

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

**SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

Inženjerstvo, Inženjerstvo u zaštiti okoliša

Ana Granić

**INHIBITORI KOROZIJE BRONCE**

**DIPLOMSKI RAD**

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

Članovi povjerenstva: dr. sc. Ema Lisac, red. prof. u mir.

dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, viša asistentica FKIT

dr. sc. Ante Jukić, FKIT, izvan. prof. FKIT

Zagreb, studeni 2009.

## **ZAHVALA**

---

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Emi Stupnišek Lisac i dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju su mi pružili tijekom izrade diplomskog rada.*

*Također zahvaljujem gospodinu Borisu Mikšiću na jedinstvenoj prilici izrade diplomskog rada u SAD – u.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom čitavog studija.*

## Sadržaj

1. UVOD . . . . .	1
2. OPĆI DIO . . . . .	3
2.1. Bronca . . . . .	3
2.2. Korozija metala . . . . .	6
2.2.1. Klasifikacija korozije . . . . .	8
2.2.2. Korozija u elektrolitim . . . . .	9
2.3. Zaštita od korozije . . . . .	11
2.4. Inhibitori korozije . . . . .	12
2.4.1. Klasifikacija inhibitora . . . . .	13
2.4.2. Optimalna koncentracija inhibitora . . . . .	15
2.5. Organski inhibitori . . . . .	16
2.5.1. Imidazoli kao inhibitori korozije . . . . .	16
2.5.2. Mehanizam inhibiranja u neutralnom mediju . . . . .	17
2.5.3. Hlapljivi inhibitori korozije . . . . .	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO . . . . .	20
3.1. Elektrokemijska mjerena . . . . .	20
3.1.1. Određivanje brzine korozije DC – tehnikama . . . . .	20
3.1.2. Određivanje brzine korozije AC – tehnikama . . . . .	29
3.1.3. Provedba elektrokemijskih mjerena . . . . .	29
3.2. Gravimetrijska mjerena . . . . .	32
3.2. Provedba gravimetrijskog mjerena . . . . .	32
3.3. Ispitivani organski inhibitori . . . . .	33
4. REZULTATI . . . . .	36
4.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije . . . . .	36
4.2. Metoda linearne polarizacije . . . . .	41
4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija . . . . .	46
4.5. Gravimetrijska mjerena . . . . .	51



5. RASPRAVA . . . . .	53
5.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije . . . . .	53
5.2. Metoda linearne polarizacije . . . . .	54
5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija . . . . .	55
5.4. Gravimetrijska mjerena . . . . .	58
6. ZAKLJUČAK . . . . .	59
7. LITERATURA . . . . .	61
8. PRILOZI . . . . .	63
8.1. Popis oznaka . . . . .	63
ŽIVOTOPIS . . . . .	65

## SAŽETAK

Konstrukcijske materijale nužno je zaštiti od razarajućeg djelovanja koroziskog procesa. Ako materijali nisu adekvatno zaštićeni od djelovanja korozije, to može dovesti do narušavanja kvalitete konstrukcije, mogućih visokih troškova za održavanje, popravak ili zamjenu, a i prouzrokovati opasnost za život ljudi i zagađenje okoliša.

Korozija u morskoj vodi je veliki problem. Prisutnost visokih koncentracija klorida povećava električnu vodljivost vode, a posljedica je izrazito povećana brzina korozije. Cilj ovog rada bio je ispitati koroziju i zaštitu bronce u morskoj vodi.

Mogućnost zaštite bronce ispitivana je korištenjem pet različitih inhibitora korozije. Jedan od njih je tradicionalni benzotriazol (BTA) koji je vrlo dobar inhibitor korozije bakra i njegovih legura, ali je toksičan. U ovom radu benzotriazol je služio za usporedbu djelotvornosti drugih novih ekološki prihvatljivih inhibitora korozije. Istraživanje je provedeno upotrebom elektrokemijskih metoda (AC i DC tehnika) kao i gravimetrijskim mjeranjima.

Korištene eksperimentalne metode pokazale su visoku djelotvornost ispitivanih inhibitora korozije, koja u nekim slučajevima dostiže 99%. Ovi rezultati potvrđuju da se u visoko agresivnom mediju kao što je morska voda benzotriazol može zamijeniti ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije koji pružaju istu ili čak bolju zaštitu od korozije.

## ABSTRACT

Structural materials have to be protected from decaying influence of the corrosion process. If the structural materials are not adequately protected against the effects of corrosion, this can lead to a failure of the structure, with a possible high costs to human lives, the environment and high monetary costs of repair or even replacement.

The aim of this work was to investigate corrosion and protection of bronze in seawater. Corrosion in seawater is a big problem. The presence of high concentration of chlorides increases electrical conductivity of the water and, as a result, cause an extremely high level of corrosion.

Possibility of bronze protection was examined by the use of five different corrosion inhibitors. One of them is traditional benzotriazole (BTA) which is very good corrosion inhibitor but it is toxic. In this study benzotriazole was used as a control for others environmentally friendly corrosion inhibitors. Investigation was performed by the means of electrochemical methods (AC and DC techniques) as well as gravimetric measurements.

Experimental investigation methods used confirm high inhibiting efficiency of tested corrosion inhibitors, which in some cases reaches 99%. These results confirmed that in highly aggressive media like seawater benzotriazole can be replaced with environmentally friendly corrosion inhibitors which provide the same or better corrosion protection of bronze.

## 1. UVOD

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima<sup>[1]</sup>. 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.

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika rasta cijene materijala i energije na svjetskoj razini i uzrok je znatnih materijalnih gubitaka u gospodarstvu. Prema istraživanjima 2001. godine u SAD-u direktni troškovi korozije kao što je zamjena korodirane opreme, održavanje, provođenje zaštite, iznose 3.1% BDP-a odnosno 276 milijardi U.S. \$<sup>[2]</sup>. Ovi troškovi su još veći jer oni ne sadrže sekundarnu štetu od korozije, kao što je zaustavljanje proizvodnje pogona, gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda), smanjenje stupnja iskoristivosti - djelotvornosti, onečišćenje ili kontaminacija proizvoda, onečišćenje okoliša, ugroženost ljudskih života, propadanje kulturne baštine, itd.

Bronca je legura bakra (min. 60%) s kositrom uz dodatak drugih elemenata poput aluminija, silicija, olova, fosfora i dr. koji su dodani kako bi se poboljšala mehanička svojstva legure i kao takva mnogo je stabilnija od samog bakra u agresivnoj sredini, kao što je morsko područje, te je značajan konstrukcijski materijal. Upotreba bronce osniva se na njenoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim svojstvima.

Korozija u morskoj vodi je značajan problem, a nastaje kao rezultat djelovanja klorida. Morska voda bogata je pored natrijevog klorida i drugim kloridima ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ) tako da pod njezinim utjecajem i vodna područja imaju povišenu koncentraciju klorida u rasponu od  $5 - 460 \text{ mg dm}^{-3}$ <sup>[3]</sup>.

Jedan od ciljeva ovog rada bio je ispitati koroziju bronce uslijed destruktivnog djelovanja kloridnih iona u morskoj vodi i mogućnost njene zaštite ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije.

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala<sup>[4]</sup>. Djelotvorno štite metal od korozije, međutim, veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost. Iako su inhibitori djelotvorni već u malim količinama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim netoksičnim spojevima. Zbog svih tih razloga danas su opsežna istraživanja usmjerena na pronalaženje ekološki prihvatljivih inhibitora korozije metala koji bi mogli štititi metal s istom visokom učinkovitosti.

U ovom radu ispitivana su inhibitorska svojstva pet različitih inhibitora. Jedan od njih je tradicionalni benzotriazol (BTA) koji je najvažniji inhibitori za bakar i bakrene legure<sup>[5-7]</sup>. Međutim, glavni nedostatak BTA je toksičnost te je njegova upotreba u industrijskim procesima limitirana i potrebno ga je zamjeniti. Stoga je u ovom radu ispitivana mogućnost zamjene s drugim inhibitorima korozije koji su ekološki prihvatljivi.

Ispitivanja su provedena primjenom elektrokemijskih metoda (AC i DC tehnika) i gravimetrijskim mjeranjima.

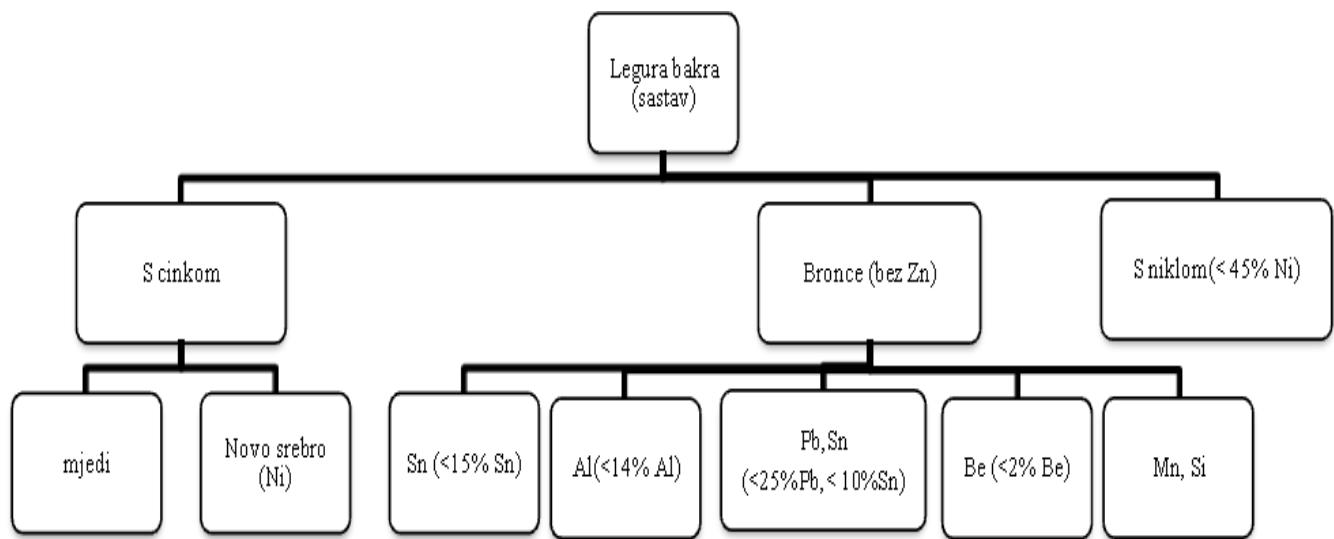
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Bronca

Kositrena bronca je prva legura bakra koja se koristila već prije 11000 godina. Svojom upotrebom je obilježila povijesno razdoblje po njoj nazvano brončano doba (2200. do 700. pr.Kr)<sup>[7]</sup>.

Bronca (lat. *aes Brundisinum* - brindizijski bakar) je jedna od legura bakra s najmanje 60% bakra, a bez cinka kao glavnog dodanog elementa.

Bakrene legure obično se klasificiraju prema glavnim legirnim elementima, ali svaka pojedina vrsta može sadržavati i druge elemente koji imaju značajan utjecaj na specifična svojstva. Glavne vrste legura označene su tradicionalnim imenima: mjedi i bronce. Kao sve ostale legure i bakrene se mogu dijeliti na ljevačke i gnječilačke. Klasifikacija bakrenih legura prikazana je na *Slici 1.*



*Slika 1. Klasifikacija bakrenih legura*

Bronce ime dobivaju prema glavnom dodanom elementu. Poznate su: kositrena, niklena, aluminijkska, olovno-kositrena, manganska, te slilcijska bronca. Za elektrotehniku su bitne one koje sadrže više od 97% bakra, a to su berilijeva, kadmijeva, teflonska. Pod nazivom bronca obično se misli na kositrenu broncu. Dodatak do oko 15% kositra povećava čvrstoću bronce i njezinu otpornost na trošenje. Dio bronci je izuzetno otporan na koroziju, a dio ima dobra

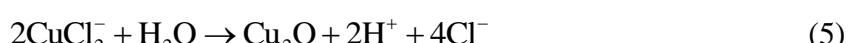
klizna svojstva, to su najrasprostranjenije legure bakra s vrlo raznolikom primjenom koja slijedi na osnovi sljedećih svojstava: dobre električne i toplinske vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava, mogućnosti prerade u hladnom i topлом stanju i otpornosti prema koroziji. Bronce se koriste za izradu izmjenjivača topline te u kemijskoj i petrokemijskoj industriji i brodogradnji.

Istraživanjem procesa korozije bakra ustanovljeno je da se pri koroziskom potencijalu stvaraju najmanje dvije vrste koroziskih produkata CuCl i Cu<sub>2</sub>O. CuCl se brzo formira, a Cu<sub>2</sub>O postaje glavna komponenta površinskog filma nakon dužeg vremena uranjanja u otopini NaCl<sup>[8, 9]</sup>.

Prema dosadašnjim istraživanjima otapanja bakra u kloridnom mediju, anodna reakcija je reverzibilna, uglavnom zbog snažnog, termodinamički povoljnijeg kompleksiranja bakrova iona s kloridnim ionom<sup>[9-11]</sup>. Kod katodne reakcije dominira redukcija kisika za koju se smatra da je ireverzibilna. Bakar s kloridnim ionima može tvoriti više kompleksa<sup>[10]</sup>: CuCl, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> ili CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>, međutim Lee i Nobe<sup>[10]</sup> su također pronašli da CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> i CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup> nastaju uz CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> pri koncentraciji klorida višoj od 1 mol dm<sup>-3</sup>. U ovim uvjetima nastaju koroziski produkti slabih zaštitnih svojstava. Zbog toga je nužno primijeniti odgovarajuće metode kojima se bakar može štititi od daljne korozije.



Prilikom hidrolize CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> iona u otopini NaCl može doći do taloženja bakar(I) oksida:



ili direktnom oksidacijom bakra<sup>[11, 12, 13]</sup>:



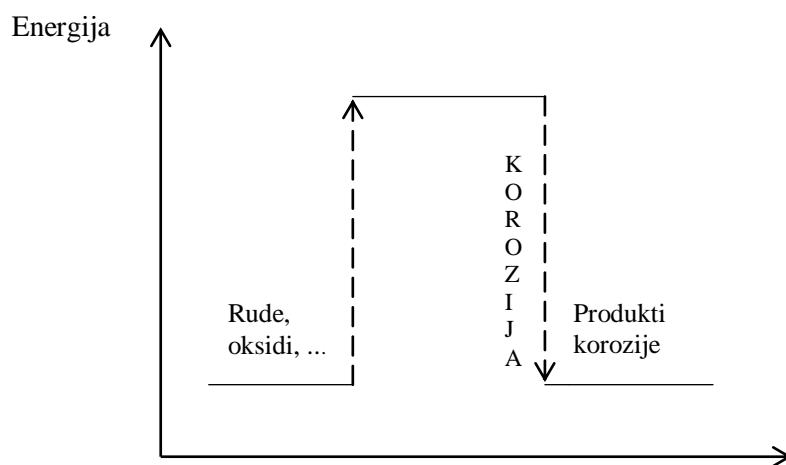
Kada stvoren pasivni film na metalu ( npr.  $Cu_2O$ ) nema dobra zaštitna svojstva, uz prisutnost agresivnih iona doći će do pojave točkaste tj. *pitting korozije*<sup>[14]</sup>, koja je jako opasna jer brzo prodire duboko u masu metala i može pod naprezanjem dovesti do pucanja konstrukcije. Pitting korozija se najčešće javlja na prijelazu iz aktivnog u pasivno stanje. Stabilnost  $Cu_2O$  ovisi o koncentraciji kloridnih iona. Upotreba inhibitora i legiranje smanjuju mogućnost pojave točkaste korozije.

Za stabilnost bronce je najopasnija prisutnost bakrenog klorida (CuCl) koji kao produkt korozije može mirovat sve dok reakcija s vlagom i zrakom ne rezultira procesom poznatim kao *rak bronce*. Tim procesom se u ekstremnim slučajevima može čvrsti predmet pretvoriti u masu svjetlozelenog praha<sup>[15]</sup>.

## 2.2. Korozija metala

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

Prema tome, to je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (okside i dr.) iz kojih su dobiveni. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobođanjem energije prelaze u stanja niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije<sup>[15]</sup>.



Slika 2. Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala

U današnje je vrijeme potrebno posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog:

- povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologija,
- upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozionske napade istog intenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije,
- upotrebe metala za specijalnu primjenu (npr. u području atomske energije) ili uporabe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtijeva posebne mjere opreza,
- pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla.

Ciljevi studije korozijskih troškova su :

- odrediti troškove korozije za određene industrijske sektore,

- odrediti troškove metoda zaštite od korozije i s njima povezanih djelatnosti,
- ekstrapolirati troškove određenih sektora na ukupan nacionalni trošak uzrokovani korozijom,
- ocijeniti koje su prepreke uspješnoj borbi protiv korozije,
- odrediti troškove metoda zaštite od korozije i s njima povezanih djelatnosti,
- razvoj strategija za ostvarenja uštede.

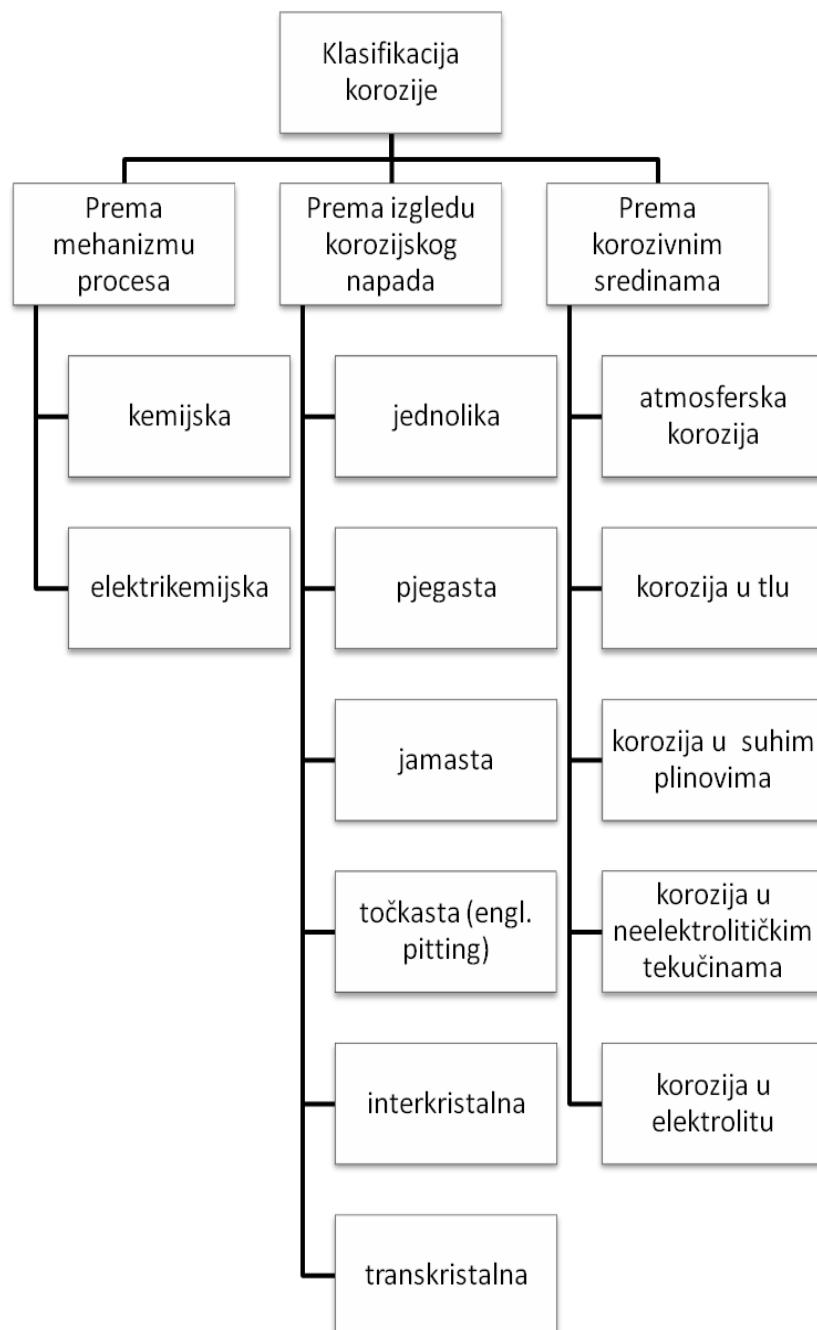
Sredstva dodijeljena za istraživanje, razvoj i obrazovanje kadrova na području korozije sasvim su opravdana, i to ne samo zbog ekonomskih razloga.

Proučavanje korozije obuhvaća:

- pronalaženje uzroka korozije u različitim uvjetima,
- traženje postupaka koji povećavaju otpornost metala na koroziju,
- proučavanje mehanizma koroziskih procesa.

### 2.2.1. Klasifikacija korozije

Svako znanstveno područje zahtijeva određenu klasifikaciju. Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela (Slika 3.).

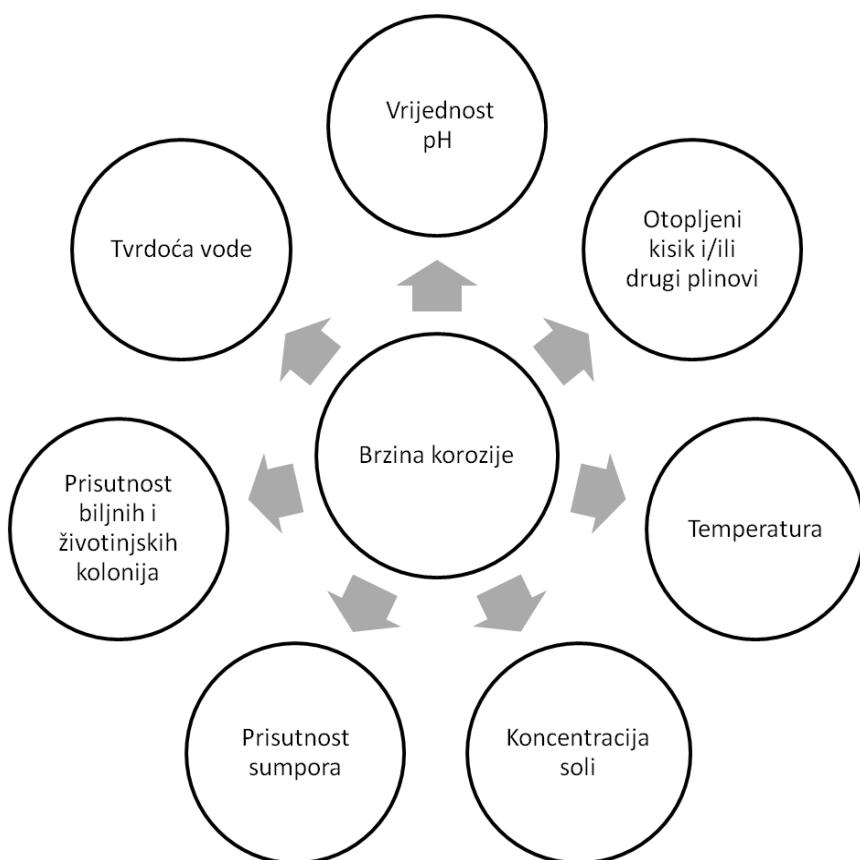


Slika 3. Klasifikacija korozije

## 2.2.2. Korozija u elektrolitima

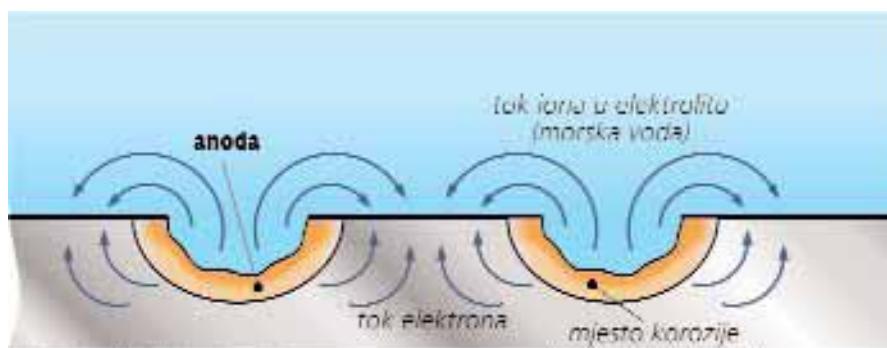
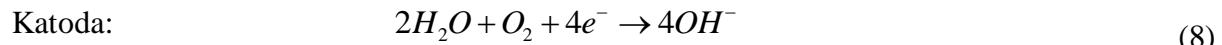
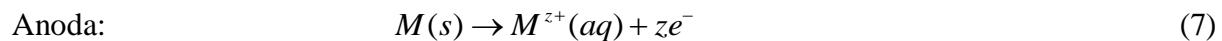
Korozija u elektrolitima je izrazito elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli<sup>[15]</sup>. Korozija u vodi i vodenim otopinama može se razmatrati na najznačajnijim primjerima iz prirodnog i industrijskog okoliša. U mnogim industrijama, kao što su platforme pri proizvodnji nafte i plina, elektrane, obalna industrijska postrojenja, koriste se sustavi s morskom vodom. Glavni način korištenja morske vode je za hlađenje, ali ona se također koristi za gašenje vatre u postrojenjima za desalinaciju.

Morska voda je elektrolit koji sadrži relativno visoke koncentracije soli, a javlja se u prirodi. Prekriva više od dvije trećine Zemljine površine i to je ujedno najveći poznati i jedan od najagresivnijih prirodnih korozivnih sredina<sup>[8]</sup>. Na slici 4. prikazani su parametri koji utječu na brzinu korozije u vodenim otopinama pa tako i morskoj vodi.



Slika 4. Parametri koji utječu na brzinu korozije u vodenim otopinama

Korozija metala uronjenog u elektrolit odvija se brže nego u zraku. Korozija u morskoj vodi je elektrokemijski proces, a to je najrašireniji oblik korozije metala. Rezultat je djelovanja elektrokemijskih reakcija između metala i okoline, tj. elektrolita. U prisutnosti elektrolita nastaje tzv. *korozinski članak* u kojem se odvijaju dvije ravnotežne reakcije:



Slika 5. Mehanizam elektrokemijske korozije

Osnova modernog razumijevanja mehanizma korozije proistiće iz rada *Wagnera i Trauda*<sup>[16]</sup> iz 1938. u kojem se navodi da za odvijanje koroziskog procesa na metalima nije potrebno postojanje nečistoća ili nekih drugih nehomogenosti na površini metala, već da je neophodan, ali i dovoljan uvjet za odvijanje korozije, da se na granici faza metal/elektrolit odvija jedna reakcija oksidacije (otapanja metala) i redukcije. Oksidacijsko sredstvo koje sudjeluje u katodnoj reakciji naziva se katodni depolarizator, a katodna reakcija naziva se još i reakcijom depolarizacije. Jedno od mogućih oksidativnih sredstava u koroziskom okolišu je voda.

### 2.3. Zaštita metala od korozije

Pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije omogućuje dulje korištenje materijala i raznih konstrukcija. Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite.

Metal se može zaštитiti od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite metala od korozije su prikazani na slici 6.



Slika 6. Metode zaštite od korozije

## 2.4. Inhibitori korozije

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene.

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala<sup>[4]</sup>. Većinom se primjenjuju u *vodenim* i *djelomično vodenim sustavima* (prirodnim vodama, vodovodima, industrijskim rashladnim vodama i dr., u približno neutralnom pH području (pH = 5-7), zatim u otopinama kiselina za dekapiranje, primarnoj i sekundarnoj preradi nafte i procesima rafiniranja)<sup>[16]</sup> i pri zaštiti od *atmosferske korozije*.

Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti, o okolini u kojoj se taj metal nalazi, o uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora<sup>[17]</sup>. Tablica 1. prikazuje pregled inhibitora korozije za vodene otopine koji su nekad korišteni, kao i glavne parametre njihova izbora.

Tablica 1. Razvoj inhibitora korozije i glavni parametri njihova izbora<sup>[15]</sup>

Vremenski period	Traženo svojstvo	Vrsta inhibitora
Prije 1960	djelotvornost	kromati, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori s cinkom
1960-1980	ekonomičnost	polifosfati, glukonati, molibdati, vitamini
od 1980	ekološka prihvatljivost	tanini, prirodni polimeri, vitamini

Nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora korozije je njihova toksičnost. Iako su djelotvorni u malim koncentracijama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološko prihvatljivijim inhibitorima korozije metala. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao ni za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. U nedavnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije (kao što su šestovalentni krom, arsenovi oksidi, nitriti) za koje je u međuvremenu

dokazano da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu. Stoga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti koji bi bili ekološki prihvativi.

#### ***2.4.1. Klasifikacija inhibitora***

Brojne su metode klasifikacije inhibitora, ali niti jedna od njih nije cijelovita jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek generalne suglasnosti u svezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. Neke od glavnih klasifikacija su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja.

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija:

anorganski	alkalni i	hlapljivi i	oksidirajući i
i organski	neutralni	nehlapljivi	neoksidirajući i dr.

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti: "sigurni" i "opasni".

Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji "sigurni" će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sistemu, dok "opasni" inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora.

Uzimajući u obzir elektrokemijsku prirodu priroda procesa korozije, sastavljenog od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibitori se mogu klasificirati prema mehanizmu djelovanja:

- anodni (koče anodnu reakciju)
- katodni (koče katodnu reakciju)
- mješoviti (koče oba procesa, i anodni i katodni).

*Anodni inhibitori* smanjuju brzinu korozije zbog:

- a) smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu,
- b) smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao "opasni" i "nesigurni" inhibitori. Osim intenziteta korozije u sistemu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji, mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokaliziranu koroziju (pitting). Kritična koncentracija pri kojoj je inhibitor djelotvoran ovisi o prirodi i koncentraciji agresivnih iona<sup>[19]</sup>. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja te je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje

*Katodni inhibitori* smanjuju brzinu korozije zbog:

- a) usporedba katodne reakcije koroziskog procesa,
- b) smanjenja površine katodnih dijelova metala.

Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. U primjeni ove metode zaštite od korozije postoji opasnost da adsorbirani vodikov atom, koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) i uzrokuje tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost. Katodni inhibitori uglavnom stvaraju gelu slične vidljive filmove koji slabije prianjaju i kompaktniji su od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori ekvivalentnih koncentracija su znatno manje djelotvorni. Katodni inhibitori se općenito smatraju "sigurnim" jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju.

*Mješoviti inhibitori* imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani,
- sastavu i strukturi organskog spoja,

- gustoći elektronskog naboja molekule,
- prirodi njegovih funkcionalnih grupa,
- veličini adsorbirane molekule.

Mogu se adsorbirati na dva načina: fizikalnom adsorpcijom i kemisorpcijom. Razlika je u vezi koju čine adsorbirana molekula s površinom metala. Adsorpcija ovisi o strukturi inhibitora, naboju metalne površine i vrsti elektrolita<sup>[20]</sup>.

#### ***2.4.2. Optimalna koncentracija inhibitora***

Točno određivanje optimalne koncentracije inhibitora vrlo je značajno jer svaka koncentracija nije djelotvorna. Često može prevelika ili premala koncentracija inhibitora djelovati aktivirajuće na koroziju metala i postići suprotan učinak od željenog.

Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora biti ne samo sposoban inhibirati koroziju nego i biti prisutan u odgovarajućoj količini na površini metala<sup>[15]</sup>. Neki inhibitori, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, samo mijenjaju raspodijelu, ali ne i intezitet korozije. Stoga je značajno za svaki pojedinačni sustav odrediti koncentraciju inhibitora koja sigurno štiti od korozije. S druge strane, zbog ekoloških i ekonomskih razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora.

## 2.5. Organski inhibitori

Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, kao i na kinetiku katodne reakcije.

Najčešći organski inhibitori su heterociklički organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika, tj. atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu. Mogu djelovati i kao nabijene čestice, naročito u kiselim otopinama gdje se protoniraju.

Najpoznatiji takvi spojevi su *azoli*, od kojih je benzotriazol najvažniji inhibitor korozije bakra i njegovih legura<sup>[5-7]</sup>. Zbog toksičnosti benzotriazola danas se sve više istražuju drugi djelotvorni spojevi koji bi ga zamijenili i ujedno bili ekološki prihvatljiviji. Ispitivanja su pokazala kako su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima te da nisu toksični<sup>[21]</sup>.

### 2.5.1. Imidazoli kao inhibitori korozje

Imidazoli su planarni peteročlani heterociklični spojevi koji u svojoj molekuli imaju tri ugljikova i dva dušikova atoma u 1 i 3 položaju. Nazivaju se 1,3-diazoli. Jedan dušik je pirolnog tipa, drugi piridinskog. Doprinosi  $\pi$ -elektrona od svakog ugljika i "piridinskog" dušika i dva od "pirolnog" dušika tvore aromatski sekstet<sup>[22]</sup>.

Imidazoli se snažno kemisorbiraju na površini mnogih metala. Istraživanja su pokazala da su imidazoli potencijalni inhibitori bakra<sup>[21,23-25]</sup> i njegovih legura te srebra<sup>[26]</sup> i zlata<sup>[27]</sup>. Derivati imidazola pokazuju dobra inhibitorska svojstva na atmosfersku koroziju i koroziju u kiselom okolišu. Istraživanja različitih derivata imidazola u 3% NaCl otopini na bakru pokazala su da spojevi s većom molekulskom masom imaju bolja inhibitorska svojstva. Različito ponašanje pokazali su inhibitori sa i bez fenilnog prstena. Inhibitori koji nisu sadržavali fenilni prsten ponašali su se kao mješoviti inhibitori, dok oni koji su sadržavali fenilni prsten više su utjecali na anodnu reakciju<sup>[21]</sup>.

Derivati imidazola spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš<sup>[28]</sup>, što ih čini važnim i pogodnim inhibitorima korozije. Utjecaj različitih derivata imidazola na okoliš ispitivan je mjerjenjem inhibicije bakterijskog rasta<sup>[29]</sup>. Ova metoda je primijenjena stoga što inhibitori korozije u okoliš najčešće dolaze putem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja pa je važno znati kako njihova prisutnost utječe na mikroorganizme koji se nalaze u aktivnom mulju za obradu otpadnih voda. Utvrđeno je da svi ispitivani inhibitori pri koncentraciji  $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (što je znatno više od predloženih koncentracija u ovome radu) ne utječu na rast mikroorganizma aktivnog mulja. Osim toga, poznato je da se derivati imidazola (s tri supstituirana fenilna prstena) služe u medicini kao lijekovi<sup>[30]</sup>. Dosadašnja istraživanja pokazala su da ti derivati imidazola u znatnoj mjeri usporavaju brzinu korozije bakra u klorovodičnoj<sup>[24, 28, 31]</sup> i sumpornoj kiselini<sup>[25, 29]</sup>.

### **2.5.2. Mehanizam inhibiranja korozije u neutralnom mediju**

Korozija metala u neutralnom mediju razlikuje se od korozije u kiselim medijima. U zrakom zasićenoj otopini glavna katodna reakcija u neutralnim sredinama je redukcija otopljenog kisika, dok je u kiselim otopinama razvijanje vodika. Metalna površina u kiselim medijima obično je bez oksida, a u neutralnim je prekrivena oksidima, hidroksidima ili solima. Zbog ovih razloga inhibitori koji su djelotvorni u kiselim mediju ne moraju biti djelotvorni u neutralnom<sup>[32]</sup>.

Mehanizam inhibirajućeg djelovanja uključuje:

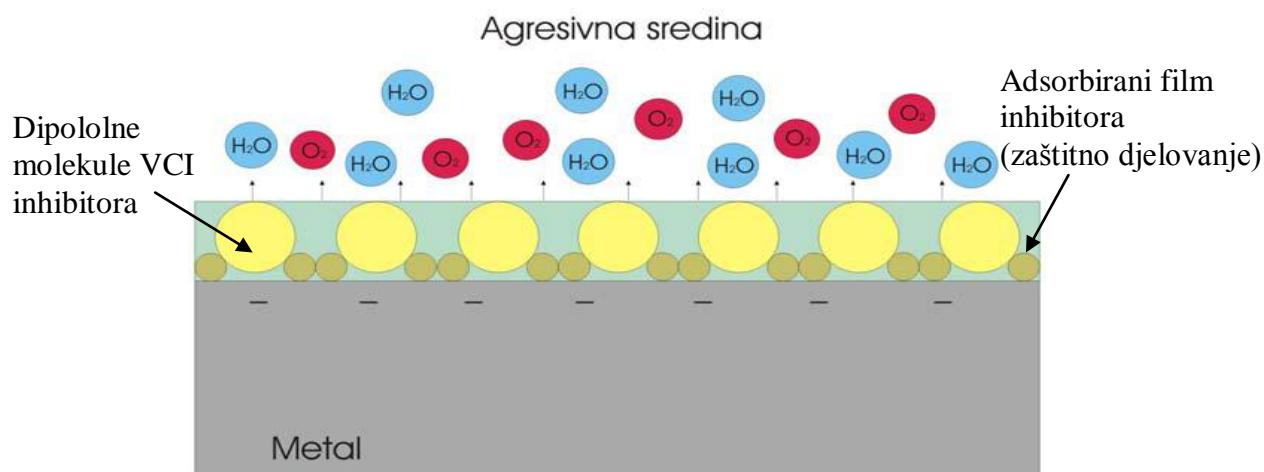
- stabiliziranje pasivnog oksidnog filma smanjenjem njegove brzine otapanja,
- obnavljanje oksidnog filma stvaranjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.

Prisutnost agresivnih iona kao što su kloridi i sulfati, može ubrzati otapanje filma ili njegovo puknuće. Kloridni ioni mogu se apsorbirati u oksidni film na bakru i bakrovim legurama, zamijeniti kisikove ione i tako omogućuju lakšu difuziju bakrovih iona kroz film, i na taj način povećavaju brzinu korozije<sup>[21]</sup>. Stoga koncentracija inhibitora potrebna za djelotvornu zaštitu ovisi o koncentraciji agresivnih iona, ali i o pH. Inhibirajući ion može u nekim

slučajevima djelovati kao pufer i sprečavati smanjenje pH vrijednosti porama ili olakšati taloženje netopljivih komponenata.

### 2.5.3. Hlapljivi inhibitori korozije

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, eng. volatile corrosion inhibitor) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta<sup>[33]</sup>. Zaštitno djelovanje ovih inhibitora je u usporavanju anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom na površini metala. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolini zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 7). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomešta dalnjom kondenzacijom pare. VCI se, npr., stavljuju 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.



Slika 7. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije

### Svojstva VCI:

- *Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.*

Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prianjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera,  $H_2S$ , kiseline, lužine, soli, itd.). Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprečava dodir fluida i metala. Uz to, zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.

- *Dobra otpornost na temperaturu*

Hlapljivi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do  $300^\circ C$ . Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno. Praktična primjena hlapivih inhibitora korozije u obliku praha poznata je još iz 19. stoljeća iz Švedske gdje su kamfor koristili za zaštitu oružja. Kasnije su korišteni prahovi organskoga i anorganskog nitrita, a danas su to uglavnom organske soli.

### Primjena hlapivih inhibitora korozije:

- filmovi i pakiranja
- elektrika i elektronika
- automobilska industrija
- arocesna industrija
- obrada vode
- industrijska proizvodnja sirove nafte i zemnog plina
- premazi
- obrada metala.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja korozije i zaštite bronce od korozije u morskoj vodi provedena su primjenom elektrokemijskih metoda (AC i DC tehnika) i gravimetrijskim mjeranjima.

#### 3.1. Elektrokemijske metode

Budući da je korozija elektrokemijski proces, za određivanje brzine korozije razvijene su različite elektrokemijske tehnike temeljene na istosmjernoj ili izmjeničnoj struji, a to su:

- DC – tehnike (*direct current techniques*), tehnike s istosmjernom strujom,
- AC – tehnike (*alternating current techniques*), tehnike s izmjeničnom strujom.

##### 3.1.1. Određivanje brzine korozije DC – tehnikama

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerjenja (potencijostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerjenja je snimiti polarizacijsku krivulju i odrediti korozione parametre. Na osnovi dobivenih anodnih i katodnih krivulja polarizacije, dobije se slika o koroziskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju<sup>[15]</sup>.

Na potencijostatičkoj polarizaciji temelji se više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora). Ispitivanje korozije bronce u umjetnoj morskoj vodi provedeno je tim dvjema metodama. Mjerena su provedena pomoću VersaStat EG&G potencijostata koji je kontroliran programom za koroziska mjerjenja Model 352/252 SoftCorr<sup>TM</sup>.

##### Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda *Tafelove ekstrapolacije* temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi koja daje vezu između struje i prenapona<sup>[15, 34]</sup>:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (9)$$

gdje je:  $F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9.648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ ;  
 $j$  – gustoća struje,  $\text{Am}^{-2}$ ;  
 $j_0$  – gustoća struje izmjene,  $\text{Am}^{-2}$ ;  
 $R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  
 $T$  – termodinamička temperatura, K;  
 $z$  – broj elektrona;  
 $\alpha$  – koeficijent prijenosa;  
 $\eta$  – prenapon, V.

Jednadžba (9) se može pojednostaviti povećanjem prenapona u katodnom ili anodnom smjeru jer se na taj način zanemari anodna, odnosno katodna komponenta struje. Kada je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (10)$$

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

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (11)$$

Jednadžba (11) se može pisati u obliku:

$$\eta = a \pm b \log j \quad (12)$$

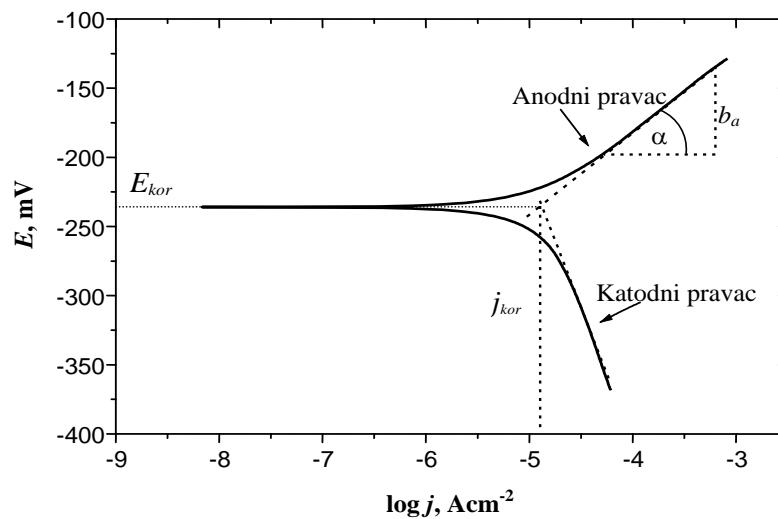
Parametri:

$$a_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{-2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (13)$$

$$a_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad b_k = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad (14)$$

predstavljaju nagib i odsječak 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 ( $E = E_{kor} \pm 250mV$ ) 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 koroziske struje,  $j_{kor}$ , a iz tangensa kuta koji svaki od pravaca zatvara s apscisom, nagibi katodnog i anodnog pravca koji se koriste u proračunu. Slika 8. prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



Slika 8. Princip Tafelove ekstrapolacije

#### *Određivanje polarizacijskog otpora (metodom linearne polarizacije)*

*Polarizacijski otpor* je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini koroziskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 20mV$ ). Prema F.

Mansfeldu<sup>[35]</sup>, odnos struje potencijala u tom području je linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora,  $R_p$ , određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (15)$$

gdje je:  $S$  – površina radne elektrode,  $\text{m}^2$ .

Princip određivanja polarizacijskog otpora je vrlo jednostavan. Snimi 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 elektodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2.303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ \frac{2.303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (16)$$

gdje je:  $b_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca;

$b_k$  – nagib katodnog Tafelovog pravca;

$E$  – potencijal, V;

$E_{kor}$  – koroziski potencijal, V;

$I$  – jakost struje, A;

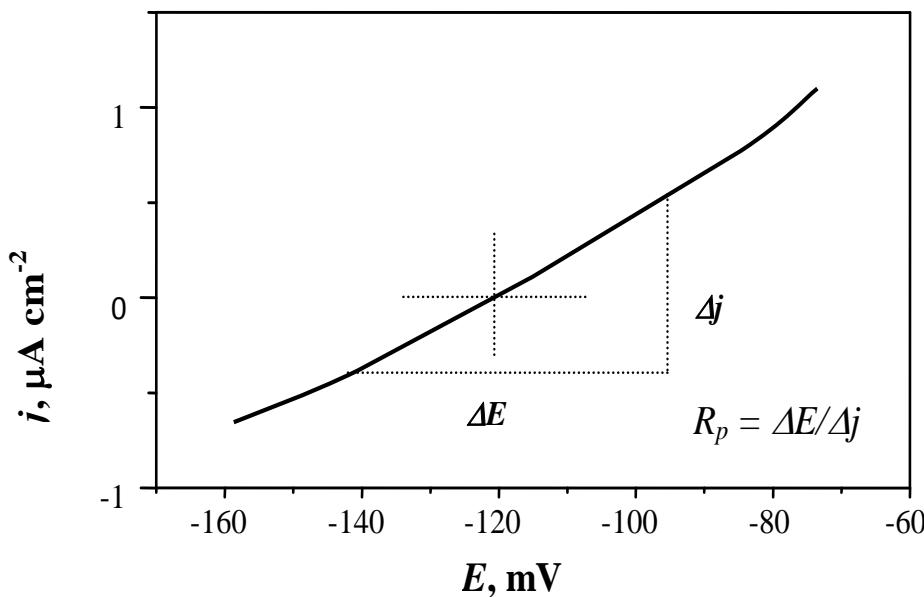
$I_{kor}$  – jakost koroziskske struje, A,

M. Stern i A. L. Gery<sup>[36]</sup> postavili su jednadžbu (17) koja omogućava izračunavanje koroziskske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar  $B$  se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca (18) :

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (27)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)R_p} \quad (28)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 11.



Slika 9. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu

### 3.1.2. Određivanje brzine korozije AC – tehnikama

Pri upotrebi elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom (DC – tehnike), koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sistema, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ima široko područje primjene, u istraživanju reverzibilnih elektrodnih reakcija, a naročito je pogodna za izučavanje izuzetno ireverzibilnih elektrodnih procesa, kao što su oni koji stvaraju pasivne slojeve, u ispitivanju inhibitora, zaštitnih prevlaka i organskih prevlaka i premaza<sup>[34]</sup>.

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedacijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Impedancijska mjerena provedena su upotrebom Gamry PCI4 Potentiostat/ Gavlanostat/ZRA koji je vođen programom za impedancijska mjerena EIS300.

### Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Metoda se temelju 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<sup>[15, 37]</sup>.

$$E = I \cdot R \quad (19)$$

gdje je:  $E$  – potencijal, V

$I$  – struja, A

$R$  – otpor,  $\Omega \text{ m}^2$

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

$$E = I \cdot Z \quad (20)$$

gdje je:  $Z$  – Faradayska impedancija,  $\Omega \text{ m}^2$ .

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.

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (21)$$

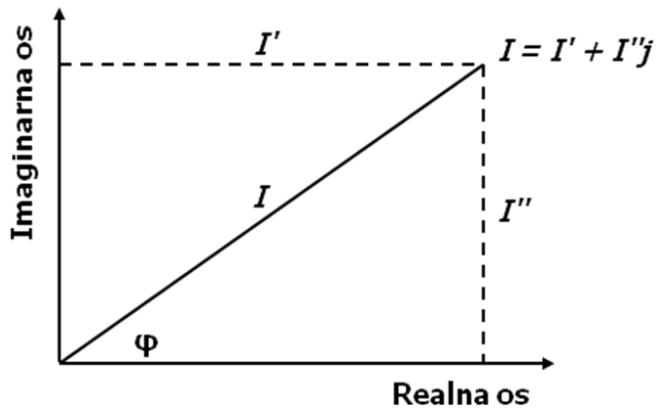
$$Z = Z' + Z'' j \quad (22)$$

Prema slici 10. apsolutna vrijednost impedancije, tj. radius vektora je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (23)$$

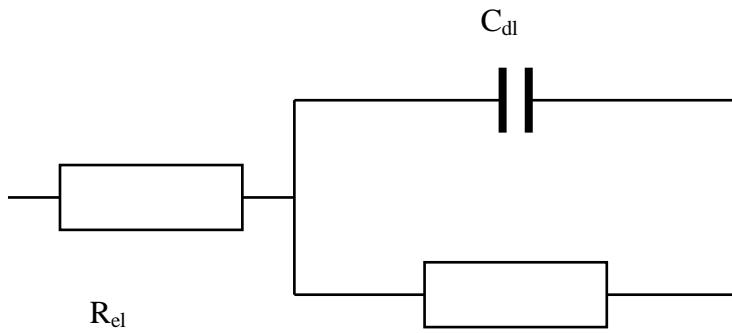
i fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (24)$$



Slika 10. 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 otpora i kondenzatora. Na slici 11. prikazana je shema ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov krug).

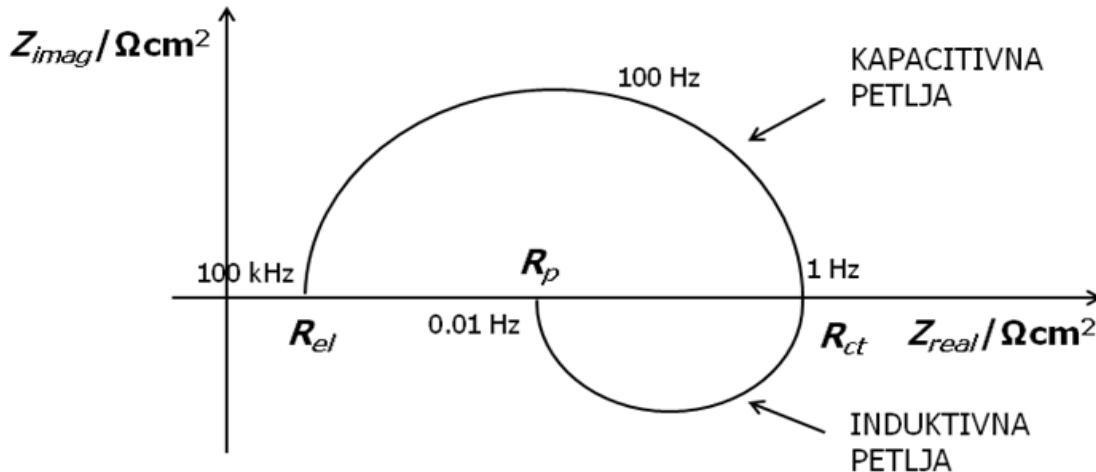


Slika 11. Randlesov krug

Metoda EIS se temelji na mjerenuj impedanciju 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 12. 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 prijenosa naboja (*charge transfer resistance*),  $R_{ct}$ , a najnižim polarizacijski otpor,  $R_p$ .



Slika 12. 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<sup>[36]</sup>:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (25)$$

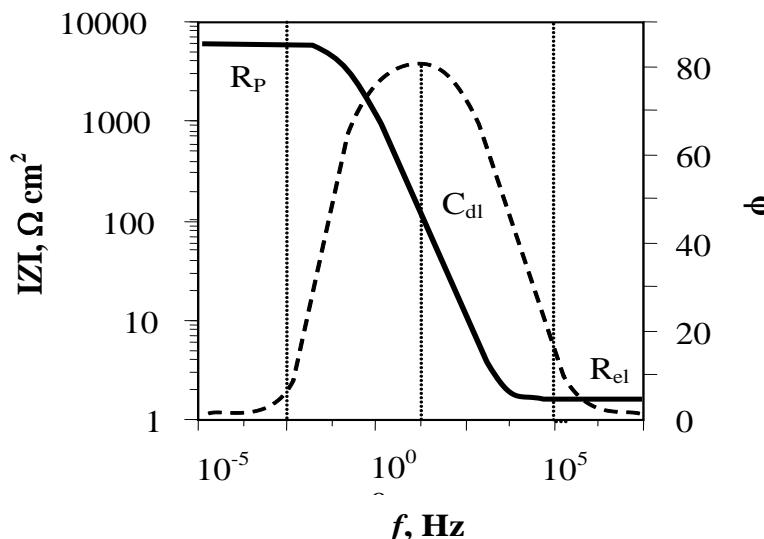
U slučajevima kada kod nižih frekvencija nije moguće dobiti impedancijski spektar, Epelboim i suradnici su predložili određivanje brzine korozije iz odnosa:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (26)$$

*Bodeov dijagram* je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ . Na slici 13. 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:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (27)$$



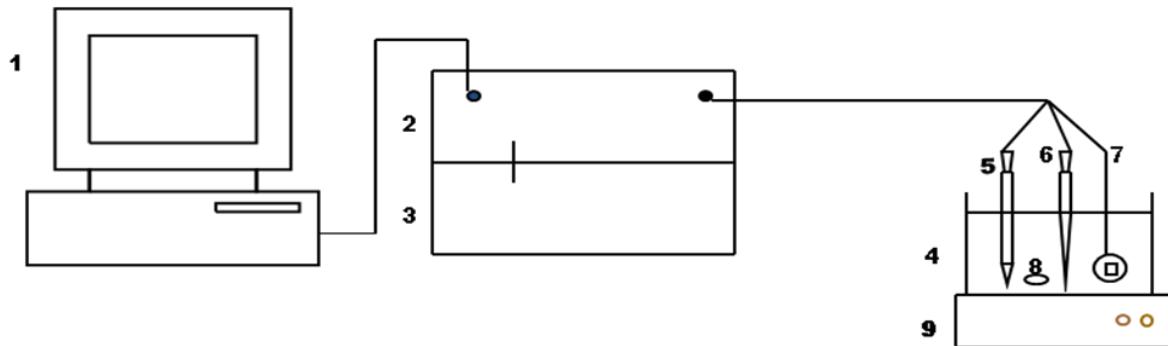
Slika 13. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

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

Iz rezultata dobivenih mjeranjem 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.

### 3.1.3. Provedba elektrokemijskih mjerena

Elektrokemijskim se postupcima ispitivanja korozije daje prednost zbog kratkog vremena mjerena, visoke točnosti te mogućnosti kontinuiranog mjerena. Provode se pomoću aparature prikazane na slici 14.



Slika 14. Aparatura za elektrokemijsko ispitivanje

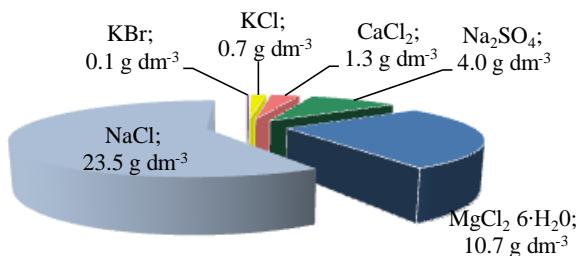
- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Računalo               | 6. Zasićena kalomel elektroda |
| 2. Potenciostat           | 7. Radna elektroda            |
| 3. Analizator frekvencija | 8. Magnet                     |
| 4. Elektrokemijska čelija | 9. Magnetska miješalica       |
| 5. Platinska elektroda    |                               |

Elektrokemijska čelija se sastoji od tri elektrode:

1. radne elektrode (bronca),
2. referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda),
3. protuelektrode (platina),

koje se spajaju na potenciostat pomoću kojeg se kontrolira električni napon.

Elektrolit u kojem su provedena ispitivana je umjetna morska voda koja se sastojala od komponenata koje su prikazane na slici 14. u koju su dodavane različite koncentracije inhibitora.



Slika 15. Sastav elektrolita

Tablica 3. Sastav brončane elektrode

	% Cu	% Sn	% Zn
CuSn6Zn	88	6	6

Prije provođenja svakog mjerjenja površina radne elektrode očisti se brusnim papirom i polira s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na veluru. Nakon poliranja elektroda se ispire destiliranim vodom te odmašćuje etanolom. Na tako pripremljenoj elektrodi provode se slijedeća elektrokemijska mjerjenja:

#### 1. Određivanje mirujućeg potencijala

Mjerjenje se provodi u otvorenom strujnom krugu, što znači da kroz sustav ne teče struja tijekom 45 minuta, odnosno sve dok se ne uspostavi konstantna vrijednost potencijala.

#### 2. Određivanje koroziskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije se osniva na potenciostatskoj (potenciodinamičkoj) polarizaciji koja se provodi u anodnom i katodnom području. Raspon potencijala iznosi -150 do 150 mV od potencijala otvorenog kruga uz brzinu polarizacije od  $0.16 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 3. Određivanje polarizacijskog otpora

Metoda linearne polarizacije, odnosno određivanja polarizacijskog otpora, također se osniva na potenciostatskoj polarizaciji, ali se u ovom slučaju polarizira u užem području potencijala i to od -20 do 20 mV od potencijala otvorenog kruga.

#### 4. Snimanje EIS spektra metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

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

### ***Određivanje djelotvornosti inhibitora***

Stupanj djelotvornosti inhibitora se određuje iz podataka za gustoće korozijskih struja (dobivenih metodama Tafelove ekstrapolacije i linearne polarizacije) prema slijedećoj jednadžbi:

$$Z = \frac{j_0 - j_i}{j_0} \cdot 100\% \quad (28)$$

gdje je:  $j_o$  – gustoća korozijske struje bez inhibitora,  $A m^{-2}$ ;

$j_i$  – gustoća korozijske struje uz dodatak inhibitora,  $A m^{-2}$ .

### 3.2. *Gravimetrijska mjerena*

Gravimetrijsko određivanje brzine korozije i djelotvornosti inhibitora temelji se na određivanju brzine korozije mjerenjem gubitka mase u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora<sup>[15]</sup>. Promjena mase tijekom pokusa mjeri se vaganjem uzorka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini, u ovom radu izlaganju uzorka bronce djelovanju morske vode. Brzina korozije se dobije prema izrazu:

$$Bk = \frac{\Delta m}{S\Delta t} \quad (29)$$

gdje je :  $Bk$  – brzina korozije  $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}$

$\Delta m$  – razlika u masi prije i nakon pokusa, kg

$\Delta t$  – vrijeme trajanja pokusa, s

$S$  – površina uzorka,  $\text{m}^2$

Ova metoda vrijedi za jednoliku opću koroziju uz uporabu otopina za dekapiranje kojima se prije vaganja uklanjuju korozionki produkti sa površine uzorka metala.

#### 3.2.1. *Provedba gravimetrijskog mjerena*

##### 1. *Priprema uzorka*

Uzorci od bronce (sastava prikazanog u Tablici 3.) izbruse se brusnim papirom finoće 1200 i 2000 te potom ispoliraju s  $Al_2O_3$  na veluru. Nakon poliranja uzorci se isperu destiliranom vodom i metanolom, osuše i odredi im se masa s točnošću  $\pm 0.1$  mg.

##### 2. *Priprema otopine*

Otopine se pripremaju iz soli prikazanih na slici 15. Uzorak bronce važe se i zatim izlaže otopini (morskoj vodi) bez dodatka inhibitora i uz dodatak najdjelotvornije koncentracije ispitivanih inhibitora. Nakon 10 dana izvade se uzorci bronce iz elektrolita te se uklone korozionki produkti upotrebotom otopine za dekapiranje.

### 3. Čišćenje uzorka nakon ispitivanja

Otopina za dekapiranje, odnosno skidanje korozijskih produkata na bronci, priprema se s 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl i 0.1 mol dm<sup>-3</sup> inhibitora tolil imidazol. U tako pripremljenu otopinu pločice bronce 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 (29), a stupanj djelotvornosti inhibitora se određuje iz podataka za brzinu korozije prema slijedećoj jednadžbi:

$$Z = \frac{Bk_0 - Bk_i}{Bk_0} \cdot 100\% \quad (30)$$

gdje je:  $Bk_o$  – brzina korozije bez inhibitora, kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

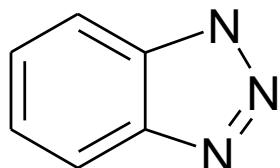
$Bk_i$  – brzina korozije uz dodatak inhibitora, kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

## 3.4. Ispitivani organski inhibitori

U ovom radu ispitivana je inhibitorska djelotvornost dva organska inhibitora korozije poznate molekulske strukture te tri komercijalna inhibitora tvrtke Cortec Corporation.

### Benzotriazol (BTA)

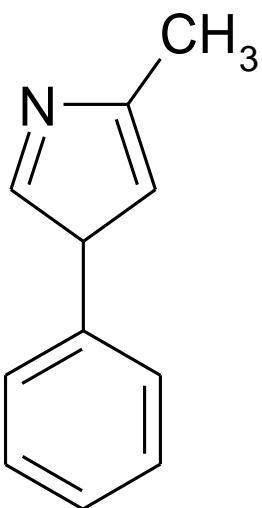
Benzotriazol je najznačajniji i najdjelotvorniji inhibitor korozije bakra i njegovih legura u uvjetima atmosferske korozije i korozije u agresivnim sredinama<sup>[4-6]</sup>. Obično se nanosi uranjanjem predmeta u razrijeđenu otopinu BTA u vodi ili organskom otapalu, koristi se i kao parnofazni inhibitor impregniran u folije za ambalažu. Međutim, veliki nedostatak ovog djelotvornog inhibitora je njegova toksičnost stoga je potrebno pronaći nove ekološki prihvatljive inhibitore.



Slika 16. Struktura benzotriazola

### 1-fenil 4-metil-imidazol (FI)

Prilikom ispitivanja inhibitorskih svojstava derivata imidazola, ustanovljeno je da im djelotvornost raste povećanjem molekulske mase spoja. 1-fenil 4-metil imidazol je derivat imidazola koji je dobiven sintezom iz sirovine koja nastaje kao sekundarni produkt pri dobivanju vitamina B<sub>6</sub> u farmaceutskoj industriji.



Slika 17. Struktura 1-fenil 4-metil-imidazola

Ispitivanja su pokazala kako su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima te da nisu toksični. Njihov utjecaj na okoliš ispitivan je mjerenoj inhibicije bakterijskog rasta. Rezultati su pokazali da su derivati imidazola niskotoksični spojevi<sup>[36]</sup>.

### VpCI-645

VpCI-645 je netoksična, biorazgradiva, koncentrirana tekućina za zaštitu crnih i obojenih metala od korozivnih otopina koje sadrže kloride. Proizvod je namijenjen za zaštitu od korozije u slatkoj i slanoj vodi, slojnim vodama iz bušotina i drugih izrazito korozivnih otopina koje sadrže otopljene halogene.

Kao koncentrat, VpCI-645 vrlo je djelotvoran pri malim doziranjima i to za tretiranje različitih voda, kao što su vode u brodskim sustavima i procesne vode, bilo slatka ili morska slana voda. Adekvatna je zamjena za inhibitore na bazi nitrita i kromata, kao i za uklanjanje

kisika inhibitorima na bazi hidrazina. Budući da je razvijen procesom fermentacije iz šećerne repe, siguran je za okolinu te pomaže pri rješavanju problema odlaganja velikih količina vode<sup>[37, 38]</sup>.

### **S-69**

S-69 je inhibitor korozije koji je potpuno topliv u vodi. Koristi se za zaštitu željeznih i obojenih metala. S-69 sadrži jedinstvenu kombinaciju kontaktnih i hlapljivih inhibitora korozije. Biorazgradiv je i netoksičan te, stoga, prihvatljiv za okoliš. Odlična je zamijena za inhibitore na bazi fosfata, nitrita, molibdata<sup>[38, 39]</sup>.

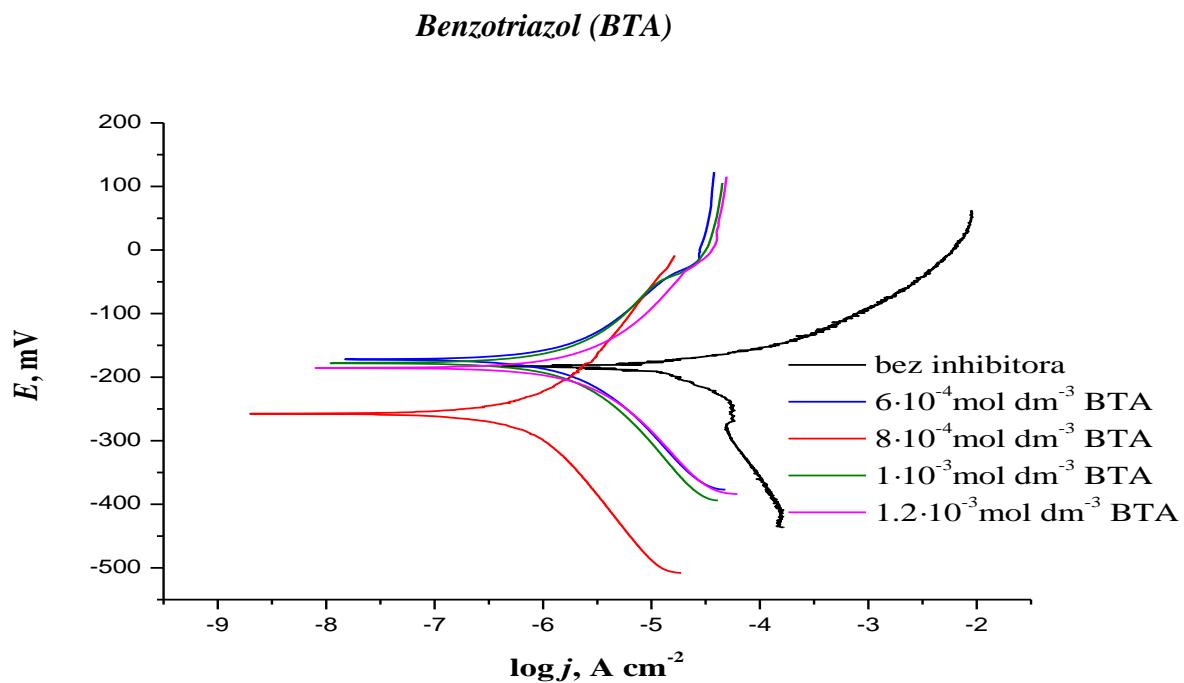
### **RM-328**

RM-328 je viskozna tekućina slabo topljiva u vodi. Dobiven je iz masnih kiselina kokosa te je stoga netoksičan i prihvatljiv za okoliš. Primjena ovog spoja kao inhibitora korozije još uvijek je u razvoju, ispituju se njegove mogućnosti zaštite.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

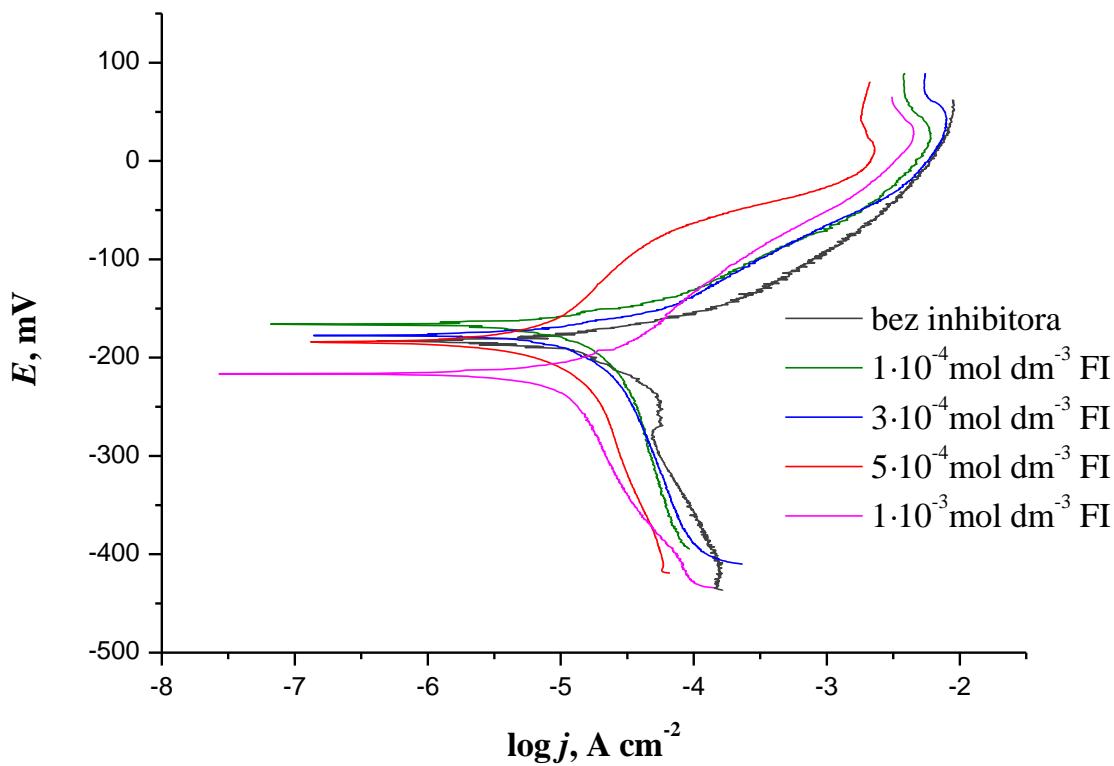
Na slikama 18, 19, 20, 21, 22 prikazane su polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama, a dobiveni korozijski parametri prikazani su u Tablicama 4, 5, 6, 7, 8.



*Slika 18.* Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak BTA u različitim koncentracijama

*Tablica 4.* Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

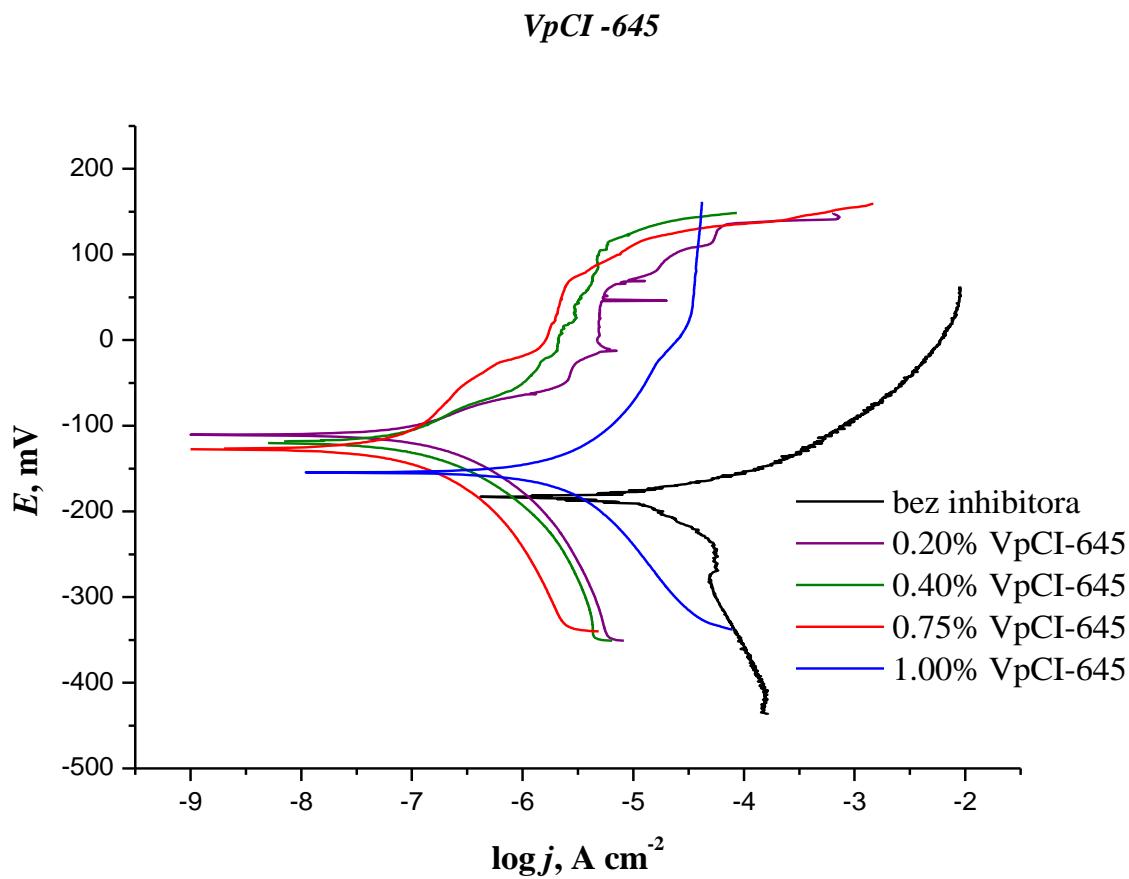
$c_{inh}, \text{mol dm}^{-3}$	$j_{kor}, \mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k, \mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}, \text{mV}$	$b_a, \text{mV dek}^{-1}$	$b_k, \text{mV dek}^{-1}$	$Z_{inh}, \%$
-	32.02	756	-191	62	-224	-
$6 \cdot 10^{-4}$	2.66	63	-172	174	-192	91.7
$8 \cdot 10^{-4}$	0.87	21	-257	121	-221	97.3
$1 \cdot 10^{-3}$	1.67	39	-180	146	-121	94.8
$1.2 \cdot 10^{-3}$	3.82	90	-185	195	-214	88.1

**1-fenil 4-metil-imidazol (FI)**


*Slika 19.* Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak FI u različitim koncentracijama

*Tablica 5.* Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

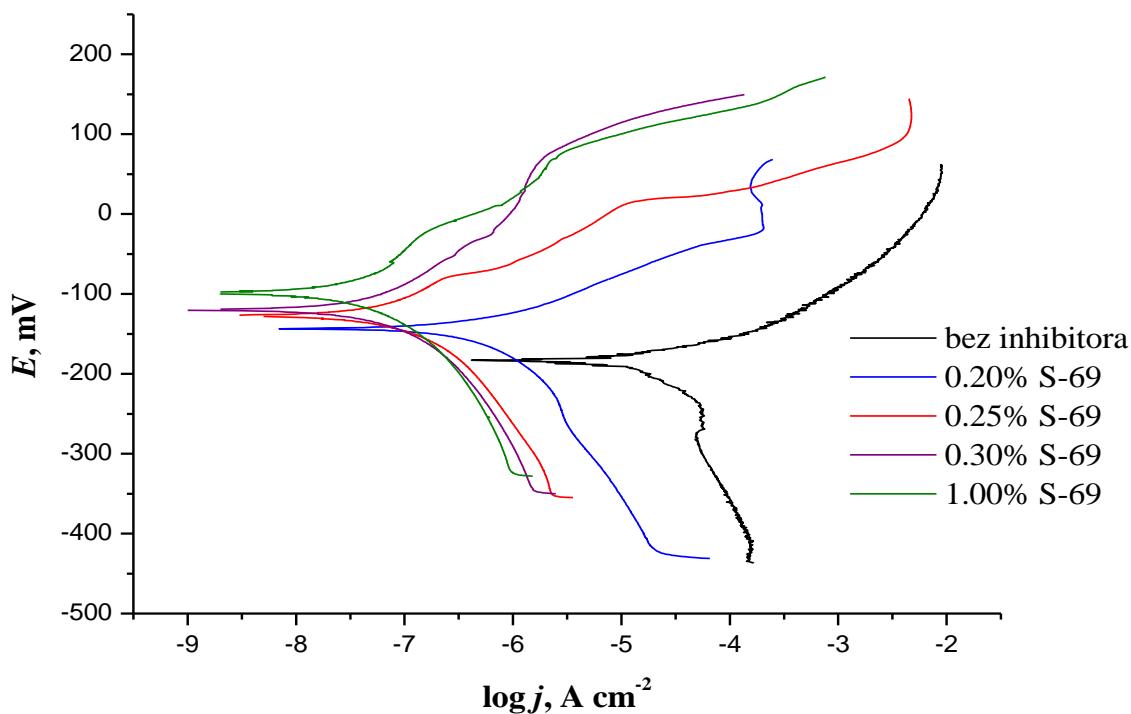
$c_{inh}$ , $\text{mol dm}^{-3}$	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , $\text{mV}$	$b_a$ , $\text{mV dek}^{-1}$	$b_k$ , $\text{mV dek}^{-1}$	$Z_{inh}$ , $\%$
-	32.02	756	-191	62	-224	-
$1 \cdot 10^{-4}$	17.13	404	-166	45	-275	46.5
$3 \cdot 10^{-4}$	14.70	347	-178	44	-181	54.1
$5 \cdot 10^{-4}$	5.45	128	-184	89	-164	83.0
$1 \cdot 10^{-3}$	14.47	342	-217	107	-294	54.8



*Slika 20.* Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak VpCI-645 u različitim koncentracijama

*Tablica 6.* Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

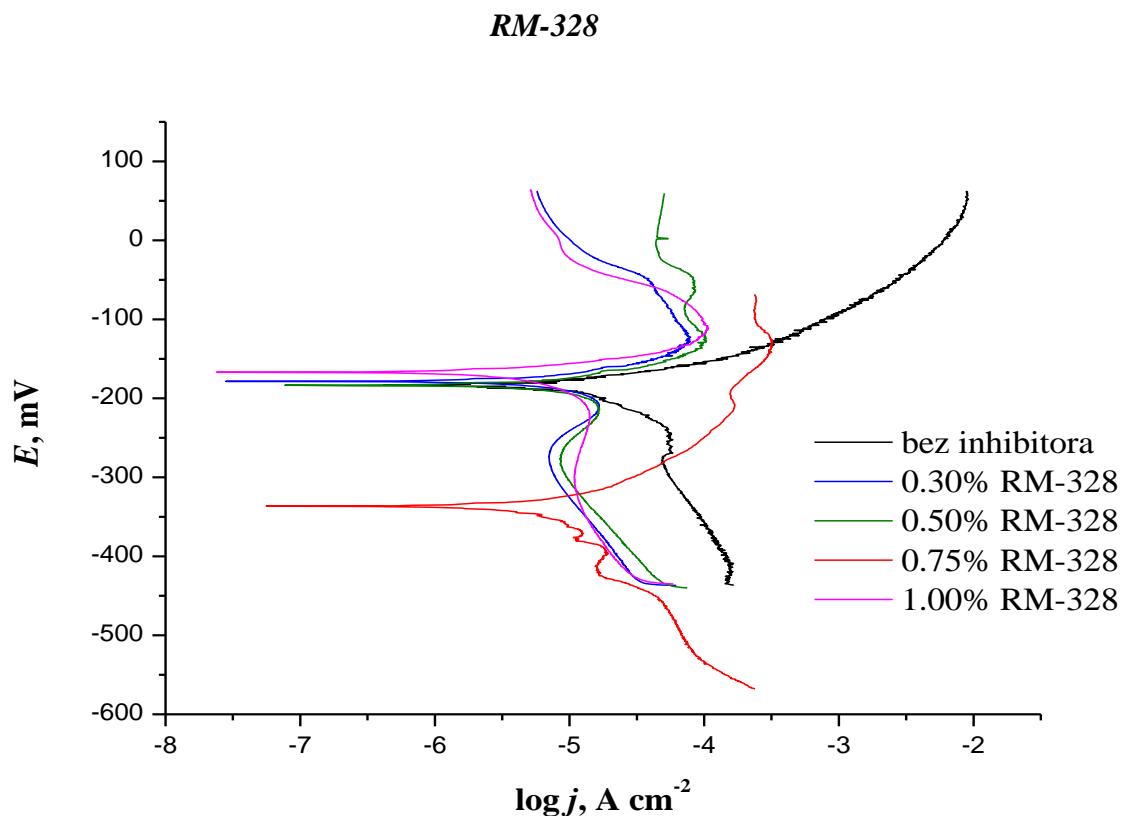
$c_{inh}$ , vol. %	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$b_a$ , $\text{mV dek}^{-1}$	$b_k$ , $\text{mV dek}^{-1}$	Z, %
-	32.02	756	-191	62	-224	-
0.20	4.69	111	-155	212	-197	85.3
0.40	0.33	8	-119	170	-150	98.9
0.75	0.09	2	-126	117	-86	99.7
1.00	5.95	141	-155	249	-251	81.4

**S-69**


*Slika 21.* Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak S-69 u različitim koncentracijama

*Tablica 7.* Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

$c_{inh}$ , vol. %	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$b_a$ , mV dek $^{-1}$	$b_k$ , mV dek $^{-1}$	Z, %
-	32.02	756	-191	62	-224	-
0.20	1.03	24	-144	81	-218	96.8
0.25	0.11	3	-125	80	-133	99.7
0.30	0.16	4	-119	208	-199	99.6
1.00	0.07	2	-98	192	-73	99.8



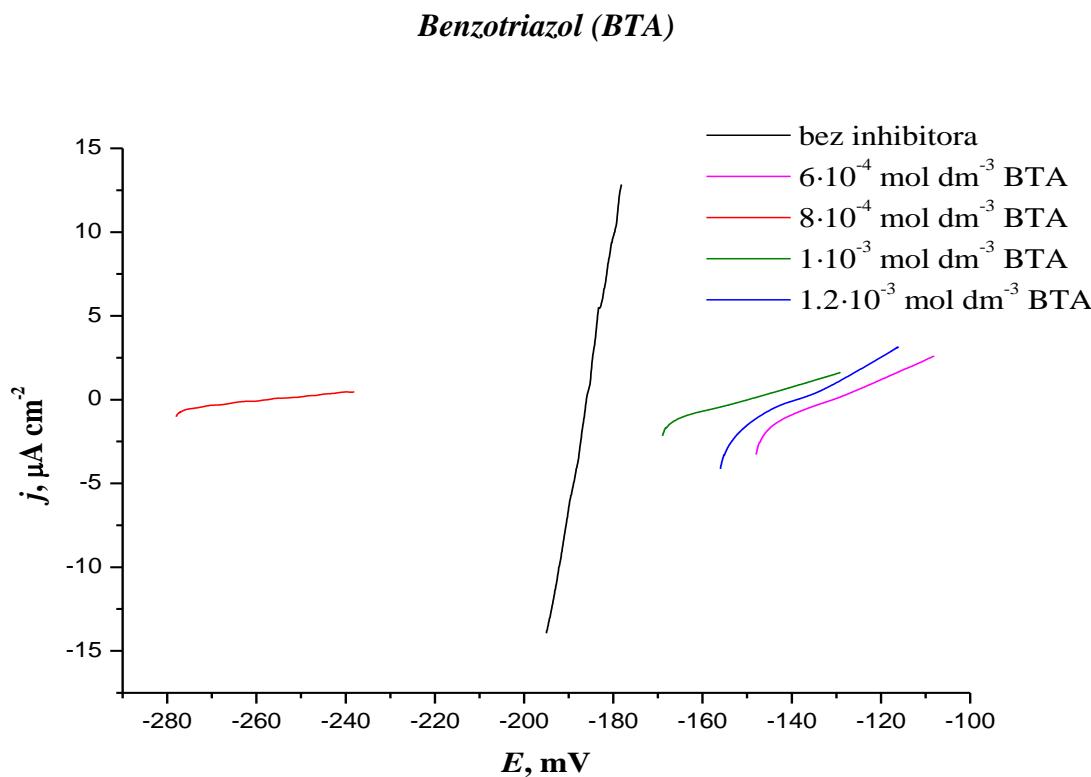
*Slika 22.* Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodak RM-328 u različitim koncentracijama

*Tablica 8.* Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije

$c_{inh}$ , vol.%	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$b_a$ , $\text{mV dek}^{-1}$	$b_k$ , $\text{mV dek}^{-1}$	Z, %
-	32.02	756	-191	62	-224	-
0.30	23.40	552	-179	56	-28	26.9
0.50	18.10	427	-184	46	-62	43.5
0.75	7.62	180	-337	41	-175	76.2
1.00	14.97	353	-167	57	-70	53.2

## 4.2. Metoda linearne polarizacije

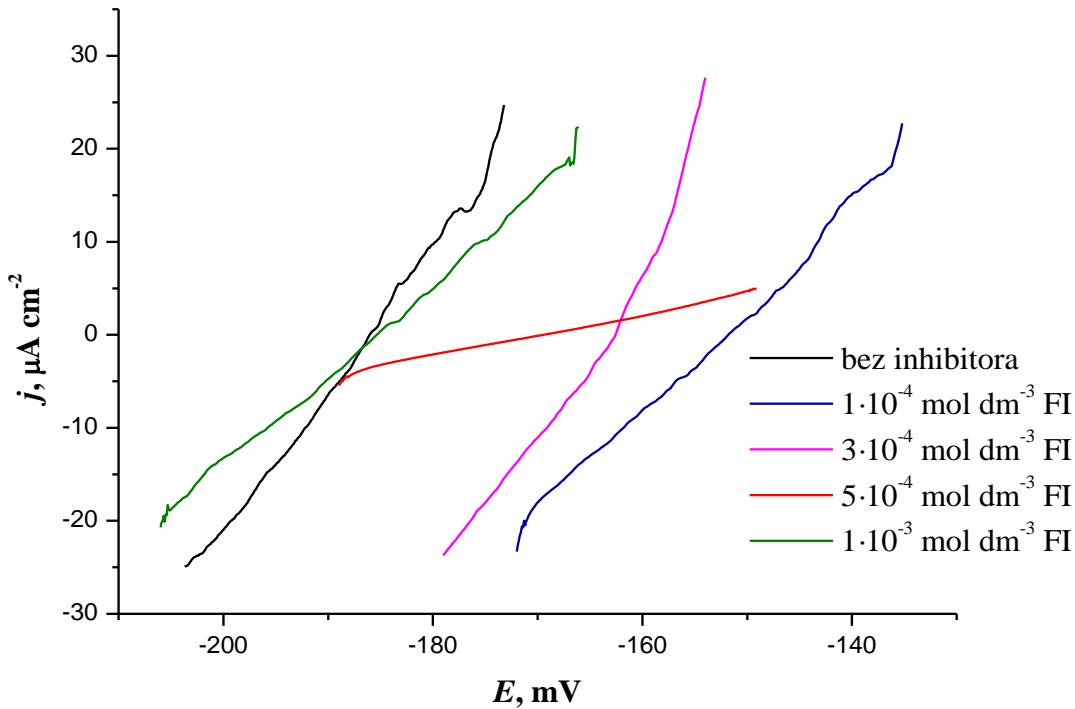
Na slikama 23, 24, 25, 26, 27 prikazane su polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama, a dobiveni korozijski parametri prikazani su u Tablicama 9, 10, 11, 12, 13.



*Slika 23.* Polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak BTA u različitim koncentracijama

*Tablica 9.* Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

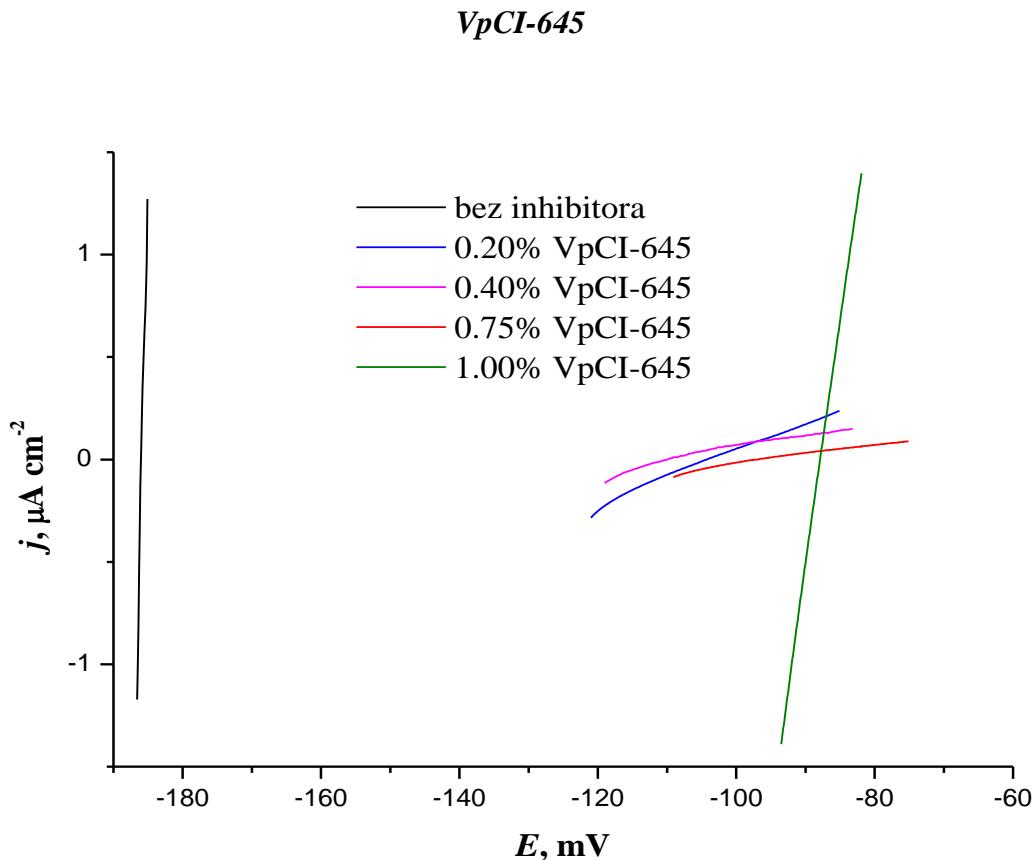
$c_{inh}, \text{mol dm}^{-3}$	$j_{kor}, \mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k, \mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}, \text{mV}$	$R_p, \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Z_{inh}, \%$
-	36.98	873	-191	0,58	-
$6 \cdot 10^{-4}$	3.77	89	-131	10.15	89.8
$8 \cdot 10^{-4}$	0.97	23	-257	35.22	97.4
$1 \cdot 10^{-3}$	2.33	55	-150	12.32	93.7
$1.2 \cdot 10^{-3}$	4.12	97	-138	10.75	88.9

**1-fenil 4-metil-imidazol (FI)**


*Slika 24.* Polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak FI u različitim koncentracijama

*Tablica 10.* Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

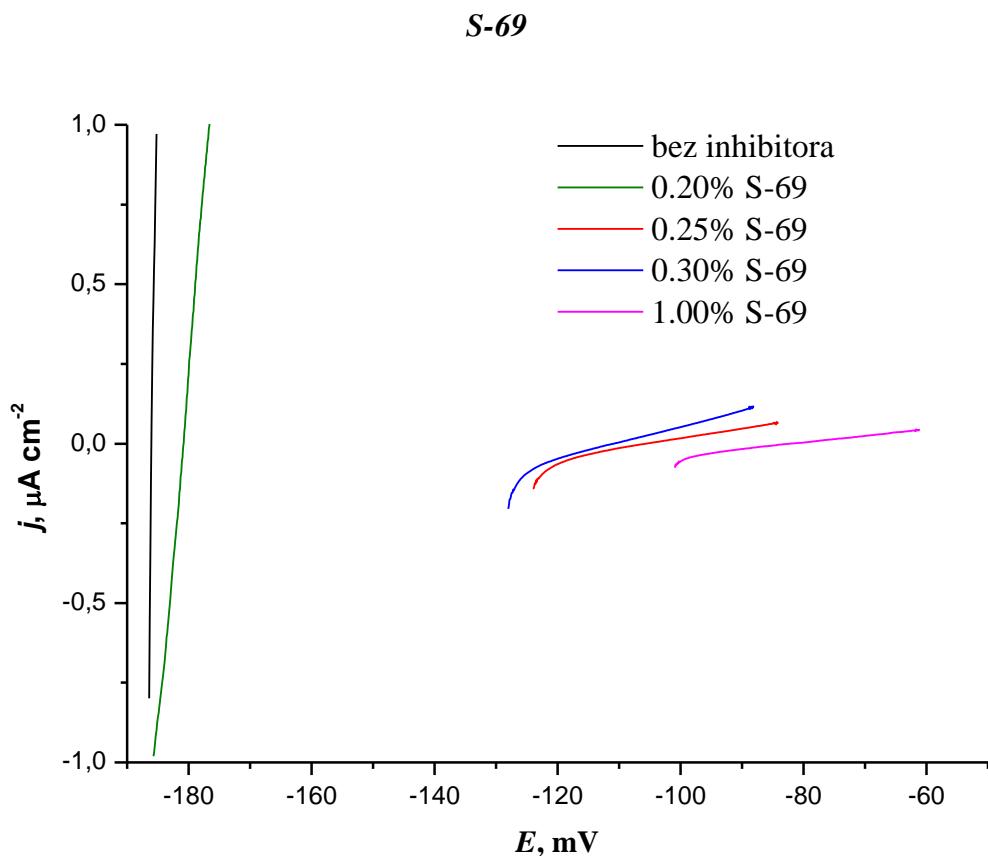
$c_{inh}, \text{mol dm}^{-3}$	$j_{kor}, \mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k, \mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}, \text{mV}$	$R_p, \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Z_{inh}, \%$
-	36.98	873	-191	0.58	-
$1 \cdot 10^{-4}$	17.26	408	-152	0.97	53.3
$3 \cdot 10^{-4}$	23.26	549	-162	0.59	37.1
$5 \cdot 10^{-4}$	4.98	118	-170	4.89	86.5
$1 \cdot 10^{-3}$	29.55	698	-185	1.02	20.1



*Slika 25.* Polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak VpCI-645 u različitim koncentracijama

*Tablica 11.* Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

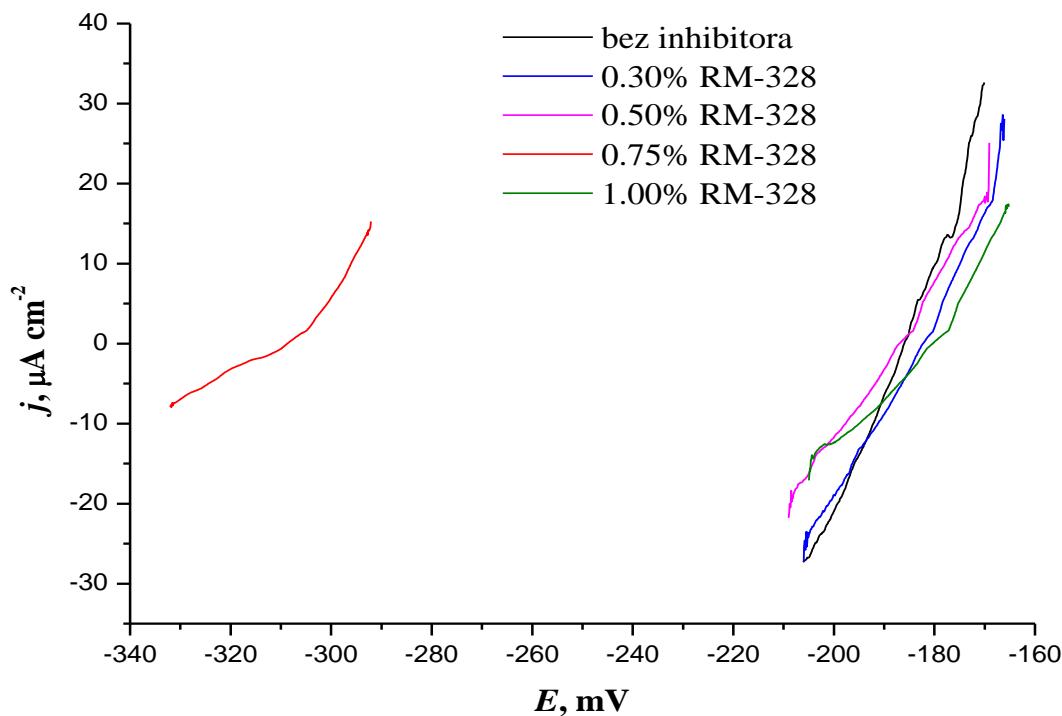
$c_{inh}$ , vol. %	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$R_p$ , $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Z_{inh}$ , %
-	36.98	873	-191	0.58	-
0.20	0.56	13	-104	79.1	98.5
0.40	0.31	7	-109	111.6	99.2
0.75	0.11	2	-97	195.8	99.7
1.00	12.88	304	-87	4.2	65.2



*Slika 26.* Polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak S-69 u različitim koncentracijama

*Tablica 12.* Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

$c_{inh}$ , vol. %	$j_{kor}$ , $\mu\text{Acm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{mgod}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$R_p$ , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$Z_{inh}$ , %
-	36.98	873	-191	0.67	-
0.20	5.87	139	-181	4.61	84.1
0.25	0.10	2	-111	206.50	99.7
0.30	0.14	3	-105	319.50	99.6
1.00	0.09	2	-82	473.50	99.7

**RM-328**


*Slika 27.* Polarizacijske krivulje bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak RM-328 u različitim koncentracijama

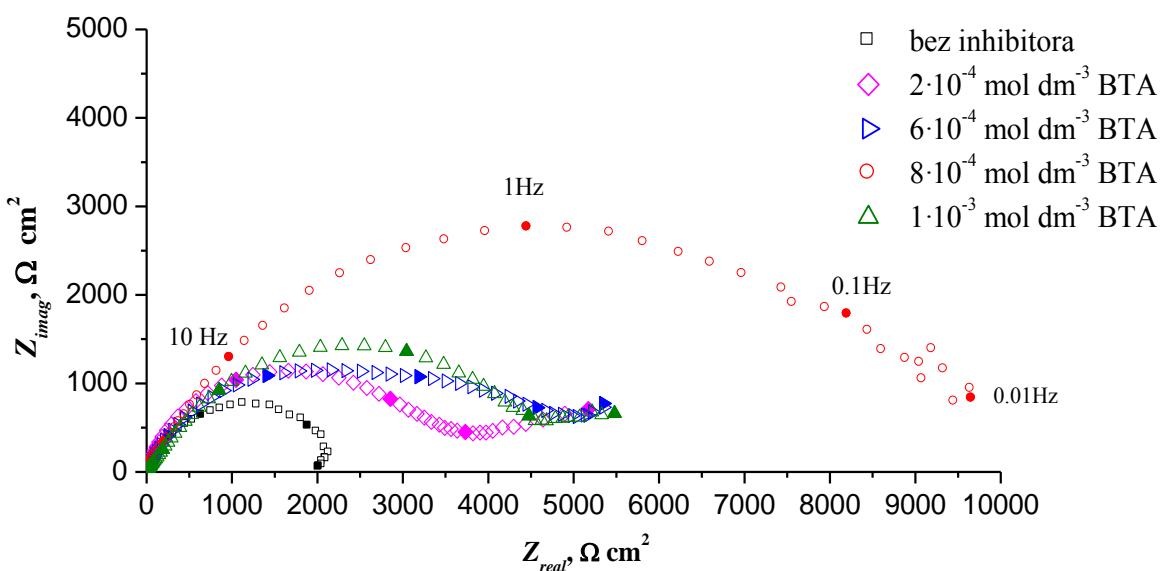
*Tablica 13.* Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

$c_{inh}$ , vol. %	$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$B_k$ , $\mu\text{m god}^{-1}$	$E_{kor}$ , mV	$R_p$ , $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Z_{inh}$ , %
-	36.98	873	-191	0.58	-
0.30	10.60	250	-182	0.81	71.3
0.50	10.56	249	-337	1.08	71.4
0.75	6.20	146	-311	2.32	83.2
1.00	9.38	221	-180	1.45	74.6

### 4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Na slikama 28, 29, 30, 31, 32 prikazani su Nyquistovi dijagrami bronce u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama, a dobiveni impedancijski parametri prikazani su u Tablicama 14, 15, 16, 17, 18

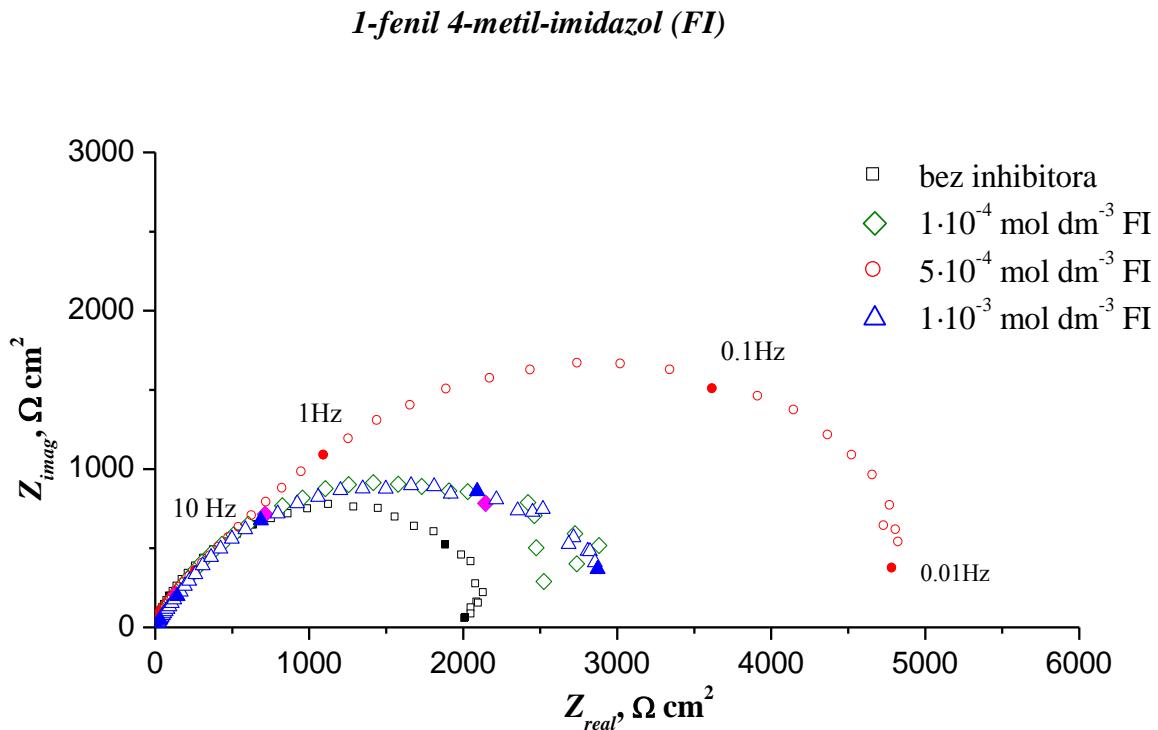
**Benzotriazol (BTA)**



Slika 28. Nyquistov prikaz EIS spektra bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak BTA u različitim koncentracijama

Tablica 14. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

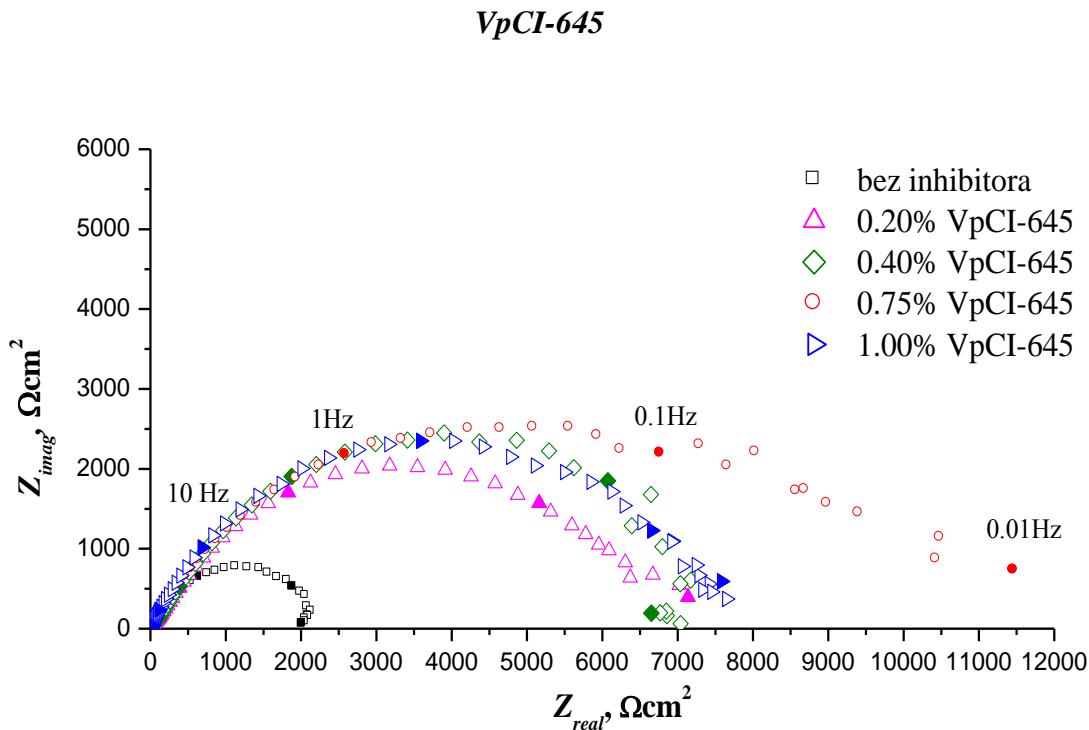
$c_{inh}$ , mol dm <sup>-3</sup>	$R_{el}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_f$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_f 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$\alpha_f$	$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{dl} 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$\alpha_{dl}$
-	6.7	1.350	163	0.79	0.812	266	0.96
$2 \cdot 10^{-4}$	6.9	1.766	11.6	0.86	2.183	112	0.50
$6 \cdot 10^{-4}$	6.9	0.262	5.2	0.87	5.158	59.0	0.50
$8 \cdot 10^{-4}$	6.8	0.427	4.8	0.90	9.268	33.4	0.64
$1 \cdot 10^{-3}$	7.0	0.160	6.0	0.85	5.018	44.1	0.61



Slika 29. Nyquistov prikaz EIS spektra bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak FI u različitim koncentracijama

Tablica 15. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

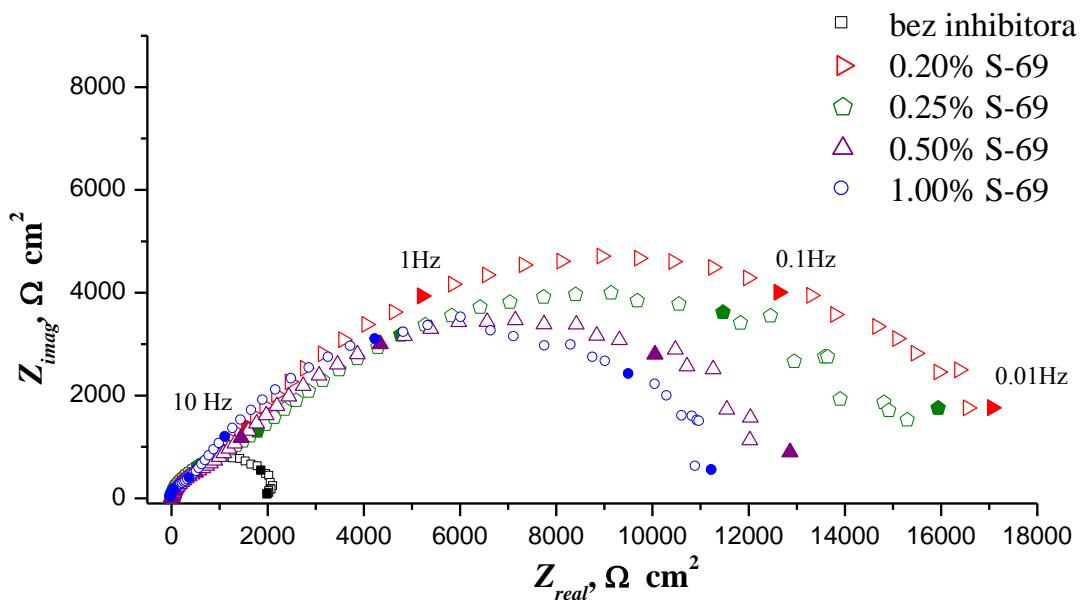
$c_{inh}$ , $\text{mol dm}^{-3}$	$R_{el}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_f$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_f 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$\alpha_f$	$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{dl} 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_{dl}$
-	6.7	1.350	163	0.79	0.812	266	0.96
$1 \cdot 10^{-4}$	6.2	0.330	103	0.81	2.753	167	0.60
$5 \cdot 10^{-4}$	6.5	0.581	43.4	0.84	4.764	143	0.67
$1 \cdot 10^{-3}$	6.2	0.166	85.7	0.81	3.026	199	0.60



*Slika 30.* Nyquistov prikaz EIS spektra bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak VpCI-645 u različitim koncentracijama

*Tablica 16.* Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

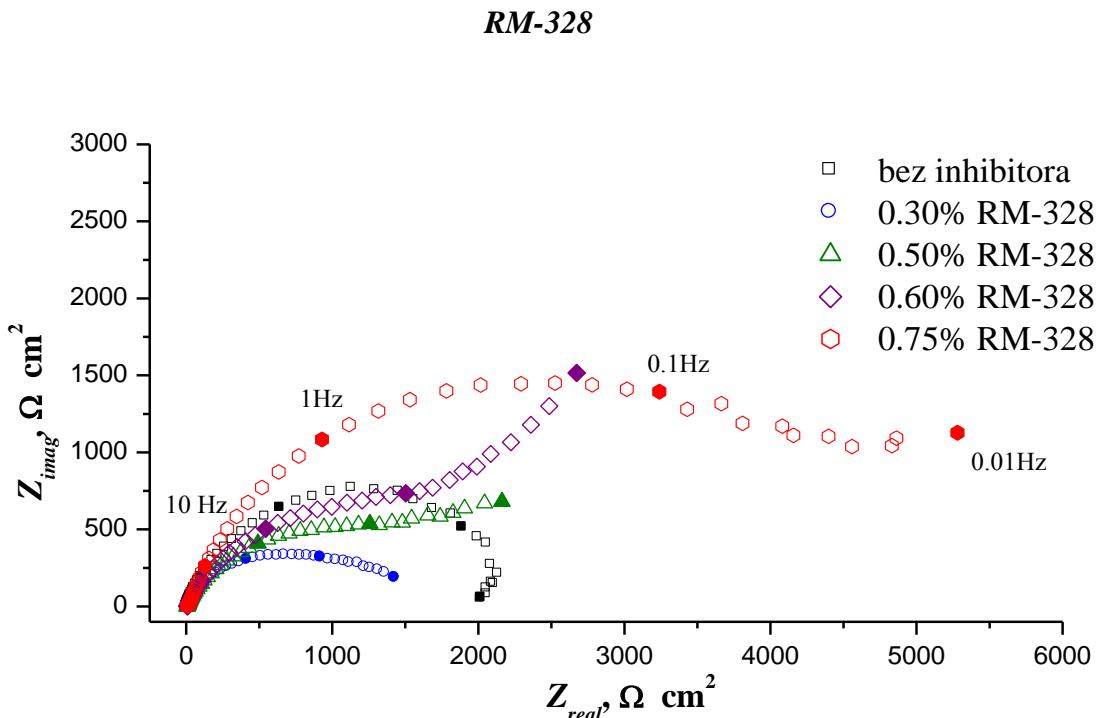
$c_{inh}$ , vol. %	$R_{el}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_f$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_f 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_f$	$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{dl} 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_{dl}$
-	6.7	1.350	163	0.79	0.812	266	0.96
0.20	6.6	0.140	11.0	0.85	6.829	81.8	0.67
0.40	6.5	0.134	11.7	0.84	7.684	70.7	0.69
0.75	6.8	0.106	5.3	0.89	9.593	66.9	0.63
1.00	6.6	0.474	10.6	0.88	7.211	34.8	0.63

**S-69**


*Slika 31.* Nyquistov prikaz EIS spektra bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak S-69 u različitim koncentracijama

*Tablica 17.* Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

$c_{inh}$ , vol. %	$R_{el}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_f$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_f \cdot 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_f$	$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{dl} \cdot 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_{dl}$
-	6.7	1.350	163	0.79	0.812	266	0.96
0.20	7.1	0.696	1.7	0.94	17.540	40.2	0.62
0.25	6.8	0.884	1.7	0.92	16.620	52.9	0.55
0.50	7.1	0.664	1.7	0.93	13.450	51.4	0.59
1.00	7.1	0.405	1.1	0.93	stu.64	41.7	0.65



*Slika 32.* Nyquistov prikaz EIS spektra bronce u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak RM-328 u različitim koncentracijama

*Tablica 18.* Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

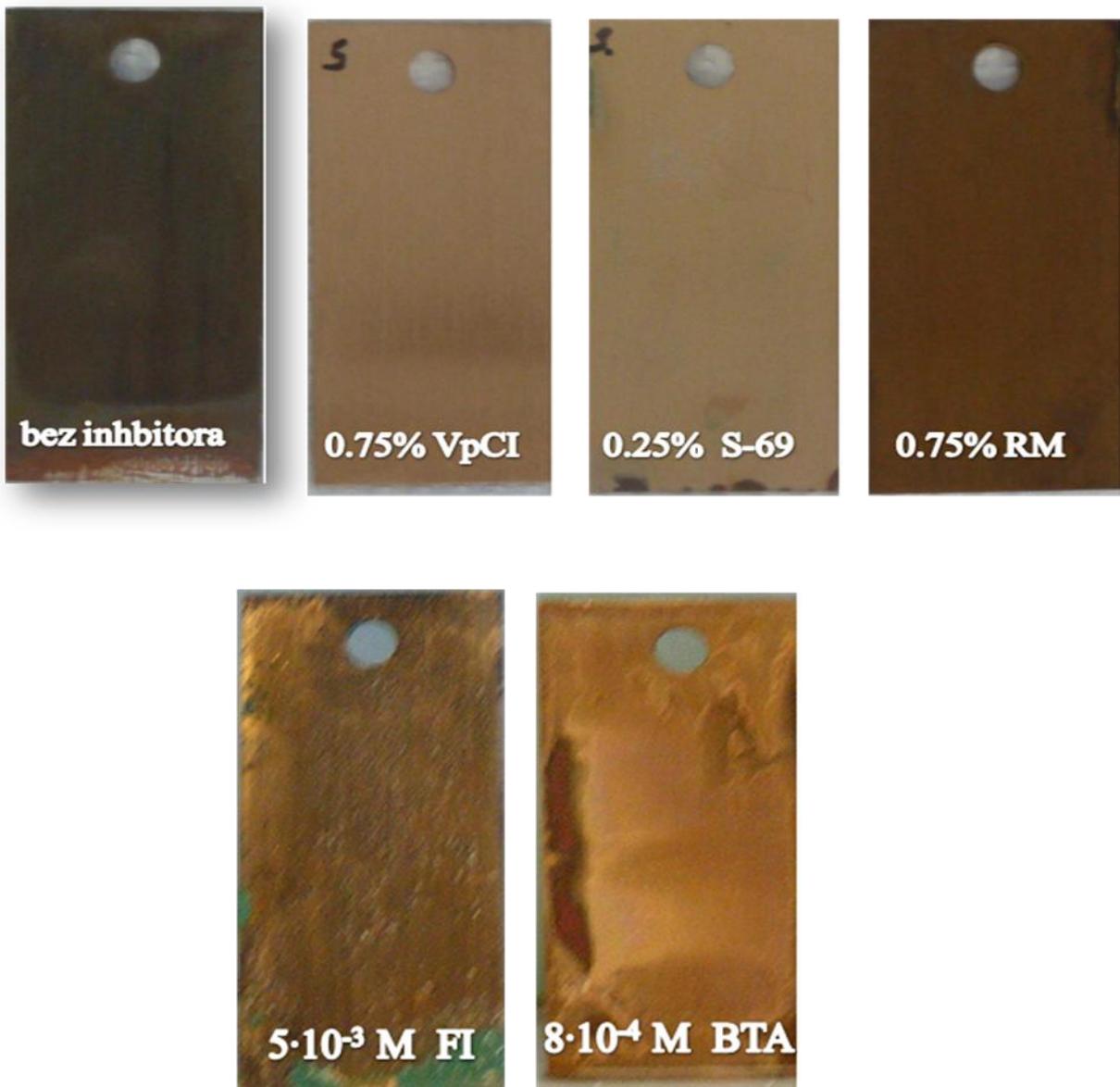
$c_{inh}$ , vol. %	$R_{el}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_f$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_f \cdot 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$\alpha_f$	$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{dl} \cdot 10^{-6}$ , $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	$a_{dl}$
-	6.7	1.350	163	0.79	0.812	266	0.96
0.30	7.0	0.634	256	0.75	0.915	141	0.56
0.50	7.5	1.088	258	0.72	2.500	173	0.50
0.60	7.6	1.371	245	0.72	3.500	123	0.50
0.75	7.0	0.042	148	0.67	5.029	21.6	0.93

#### 4.4. Gravimetrijska mjerjenja

Gravimetrijsko ispitivanje temeljilo se na mjerenu promjene mase uzorka prije i nakon izlaganja umjetnoj morskoj vodi sa i bez dodatka ispitivanih inhibitora. Rezultati dobiveni gravimetrijskim mjerjenjem prikazani su u Tablici 19.

Tablica 19. Rezultati koroziskog ispitivanja gravimetrijskom metodom

<b>PODACI O OTOPINI</b>						
Volumen otopine (ml)	200					
<b>UVJETI ISPITIVANJA</b>						
Temperatura (°C)	22					
Trajanje ispitivanja (h)	240					
<b>PODACI O UZORKU</b>						
Ispitivani materijal: bronca	CuSn6Zn					
<b>REZULTATI ISPITIVANJA</b>		$m_1$ , g	$m_2$ , g	$\Delta m$ , g	$Bk \cdot 10^{-6}$ , g m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Z, %
otopina, bez inhibitora	8.4825      8.4569      0.0256      11.61      -					
$8 \cdot 10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> BTA	8.3695      8.3521      0.0174      9.12      32.0					
$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> FI	8.4853      8.4652      0.0201      7.90      21.5					
1.00% VpCI-645	8.5174      8.5170      0.0004      0.18      98.4					
0.75% VpCI-645	8.5429      8.5427      0.0002      0.09      99.2					
1.00% S-69	8.5450      8.5449      0.0001      0.05      99.6					
0.25% S-69	8.5031      8.4995      0.0036      1.63      85.9					
1.00% RM-328	8.4060      8.3957      0.0103      4.63      59.8					
0.75% RM-328	8.491      8.4757      0.0153      6.94      40.2					



Slika 33. Brončane pločice nakon 240h izlaganja umjetnoj morskoj vodi bez i sa dodatkom optimalne koncentracije ispitivanih inhibitora.

## 5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati inhibitorsko djelovanje dva organska inihbitora korozije poznate molekulske strukture te tri komercijalna inhibitora u umjetnoj morskoj vodi sastava: NaCl  $23.5 \text{ g dm}^{-3}$ , MgCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O  $10.7 \text{ g dm}^{-3}$ , Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $4.0 \text{ g dm}^{-3}$ , CaCl<sub>2</sub>  $1.3 \text{ g dm}^{-3}$ , KCl  $0.7 \text{ g dm}^{-3}$ , KBr  $0.1 \text{ g dm}^{-3}$ . Za svaki inhibitor ispitivan je utjecaj koncentracije na zaštitu bronce u već spomenutom elektrolitu elektrokemijskim metodama, kao i gravimetrijskim mjeranjima.

### 5.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Na slici 18. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u rasponu potencijala  $\pm 150 \text{ mV}$  od koroziskog potencijala u elektrolitu bez inhibitora te uz dodatak različitih koncentracija benzotriazola. Na osnovu prikazanih krivulja dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, određeni su koroziski parametri prikazani u Tablici 4. iz kojih se može vidjeti kako se gustoće struja smanjuju, što govori o usporavanju koroziskog procesa. U ispitivanom intervalu koncentracija najmanja brzina korozije je pri koncentraciji inhibitora od  $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i ona iznosi  $21 \mu\text{m god}^{-1}$ . Djelotvornost inhibitora u tom slučaju je 97%.

Na slici 19. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u elektrolitu bez i uz dodatak 1-fenil 4-metil-imidazola. Polarizacijske krivulje se pomiču prema lijevo što znači da prisustvo inhibitora smanjuje brzinu korozije bronce. Iz izračunatih koroziskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije u Tablici 5. može se vidjeti da je u ispitivanom intervalu koncentracija najmanja brzina korozije pri koncentraciji inhibitora od  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i ona iznosi  $128 \mu\text{m god}^{-1}$ . Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 83%.

Krivulje polarizacije dobivene za broncu u morskoj vodi te u prisutnosti različitih koncentracija VpCI-645 prikazane su na slici 20. Koroziski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije prikazani su u Tablici 6. Zanimljivo je primjetiti kako povećanje koncentracije inhibitora korozije uzrokuje pomak potencijala u smjeru pozitivnijih vrijednosti, što pokazuje kako VpCI-645 inhibitor ima jači utjecaj na anodni proces korozije nego na katodni proces. Optimalna koncentracija VpCI-645 je 0.75 vol. % i pri toj koncentraciji djelotvornost inhibitora iznosi 99.7%

Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u morskoj vodi bez i s dodatkom inhibitora S-69 prikazane su na slici 21. Vidljivo je kako su dodatkom inhibitora krivulje pomaknute prema pozitivnijim vrijednostima koroziskog potencijala te prema nižim vrijednostima koroziskih struja. Iz toga se može zaključiti da se radi o inhibitoru s nešto izraženijim utjecajem na anodnu korozisku reakciju. U Tablici 7. mogu se vidjeti iznosi struja, kao i drugih koroziskih parametara. Uočljivo je kako se one smanjuju dodatkom inhibitora što govori da je inhibitor S-69 djelotvoran u zaštiti bronce od korozije u navedenom elektrolitu, čemu svjedoče i visoke djelotvornosti. U ispitivanom intervalu koncentracija najmanja brzina korozije je pri 1% - tnoj koncentraciji inhibitora i ona iznosi  $2 \mu\text{m god}^{-1}$ . Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 99.8%. Međutim, pri 0.25% - tnoj koncentraciji inhibitora, brzina korozije iznosi  $3 \mu\text{m god}^{-1}$ , a djelotvornost 99.7%. Može se zaključiti kako je ta koncentracija inhibitora optimalna, djelotvornost inhibitora je zadovoljavajuće visoka, a potrošnja inhibitora je 4 puta manja od one koja pokazuje najbolje rezultate, što postupak zaštite bronce S-69 inhibitorom 0.25% - tne koncentracije čini ekonomičnjom.

Na slici 22. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u elektrolitu bez i s dodatkom RM-328. U katodnom dijelu krivulja vidljiva je „grba“ zbog redukcije CuCl. Koroziski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije prikazani su u Tablici 8. Iz izračunatih koroziskih parametara može se vidjeti kako je u ispitivanom intervalu koncentracija najmanja brzina korozije pri koncentraciji inhibitora od 0.75% i ona iznosi  $186 \mu\text{m god}^{-1}$ . Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 76%.

## 5.2. Metoda linearne polarizacije

Na slici 23. prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom bronce u uskom području potencijala. Vidljivo je kako se povećanjem koncentracije inhibitora smanjuje nagib polarizacijske krivulje što znači da se povećava polarizacijski otpor. Polarizacijski otpor je mjera otpornosti materijala i, što je on iznosom veći, materijal je otporniji na koroziju. Koroziski parametri prikazani u Tablici 9. određeni iz polarizacijskih krivulja potvrđili su da BTA pruža najveću zaštitu kod koncentracije  $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Djelotvornost inhibitora u tom slučaju iznosi 97.4%

Polarizacijska mjerena provedena u uskom rasponu potencijala (*Slika 24.*), potvrdila su da 1-fenil 4-metil-imidazol pruža najveću zaštitu pri relativno niskoj koncentraciji inhibitora od  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> (*Tablica 10.*). Dakle, pri toj je koncentraciji brzina korozije najmanja, dok je djelotvornost inhibitora 86.5%.

Iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije za inhibitor VpCI-645, može se vidjeti kako su krivulje s dodatkom inhibitora pomaknute prema pozitivnijim vrijednostima koroziskog potencijala (*Slika 25.*), što potvrđuje rezultate dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije. Najmanja je brzina korozije pri 0.75% - tnoj koncentraciji inhibitora i ona iznosi  $2 \mu\text{m god}^{-1}$ . Polarizacijski otpor dobiven za optimalnu koncentraciju VpCI-645 inhibitora (*Tablica 11.*) je gotovo 6 puta veći nego kod optimalne koncentracije BTA (*Tablica 9.*), stoga se može zaključiti da je ispitivani derivat šećerne repe (VpCI-645) puno bolji inhibitor korozije za broncu u morskoj vodi nego BTA.

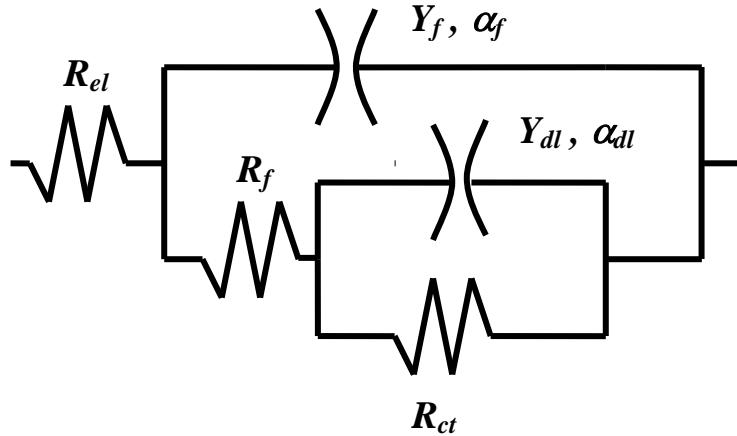
Polarizacijske krivulje bronce u elektrolitu s inhibitorom S-69 položenije su u odnosu na polarizacijsku krivulju bez inhibitora (*slika 26.*). Pri 0.25% - tnoj vrijednosti koncentracije, brzina korozije iznosi  $2 \mu\text{m god}^{-1}$ , a djelotvornost inhibitora je 99.7% (*Tablica 12.*), što potvrđuje rezultate dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije. Također je i kod ove metode postignuta nešto veća djelotvornost kod 1% - tne koncentracije, ali zbog manje potrošnje inhibitora 0.25% - tna koncentracija je optimalna.

Iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije za inhibitor RM-328 može se vidjeti kako su krivulje pomaknute prema pozitivnijim vrijednostima koroziskog potencijala (*slika 27.*), što znači da je RM-328 anodni inhibitor. Koroziski parametri određeni iz krivulja polarizacije u uskom rasponu potencijala  $\pm 20$  mV prikazani u Tablici 13. i potvrđuju da RM-328 pruža najveću zaštitu u 0.75%-tnoj koncentraciji.

### 5. 3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Rezultate dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom moguće je prikazati pomoću ekvivalentnog električnog kruga (*slika 34.*) gdje  $R_{\text{el}}$  predstavlja otpor elektrolita,  $R_f$  otpor filma oksida ili inhibitora,  $Y_f$  konstantno fazni element koji opisuje kapacitivno ponašanje površinskog sloja oksida ili inhibitora,  $R_{\text{ct}}$  otpor prijenosu naboja i  $Y_{\text{dl}}$  konstantno

fazni element koji se odnosi na kapacitet dvosloja. Koeficijenti  $\alpha_f$  i  $\alpha_{dl}$  govore o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja kao što je prikazano izrazom (31).



*Slika 34.* Ekvivalentni električni krug za broncu u morskoj vodi korišten za analizu impedancijskih spektara

U ovom krugu kapacitivno ponašanje opisano je konstantno faznim elementom čija je admitancija dana jednadžbom:

$$A = Y(j\omega)^\alpha \quad (31)$$

Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazani su Nyquistovim dijagramom te analizirani pomoću ekvivalentnog električnog kruga. Kod nekih mjerjenja uočen je pri niskim frekvencijama oblik impedancijskog spektra koji najvjerojatnije odgovara difuzijskom procesu. Međutim, ova pojava je zamjećena samo kod nekih inhibitora i pri samo nekim koncentracijama te uglavnom u samo nekoliko točaka impedancijskog spektra (što unosi znatnu nesigurnost u usklađivanje tog dijela spektra s mogućim difuzijskim modelom) te zbog toga nije detaljnije razmatrana u ovome radu.

Parametri modela procijenjeni su pomoću programa Zsimp Win koji se bazira na simpleks metodi. Razlike između vrijednosti eksperimentalnih podataka i onih proračunatih modelom dana je kao suma kvadrata pogreške i za sve slučajeve bila je manja od  $10^{-3}$ .

Iz slike 29. vidljivo je kako se dodatkom ispitivanih koncentracija benzotriazola povećava promjer impedancijske krivulje u odnosu na onu dobivenu u neinhibiranom mediju. Iz toga se može zaključiti da se dodatkom ovog inhibitora smanjuje brzina korozije. Parametri EIS za benzotriazol dobiveni pomoću predloženog modela prikazani su u Tablici 14. Oni pokazuju da je otpor prijenosu naboja znatno veći u prisustvu inhibitora te da pri koncentraciji  $8 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> postiže najvišu vrijednost. Može se zaključiti da je pri toj koncentraciji benzotriazol najdjelotvorniji, što je i u skladu s rezultatima polarizacijskih mjerena. Porast otpora prijenosu naboja popraćen je i smanjenjem  $Y_{dl}$  što ukazuje na prisustvo adsorbiranog inhibitora na površini bronce. Benzotriazol nije poboljšao zaštitna svojstva oksidnog filma već primarno djeluje na kinetiku koroziskog procesa.

Impedancijski spektri dobiveni za inhibitor 1-fenil 4-metil-imidazol prikazani su na slici 30. Najveći promjer impedancijske petlje vidljiv je pri koncentraciji inhibitora  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> te je ta koncentracija optimalna, kao što je utvrđeno i DC metodama. I ovaj inhibitor kao i benzotriazol usporava kinetiku koroziskog procesa (što se vidi po porastu vrijednosti otpora prijenosu naboja), ali s nešto manjom djelotvornošću.

Dodatkom inhibitora VpCI-645 promjer impedancijske krivulje također se povećao (*slika 31.*), što govori o smanjenju brzine korozije bronce. Parametri EIS za VpCI-645 dobiveni pomoću predloženog modela prikazani su u Tablici 15. Oni pokazuju značajno povećanje otpora prijenosu naboja u prisustvu inhibitora. Iznos konstantno faznog elementa  $Y_{dl}$  koji odgovara kapacitetu dvosloja ima najnižu vrijednost pri optimalnoj koncentraciji inhibitora. Također su potvrđeni rezultati dobiveni DC metodama, optimalna koncentracija VpCI-645 inhibitora je 0.75% .

Impedancijski spektri dobiveni za S-69 dani su na slici 32., a parametri dobiveni njihovim usklađivanjem s ekvivalentnim krugom na slici 34 dani su u Tablici 16. Najviši otpor prijenosu naboja zabilježen je pri koncentraciji inhibitora 0.20% i iznosio je oko  $17 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , dok je pri optimalnoj koncentraciji (0.25%) koja je određena DC metodama iznosio oko  $16 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Dakle, javljaju se odredene nepodudarnosti s DC metodama mjerena, no s obzirom da se radi o vrlo malom rasponu koncentracija, ta odstupanja su zanemariva.

Za inhibitor RM-328 utvrđeno je da povećava impedanciju bronce u ispitivanom elektrolitu, osim za najmanju ispitivanu koncentraciju (0.3%). Otpor prijenosu naboja raste s porastom koncentracije inhibitora i najveći je za najvišu ispitivanu koncentraciju (0.75%). Pri toj koncentraciji dobivena je i najniža vrijednost kapaciteta dvosloja ( $Y_{dl}$ ) što ukazuje na prisutnost adsorbiranog inhibitora na površini bronce.

#### 5. 4. Gravimetrijska mjerena

Uzorci bronce su izlagani elektrolitu (sastava prikazanog na slici 9.) bez dodatka inhibitora i uz dodatak optimalne koncentracije svakog ispitivanog inhibitora, s time da su komercijalni inhibitori ispitivani i kod 1% - tne koncentracije inhibitora. Rezultati su prikazani u *Tablici 18*. Vidljivo je da je brzina korozije najveća na nezaštićenim pločicama (pločicama bez inhibitora), a najmanja kod pločica izloženih elektrolitu s inhibitorima S-69 i VpCI-645.

Može se zaključiti da najbolju zaštitu od navedenih inhibitora pruža inhibitor dobiven fermentacijom iz šećerne repe komercijalnog naziva VpCI-645 pri koncentraciji 0.75% i inhibitor S-69 (1%-tne koncentracije) s gotovo 100%-tnom djelotvornošću. Ostali ispitivani inhibitori (FI, BTA i RM-328) pokazali su ovom metodom nešto manju djelotvornost. Kod gravimetrijske metode javlja se izvjestan problem u nepreciznosti u samom procesu dekapiranja zbog nemogućnosti jednolikog uklanjanja korozijских produkata sa svih uzoraka bronce. Međutim, vizualnom analizom (*slika 34.*) moguće je primijetiti najviše korozijских produkata na pločicama (FI, BTA i RM-328), što potvrđuje stupanj djelotvornosti izračunat u *Tablici 18*.

Na slici 34. jasno se vidi kako je na uzorcima bronce izloženih elektrolitu s optimalnom koncentracijom inhibitora (0.75% RM-328) došlo do jednolike, opće korozije, ali u manjoj mjeri nego kod uzorka koji nije bio zaštićen. Na uzorcima koji su bili zaštićeni optimalnom koncentracijom inhibitora  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> FI i  $8 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> BTA pojavila se mjestimična korozija. Vizualnom analizom može se zaključiti da su najbolju zaštitu pružili inhibitori VpCI – 645 i S-69.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je brzina korozije bronce u morskoj vodi te učinkovitost zaštite bronce ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije. Ispitivana je inhibitorska djelotvornost dva organska inhibitora korozije poznate molekulske strukture te tri komercijalna inhibitora tvrtke Cortec Corporation.

- Ispitivani su slijedeći inhibitori:
  1. 1-fenil-4-metil imidazol je derivat imidazola koji je dobiven sintezom iz sirovine koja nastaje kao sekundarni produkt pri dobivanju vitamina B<sub>6</sub> u farmaceutskoj industriji. Ispitivanja su pokazala da su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima te da nisu toksični.
  2. Parno fazni inhibitor VPCI-645 koji je namijenjen za zaštitu željeza i obojenih metala od korozije u slatkoj i slanoj vodi. Budući da je razvijen procesom fermentacije iz šećerne repe siguran je za okolinu, biorazgradiv je i netoksičan.
  3. S-69 je inhibitor korozije željeza i obojenih metala koji je potpuno topljiv u vodi, biorazgradiv i netoksičan.
  4. RM-328 je inhibitor koji se još uvijek ispituje, a dobiven je iz masnih kiselina kokosa te je stoga netoksičan i prihvatljiv za okoliš.
  5. Djelotvornost ovih inhibitora uspoređena je s djelotvornosti benzotriazola (BTA) koji je poznat po svojoj izvanrednoj djelotvornosti u zaštiti bakra i njegovih legura u raznim agresivnim sredinama, ali je toksičan i treba ga zamijeniti novim djelotvornim i ekološki prihvatljivim inhibitorom korozije.

Istraživanje je provedeno upotrebom elektrokemijskih metoda (AC i DC tehnika), kao i gravimetrijskim mjeranjima.

Rezultati dobiveni DC-tehnikama (metodom Tafelove ekstrapolacije i metodom linearne polarizacije) pokazali su da se brzina korozije smanjuje u prisustvu svih ispitivanih inhibitora korozije.

Mjereni su korozijski parametri za različite koncentracije inhibitora i određena je optimalna koncentracija inhibitora.

Istraživanja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da svi ispitivani inhibitori usporavaju kinetiku koroziskog procesa što je vidljivo kroz porast otpora prijenosu naboja.

Uzimajući u obzir sve eksperimentalne metode, dobiveni rezultati ukazuju na dobru podudarnost rezultata dobivenih različitim metodama ispitivanja te na visoku djelotvornost ekološki prihvatljivih inhibitora u zaštiti bronce u morskoj vodi.

Rezultati ispitivanja pokazali su da BTA ima visoku djelotvornost zaštite bronce (97%) u morskoj vodi, parno fazni inhibitor VpCI-645 ima još višu djelotvornost (99.7%), isto kao inhibitor S-69. Zaštitno djelovanje fenil imidazola (83%), kao i inhibitora u pripremi – RM-328 (87%), ukazuje na potencijalnu mogućnost dorade i dobivanja kvalitetnih inhibitora korozije.

Ovi rezultati potvrđuju da se u visoko agresivnom mediju, kao što je morska voda, benzotriazol može zamijeniti ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije koji nude istu ili čak bolju zaštitu od korozije bronce.

## 7. LITERATURA

1. R. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons Inc., New York 2000.
2. <http://www.corrosioncost.com>, CC Technologies, USA, 2001
3. [http://www.impeks.hr/ponuda/desalinizacija i obrada morske vode/index.asp](http://www.impeks.hr/ponuda/desalinizacija_i_obrađa_morske_vode/index.asp)
4. H. H. Uhlig, R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 263-277.
5. G. Xue, J.Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys, Chem 95 (1991) 730.
6. K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi, H. Nishoshara, Corros.Sci 32 (1991) 593.
7. J. Bukowska, A. Kudelski, J Electroanal.Chem 309 (1991) 251.
8. Corosion Control, L. L. Shreir, R. A. Jarman amd G. T. Burstein, Buttexorth-Heinemann Oxford, 2000.
9. C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 374.
10. H. P. Lee, K. Noble, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2035.
11. O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2825.
12. C. Fiaud: Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 10, 1995, 933-935
13. G. Kear, B.D. Barker, F. C. Walsh, Corr. Sci., 133 (1986) 2035
14. R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, USA, 2000
15. E. Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
16. C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem. 44 (1938) 391.
17. A. D. Merzer, Corrosion Inhibitors: Principles and Practice, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London, 1976.
18. V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons Inc., UK, 2001.
19. R. N. Parkins: Corrosion Inhibition, in: J. O'M. Bochris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White (Ed.): Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol.6, Electrochemical Material Science, Plenum Press, New York and London, 1981, 309-310.
20. S. Papavinasam: Corrosion Inhibitors, in: R. Winston Revie (Ed.): Uhling's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, 2000.

21. H. Otmačić and E. Stupnišek - Lisac, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 985
22. M. R. Grimmets, *Imidazoles and their Benzo Derivates: (i) Structures, Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, ( A. R. Katritzky, C. W. Ress, ed.), Volume 5/4.06 Pergamon Press, Oxford, 1984.
23. W. N. Richmond, P. W. Faguy, S. C. Weibel, *J. Electroanal.Chem.*, 448 (1998) 237
24. R. Gašparac, E. Stupnišek-Lisac, *Corrosion*, 55 (1999) 1031
25. E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 4189
26. M. Liu, A. Kira, H. Nakahara, K. Fokuda, *Thin Solid Films* 295 (1997) 250.
27. R. Holze, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 947
28. E. Stupnišek-Lisac, A. Lončarić Božić, I. Cafuk, *Corrosion* 54 (1998) 713.
29. G. M. Alsop, G. T. Waggy, R. A. Conwag, *Journal WPCF* 52 (1989) 2452.
30. H. Mukhtar, B. J. Del Tito, M. Das, E. Cherniack, A. Cherniack, D. Bickers, *Cancer Res* 44 (1984) 4233.
31. R. Gašparac, C. R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, *J. Electrochem.Soc.* 147 (2000) 548.
32. J. G. Thomas, *The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors: Principles and Practice*, ( Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London, 1976.
33. [http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija\\_u\\_brodogradnji.pdf](http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji.pdf)
34. B. Jarić, A. Rešetić, *Elektrokemijske osnove i katodna zaštita*, Korexpert, Zagreb, 2003
35. F. Mansfeld, *Corrosion*, 29 (1973) 397
36. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochemical Society*, 104 (1957) 56
37. D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *Evolution of organic coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *JCT CoatingsTech* 46 (2004)
38. H. Otmačić: *Kem. Ind.* 55 (6) (2006) str. 253-259
39. <http://www.cortecvci.com/Publications/PDS/645.pdf>
40. <http://www.cortecros.hr/Hrv/Proizvodi.aspx?root=41&group=41&id=41&type=true>
41. [http://www.cortecvci.com/Publications/PDS/S69\\_and\\_S69G.pdf](http://www.cortecvci.com/Publications/PDS/S69_and_S69G.pdf)

## 8. PRILOZI

### 8.1. Popis oznaka

$A$	admintacija, $\Omega^{-1} \text{ m}^{-2}$
$a_a$	odsječak anodnog Tafelovog pravca, mV
$a_k$	odsječak katodnog Tafelovog pravca, mV
$b_a$	nagib anodnog Tafelovog pravca, mV
$b_k$	nagib katodnog Tafelovog pravca, mV
$B$	konstanta
$c$	koncentracija inhibitora, mol $\text{dm}^{-3}$
$C$	kapacitet, $\text{F cm}^{-2}$
$E$	potencijal, V
$E_{kor}$	korozijski potencijal, V
$f$	frekvencija, Hz
$F$	Faradayeva konstanta, $9.468 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
$I$	jakost struje, A
$I_{kor}$	jakost korozijske struje, A
$j$	gustoća struje, $\text{A m}^{-2}$
$j_0$	gustoća struje izmjene, $\text{A m}^{-2}$
$j_{kor}$	gustoća struje korozije, $\text{A m}^{-2}$
$K$	adsorpcijsko desorpcijska ravnotežna konstanta
$R$	opća plinska konstanta, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$R_{el}$	otpor elektrolita, $\Omega \text{ m}^2$
$R_{ct}$	otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ m}^2$
$R_p$	polarizacijski otpor, $\Omega \text{ m}^2$
$S$	površina radne elektrode, $\text{m}^2$
$T$	termodynamička temperatura, K
$Y$	konstantno fazni elemet, $\text{S} \cdot \text{s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$
$Z$	djelotvornost inhibitora, %
$Z_{imag}$	imaginarna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
$Z_{real}$	realna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$

$\alpha$	koeficijent prijenosa
$\Delta G$	promjena slobodne entalpije, J mol <sup>-1</sup>
$\eta$	prenapon, V
$\varphi$	fazni kut
$\theta$	pokrivenost površine

## ŽIVOTOPIS

Ana Granić rođena je 06. lipnja 1984. u Splitu. U Makarskoj je završila 2003. godine Srednju školu Fra Andrije Kačića Miošića, smjer opća gimnazija. Iste godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije te na posljednjoj godini studija dobila stipendiju za tromjesečni boravak u Minnessoti, SAD, gdje se bavi istraživanjem i izradom diplomskog rada. Sudjeluje na XXI. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera u Trogiru, u travnju 2009. godine s radom na posteru „Utjecaj dušikovih oksida na atmosfersku koroziju bronce“. U svibnju 2009. u Umagu sudjeluje u znanstvenom dijelu XIII. međunarodnog skupa tehnoloških fakulteta s radom „Utjecaj kiselih kiša na koroziju bronce“. Kao koautor znanstvenog rada “Bronze protection in artificial seawater“ sudjeluje na 126th ECS Meeting-u u rujnu 2009. u Beču, Austrija.