dobivena za koncentraciju od 0.45 vol.% prema Tafelovoj metodi ekstrapolacije i iznosi 96%, dok je kod metode linearne polarizacije najbolja djelotvornost dobivena za koncentraciju od 0.6 vol.% i iznosi 95 %. Nešto nižu djelotvornost kod metode linearne polarizacije pokazala je koncentracija od 0.45 vol.%, a iznosi 94% te se ona u ispitivanom intervalu koncentracija može smatrati optimalnom s obzirom na ekonomičniju potrošnju inhibitora i minimalnu razliku u djelotvornostima.

U intervalu ispitivanih koncentracija, rezultati dobiveni za inhibitor MCI[®] 2006 pokazuju najbolje djelotvornosti pri relativno niskoj koncentraciji od 0.01 mas.% gdje one kod Tafelove metode ekstrapolacije iznose 76%, a kod linearne polarizacije 85%. Kod Tafelove metode ekstrapolacije bolju djelotvornost je pokazala koncentracija od 0.04 mas.% inhibitora, ali zbog već spomenutih razloga vezanih uz ekonomičniju potrošnju inhibitora, koncentracija od 0.01 mas.% se može smatrati optimalnom za ispitivani interval koncentracija.

Rezultati dobiveni za inhibitor MCI® 2006NS u intervalu ispitivanih koncentracija pokazuju najbolje djelotvornosti pri koncentraciji od 0.6 mas.% gdje one kod Tafelove metode ekstrapolacije iznose 93 %, a kod linearne polarizacije 91 %.

U intervalu ispitivanih koncentracija, rezultati dobiveni za inhibitor VpCI™ 611 pokazuju najbolje djelotvornosti pri koncentraciji od 0.75 vol.% kod Tafelove metode ekstrapolacije gdje djelotvornost iznosi 53%, dok je kod linearne polarizacije najdjelotvornija koncentracija 0.05 vol.% s djelotvornosti od 38%.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom potvrđeni su rezultati dobiveni polarizacijskim metodama (Tafelova metoda ekstrapolacije, metoda linearne polarizacije). Ovom metodom su dobiveni podaci o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava, kao što su otpor elektrolita, otpor površinskog filma, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda – otopina, zatim kapaciteti električnog dvosloja te kapaciteti površinskog filma. Prema jednadžbi (20) je izračunata korozionska struja, a prema jednadžbi (24) su izračunate djelotvornosti inhibitora. Koncentracije koje su se prema elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji pokazale najdjelotvornijima su:

- kod MCI® 2005 koncentracija od 0.4 vol.% uz djelotvornost inhibitora od 68%
- kod MCI® 2005NS koncentracija od 0.45 vol.% uz djelotvornost inhibitora od 96%
- kod MCI® 2006 koncentracija od 0.01 mas.% uz djelotvornost inhibitora od 94%
- kod MCI® 2006NS koncentracija od 0.45 mas.% uz djelotvornost inhibitora od 97%
- kod VpCI™ 611 koncentracija od 0.75 vol.% uz djelotvornost inhibitora od 67%.

Ispitivanja provedena gravimetrijskom metodom govore kako je najbolje rezultate u zaštiti u morskom okolišu pokazao MCI® 2006 s djelotvornošću pri koncentraciji 0.05% od 66%. Pojava lokalizirane korozije na uzorcima ugljičnog čelika je zamijećena u sustavima u kojima su kao inhibitori korišteni MCI® 2005NS, MCI® 2006NS te kod VpCI™ 611 čime se potvrđuje njihovo izraženije djelovanje na anodnu reakciju te se može zaključiti kako ih je potrebno koristiti u većim koncentracijama od one ispitivane gravimetrijskom metodom.

Uzevši u obzir sve metode koje su korištene u analizi djelotvornosti ekoloških inhibitora korozije može se reći kako su rezultati dobiveni različitim metodama pokazali zadovoljavajuće slaganje te kako većina ekoloških inhibitora tvrtke Cortec Corporation pruža visok stupanj zaštite čelika u morskim uvjetima.

Ovim istraživanjem je potvrđeno kako se ispitivani ekstrakti biljaka mogu koristiti kao inhibitori korozije ugljičnog čelika i u agresivnom morskom okolišu.

7. LITERATURA

1. E. Stupnišek – Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. I. Filipović i S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb 1991.
3. <http://corrosion-doctors.org/Forms-pitting/Pitting.htm>
4. <http://www.worldsteel.org/?action=stats&type=steel&period=latest&month=13&year=2009>,
5. <http://www.corrosioncost.com/summary.htm>
6. <http://www.ktf-split.hr/periodni/fe.html>
7. <http://www.hindu.com/thehindu/holnus/001200903261611.htm>
8. Rakesh Tewari: The origins of iron-working in India: new evidence from the Central Ganga Plain and the Eastern Vindhya, <http://antiquity.ac.uk/projgall/tewari/tewari.pdf>
9. Michael F. Ashby, David R. H. Jones: Engineering Materials 2 (with corrections ed.). Pergamon Press, Oxford (1992) [1986]
10. B. Kraut, Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb, 1988.
11. V. B. John: Introduction to Engineering Materials, Macmillan,
<http://www.tech.plym.ac.uk/sme/desnotes/stainless.htm>
12. http://www.roymech.co.uk/Useful_Tables/Matter/Steel_Europe.html#10027
13. http://www.efunda.com/Materials/alloys/alloy_home/steels_properties.cfm
14. R. Donald, P. Lesue, Chol K. Syn and Oleg D. Sherby: Ultrahigh Carbon Steel for Automotive Applications, Stanford University, www.steel.org
15. http://www.efunda.com/materials/alloys/carbon_steels/medium_carbon.cfm
16. <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=D37626D7DC049E8AB7C0A461FOF7587C?purl=/201800-ruwMww/webviewable/>
17. R. B. Griffin, Marine atmospheres, Metals handbook, 9th ed., Vol 13, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
18. F. Mansfeld: Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker Inc., New York, 1979
19. R. Winston Revie: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and sons Inc., New York, 2000.
20. O. L. Riggs, Jr. in C. C. Nathan (Ed.), Corrosion inhibitors, NACE, Huston, TX, 1973.

21. I. Bockris: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press, New York and London, 1981.
22. I. L. Rozenfeld: Corrosion inhibitors, McGraw – Hill Inc., USA, 1981.
23. http://www.longus.hr/uploads/novosti/20040122110009zastita_sanacija_AB_konstrukcija.pdf
24. <http://www.cortecvci.com/Publications/Brochures/MCIBrochure/MCI.pdf>
25. http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji.pdf
26. V. S. Sastri: Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons Inc., UK, 2001.
27. J. G. Thomas, The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors: Principles and Practice, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London, 1976.
28. J. G. Thomas: Corrosion vol.2, London, Newnes-Butterworths, 1976.
29. M. E. Orazen, B. Tribollet: Electrochemical impedance spectroscopy, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
30. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
31. F. Mansfeld: Corrosion **29** (1973) str. 397
32. M. Stern, A. L. Geary: J. Electrochemical Society, **104** (1957) str. 56
33. G. Wranglen: An Introduction to Corrosion and Corrosion Protection of Metals, Institut for Metallskydd, Stockholm, 1972.
34. <http://www.corrosion-project.info/predavanja/EKM/Predavanje052006.pdf>
35. <http://www.suppliersonline.com/propertypages/4130.asp>
36. C. Chandler, M. Kharshan, A. Furman: Sugar Beets Against Corrosion, Corrosion Reviews, Vol. 20, 2002.
37. D. Bjegovic, B. A. Miksic, V. Ukrainczyk, Migrating Corrosion Inhibitor (MCI) as Concrete Admixture, Symposium on Corrosion Control by Coatings, Cathodic Protection and Inhibitors in Seawater, Dubrovnik, 1998.
38. A. Eydelnart, B. A. Miksic, FNACE; L. Gelner: Migrating Corrosion InhibitorsTM For Reinforced Concrete, ConChem Journal, 1993.
39. B. A. Miksic, FNACE: Migrating Corrosion Inhibitors for Concrete Structures TM For Reinforced Concrete, CorrosionSource.com
40. <http://www.cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/MCI-2005.pdf>

41. N. I. Fattuhi, 1958. Influence of air temperature on the setting of concrete containing set retarding admixtures. *Cement, Concrete, and Aggregates* 7 (1):15-18.
42. <http://www.cortecros.hr/Hrv/Proizvodi.aspx?root=41&id=51>
43. <http://www.cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/MCI-2006NS.pdf>
44. www.cortecvci.com

8. PRILOZI

Popis oznaka

a_a	odsječak anodnog Tafelovog pravca, mV dek ⁻¹
a_k	odsječak katodnog Tafelovog pravca, mV dek ⁻¹
b_a	nagib anodnog Tafelovog pravca, mV dek ⁻¹
b_k	nagib katodnog Tafelovog pravca, mV dek ⁻¹
B	konstanta
B_k	brzina korozije, µm god ⁻¹
c	koncentracija inhibitora, mol dm ⁻³
C_{dl}	kapacitet dvosloja, F cm ⁻²
E	potencijal, V
E_{kor}	korozijski potencijal, V
f	frekvencija, Hz
F	Faradayeva konstanta, $9.468 \cdot 10^4$ C mol ⁻¹
I	jakost struje, A
I_{kor}	jakost korozijske struje, A
j	gustoća struje, A m ⁻²
j_0	gustoća struje izmjene, A m ⁻²
j_{kor}	gustoća struje korozije, A m ⁻²
K	adsorpcijsko desorpcijska ravnotežna konstanta
k_0	brzina korozije u sustavu bez inhibitora
k_i	brzina korozije u sustavu s inhibitorom
R	opća plinska konstanta, 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
R_{el}	otpor elektrolita, Ω m ²
R_{ct}	otpor prijenosu naboja, Ω m ²
R_p	polarizacijski otpor, Ω m ²
S	površina radne elektrode, m ²
T	termodinamička temperatura, K
t	vrijeme, h

z	djelotvornost inhibitora, %
Z_{imag}	imaginarna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
Z_{real}	realna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
z	broj elektrona

Grčka slova

α	koeficijent prijenosa
ΔG	promjena slobodne entalpije, J mol^{-1}
η	prenapon, V
φ	fazni kut
θ	pokrivenost površine

ŽIVOTOPIS

Antonija Kaćunić rođena je 4. srpnja 1984. u Splitu. 2003. godine završava Prirodoslovno matematičku gimnaziju u Splitu. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Tijekom studija radi na Zavodu za opću i anorgansku kemiju kao demonstrator na laboratorijskim vježbama. Kao student s vrlo dobrim prosjekom 2005. godine dobiva stipendiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. U IX. semestru studija dobiva stipendiju tvrtke Cortec Corporation za tromjesečni boravak u Minnessoti, SAD, gdje se bavi istraživanjem i izradom dijela diplomskog rada. Na XXI. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera u Trogiru, u travnju 2009. godine, sudjeluje s radom na posteru „Utjecaj dušikovih oksida na atmosfersku koroziju bronce”, autori: A. Granić, A. Kaćunić, A. Keserović, H. Otmačić Ćurković, E. Stupnišek - Lisac. U svibnju 2009. godine sudjeluje u znanstvenom dijelu XIII. Međunarodnoj Tehnologijadi u Umagu u s prezentacijom: „Utjecaj kiselih kiša na koroziju bronce”, autori: A. Granić, A. Kaćunić, A. Keserović. U rujnu 2009. sudjeluje na kongresu Eurocorr u Nici, Francuska s znanstvenim radom i posterom „Carbon steel protection in marine environment”.

**UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY**

GRADUATE COURSE OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Engineering, Environmental engineering

Antonija Kaćunić

CARBON STEEL PROTECTION IN MARINE ENVIRONMENT

Graduate work

Mentor: Ph.D. Ema Stupnišek – Lisac, prof. (ret.)

Members of the committee : Ph.D. Ema Stupnišek – Lisac, prof. (ret.)
Ph.D. Jasenka Jelenčić, prof.
Ph.D. Ante Jukić, assist. prof.

Zagreb, April 2010.

Table of contents**Abstract**

1. EXPERIMENTAL	73
1.1. Electrochemical measurements	74
1.1.1. Tafel extrapolation method	76
1.1.2. Linear polarization method	78
1.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy	79
1.2. Gravimetric measurements	83
1.3. Tested inhibitors	86
1.3.1. MCI® 2005	86
1.3.2. MCI® 2005NS	86
1.3.3. MCI® 2006	86
1.3.4. MCI® 2006NS	87
1.3.5. VpCI™ 611	87
2. RESULTS	88
2.1. Electrochemical measurements	88
2.1.1. Tafel extrapolation method	89
2.1.2. Linear polarization method	94
2.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy	99
2.2. Gravimetric measurements	104
3. DISCUSSION	105
3.1. Tafel extrapolation method	106
3.2. Linear polarization method	108
3.3. Electrochemical impedance spectroscopy	110
3.4. Gravimetric measurements	114
4. CONCLUSION	115
5. REFERENCES	118
6. LIST OF SYMBOLS	122
Resume	123

Abstract

The aim of this work was to investigate corrosion and protection of carbon steel in marine environment.

Carbon steel was selected for this investigation since it is widely used in civil engineering as a construction material. Marine atmosphere was selected as media to be investigated because it is one of the most aggressive environments and causes deterioration known as reinforcing steel corrosion.

Carbon steel corrosion was studied in simulated marine environment in near neutral 3.5% sodium chloride media. Measurements were performed by the means of electrochemical methods (AC and DC techniques). Possibility of steel protection was examined by the use of five different corrosion inhibitors. These compounds are environment friendly; four of them are based on sugar beets derivatives (migrating corrosion inhibitors – MCI formulations).

Wide spectrum of inhibitor concentrations was studied. All experimental methods used confirmed high inhibiting efficiency of these inhibitors which may reach up to 97%.

These results confirmed that studied plant extracts can be use as efficient inhibitors for carbon steel protection from aggressive effect of chloride media.

Keywords: carbon steel, corrosion inhibitors, electrochemical methods

1. EXPERIMENTAL

Carbon steel corrosion was studied in simulated marine environment in near neutral 3.5% sodium chloride media. NaCl used was p.a. grade. Possibility of metal protection using environmentally friendly inhibitors was also tested.

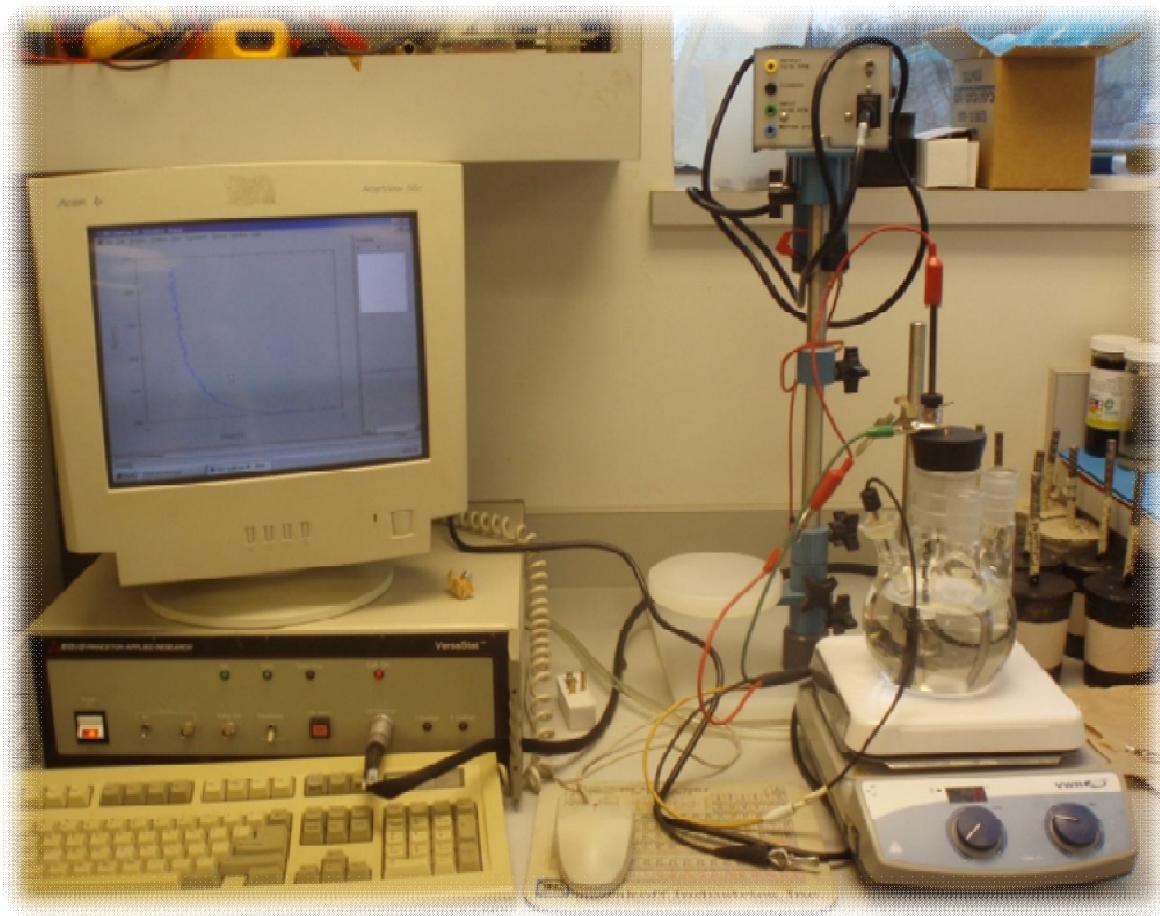
The protection efficiency of the following inhibitors (produced by Cortec Corporation) was investigated: MCI® 2005, MCI® 2005NS, MCI® 2006, MCI® 2006NS, VpCI™ 611. All MCI® inhibitors are migrating corrosion inhibitors, while VpCI™ 611 is a vapor phase corrosion inhibitor. In order to examine efficiency of inhibitors listed above, various methods were used, such as electrochemical and gravimetric methods. Electrochemical measurements performed included the use of three different methods – Tafel extrapolation method, linear polarization method (*DC techniques* – direct current) and electrochemical impedance spectroscopy (*AC technique* – alternating current). Gravimetric measurements were performed by the ASTM G31 (1990) standard.

Electrochemical nature of corrosion process makes it possible to use different electrochemical measurement methods for determining corrosion intensity. Direct current techniques use polarization measurement methods (potentiodynamic and galvanostatic polarization). The aim of those measurements is to record the polarization curves and to determine corrosion parameters. Analysis of anodic and cathodic curves gives a complete image of the metal corrosion behavior in different media. Steel corrosion testing was performed using potentiodynamic, quasi – potentiostatic polarization respectively – Tafel extrapolation method and linear polarization method.

The advantage of using electrochemical methods with alternating current is that there is no system disrupting therefore electrochemical impedance spectroscopy can be used to explore electrochemical reactions at phase interface. Using this method, data regarding nature of tested electrochemical system can be acquired^[29] e.g. electrolyte resistance, polarization resistance, charge transfer resistance at the electrode/water interface, dual layer capacitance that gives information regarding adsorption/desorption phenomena, thickness of the layer etc.

Gravimetric method of corrosion rate determination is based on weighing the analyte before and after corrosion process. Weight loss is equal to mass of metal dissolved during the corrosion process.

1.1. Electrochemical measurements



Picture 1. Electrochemical measurement apparatus

Advantages of electrochemical methods are short measurement period, high accuracy and possibility of continuous measurements. Tests are conducted in electrochemical cell consisted of three electrodes: working electrode (tested metal – 99.5% iron, Goodfellow), reference electrode

(saturated calomel electrode) and counter electrode (highly saturated graphite electrode) connected to potentiostat that controls voltage.

Prior to conducting the following electrochemical measurements, electrode should be cleaned, polished and degreased.

1. Determining the open circuit potential

Measurements are conducted in open circuit (without electrical current) during 45 minutes until potential reach constant value.

2. EIS spectrum recording using electrochemical impedance spectroscopy

Measurements are conducted on open circuit potential with AC voltage of 7 mV rms in frequency spectrum from 100 kHz to 10 mHz.

3. Polarization resistance determination

Polarization resistance determination is based on potentiodynamic polarization in a narrow potential range. Polarization curve is recorded from -20 to 20 mV around open circuit potential with scan rate of 0.166 mV s^{-1} .

4. Determining corrosion parameters using Tafel extrapolation method

Tafel extrapolation method is also based on potentiodynamic polarization and is conducted in anodic and cathodic area. Potential range in which measurements were taken was -250 to 250 mV around open circuit potential with scan rate of 0.166 mV s^{-1} .

1.1.1. Tafel extrapolation method

This method's basis is in the Butler – Volmer equation where correlation between electric current and overpotential can be found:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

When anodic overpotential is high enough that cathodic current can be ignored, Butler – Volmer equation becomes:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

Furthermore, logarithming equation (4) Tafel equation for cathodic and anodic line is obtained:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (5)$$

Equation (5) can also be written in the following form:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (6)$$

Parameters

$$a_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (7)$$

$$a_c = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad b_c = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad (8)$$

represent the slope (b_a i b_c) and the y-intercept (a_a i a_c) of anodic and cathodic line.

Tafel method is actually a graphical method for determination of corrosion parameters. The principle is that the results obtained by cathodic and anodic polarization in a wide area around the open circuit potential ($E = E_{corr} \pm 250$ mV) present in semi logarithmic form where the x -axis presents the logarithm of current density, and the y -axis potential. Linear part of anodic and cathodic Tafel lines can be extrapolated and in their intersection the values of corrosion potential, E_{corr} , and the corrosion current density, j_{corr} is determined. From tangent of the angle that each of the lines enclose with the abscissa, the slope of the cathodic and anodic line is used in calculations. [30]

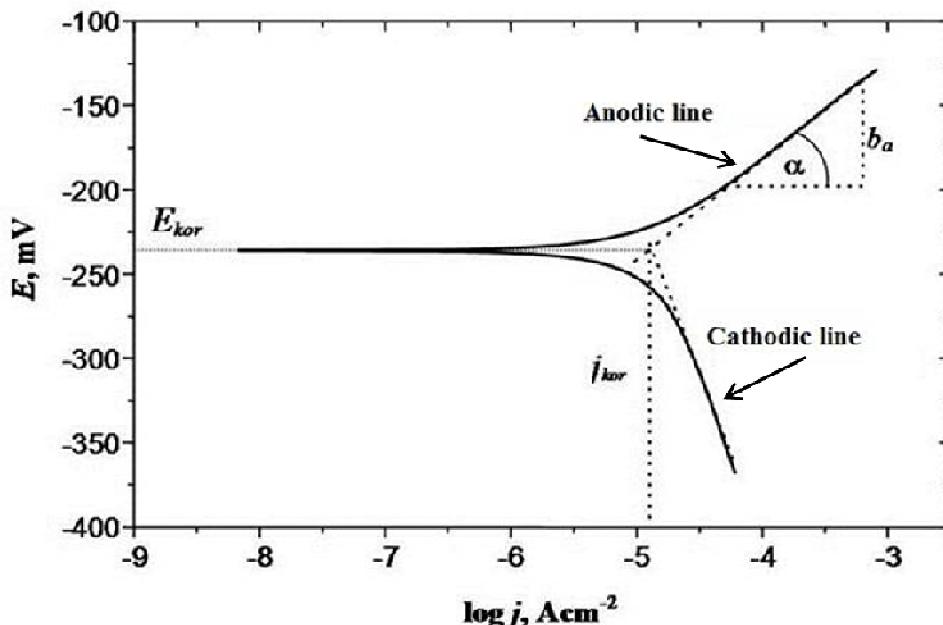


Figure 2. Tafel extrapolation principle

1.1.2. Linear polarization method

Polarization resistance is a measure of metal corrosion resistance, and is defined by the slope of *current – potential* near the corrosion potential ($E = E_{corr} \pm 20$ mV).

According to Mansfeld^[31] the current – potential dependence in this area is linear. The value of polarization resistance, R_p , can be determined from the slope according to the equation:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (9)$$

The principle of determining polarization resistance is as it follows: polarization curves are recorded in the vicinity of corrosion potential where current dependence on potential is linear. Using linear equation formula, slope is calculated which represents polarization resistance.

Based on Wagner - Traud equation electrode potential:

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_c} \right] \right\} \quad (10)$$

M. Stern and A.L. Geary^[32] have set up the equation used to calculate the corrosion current using the experimentally determined values of polarization resistance, where the parameter B is obtained from Tafel slopes:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)R_p} \quad (12)$$

Determination of polarization resistance to F. Mansfeld is shown in Fig. 3.

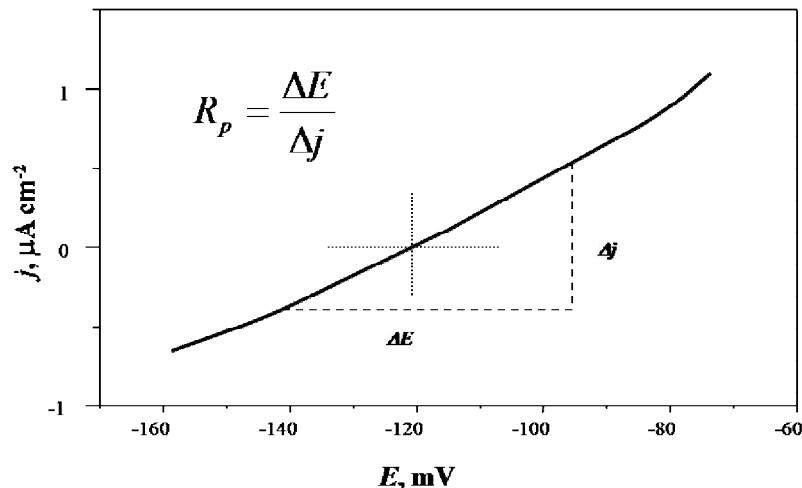


Figure 3. Polarization resistance determination according to F. Mansfeld

1.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy

This method is based on the response of the circuit to AC voltage or current as a function of frequency.

Impedance is a complex resistance, consisting of inductive and capacitive resistances that depend on frequency and, consequently, the impedance itself depends on it.

For DC current, resistance is defined by Ohm's law:

$$E = I \cdot R \quad (13)$$

As oppose to DC current where frequency equals zero, frequency in AC current is different from zero and equation (13) becomes:

$$E = I \cdot Z \quad (14)$$

From the previous equations it can be seen that the impedance is equivalent to resistance at DC current.

In vector analysis it is usual that components of alternating current are shown as complex numbers, therefore impedance can be expressed as a sum of real and imaginary impedance component.

$$Z_{total} = \frac{E_{total}}{I_{total}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (15)$$

$$Z = Z' + Z'' j \quad (16)$$

According to *Fig. 4.* absolute value of impedance, i.e. the radius vector is:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (17)$$

and phase angle is:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (18)$$

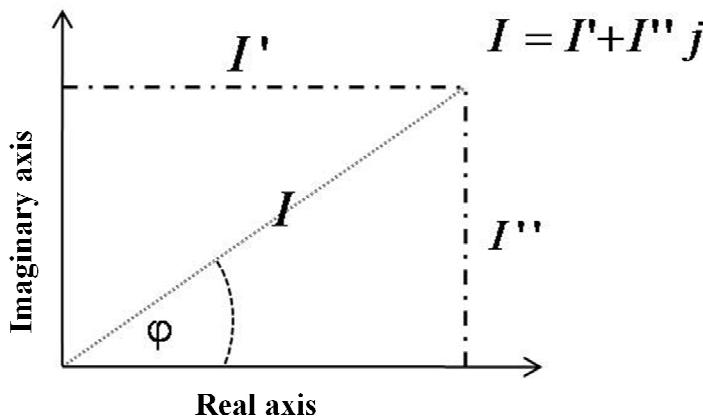


Figure 4. Vector described using real, I' and imaginary, I'' coordinates

Electrochemical cells can be described using electrical model. Electrochemical reaction that takes place on the electrode surface is analogous to an electrical circuit consisting of resistor and capacitor. Fig. 5. shows the scheme of equivalent circuit for simple electrochemical cell (Randles circuit).

Electrochemical impedance spectroscopy [33] is based on measuring impedance in wide spectrum of frequency, i.e. sinusoidal signal, usually from 0.01 Hz to 100 kHz. After completing the experiment, the data obtained can be presented in various forms.

Nyquist plot represents imaginary component, Z_{imag} dependence on real component, Z_{real} for each excitation frequency. Nyquist plot for a simple electrochemical system is shown in Fig. 6. The diagram is consisted of capacitive and inductive loops. At the highest frequencies electrolyte resistance, R_{el} is dominant, charge transfer resistance R_{ct} at the middle frequencies and polarization resistance, R_p at the lowest frequencies.

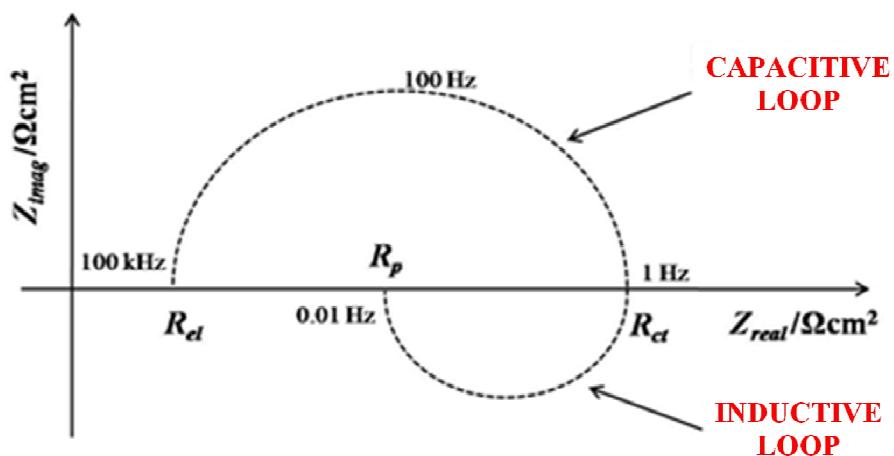


Figure 6. Nyquist plot for a simple electrochemical system

From the data on the value of polarization resistance obtained by EIS corrosion current density can be calculated according to the, previously mentioned, Stern - Geary equation:

$$j_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (19)$$

In cases where at the lower frequencies is not possible to obtain impedance spectra, Epelboin and colleagues have proposed the determination of corrosion rate from the following relation:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (20)$$

Bode plot [33] is another way of representing the impedance spectrum, which shows the dependence of the logarithm of the absolute value of impedance, $|Z|$ and phase angle, φ on the logarithm of the frequency, f .

Fig.7. shows the Bode plot for a simple electrochemical system. Polarization resistance, R_p is dominant at lower frequencies and electrolyte resistance, R_{el} at higher frequencies while phase angle reaches its maximum at mean values of frequency. Using Bode plot, double layer capacity, C_{dl} can be determined by the following equation:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (21)$$

Bode plot is a good complement to Nyquist and is useful in case of large data dispersion when it is difficult to adjust the experimental data to Nyquist semicircle.

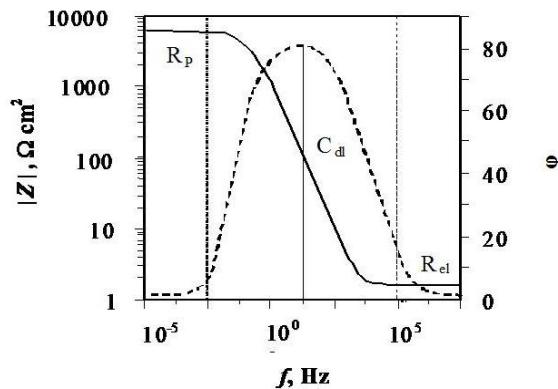


Figure 7. Bode plot for a simple electrochemical system

From the results obtained by measuring the electrochemical impedance spectroscopy, useful information about the nature of the study of electrochemical systems can be obtained, such as: electrolyte resistance, polarization resistance, charge transfer resistance at electrode / solution interface, double layer capacity, which gives information about the phenomena of adsorption and desorption, double layer thickness, etc .

1.2. Gravimetric measurement

Gravimetric method is a direct method of determining corrosion rate.^[34] It is based on mass measurements of the samples before and after the corrosion process where weight loss is equal to mass of metal dissolved during the corrosion process. Corrosion rate can be calculated using the following equation:

$$B_c = \frac{\Delta m}{A\Delta t} \quad (22)$$

where B_c is the average corrosion rate, A is the area of tested sample, Δm is sample mass change, and Δt duration of the test.

Corrosion current density can be calculated using the following formula:

$$j_{corr} = \frac{zFB_c}{AM} \quad (23)$$

Gravimetric method is very reliable for determining the corrosion rate, but it is slower compared to the electrochemical methods.

Also, this method only gives information on uniform corrosion, while on other forms of corrosion, e.g. pitting corrosion it does not give any information. Gravimetric method is described by the ASTM G31 (1990) standard.

Samples used in this test were carbon steel plates, tagged AISI 4130, MIL-S-1879, 12.19 cm² total area. Listed below in Table 2. are carbon steel sample plates composition.

Table 1. Composition of carbon steel samples

Element	%
Carbon	0.28 - 0.33
Chrome	0.8 - 1.1
Manganese	0.7 - 0.9
Molybdenum	0.15 - 0.25
Phosphor	0.035 max
Silica	0.15 - 0.35
Sulfur	0.04 max

Previously sanded, polished and degreased plates are placed into the containers containing 100 mL of 3.5% NaCl solution with and without inhibitor.

Key steps in implementing gravimetric measurements are as it follows:

1. Sample preparation

Carbon steel plates are sanded with sandpaper 1200 and 1600 grit and rinsed out with distilled water and methanol, dried and weighed with accuracy ± 0.1 mg.

2. Testing

3.5% solution of NaCl is prepared. Carbon steel sample is weighed and exposed to aggressive solution with and without inhibitor. After 10 days samples are removed from the solution and the resulting corrosion products are removed using a pickling solution.

3. Sample cleaning

Pickling solution is prepared with 1 mol dm⁻³ HCl with the addition of a commercial inhibitor S-11. Carbon steel plates are immersed in prepared solution to remove all

corrosion products, with minimum loss of base metal. After pickling, samples are dried and weighed.

4. Corrosion rate and inhibitor efficiency calculations

Corrosion rate can be determined using expression (22), and inhibitor efficiency can be determined using corrosion rate data according to the following equation:

$$z = \frac{CR_0 - CR_i}{CR_0} \cdot 100\% \quad (24)$$

Where: CR_0 is corrosion rate without the inhibitor addition, $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

CR_i is corrosion rate with the addition of inhibitor, $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

1.3. Tested inhibitors

In this thesis five different commercial inhibitors, developed by Cortec Corporation, have been tested and they are as follows: MCI® 2005, MCI® 2005NS, MCI® 2006, MCI® 2006NS (migrating corrosion inhibitors, sugar beets derivatives)^[36-39] and VpCI™611 (water based, vapor phase corrosion inhibitor).

1.3.1. MCI® 2005

MCI® 2005 is a liquid amine based corrosion inhibitor that can be used as a concrete admixture or as a supplement to repair mortars. It protects rebar from corrosion induced by chloride, carbonation or atmospheric attack.

When used as corrosion admixture or supplement for repair mortars, during certain period of time it migrates through concrete structure all the way to the rebar where it chemically reacts and forms thick, resistant layer that protects rebar from chlorides and other aggressive substances.^[40]

MCI® 2005 is a retardant (retards setting time) so its application is in a certain way limited.

1.3.2. MCI® 2005NS

MCI® 2005NS is very similar to MCI® 2005. NS stands for *normal set* which means that it does not retard setting time.^[41] It can be used for rebar protection where constructions are exposed to aggressive chloride ions.

1.3.3. MCI® 2006

MCI® 2006 is a white powder form of MCI® 2005 that can be added to concrete or to repair mortars in order to protect rebar from corrosion. MCI® 2006 contains migration corrosion inhibitor that protects steel reinforcing, galvanized steel and other metals embedded in concrete from atmospheric attack and chloride induced corrosion. Inhibitor chemically reacts with rebar surface forming thick protective layer resistant to chlorides and other aggressive substances thus preventing corrosion/oxidation reactants (oxygen and moisture) accessing rebar. Concrete and repair mort structures serve as a container from which inhibitor migrates to rebar ensuring long

term protective layer integrity.^[42] Like MCI® 2005, MCI® 2006 is also retardant (retards setting time).

1.3.4. MCI® 2006NS

MCI® 2006NS is white powder corrosion inhibitor. It has no effect on setting time and its properties are very similar to MCI® 2006^[43].

None of the inhibitors mentioned above are toxic, all of them are environmentally friendly and do not contain nitrites. All MCI® 2005/ MCI® 2006 series are based on the sugar beets derivatives. In addition they all contain aminocarboxylate – based compounds, which confirmed to be very good migratory corrosion inhibitors. MCI® 2005 and MCI® 2005NS are based on the same chemical composition, noting that NS formula contains setting time accelerator. MCI® 2006 and MCI® 2006NS are based on the different chemical composition. MCI® 2006 has different cation in the organic salt than MCI® 2006NS and NS formula also contains accelerator. NS means “normal set”. It was found that sugar beets derivatives retain setting time. MCI® 2005/ MCI® 2006 are usually recommended for warmer locations, like Middle East, while NS formulas are used in all the other sites.

1.3.5. VpCI™ 611

VpCI™ 611 is an ecologically acceptable, aminocarboxylate – based product, water based, vapor phase corrosion inhibitor formulation. It can be used for water blasting, wet abrasive blasting, hydrotesting, fire sprinkler water systems, or preservation. It forms a thin transparent protective layer on metal surface. It is not toxic, does not contain phosphates or nitrites and is environmentally friendly.

VpCI™ 611 contains vapor phase corrosion inhibitors that protect metal surface from corrosion. This inhibitor's protective layer can be removed from the surface by any conventional washing procedure. In most cases, removing the film (protective layer) is not necessary.

2. RESULTS

In this chapter results obtained by the means of electrochemical and gravimetical methods will be shown

2.1. Electrochemical measurements

Electrochemical measurements include data obtained using Tafel extrapolation method, linear polarization method, and electrochemical impedance spectroscopy.

2.1.1. Tafel extrapolation method

MCI® 2005

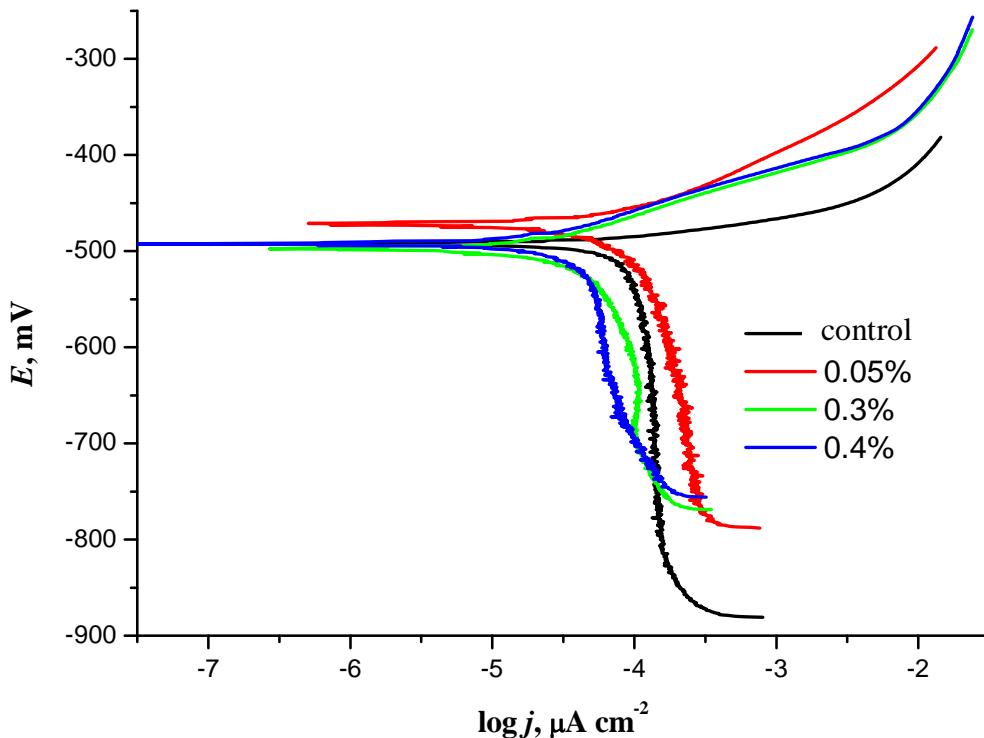


Figure 8. Cathodic and anodic polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2005 in different concentrations

Table 2. Corrosion parameters determined by the use of Tafel extrapolation method

c , vol %	j_{corr} , $\mu\text{A m}^{-2}$	E_{corr} , mV	b_a , mV dec^{-1}	$-b_c$, mV dec^{-1}	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	122.3	-471.6	79	503	55.85	-5
0.3	50.05	-497.5	57	414	22.85	57
0.4	39.26	-492.5	54	391	17.92	66

MCI® 2005NS

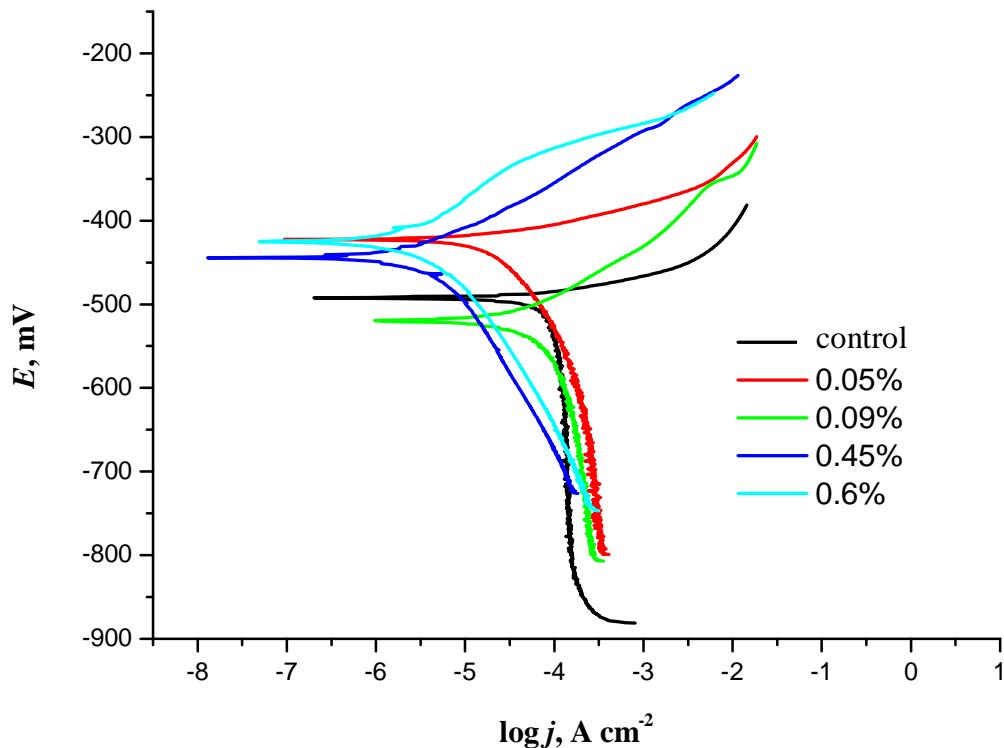


Figure 9. Cathodic and anodic polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2005NS in different concentrations

Table 3. Corrosion parameters determined by the use of Tafel extrapolation method

c , vol %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	b_a , mV dec ⁻¹	$-b_c$, mV dec ⁻¹	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	29.28	-422.5	27	206	13.37	75
0.09	81.03	-519.5	77	221	36.96	31
0.45	4.38	-424.9	85	143	1.99	96
0.6	4.66	-444.1	64	143	2.13	96

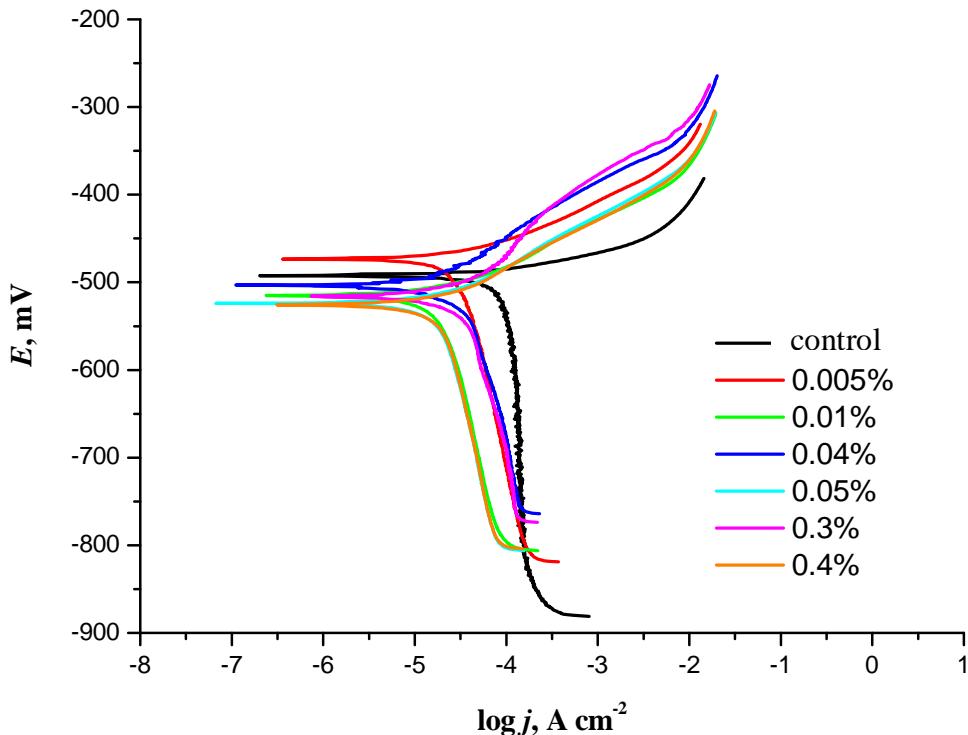
MCI® 2006

Figure 10. Cathodic and anodic polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2006 in different concentrations

Table 4. Corrosion parameters determined by the use of Tafel extrapolation method

$c,$ wt %	$j_{corr},$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{corr},$ mV	$b_a,$ mV dec^{-1}	$-b_c,$ mV dec^{-1}	Corr. rate, mpy	$z_{inh},$ %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.005	40.74	-473.3	39	481	18.60	66
0.01	28.28	-515.2	51	546	12.90	76
0.04	27.25	-523.9	54	507	12.44	77
0.05	30.23	-525.7	60	568	13.80	74
0.3	34.98	-503.1	74	324	15.97	70
0.4	37.80	-515.7	86	277	17.25	68

MCI® 2006NS

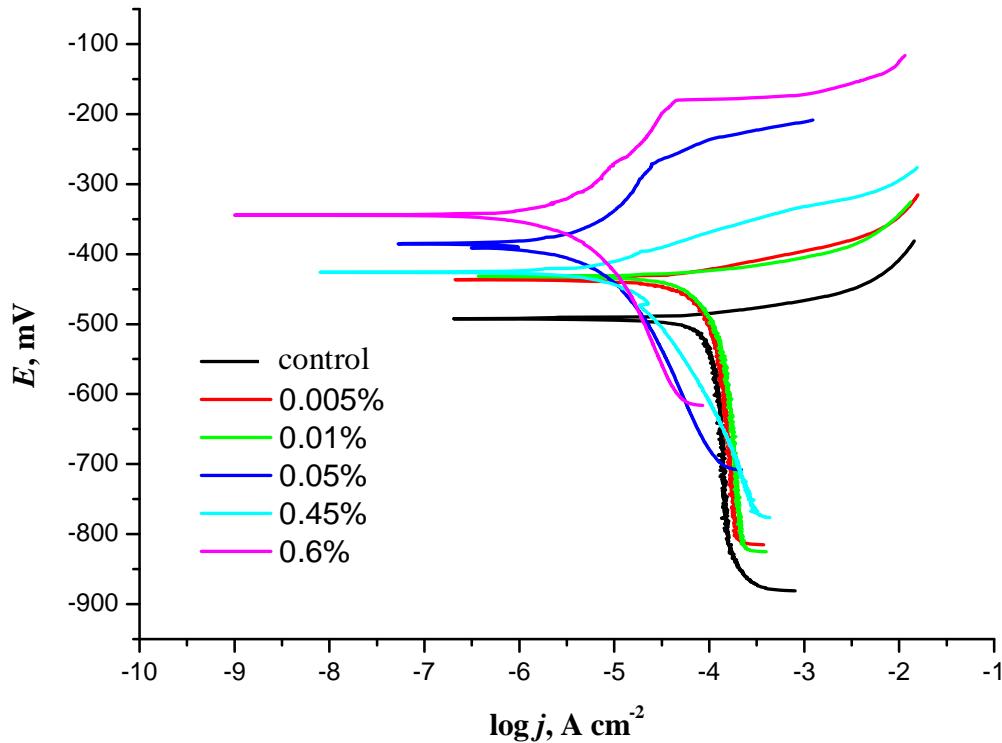


Figure 11. Cathodic and anodic polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2006NS in different concentrations

Table 5. Corrosion parameters determined by the use of Tafel extrapolation method

c , wt %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	b_a , mV dec^{-1}	$-b_c$, mV dec^{-1}	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.005	81.92	-436.4	38	663	37.40	30
0.1	98.73	-432	27	728	45.07	15
0.05	10.56	-425.9	47	164	4.82	91
0.45	9.50	-385.7	174	242	4.34	92
0.6	7.70	-344.5	194	276	3.52	93

VpCI™ 611

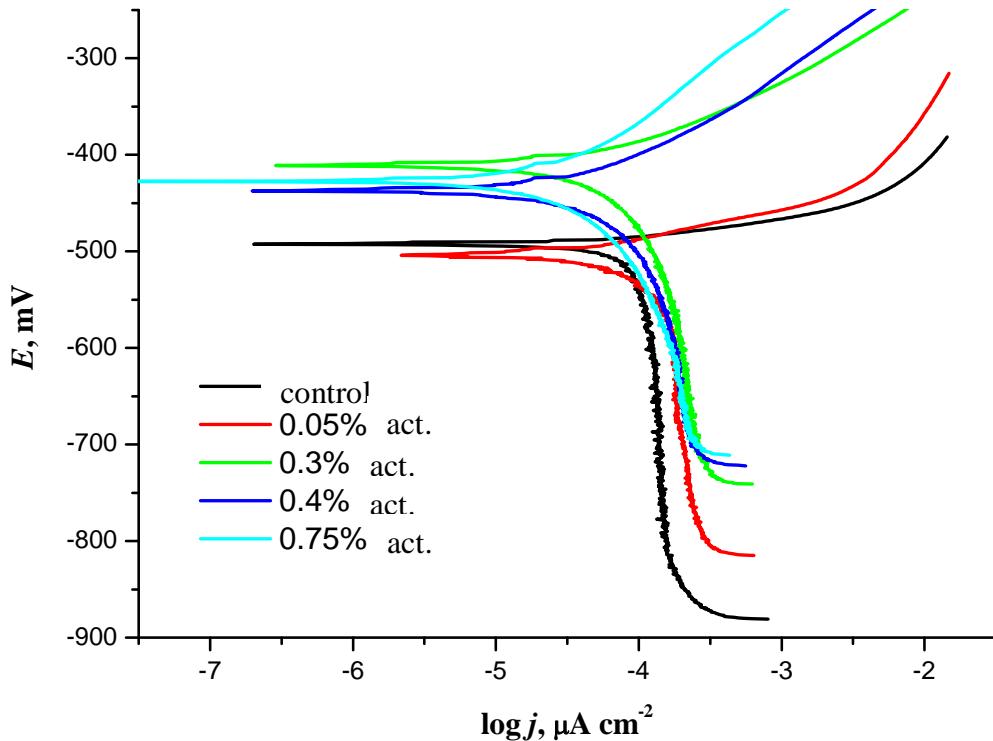


Figure 12. Cathodic and anodic polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of VpCI™ 611 in different concentrations

Table 6. Corrosion parameters determined by the use of Tafel extrapolation method

c , vol %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	b_a , mV dec $^{-1}$	- b_c , mV dec $^{-1}$	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	116.7	-492.5	85	1400	53.29	-
0.05	121.80	-503.8	49	512	55.47	-4
0.3	78.21	-411	75	332	35.70	33
0.4	74.21	-437.2	100	327	33.88	36
0.75	54.97	-427.5	130	277	25.09	53

2.1.2. Linear polarization method

MCI® 2005

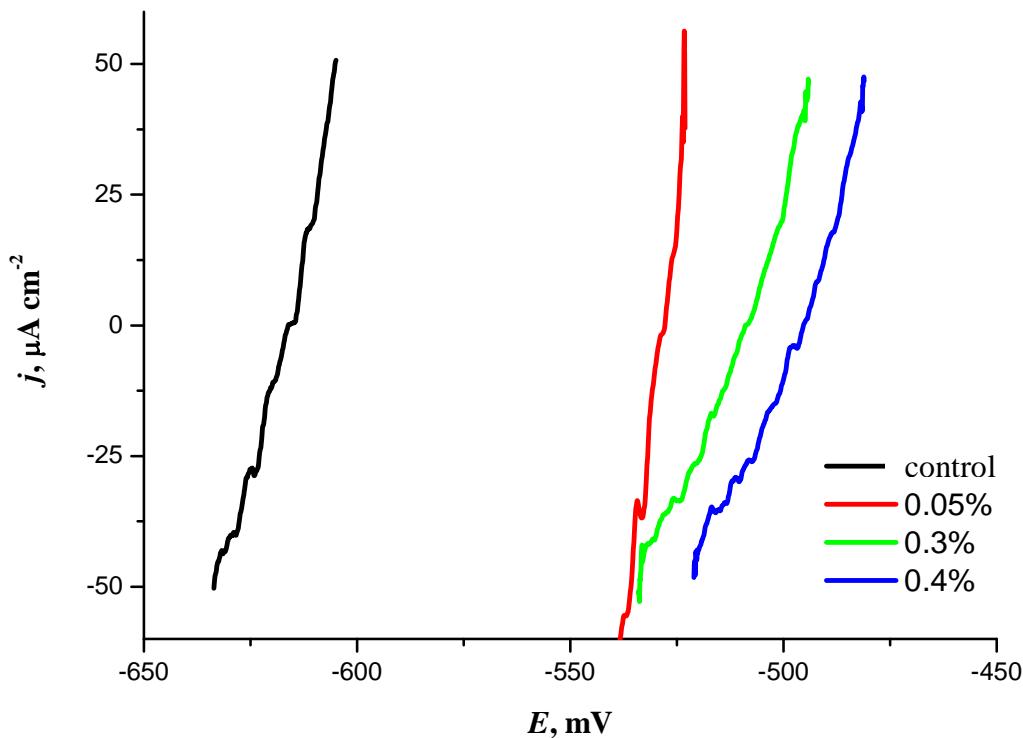


Figure 13. Polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2005 in different concentrations

Table 7. Corrosion parameters determined by the use of linear polarization method

c, vol %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	R_p , Ωcm^2	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.05	221.2	-528.3	134.5	101.00	-81
0.3	50.55	-508.7	431.3	23.08	59
0.4	47.47	-495.6	435.8	21.67	61

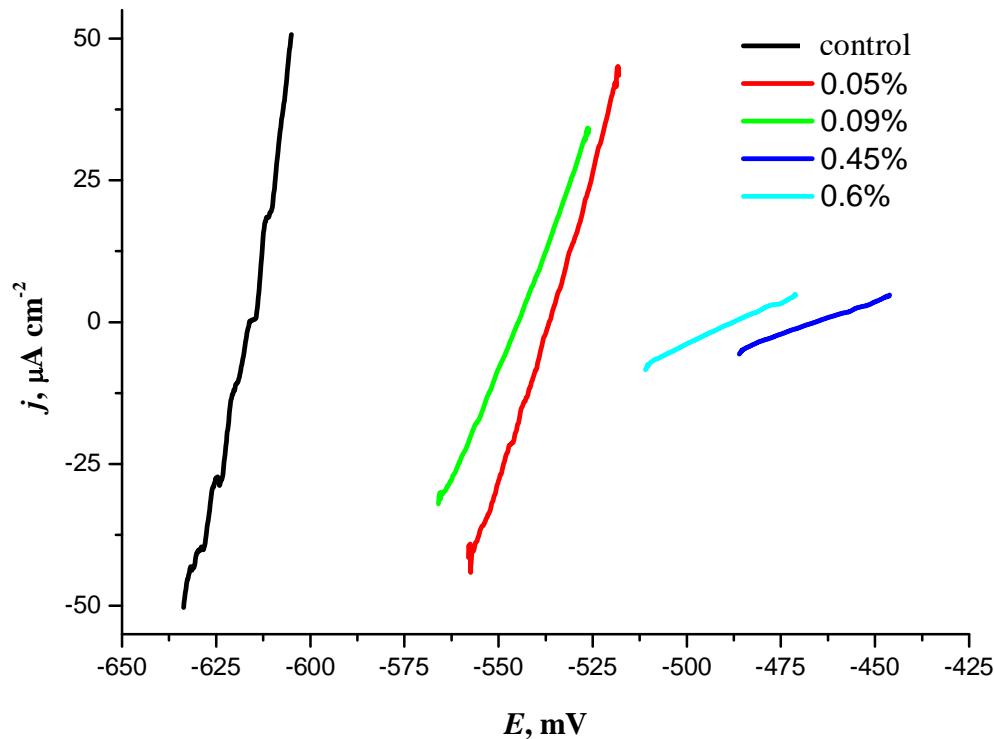
MCI® 2005NS

Figure 14. Polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2005NS in different concentrations

Table 8. Corrosion parameters determined by the use of linear polarization method

c , vol %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	R_p , Ωcm^2	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.05	29.14	-536.5	351.0	13.30	76
0.09	52.25	-544.8	473.6	23.85	57
0.45	6.981	-487.7	2607.0	3.19	94
0.6	5.613	-465.9	3430.5	2.56	95

MCI® 2006

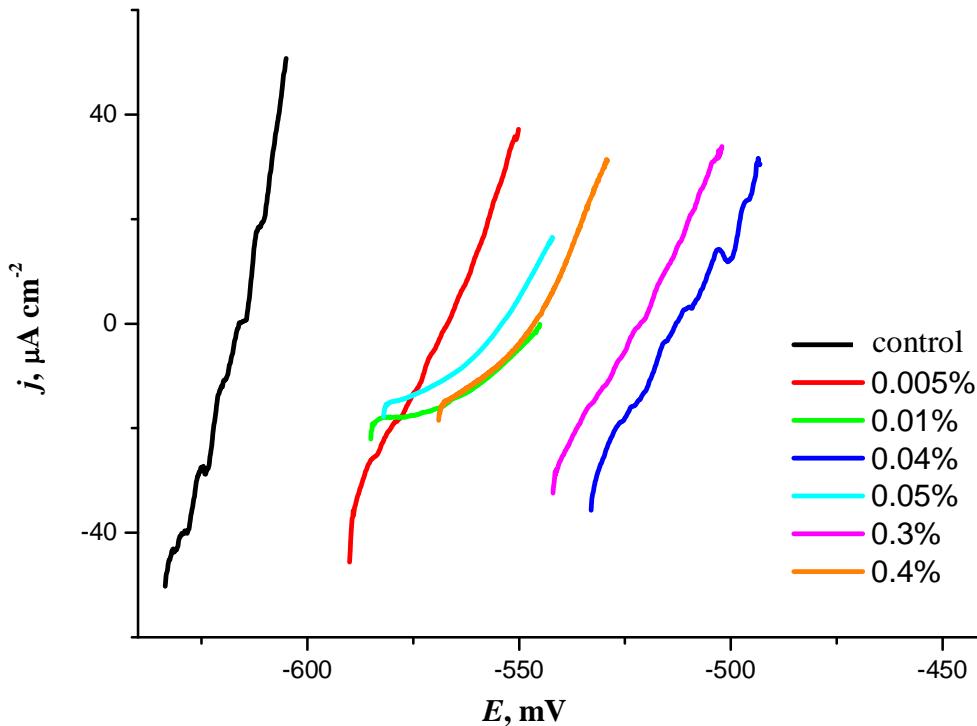


Figure 15. Polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2006 in different concentrations

Table 9. Corrosion parameters determined by the use of linear polarization method

c , wt %	j_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr} , mV	R_p , Ωcm^2	Corr. rate, mpy	z_{inh} , %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.005	33.95	-567.1	461.5	15.50	72
0.01	18.27	-543.3	1117.1	8.34	85
0.04	30.67	-554.2	692.8	14.00	75
0.05	37	-546.8	633.7	16.89	70
0.3	42.5	-512.5	617.2	19.40	65
0.4	56.34	-521.6	507.6	25.72	54

MCI® 2006NS

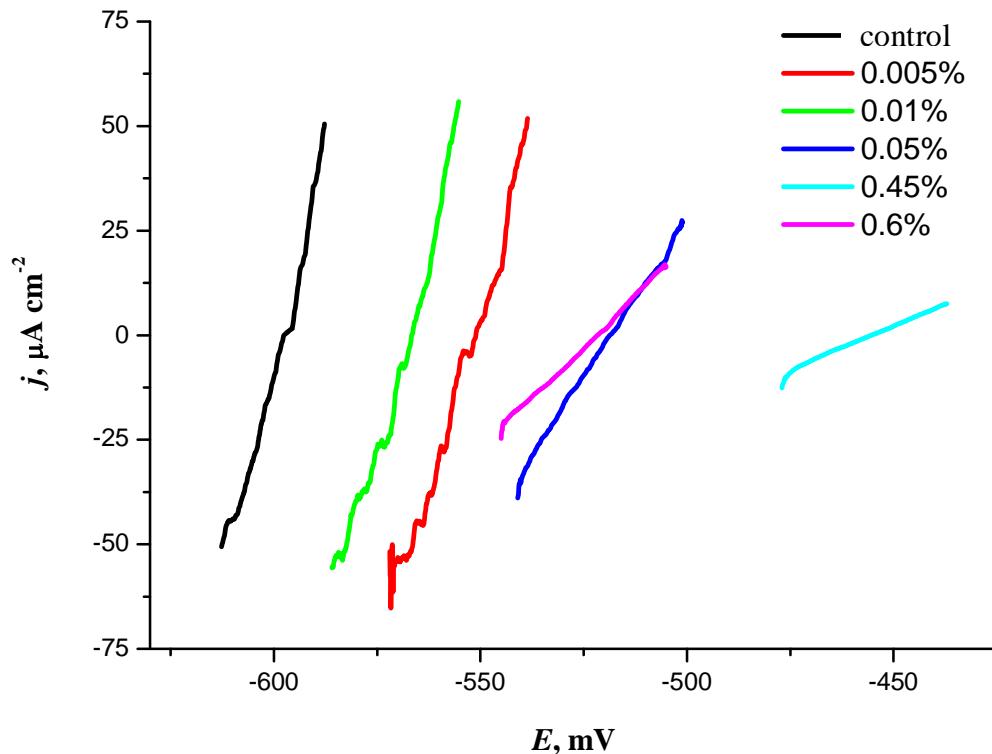


Figure 16. Polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2006NS in different concentrations

Table 10. Corrosion parameters determined by the use of linear polarization method

c, wt %	j_{corr}, $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{corr}, mV	R_p, Ωcm^2	Corr. rate, mpy	z_{inh}, %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.005	49.66	-551.5	313.1	22.67	59
0.01	55.25	-566.6	207.3	25.22	54
0.05	19.78	-521.6	803.1	9.03	84
0.45	22.23	-455.3	1974.3	10.15	82
0.6	11.57	-363	4270.4	5.28	91

VpCI™ 611

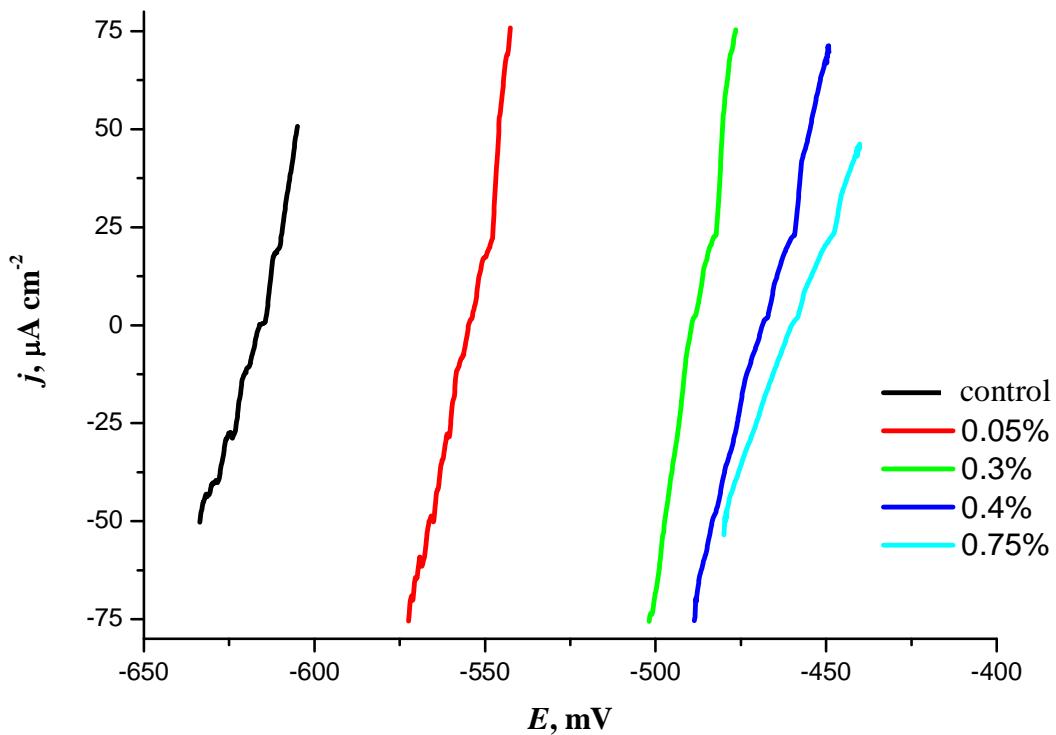


Figure 17. Polarization curves for pure iron in unprotected system and with addition of MCI® 2006NS in different concentrations

Table 11. Corrosion parameters determined by the use of linear polarization method

c, vol %	$j_{corr},$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{corr},$ mV	$R_p,$ Ωcm^2	Corr. rate, mpy	$z_{inh},$ %
-	121.9	-616.1	286.8	55.60	-
0.05	76.13	-554.7	325.7	34.75	38
0.3	139.2	-488.8	243.4	63.56	-14
0.4	92.56	-468.6	456.0	42.26	24
0.75	84.53	-459.9	579.2	38.59	31

2.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy

MCI® 2005

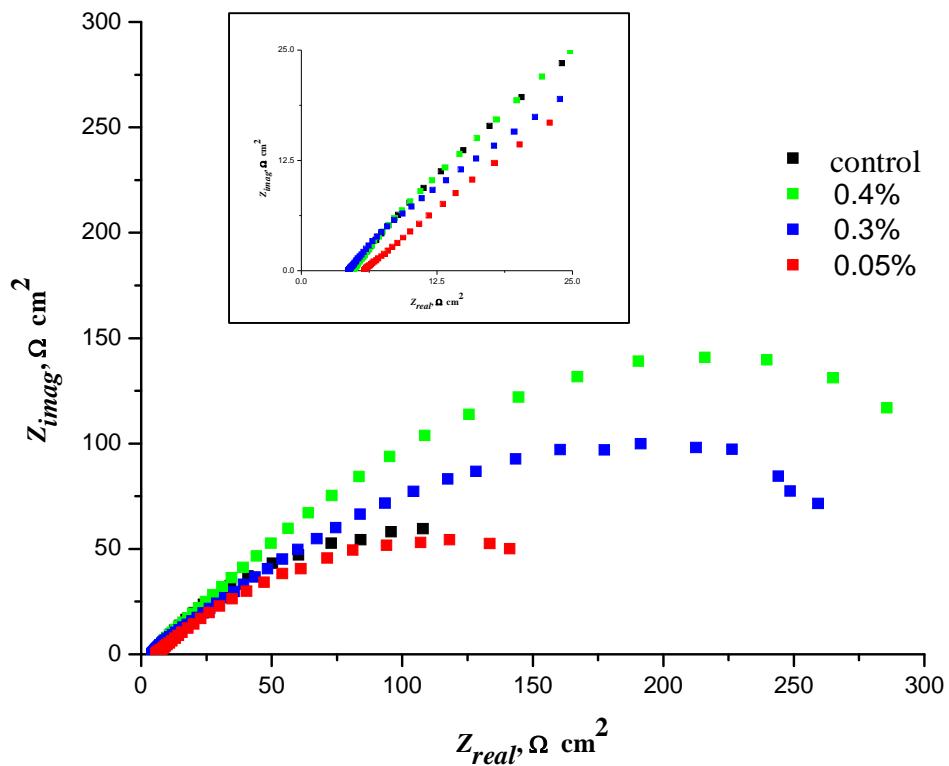


Figure 18. Nyquist plot of impedance spectra for iron electrode in 3.5% NaCl solution without inhibitor and for various concentrations of MCI® 2005

Table 12. Impedance parameters for iron with and without MCI® 2005 in 3.5% NaCl

c , vol %	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04\cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31\cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	4.5	$6.89\cdot 10^{-4}$	0.68	2.3	$3.50\cdot 10^{-3}$	0.52	234.5
0.3	3.4	$1.78\cdot 10^{-3}$	0.66	43.2	$3.15\cdot 10^{-3}$	0.58	354.9
0.4	6.1	$1.04\cdot 10^{-3}$	0.67	135.6	$4.99\cdot 10^{-4}$	0.85	396.3

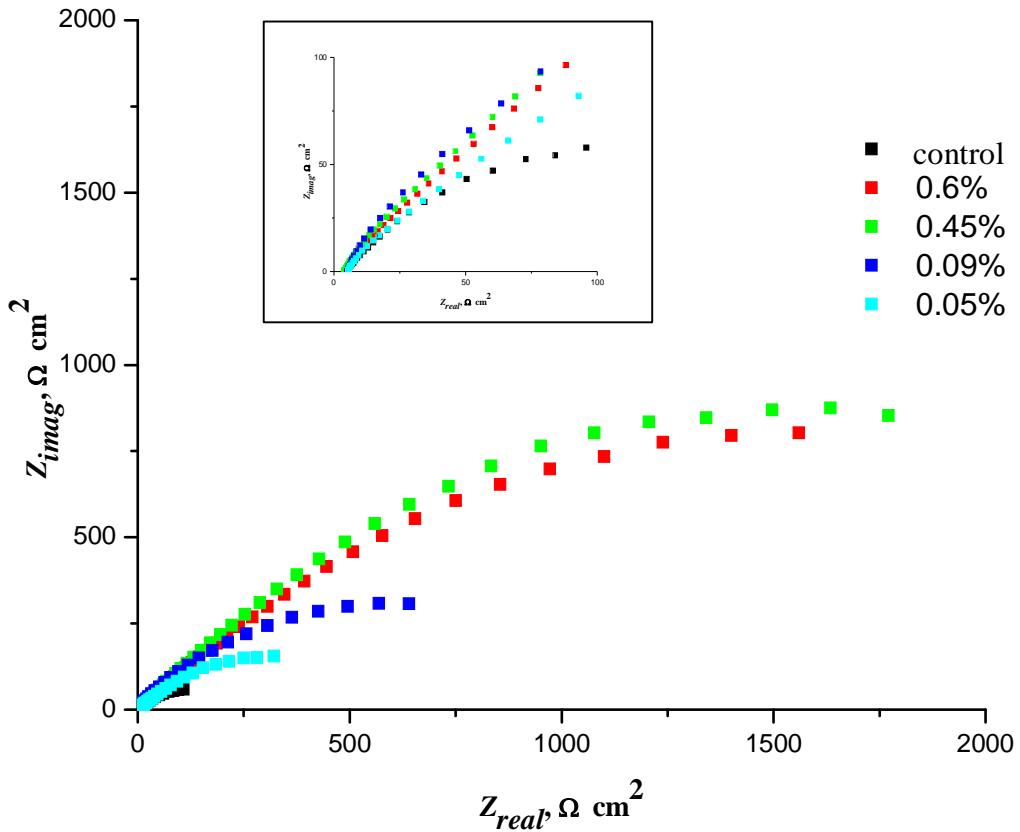
MCI® 2005NS

Figure 19. Nyquist plot of impedance spectra for iron electrode in 3.5% NaCl solution without inhibitor and for various concentrations of MCI® 2005NS

Table 13. Impedance parameters for iron with and without MCI® 2005NS in 3.5% NaCl

c , vol %	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	5.1	$6.09 \cdot 10^{-4}$	0.76	51.4	$1.81 \cdot 10^{-3}$	0.56	560.0
0.09	5.0	$3.06 \cdot 10^{-4}$	0.81	116.3	$9.40 \cdot 10^{-4}$	0.54	1124.9
0.45	3.8	$6.17 \cdot 10^{-4}$	0.73	151.8	$1.03 \cdot 10^{-3}$	0.57	3260.9
0.6	4.1	$6.55 \cdot 10^{-4}$	0.74	97.7	$1.43 \cdot 10^{-3}$	0.55	3282.1

MCI® 2006

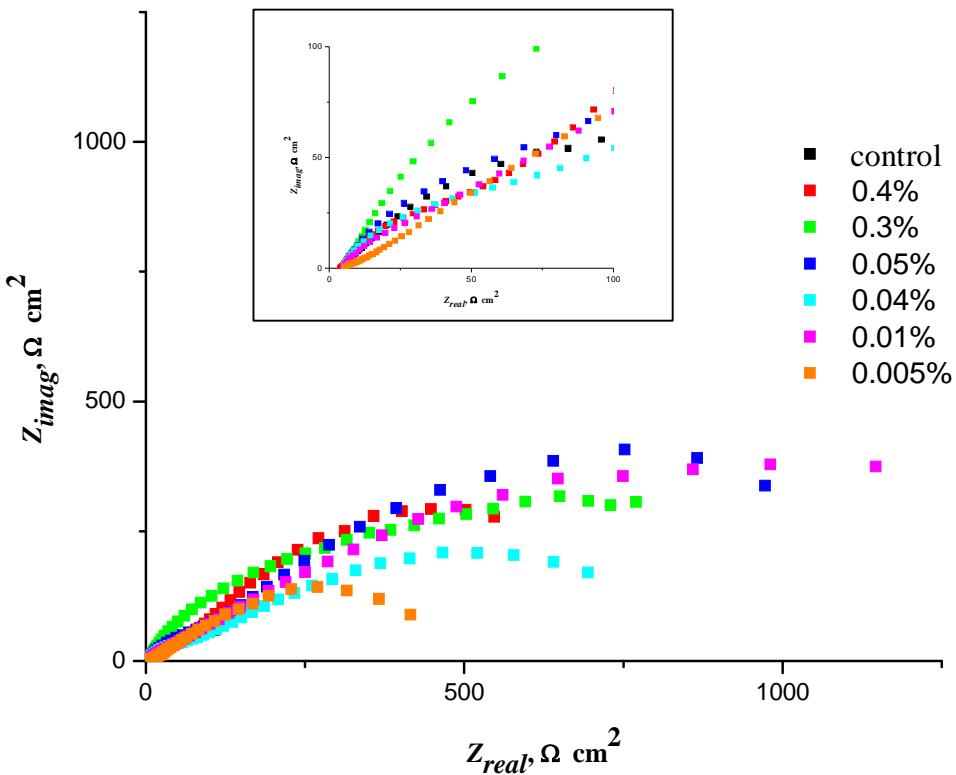


Figure 20. Nyquist plot of impedance spectra for iron electrode in 3.5% NaCl solution without inhibitor and for various concentrations of MCI® 2006

Table 14. Impedance parameters for iron with and without MCI® 2006 in 3.5% NaCl

c , wt %	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04\cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31\cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.005	5.0	$1.93\cdot 10^{-3}$	0.50	15.6	$4.07\cdot 10^{-3}$	0.53	675.6
0.01	4.8	$1.99\cdot 10^{-4}$	0.72	44.9	$1.95\cdot 10^{-3}$	0.50	2052.8
0.04	4.7	$9.43\cdot 10^{-5}$	0.78	65.8	$2.05\cdot 10^{-3}$	0.50	1003.2
0.05	4.8	$2.41\cdot 10^{-4}$	0.75	132.3	$1.52\cdot 10^{-3}$	0.64	1350.2
0.3	5.5	$2.56\cdot 10^{-4}$	0.77	458.6	$1.45\cdot 10^{-3}$	0.60	904.3
0.4	4.1	$6.82\cdot 10^{-4}$	0.71	86.7	$3.03\cdot 10^{-3}$	0.71	921.6

MCI® 2006NS

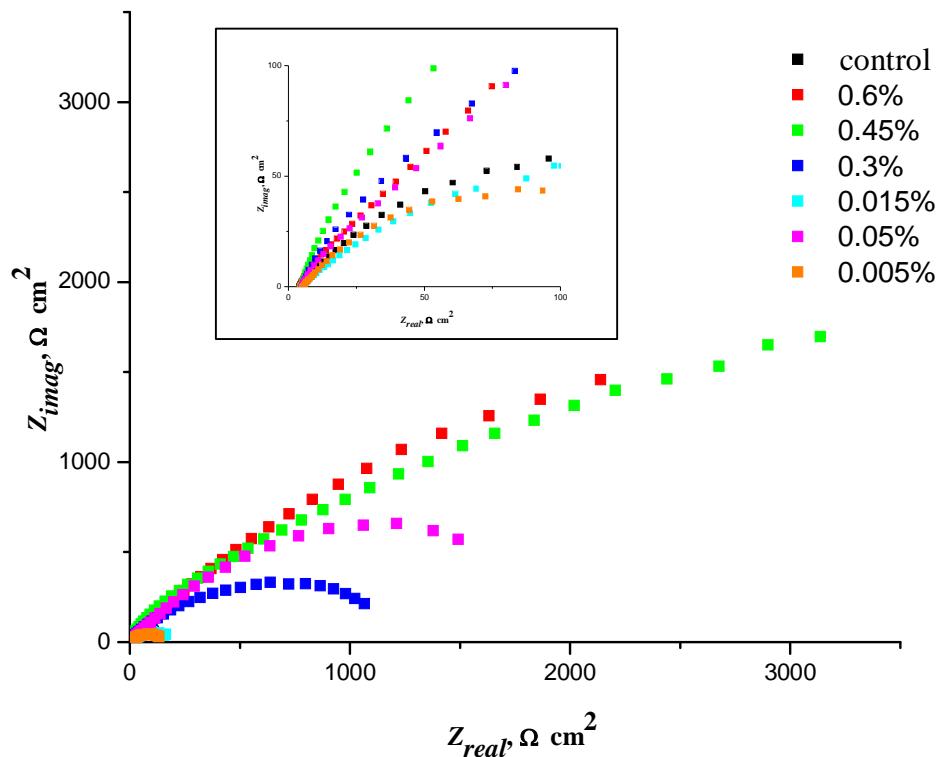


Figure 21. Nyquist plot of impedance spectra for iron electrode in 3.5% NaCl solution without inhibitor and for various concentrations of MCI® 2006NS

Table 15. Impedance parameters for iron with and without MCI® 2006NS in 3.5% NaCl

c , wt %	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^a \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.005	5.1	$3.53 \cdot 10^{-4}$	0.83	0.8	$4.40 \cdot 10^{-3}$	0.61	157.9
0.015	4.9	$3.27 \cdot 10^{-3}$	0.55	0.5	$6.18 \cdot 10^{-6}$	1.00	218.1
0.03	4.9	$2.13 \cdot 10^{-4}$	0.82	108.0	$8.51 \cdot 10^{-4}$	0.50	1278.8
0.05	4.7	$3.38 \cdot 10^{-4}$	0.78	74.0	$1.02 \cdot 10^{-3}$	0.59	2359.7
0.45	4.5	$2.02 \cdot 10^{-4}$	0.84	292.7	$6.90 \cdot 10^{-4}$	0.50	10417.0
0.6	3.9	$4.52 \cdot 10^{-4}$	0.77	70.5	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.55	6459.8

VpCI™ 611

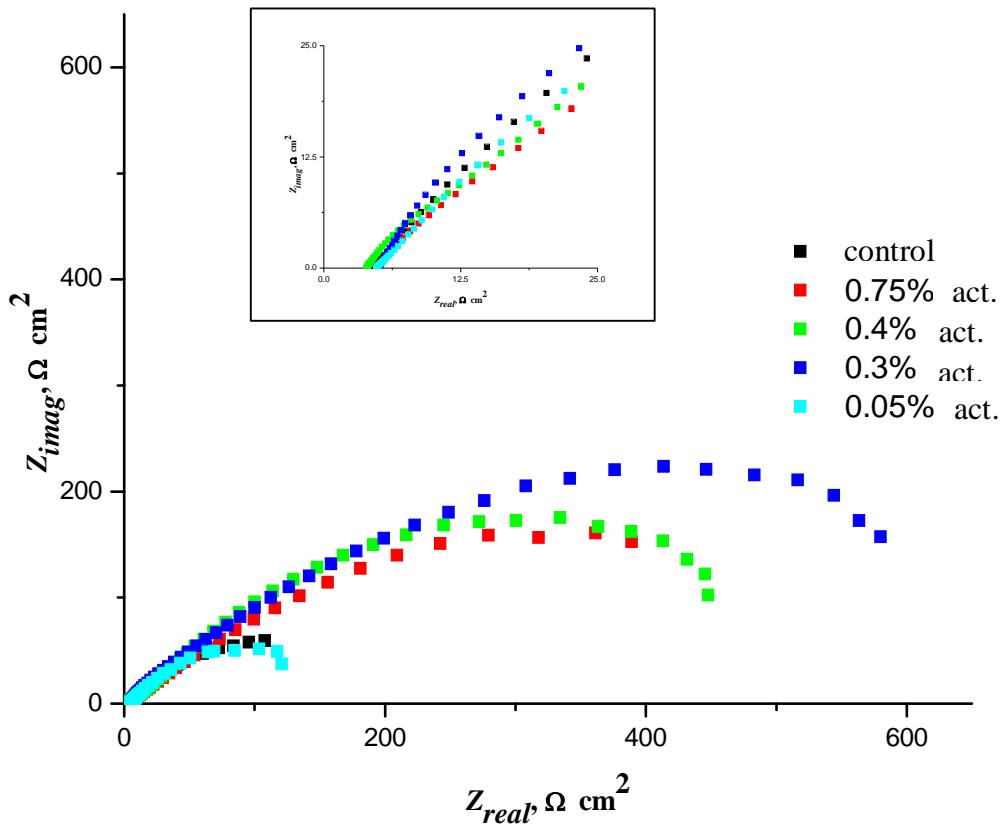


Figure 22. Nyquist plot of impedance spectra for iron electrode in 3.5% NaCl solution without inhibitor and for various concentrations of VpCI™ 611

Table 16. Impedance parameters for iron with and without VpCI™ 611 in 3.5% NaCl

c , vol.%	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_f , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f , $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{dl} , $\text{S}\cdot\text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{dl}	R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$
-	4.4	$6.04 \cdot 10^{-3}$	0.61	6.7	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.80	217.4
0.05	4.8	$3.51 \cdot 10^{-3}$	0.66	6.8	$2.45 \cdot 10^{-3}$	0.62	181.1
0.3	4.6	$1.52 \cdot 10^{-3}$	0.52	1.2	$4.07 \cdot 10^{-5}$	0.94	975.8
0.4	3.9	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.70	27.5	$2.72 \cdot 10^{-3}$	0.61	613.6
0.75	4.9	$5.63 \cdot 10^{-4}$	0.71	21.0	$2.37 \cdot 10^{-3}$	0.50	726.8

2.2. Gravimetric measurements

Gravimetric measurements were conducted by the ASTM G31-72 (1990) standard. Used samples were carbon steel plates marked AISI 4130, MIL-S-1879.

Volume: 100 mL

Test duration: 240h

Temperature: 22 °C

Plate area: 12.19 cm²



Picture 23. Carbon steel plates after 240h in 3.5% Sodium chloride solution

Table 17. Results of corrosion test by gravimetric method

Inhibitor	m_1, g	m_2, g	$\Delta m, \text{g}$	$v \cdot 10^8, \text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$z_{inh}, \%$
Control	7.9643	7.9324	0.0319	3.0286	-
MCI 2005, 0.05 vol %	7.9250	7.9068	0.0182	1.7279	43
MCI 2005NS, 0.05 vol %	7.9161	7.8936	0.0225	2.1361	30
MCI 2006, 0.05 wt%	7.9257	7.9148	0.0109	1.0348	66
MCI 2006NS, 0.05 wt%	7.9430	7.9208	0.0222	2.1077	31
VpCI 611, 0.75% act.	7.9292	7.9107	0.0185	1.7564	42

3. DISCUSSION

The aim of this study was to examine the inhibition activity of five commercial inhibitors produced by Cortec Corporation, St. Paul, MN, USA on corrosion of carbon steel in the marine environment. The conditions that prevail in these environments were simulated by using 3.5% sodium chloride solution.

Inhibitors are environmentally friendly and their protective properties were tested by the means of electrochemical and gravimetric methods.

Electrochemical methods used in this investigation were Tafel extrapolation method, linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy.

Gravimetric measurements were conducted by ASTM G31-72 (1990) standard.

Inhibitor efficiencies were calculated using equation (24).

3.1. Tafel extrapolation method

Figure 8. shows anodic and cathodic polarization curves for iron in 3.5% sodium chloride solution with and without the addition of MCI® 2005. Polarization measurements were conducted in a wide spectrum of potential, ± 250 mV around the open circuit potential in order to thoroughly examine inhibitors influence on polarization curves. Corrosion parameters determined by this method are shown in Table 2. Results show that MCI® 2005 is a mixed inhibitor which means that it affects both anodic and cathodic reaction since there is no significant shift of corrosion potential in positive or negative direction. Corrosion current densities shown in Table 2. demonstrate how in the presence of functioning inhibitor corrosion process slows down. Minimal value of corrosion rate in investigated concentration interval was achieved at the concentration of 0.5 vol% and was 17.92 mpy (mils per year) where inhibitor efficiency was 66%.

Figure 9. shows anodic and cathodic polarization curves for iron in 3.5% sodium chloride solution with and without the addition of MCI® 2005NS. Detailed observation of the curves showed pronounced anodic effect only at the lowest concentrations used in the tests which is demonstrated by the polarization curves shift towards positive values of the potential. At the higher concentrations values of both anodic and cathodic current were reduced. Corrosion parameters determined by this method are listed in Table 3. Density of corrosion current is decreased by the increase of inhibitor concentration, except for concentration of 0.09 vol% that showed decrease of inhibitor efficiency in regard to other tested concentrations. The lowest value of corrosion rate in the investigated concentration range was obtained for the inhibitor concentration of 0.45 vol% and it was 1.99 mpy. Inhibitor efficiency in that case equals 96%.

Figure 10. shows anodic and cathodic polarization curves for iron in 3.5% sodium chloride solution with and without the addition of MCI® 2006. Corrosion parameters determined by this method are listed in Table 4. This inhibitor acts as a mixed inhibitor considering the values of corrosion potentials that do not change significantly in either the anodic or cathodic direction. Unlike the previous two inhibitors, MCI® 2006 does not execute the rule by which increased inhibitor concentration means increased effectiveness. The lowest corrosion rate was obtained at concentrations of 0.04 wt%, and it was 12.44 mpy. Inhibitor efficiency in this case

was 77%. At four times lower concentration of 0.01 wt% inhibitor efficiency was 76% and in the investigated concentration range it can be considered optimal, economical respectively.

Figure 11. shows anodic and cathodic polarization curves for iron in 3.5% sodium chloride solution with and without the addition of MCI® 2006NS. It can be observed, from the polarization curves and the corrosion parameters shown in Table 5., that MCI® 2006NS has stronger influence on anodic reaction than on the cathodic reaction which is evident from the shift of corrosion potential towards more positive values. The lowest corrosion rate was obtained for concentration of 0.6 wt% and it was 3.52 mpy. Inhibitor efficiency in that case was 93%.

From the results obtained for all four tested inhibitors mentioned above it can be concluded that NS formulations proved to be better inhibitors as demonstrated by the corrosion parameters listed in Tables 2., 3., 4., 5. Corrosion rates for MCI® 2005NS and MCI® 2006NS are almost tenfold less than in MCI® 2005 and MCI® 2006.

Figure 12. shows anodic and cathodic polarization curves for iron in 3.5% sodium chloride solution with and without the addition of VpCl™ 611. Tested concentrations marked as “act.” are actually concentrations of active substances, and there is 15% of active substances in VpCl™ 611. Therefore concentration of 0.75 vol.% act corresponds to total concentration of 5 vol.% VpCl™ 611. This inhibitor has been tested by OSPAR regulations, it is biodegradable and disappears from the environment in 28 days.^[44] Concentration recommended by the manufacturer when mixed with sea water is 25%.

Corrosion parameters determined by Tafel extrapolation method are listed in Table 6. Polarization curves demonstrate anodic nature of this vapor phase inhibitor which is visible from the shift of corrosion potential towards more positive values and from the increase of corrosion rate at the concentration of 0.05 vol.% act. in comparison to uninhibited system. With everything mentioned in mind it is necessary to keep track of concentration so that it would not fall under critical value and cause corrosion rate increase (in comparison to uninhibited system). Generally, increase of inhibitor concentration causes decrease of value of corrosion rate, except in case when concentration of 0.05 vol.% act. is used; which is a proof of slowdown of corrosion process. The lowest corrosion rate was obtained for a concentration of 0.75 vol.% act. or 5% total and it was 25.09 mpy. The inhibitor efficiency in that case was 53%.

3.2. Linear polarization method

Results obtained by the linear polarization method for MCI® 2005 are shown in Figure 13. Corrosion parameters are listed in Table 7. Except for the concentration of 0.05 vol.% that showed negative results, by observing the polarization curves it can be concluded that increase of inhibitor concentration reduces the slope and thus causes increase of polarization resistance. Lowest corrosion rate in tested concentration interval was obtained at the 0.4 vol.% and equals 21.67 mpy. Inhibitor efficiency in that case was 61%.

Results obtained by the linear polarization method for MCI® 2005NS are shown in Figure 14. Somewhat more pronounced effect on the anodic reaction is visible from the shift of corrosion potential towards more positive values. Corrosion parameters obtained by this method are shown in Table 8. In tested concentration interval, lowest corrosion rate was obtained for 0.6 vol.% and it was 2.56 mpy. Inhibitor efficiency in that case equals 95%. Slightly lower efficiency of 94% was obtained for concentration of 0.45 vol.% and that concentration can be considered as economic one.

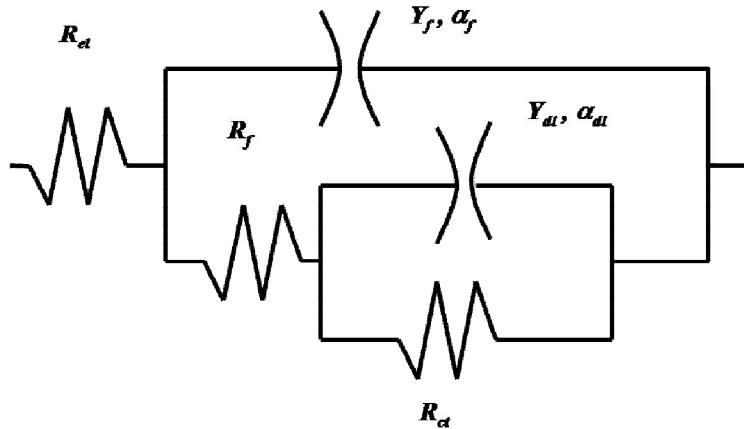
Figure 15. shows results obtained by linear polarization method for MCI® 2006 and in Table 9. are listed corrosion parameters. The best results, i.e. the lowest corrosion rates were obtained for concentration of 0.01 wt.% where the value of corrosion rate was 8.34 mpy. Inhibitor efficiency in that case equals 85%.

Figure 16. shows results obtained by linear polarization method for MCI® 2006NS. Corrosion parameters are listed in Table 10. Quick observation of the results leads to conclusion that MCI® 2006NS is similar to MCI® 2005NS. It is visible that slopes of polarization curves in system with inhibitor are greater than the one in system without the inhibitor indicating an increase of polarization resistance, i.e. decrease of corrosion rate. The shift of corrosion potential of more than 250 mV in anodic direction points out the strong anodic activity of this inhibitor. In the investigated concentration range the best result was obtained at concentration of 0.6 wt.% where the value of corrosion rate was 5.28 mpy. Inhibitor efficiency at this concentration was 91%.

Figure 17. shows results obtained by the use of linear polarization resistance method for the vapor phase corrosion inhibitor VpCI™ 611. The shift of corrosion potential of more than 150 mV in anodic direction (towards more positive values) confirms results obtained by Tafel extrapolation method and points out strong effect on anodic reaction. The best results were obtained at the concentration of 0.05 vol.% act. where corrosion rate was 38.59 mpy and inhibitor efficiency 38%. Results are listed in Table 11.

3.3. Electrochemical impedance spectroscopy

Impedance spectra obtained in frequency interval from 10^{-2} to 10^5 Hz can be approximated with appropriate model, equivalent electrical circuit respectively (*Picture 24.*).



Picture 24. Equivalent electrical circuit representing studied system

Equivalent electrical circuit used to analyze impedance spectra is consisted from following components:

R_e	electrolyte resistance
R_f	oxide film surface layer resistance or inhibiting film resistance
Y_f	oxide film surface layer capacity or inhibiting film capacity
R_{ct}	charge transfer resistance
Y_{dl}	double layer capacity
α	coefficient which shows deviation from ideal capacitive behavior ($\alpha=1$ – ideal)

Circuit is consisted of two capacitive loops that correspond to two processes. Highest frequencies are described with $R_f - Y_f$ circuit that describes dielectric properties of oxide film covering the electrode. Low frequencies area is described with $R_{ct} - Y_{dl}$ circuit that describes

electrochemical reaction itself. Capacitive behavior is described with constant phase element whose admittance is described by following equation:

$$A = Y(j\omega)^\alpha \quad (24)$$

Resistance and capacity values were obtained by comparing electrical circuit parameters with experimental results.

From Tables 12., 13., 14., 15., and 16. it is evident that charge transfer resistance in uninhibited system equals $217.4 \Omega \text{ cm}^2$ while resistance of the film is negligible and can be assumed that there is no oxide film formation on the electrode surface thus that kind of system can be described using only second part of the electrical equivalent circuit.

Figure 18. shows impedance spectra for pure iron in system without inhibitor and with the addition of inhibitor MCI® 2005. Impedance parameters obtained by comparing experimental data with equivalent electrical circuit parameters are listed in Table 12. It is evident that increase of inhibitor concentration causes increase of charge transfer resistance. Maximum value (in investigated concentration interval) of charge transfer resistance was obtained at the 0.4 vol.% concentration and it equals $396.3 \Omega \text{ cm}^2$. Comparing to the uninhibited system, at 0.4 vol.% highest electrolyte resistance was exhibited by the tested compound that indicates low conductivity of inhibitor in question. At the same concentration, maximum film resistance was observed and it was $135.6 \Omega \text{ cm}^2$. In system with 0.05 vol. % film resistance values are negligible. Low resistance values indicate that there is no significant oxide or inhibitor layer forming which means that process can be described by the use of second part of equivalent electrical circuit.

Figure 19. shows Nyquist plot of impedance spectra for pure iron in unprotected system and a system with the addition of MCI® 2005NS. Observing the results listed in Table 13. it is obvious that with the increase of inhibitor concentration charge transfer resistance increases also which testifies of corrosion process slowdown. Although concentration of 0.6 vol. % exhibits maximum value of charge transfer resistance, maximum overall impedance curve diameter increase was obtained for 0.45 vol.%. The latter can be explained observing the resistance

values. Surface film resistance at 0.45 vol. % concentration is greater than surface film resistance at the concentration of 0.6 vol.% and that way it had affected overall resistance u system that is somewhat greater than the overall resistance at the concentration of 0.6 vol.%. At the concentration of 0.09 vol. % minimal surface layer capacity value was obtained which means that that layer is either the thickest one or regular and nonporous (also can be thin) and cannot store large charge quantities.

Figure 20. shows Nyquist plot of impedance spectra for pure iron in unprotected system and a system with the addition of MCI® 2006. Increase of impedance curve diameter indicates that the corrosion process is slowing down. Maximal value of charge transfer resistance was at relatively low inhibitor concentration of 0.01 wt. % and it was $2052.8 \Omega \text{ cm}^2$. Increase of inhibitor concentration leads to improvement of protective properties of the surface film and stated can be seen from the increase in resistance of the surface film, however charge transfer resistance decreases at the same time indicating that further concentration increase does not contribute to further reduction of corrosion rate, as what has already been observed in polarization measurements.

Figure 21. shows Nyquist plot of impedance spectra for pure iron in unprotected system and a system with the addition of MCI® 2006NS. Observing the impedance curves it can be concluded that corrosion process is slowing down since the diameter increase is visible in comparison to the system without the inhibitor. Parameters obtained by the use of this method are listed in Table 15. Maximum charge transfer resistance for tested concentration interval was obtained for inhibitor concentration of 0.45 wt. % and it was $10417.0 \Omega \text{ cm}^2$. Value specified was also maximum charge transfer resistance value obtained in this investigation. At the already mentioned inhibitor concentration maximum oxide film surface layer resistance (inhibiting film resistance) was obtained and it equaled $292.7 \Omega \text{ cm}^2$. Minimum oxide film surface layer capacity (or inhibiting film capacity) was obtained at the same inhibitor concentration which leads to conclusion that in comparison to layers formed at the other tested concentration, this one is either the thickest one or it is regular and nonporous (also can be thin) and cannot store large charge quantities. Surface layer resistances at the concentrations of 0.005 wt.% and 0.015 wt.% were negligibly small and accordingly can be assumed that considerable oxide or inhibitor film on the

metal surface was not formed which means that the process can be described using only second part of the equivalent electric circuit.

Figure 22. shows Nyquist plot of impedance spectra for pure iron in unprotected system and a system with the addition of VpClTM 611 in different concentrations. Parameters obtained by the use of model shown in Figure 29. are listed in Table 16. Same as all inhibited systems tested so far in this investigation, these ones show increase in impedance curve diameter which indicates a corrosion process slowdown in system where inhibitor is used. Maximum charge transfer resistance was obtained in system where concentration of 0.3 vol. % of active substances (equivalent to 2 vol.% total) was used and it was $975.8 \Omega \text{ cm}^2$. Surface layer resistance at this concentration was negligible and can be assumed that protective surface film was not formed. In that case process can be described using only second part of equivalent electrical circuit.

3.4. Gravimetric measurements

Carbon steel plates marked AISI 4130, MIL-S-1879 were exposed to 3.5% sodium chloride solution without the use of inhibitor and with the addition of migrating inhibitors in 0.05% concentration and with the addition of 0.75 vol. % act. (5 vol. % total) of vapor phase inhibitor VpClTM 611. Gravimetical measurements were carried out according to the standard ASTM G31-72 (1990).

Results obtained by the use of this method are listed in Table 17. Visual analysis and data obtained confirmed that maximal corrosion rate was obtained in uninhibited system while the best protection provides MCI[®] 2006 with efficiency of 66%. Other tested inhibitors (MCI[®] 2005, MCI[®] 2005NS, MCI[®] 2006NS, VpClTM 611) have exhibited somewhat lower efficiencies when compared to the ones obtained by the electrochemical methods. Lower values can be explained by the inaccuracies occurred when performing pickling due to the inability to remove corrosion products uniformly.

Visual analysis (Picture 23.) showed that of all carbon steel plates immersed in 3.5% sodium chloride solution with addition of certain inhibitor, the one that was immersed in system with MCI[®] 2005 corroded the most. On plates that were in systems with MCI[®] 2005NS, MCI[®] 2006NS and VpClTM 611 localized corrosion occurred. Results obtained by this method confirmed the ones obtained by the use of electrochemical methods since MCI[®] 2005NS and MCI[®] 2006NS exhibited somewhat more pronounced affect on anodic reaction while VpClTM 611 proved to be anodic inhibitor whose concentration in system needs to be monitored and used in higher concentrations than the one used in gravimetical method to avoid localized corrosion.

4. CONCLUSION

In this thesis, possibility of carbon steel protection by the use of environmentally friendly inhibitors was tested. Carbon steel was investigated since it is a widely used material. Poor anticorrosive properties make it liable to accelerated deterioration, especially in the conditions of marine atmosphere where chloride ions represent major threat to objects where carbon steel was used as one of the construction materials. Inhibitors used were environmentally friendly, commercial inhibitors produced by Cortec Corporation. Two types of inhibitors were tested, migrating corrosion inhibitors used (in practice) in protection of steel reinforcement in concrete, and vapor phase corrosion inhibitor used in wet abrasive blasting, water blasting and ballast tank preservation

Tests were conducted using electrochemical (Tafel extrapolation method, linear polarization method, electrochemical impedance spectroscopy) and gravimetric methods. Measurements were performed in 3.5% sodium chloride solution that simulated conditions of marine atmosphere.

Results obtained for MCI® 2005, in tested concentration interval, showed maximum efficiency at 0.4 vol. % concentration which equaled 66% according to the Tafel extrapolation method and 61% according to the linear polarization method.

MCI® 2005NS is very similar to the previously mentioned inhibitor since they are based on the same chemical composition, noting that in addition NS formula contains setting time accelerator. Maximum efficiency was exhibited at the 0.45 vol. % according to the Tafel extrapolation method and it was 96% while according to the linear polarization maximum efficiency was exhibited at the 0.6 vol.% concentration and it equaled 95%. Somewhat lower efficiency was obtained at the 0.45 vol. % concentration and it was 94% and in tested concentration interval stated concentration can be considered optimal taking into account lower inhibitor consumption and minimal difference in efficiency values.

In tested concentration interval, results obtained for MCI® 2006 showed highest efficiencies at relatively low inhibitor concentration of 0.01 wt. % where they equaled 76% according to Tafel extrapolation method, and 85% according to the linear polarization method. Given that better results were exhibited in Tafel extrapolation method using concentration of

0.04 wt.%, said was not marked as optimal (in tested concentration interval) since four times lower concentration showed slightly lower efficiency of 76% differing from the highest one in only one percent. That way satisfactory level of protection is achieved with minimal inhibitor consumption.

Highest efficiencies for MCI® 2006NS were acquired at the concentrations of 0.6 wt.% where they reached up to 93% and 91% in case of Tafel extrapolation method and linear polarization method, respectively.

VpCl™ 611 showed best results at 0.75 vol. % of active substances (5 vol.% total) where inhibitor efficiency equaled 53% according to the Tafel extrapolation method. In case of linear polarization method, best results were exhibited at 0.05 vol. % act. and inhibitor efficiency was 38%.

Electrochemical impedance spectroscopy confirmed results obtained by the use of polarization methods (Tafel extrapolation method, linear polarization method). Measurements performed by the use of this method also showed corrosion resistance improvement in the system that contained inhibitor. The use of this method ensured useful insight into the nature of tested electrochemical system and provided valuable data such as electrolyte resistance, surface layer resistance, and charge transfer resistance at the electrode – solution interface, furthermore electrical double layer capacity and surface layer capacity. Using equation (20) corrosion current densities were calculated that were used in equation (24) to calculate inhibitor efficiencies. Best results were obtained at the following concentrations:

For MCI® 2005 at 0.4 vol. % concentration with the efficiency of 68%

For MCI® 2005NS at 0.45 vol. % concentration with the efficiency of 96%

For MCI® 2006 at 0.01 wt. % concentration with the efficiency of 94%

For MCI® 2006NS at 0.45 wt. % concentration with the efficiency of 97%

For VpCl™ 611 at 0.75 vol. % act. concentration with the efficiency of 67%.

Best results by the use of gravimetrical method were obtained for MCI® 2006 with the efficiency of 66% at the 0.05 vol. % concentration. Localized corrosion was noticed on carbon steel samples immersed in system with the addition of MCI® 2005NS, MCI® 2006NS and VpCl™ 611 which confirmed their pronounced effect on anodic corrosion reaction and can be

concluded that these inhibitors are to be used in higher concentrations than the one used in gravimetical measurements.

Taking into account all the methods used in this investigation to analyze efficiencies of environmentally friendly inhibitors it can be said that results obtained by the use of four different methods showed satisfactory level in result coherence and that most of inhibitors produced by Cortec Corporation, in tested concentration interval, provide high level of protection of carbon steel in marine environment.

This research confirmed that studied plant extracts can be used as efficient inhibitors for carbon steel protection from aggressive effect of chloride media.

5. REFERENCES

1. E. Stupnišek – Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. I. Filipović i S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb 1991.
3. <http://corrosion-doctors.org/Forms-pitting/Pitting.htm>
4. [http://www.worldsteel.org/?action=stats&type=steel&period=latest&month=13&year=2009,](http://www.worldsteel.org/?action=stats&type=steel&period=latest&month=13&year=2009)
5. <http://www.corrosioncost.com/summary.htm>
6. <http://www.ktf-split.hr/periodni/fe.html>
7. <http://www.hindu.com/thehindu/holnus/001200903261611.htm>
8. Rakesh Tewari: The origins of iron-working in India: new evidence from the Central Ganga Plain and the Eastern Vindhya, <http://antiquity.ac.uk/projgall/tewari/tewari.pdf>
9. Michael F. Ashby, David R. H. Jones: Engineering Materials 2 (with corrections ed.). Pergamon Press, Oxford (1992) [1986]
10. B. Kraut, Strojarski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb, 1988.
11. V. B. John: Introduction to Engineering Materials, Macmillan, <http://www.tech.plym.ac.uk/sme/desnotes/stainless.htm>
12. http://www.roymech.co.uk/Useful_Tables/Matter/Steel_Europe.html#10027
13. http://www.efunda.com/Materials/alloys/alloy_home/steels_properties.cfm
14. R. Donald, P. Lesue, Chol K. Syn and Oleg D. Sherby: Ultrahigh Carbon Steel for Automotive Applications, Stanford University, www.steel.org
15. http://www.efunda.com/materials/alloys/carbon_steels/medium_carbon.cfm
16. <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=D37626D7DC049E8AB7C0A461F0F7587C?purl=/201800-ruwMww/webviewable/>
17. R. B. Griffin, Marine atmospheres, Metals handbook, 9th ed., Vol 13, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
18. F. Mansfeld: Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker Inc., New York, 1979
19. R. Winston Revie: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and sons Inc., New York, 2000.
20. O. L. Riggs, Jr. in C. C. Nathan (Ed.), Corrosion inhibitors, NACE, Huston, TX, 1973.

21. I. Bockris: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press, New York and London, 1981.
22. I. L. Rozenfeld: Corrosion inhibitors, McGraw – Hill Inc., USA, 1981.
23. http://www.longus.hr/uploads/novosti/20040122110009zastita_sanacija_AB_konstrukcija.pdf
24. <http://www.cortecvci.com/Publications/Brochures/MCIBrochure/MCI.pdf>
25. http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji.pdf
26. V. S. Sastri: Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons Inc., UK, 2001.
27. J. G. Thomas, The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors: Principles and Practice, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London, 1976.
28. J. G. Thomas: Corrosion vol.2, London, Newnes-Butterworths, 1976.
29. M. E. Orazen, B. Tribollet: Electrochemical impedance spectroscopy, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
30. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
31. F. Mansfeld: Corrosion **29** (1973) str. 397
32. M. Stern, A. L. Geary: J. Electrochemical Society, **104** (1957) str. 56
33. G. Wranglen: An Introduction to Corrosion and Corrosion Protection of Metals, Institut for Metallskydd, Stockholm, 1972.
34. <http://www.corrosion-project.info/predavanja/EKM/Predavanje052006.pdf>
35. <http://www.suppliersonline.com/propertypages/4130.asp>
36. C. Chandler, M. Kharshan, A. Furman: Sugar Beets Against Corrosion, Corrosion Reviews, Vol. 20, 2002.
37. D. Bjegovic, B. A. Miksic, V. Ukrainczyk, Migrating Corrosion Inhibitor (MCI) as Concrete Admixture, Symposium on Corrosion Control by Coatings, Cathodic Protection and Inhibitors in Seawater, Dubrovnik, 1998.
38. A. Eydelnart, B. A. Miksic, FNACE; L. Gelner: Migrating Corrosion Inhibitors™ For Reinforced Concrete, ConChem Journal, 1993.
39. B. A. Miksic, FNACE: Migrating Corrosion Inhibitors for Concrete Structures ™ For Reinforced Concrete, CorrosionSource.com
40. <http://www.cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/MCI-2005.pdf>

41. N. I. Fattuhi, 1958. Influence of air temperature on the setting of concrete containing set retarding admixtures. *Cement, Concrete, and Aggregates* 7 (1):15-18.
42. <http://www.cortecros.hr/Hrv/Proizvodi.aspx?root=41&id=51>
43. <http://www.cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/MCI-2006NS.pdf>
44. www.cortecvci.com

6. List of symbols

a_a	y-intercept of Tafel anodic line , mV dek ⁻¹
a_c	y-intercept of Tafel cathodic line, mV dek ⁻¹
b_a	Tafel anodic line slope, mV dek ⁻¹
b_c	Tafel cathodic line slope, mV dek ⁻¹
B	constant
B_c	corrosion rate, $\mu\text{m year}^{-1}$
c	inhibitor concentration, mol dm ⁻³
C_{dl}	dual layer capacity, F cm ⁻²
E	potential, V
E_{corr}	corrosion potential, V
f	frequency, Hz
F	Faraday constant, $9.468 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
I	current, A
I_{corr}	corrosion current, A
j	current density, A m ⁻²
j_0	exchange current density, A m ⁻²
j_{corr}	corrosion current density, A m ⁻²
K	adsorption/desorption equilibrium constant
k_0	corrosion rate in uninhibited system
k_i	corrosion rate in inhibited system
R	universal gas constant, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R_{el}	electrolyte resistance, $\Omega \text{ m}^2$
R_{ct}	charge transfer resistance, $\Omega \text{ m}^2$
R_p	polarization resistance, $\Omega \text{ m}^2$
S	working electrode surface, m ²
T	thermodynamic temeperature, K
t	time, h
z_{inh}	inhibitor efficiency, %
Z_{imag}	impedance imaginary component, $\Omega \text{ m}^2$

Z_{real}	impedance real component, $\Omega \text{ m}^2$
z	number of electrons

Greek letters

α	transfer coefficient
ΔG	free enthalpy change, J mol^{-1}
η	overpotential, V
φ	phase angle
θ	surface coverage

Resume

Antonija Kaćunić was born on July 4th 1984 in Split, Croatia. In 2003 graduated from high school in Natural Sciences and Mathematics Gymnasium in Split. The same year was enrolled in Faculty of Chemical Engineering and Technology. During her studies she worked as a undergraduate assistant in a laboratory at the Department of General and Inorganic Chemistry. In 2005. was granted a scholarship of Faculty of Chemical Engineering and Technology. In IX. semester received a scholarship from Cortec Corporation for a three-month research in Minnesota, USA where she worked on her thesis. At the XXI. Croatian meeting of Chemists and Chemical Engineers was involved with the work on a poster "*Influence of nitrogen oxides on atmospheric corrosion of bronze*", authors: A. Granić, A. Kaćunić, A. Keserović, H. Otmačić Ćurković, E. Stupnišek - Lisac. In May 2009. participated in science part of the XIII. International Technology Students Meeting in Umag, Croatia with presentation: "*Acid rain influence on bronze corrosion*", authors: A. Granić, A. Kaćunić, A. Keserović. In September 2009. participated on Eurocorr congress in Nice, France with scientific work and poster: "*Carbon steel protection in marine environment*". She presently works at the Faculty of Chemistry and Technology in Split at Department of Analytical Chemistry as an expert assistant.