# Razvoj metode za ispitivanje zadržavanja inhibiora korozije na metalnim površinama

**Šoljić, Ines**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:873369

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**

FKITMCMXIX

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ines Šoljić

# RAZVOJ METODE ZA ISPITIVANJE ZADRŽAVANJA INHIBITORA KOROZIJE NA METALNIM POVRŠINAMA

# DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Doc. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, listopad 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017.*

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na prilici da učim pod njezinim mentorstvom, na stručnim savjetima, sugestijama, nesebičnoj podršci i pomoći u izradi ovog rada.*

*Posebno zahvaljujem gospodinu Borisu Mikšiću i tvrtki Cortec Corporation na jedinstvenoj prilici odrade stručne prakse u SAD-u i neprocjenjivom iskustvu koje sam tamo stekla. Hvala na doprinosu ključnom za izradu ovog rada.*

*Hvala voditeljici odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu dr. sc. Magdaleni Ujević Bošnjak na provedenoj analizi u sklopu Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo.*

*Najveća hvala mojim roditeljima i bratu koji su uvijek bezuvjetno uz mene.*

*Hvala mojim prijateljima i članovima rodbine koji su me pratili kroz godine studiranja molitvama, savjetima i pružili pomoć na bilo koji način.*

**Sažetak**

Primjena inhibitora korozije vrlo je zastupljena i važna metoda zaštite metalnih konstrukcija od pojave korozije. Njihovoj primjeni prethode mnogobrojna testiranja u laboratorijskom ili realnom okruženju. Budući da broj kreiranih inhibitora raste iz dana u dan, razvoj metoda za ispitivanje njihova mehanizma djelovanja, ekološke prihvatljivosti, zadržavanja na metalnim površinama i same učinkovitosti predstavljaju veliki izazov.

U ovom radu prikazan je razvoj metode za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na aluminiju uz simuliranje kloridima izazvane korozije. Proveden je kontaktni test i nekontaktni testovi u tekućoj i plinovitoj fazi. Razvijana je metoda indikacije zadržavanja inhibitora otopinom bakrovih iona.

Uzorci su podvrgnuti mikroskopskim analizama, određivanju gubitka mase aluminijevih pločica i količine otopljenog aluminija u otopinama, te elektrokemijskim mjerenjima potencijala otvorenog kruga i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Provedeni niz testova smatra se početkom razvoja nove metode za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na metalnoj površini. Perspektiva simuliranja kloridima izazvane korozije u parnoj fazi je u načinu nanošenja klorida na pločice uranjanjem u otopinu natrijeva klorida čija se koncentracija može optimirati.

**Ključne riječi:** parnofazni inhibitor, aluminij, metode ispitivanja

# Development of method for testing the retention of corrosion inhibitors on metal surfaces


## Abstract

The application of corrosion inhibitors is an important method of protecting metallic structures from corrosion. Their application is preceded by numerous tests in a laboratory or real environment. Since the number of created inhibitors is growing daily, the development of methods for testing their mechanism of action, ecotoxicity, metal surface retention and efficiency is a great challenge.

This paper presents the development of a method for testing the retention of the vapor phase corrosion inhibitor on aluminum by simulating chloride-induced corrosion. Contact test and non-contact tests in liquid and vapor phase were performed. The method of indicating the retention of the inhibitor by a solution of copper ions was developing.

Samples were submitted to microscopic analysis, measurement of mass loss of aluminum plate and amount of dissolved aluminum in solutions and electrochemical measurements (open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy).

The series of tests carried out is considered to be the beginning of the development of a new method for testing the retention of the metallic surface corrosion vapor phase inhibitor. The perspective of simulating chloride-induced corrosion in the vapor phase is in the method of depositing chloride on the metal plates immersion plates in a solution of sodium chloride whose concentration can be optimized.



**Keywords:** vapor phase inhibitor, aluminum, test method

**SADRŽAJ**


1. UVOD ..... 1
2. OPĆI DIO ..... 2
2.1. Inhibitori korozije metala ..... 2
2.1.1. Klasifikacija inhibitora ..... 2
2.1.2. Mehanizam inhibiranja korozije u neutralnom mediju ..... 4
2.1.3. Parnofazni inhibitori korozije ..... 5
2.1.4. Mehanizam inhibiranja parnofaznih inhibitora korozije ..... 6
2.1.5. Metode ispitivanja parnofaznih inhibitora na metalnim površinama ..... 7
2.1.6. Određivanje djelotvornosti inhibitora ..... 10
2.2. Aluminij ..... 18
2.2.1. Primjena aluminija ..... 20
2.2.2. Korozijska osjetljivost aluminija ..... 20
2.2.2. Oblici lokalizirane korozije aluminija ..... 22
2.2.3. Zaštita aluminija inhibitorima korozije ..... 27
3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 29
3.1. Kontaktni test ..... 29
3.1.1. Metoda za ispitivanje zadržavanja inhibitora korozije otopinom bakrenih iona ..... 32
3.2. Nekontaktni test 1. ..... 34
3.2.1. Mjerenje potencijala otvorenog kruga ..... 35
3.2.2. Elektrokemijsko impedancijsko ispitivanje ..... 35
3.2.3. Analiza uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom ..... 36
3.3. Nekontaktni test 2 ..... 36
3.3.1. Određivanje koncentracije otopljenog aluminija u otopinama ..... 38
3.3.2. Analiza uzoraka svjetlosnim mikroskopom ..... 38
3.4. Nekontaktni test 3. ..... 38
3.4.1. Metoda mjerenja gubitka mase ..... 39
3.4.2. Analiza uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom ..... 39
4. REZULTATI ..... 40
4.1. Rezultati kontaktnog testa ..... 40
4.1.1. Rezultati analize otopinom bakrovih iona ..... 41
4.2. Rezultati Nekontaktnog testa 1. ..... 43

4.2.1. Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga ... 43
4.2.2. Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije ... 44
4.2.3. Rezultati analize svjetlosnim i elektronskim mikroskopom ... 45
4.3. Rezultati nekontaktnog testa 2. ... 47
4.3.1. Rezultati određivanja koncentracije aluminija u otopini ... 48
4.3.2. Rezultati analize svjetlosnim mikroskopom ... 48
4.4. Rezultati nekontaktnog testa 3. ... 49
4.4.1. Rezultati metode mjerenja gubitka mase ... 49
4.4.2. Rezultati analize uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom ... 51
5. RASPRAVA ... 54
5.1. Kontaktni test ... 54
5.1.1. Metoda za ispitivanje zadržavanja inhibitora korozije otopinom bakrenih iona ... 54
5.2. Nekontaktni test 1. ... 55
5.3. Nekontaktni test 2. ... 56
5.4. Nekontaktni test 3. ... 56
6. ZAKLJUČAK ... 58
7. POPIS SIMBOLA ... 59
8. LITERATURA ... 60

# 1. UVOD

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. 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 spontani proces koji se ne može spriječiti ali se može usporiti.

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 [1]. Istraživanja inhibitora korozije metala obuhvaćaju ispitivanja mehanizma njihovog djelovanja, određivanje njihove djelotvornosti i kreiranje novih inhibitora. Poseban izazov za elektrokemičare je razvoj novih metoda za ispitivanje zadržavanja inhibitora na metalnim površinama. Naglasak se stavlja na razvoj ubrzanih korozijskih testova koji simuliraju različite korozivne uvjete iz realnih sustava.

Aluminij je zbog svoje otpornosti na koroziju u kratkom vremenu zauzeo drugo mjesto u proizvodnji metala u svijetu. Ipak u nekim uvjetima, kao što je morsko okruženje, aluminij je nepostojan. Pritom je korozija aluminija i aluminijevih legura rezultat djelovanja klorida. Tijekom prekomorskog transporta izloženost kloridima kojima je morska voda bogata, ne samo u obliku natrijeva klorida, je neizbježna. Inhibicija parne faze koja se može dobiti hlapljivim spojevima otvorila je novi put u sprječavanju atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta.

Cilj ovog rada je razvoj metode za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na aluminiju u prisutnosti klorida.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. Inhibitori korozije metala

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Većinom se primjena inhibitora odnosi na: atmosfersku koroziju, vodene sustave s približno neutralnim pH vrijednostima (prirodne i vodovodne vode, industrijske rashladne vode, vodene otopine koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja metala u industriji) te na primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte i procese rafiniranja [1].

### 2.1.1. Klasifikacija inhibitora

Neke od glavnih klasifikacija inhibitora su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja. Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija [1]:

- anorganski i organski
- alkalni i neutralni
- hlapljivi i nehlapljivi
- oksidirajući i 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 nastanak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom od brzine u neinhibiranom sustavu, dok „opasni“ inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito lokaliziranu i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora. Uzimajući u obzir elektrokemijsku prirodu procesa korozije, sastavljenog od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibitori se mogu klasificirati prema mehanizmu djelovanja [1]:

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

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 održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja u pasivno područje, povećavaju sklonost metala pasiviranju. 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. Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine potrebna je veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje [1].

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju gelu slične vidljive filmove koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. Djelovanje katodnih inhibitora vezano je uz područje izvora elektrona. Oni su uglavnom pozitivno nabijeni ioni koji se transportiraju do katodnih mjesta i pritom koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika. Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. 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 krhkost. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori ekvivalentnih koncentracija su znatno manje djelotvorni ipak, katodni inhibitori se općenito smatraju „sigurnima“ jer ne uzrokuju lokaliziranu koroziju [1].

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. Glavne vrste međudjelovanja između organskih inhibitora i metalne površine predstavljaju fizikalna adsorpcija i kemisorpcija. Temeljna razlika između fizikalne adsorpcije i kemisorpcije leži u prirodi veze koju čini adsorbirana molekula s površinom metala. Fizikalna adsorpcija je uzrokovana intermolekulskim silama privlačenja koje su različite i po

vrsti i po jakosti. Ona je rezultat elektrostatskih Van der Waalsovih privlačnih sila između organskih iona i električki nabijene površine metala. Sile kojima se vežu molekule na površinu metala nisu jake, brzine fizikalne adsorpcije su velike uz male energije aktivacije, ravnoteža između površine i adsorbiranih molekula brzo se postiže te ne ovisi o temperaturi. Kemisorpcija je proces vezivanja molekula na čvrstu površinu jačim vezama od fizikalnih, a koje uključuju prijenos elektrona između adsorbata i adsorbiranih molekula. Molekule su na površini vezane valentnim vezama istog tipa kao i u pravoj kemijskoj vezi. Za razliku od fizikalne adsorpcije, kemisorpcija je sporiji proces i ima veću energiju aktivacije, ovisi o temperaturi, tj. kod viših temperatura očekuje se veći stupanj inhibicije. Adsorpcijski inhibitori su pretežito 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. Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Strukturne promjene molekule inhibitora kao što su različiti položaji supstituenata u aromatskim heterocikličkim spojevima mogu utjecati na elektronsku gustoću i inhibitorsku sposobnost spojeva. Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, kao i na kinetiku katodne reakcije [1].

### 2.1.2. Mehanizam inhibiranja korozije u neutralnom mediju

Korozija metala u neutralnom mediju razlikuje se od korozije u kiselom mediju. U zrakom zasićenoj otopini glavna katodna reakcija u neutralnim sredinama je redukcija 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 kiselom mediju ne moraju biti djelotvorni u neutralnom [2].

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. Stoga koncentracija inhibitora potrebna za djelotvornu zaštitu ovisi o koncentraciji agresivnih iona, ali i o pH. Stoga inhibirajući ion može u nekim slučajevima djelovati kao pufer i sprječavati smanjenje pH vrijednosti u porama ili olakšati taloženje netopljive komponente [1,2].

### 2.1.3. Parnofazni inhibitori korozije

Parnofazni inhibitori korozije, VpCI (eng. *Vapor phase corrosion inhibitor*) ili VCI (eng. *Volatile corrosion inhibitor*), hlapljivi su organski spojevi koji imaju sposobnost isparavanja i kondenzacije na metalnoj površini [3,4]. Glavna zadaća parnofaznih inhibitora korozije je sprječavanje procesa korozije na metalnim dijelovima tijekom cjelokupnog životnog ciklusa od proizvodnje, pakiranja, skladištenja, transporta i tijekom primjene. Sredstva koja djeluju kao izvor i nosači parnofaznog inhibitora dostupni su u različitim stanjima kao što su: tekućina, prah, papir, spužvasta tvar, premaz ili polietilenska folija [5].

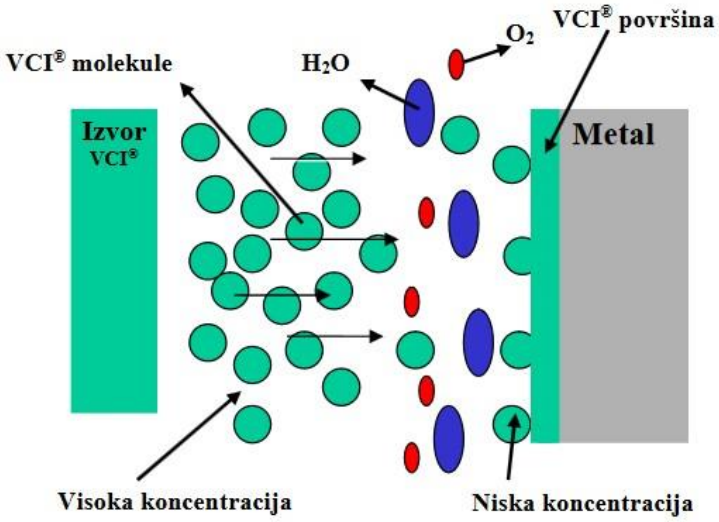
Zaštitno djelovanje ovih inhibitora je u usporavanju anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom na površinu metala. Sastoje se od alifatskih i cikličkih amina, karboksilata i nitrita s visokim tlakom para. Komponente parnofaznog inhibitora moraju osim dovoljno visokog tlaka para imati i sposobnost stvaranja stabilne veze s površinom metala. Poznato je da tlak para znatno ovisi o strukturi kristalne rešetke i svojstvima atoma u molekuli. Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora imati optimalan tlak para. Naime, previsok tlak para ima za posljedicu brzo oslobađanje velike količine inhibitora što osigurava kratkotrajnu zaštitu. S druge strane, niski tlak para može osigurati dužu i postojaniju zaštitu, ali je potrebno puno više vremena za postizanje zaštitne koncentracije [1]. Najdjelotvorniji su oni inhibitori čiji se tlak pare kreće u rasponu od $10^{-5}$ do $10^{-7}$ mmHg [5].

Parnofazni inhibitori nastaju reakcijom derivata amina i organskih kiselina. Kao rezultat te reakcije najčešće nastaju aminokarboksilati koji su najviše upotrebljavani parnofazni inhibitori. Cikloheksilamini, diciklogvanidini, aminoalkoholi kao i soli primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina čine temeljni kemijski sastav velikog broja parnofaznih inhibitora [1]. Navedeni organski spojevi čine visoko otporni adsorbirani zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, $H_2S$, kiseline, lužine, soli itd.), sprečava dodir fluida i metala te priječi migraciju iona s površine metala u otopinu [2,6]. U mnogim slučajevima parnofazni inhibitori doprinose pasiviranju metala [1], termostabilni su pri temperaturama do

300 ºC, ne oštećuju obojene metale niti utječu na elektro vodljiva svojstva te fizikalno kemijska svojstva maziva ukoliko ih primjenjujemo u sustavima podmazivanja [4,5]. Parnofazni inhibitori se isto tako primjenjuju u vojnoj i automobilskoj industriji, nuklearnim i petrokemijskim postrojenjima, procesnoj industriji, konzerviranju kulturne baštine, kirurške opreme, u obradi voda, u životnom ciklusu visokovrijednih elektroničkih materijala, tijekom skladištenja i prekomorskog transporta itd. [2,3].

### 2.1.4. Mehanizam inhibiranja parnofaznih inhibitora korozije

Parnofaznim se inhibitorima primjerice impregniraju zaštitni omoti za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota, koji je izvor inhibitora, otapa u filmu vlage, molekule inhibitora difundiraju kroz plinsku fazu putujući prema svim dijelovima metalne površine koju pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para parnofaznog inhibitora kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionske aktivnosti štiti metal (slika 1). Te su molekule organskih inhibitora korozije dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju [2,5,7]. To objašnjava rezultate istraživanja koji su pokazali da je u zatvorenim sustavima površina metala, koja je podvrgnuta djelovanju parnofaznih inhibitora, pokrivena hidrofobnim adsorbiranim slojevima koji izoliraju predmet od njegove okoline [1,2]. Nastali film se dalje održava sve dok postoji dovoljno inhibitora u parnoj fazi koja okružuje metal tj. kontinuiranom kondenzacijom pare [8].




Slika 1. Mehanizam djelovanja parnofaznog inhibitora [5].

Parnofazni inhibitori su najčešće organski spojevi s dušikovim atomom koji, zahvaljujući slobodnom elektronskom paru, stvara koordinativne veze s metalima. Sloj inhibitora adsorbiran na površinu metala predstavlja difuzijsku barijeru kisiku i smanjuje reakciju katodne redukcije. Adsorpcija takvih inhibitora nije trenutačan proces što dokazuje da se radi o kemisorpciji. Djelotvornost parnofaznih inhibitora raste s porastom duljine lanca alifatskih kiselina [1].

Inhibitori se adsorbiraju na metale koji imaju slobodne elektronske orbitale i na oštećenja metalnih oksida s potpuno popunjenim orbitalama. Adsorpcija na metale s potpuno popunjenim orbitalama odvija se elektronskom izmjenom između metala s oksidnim oštećenjem i elektron donor molekula nakupljenih na njima. U tom slučaju adsorpciju određuje površinsko stanje metala. Formiranje donorsko - akceptorske veze između metala i inhibitora sprječava prijenos iona iz metalne rešetke u otopinu. Na površini prekrivenoj inhibitorom, neke klase inhibitora podvrgnute redukciji formiraju više valentne okside ili komplekse povezane van der Waalsovim vezama. Nastali monoslojevi sprječavaju difuziju kisika i redukciju molekularnog kisika. Ioni ili atomi prisutni u zaštitnom sloju mogu promijeniti potencijal i uzrokovati povećanje prenapona vodika isto tako inhibitor može izazivati pasivnost metala ili raspršiti adsorbirane molekule vode [7]. U svakom slučaju zaštitno djelovanje se sastoji u usporavanju anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom inhibitora na površini metala [6].

### 2.1.5. Metode ispitivanja parnofaznih inhibitora na metalnim površinama

Poseban izazov za elektrokemičare je razvoj novih metoda ispitivanja zadržavanja inhibitora na metalnim površinama. Neke od poznatih metoda ispitivanja parnofaznih inhibitora su:

Metoda Erlenmeyerovom tikvicom (eng. *Conical Flask method*)

Kvalitativna metoda kojom se metalni uzorci (5 cm x 1 cm) izlažu sadržaju Erlenmeyerove tikvice. Uzorci su obješeni staklenim kukama fiksiranim plutom u vratu

Erlenmeyerove tikvice od 250 mL. Tikvica sadrži 25 mL destilirane vode uz 5% inhibitora. Metoda zahtjeva otapanje ili dispergiranje inhibitora u vodi. Tikvice se termostatiraju na 35ºC ili na određenoj temperaturi tijekom dana dok se noću uklanjaju iz termostata čime se izaziva kondenzacija na uzorcima. Eksperiment se provodi 6 mjeseci uz preporučeno povremeno izlaganje uzoraka zraku. Stupanj korozije i djelotvornost inhibicije procjenjuju se pomoću vizualnih i gravimetrijskih metoda [7].

Metoda vruće cijevi (eng. *Boiling Tube Method*)

Metoda zahtjeva otapanje ili dispergiranje inhibitora u vodi. Ispitivanje se odvija u spremniku obloženom azbestom u kojem se grijanje odvija električnom pločom. U spremniku se nalazi određen broj cijevi držanih okomito u bakrenom spremniku pomoću žičane mreže na donjem kraju i perforirane drvene ploče preko vrha spremnika. Neposredan dodir s dnom spremnika spriječen je listom žičanih gaza na nosačima. Spremnik obično sadržava vodu pri 40 ºC do dubine od 5 cm, dok se 10 cm svake cijevi izdiže iznad spremnika. U gornji dio kipuće cijevi (duljina 25 cm, unutarnji promjer 3 cm) obješeni su metalni uzorci (5 cm x 2,5 cm) staklenom kukom fiksiranom komadom gume. Svaka cijev sadrži odgovarajuću količinu otopljenog ili dispergiranog inhibitora u 50 mL destilirane vode. Kondenzacija nastaje na svim površinama gornjeg dijela cijevi. Djelotvornost inhibicije procjenjuje se pomoću vizualnih i gravimetrijskih metoda nakon 14 dana trajanja testa [7].

Stevensonov komorni test (eng. *Stevenson chamber test*)

Stevensonov test se provodi za dugoročnu procjenu djelotvornosti parnofaznih inhibitora. Metalni uzorci omotani papirom impregniranim i neimpregniranim s parnofaznim inhibitorom izlažu se stalnom protoku zraka u Stevensovoj komori. Ekspozicija se nastavlja tijekom 90 dana, a stanje uzoraka ispituje se mikroskopom pri određenom povećanju [9].

VIA test (eng. *Vapor Inhibiting Ability test*)

Cijev postavljena kroz poklopac posude držač je poliranog i očišćenog metalnog uzorka koji je postavljen na kraju cijevi. Uzorci se izlažu glicerinskoj otopini uz termostatiranje. Ovisno o nosaču parnofaznog inhibitora (prah, tekućina, papir ili polietilenska

folija) inhibitor se postavlja na dno ili se pričvršćuje na poklopcu staklene nepropusne posude. Po završetku testa slijedi vizualno određivanje djelotvornosti inhibicije prema propisu [10].

Ispitivanje u slanoj komori ( eng. *Salt Spray test*)

Ispitivanje u slanoj komori je ubrzani test na koroziju u kojem se uzorci metala omotani papirom impregniranim i neimpregniranim s parnofaznim inhibitorom izlažu finoj maglici otopine natrijeva klorida (obično 5%). Slana komora simulira morsku atmosferu pomoću raspršenih kapljica NaCl-a. Uzorci se u komoru unose u perforiranim plastičnim posudama, a omotani uzorci slobodno su izloženi magli. Eksperiment se provodi 8 h dnevno kroz dva ciklusa. Svaki ciklus se sastoji od 1h raspršivanja i 3h izlaganja bez raspršivanja. Promatranja se izvršavaju na kraju svakog dana tijekom 45 dana [11].

VPIM ( eng. *Vapor phase Inhibitor Monitor*)

Sklop za VPIM sastoji se od 20 folija ugljičnog čelika (širina 0,05 cm, dužina 8 cm). Čelične ploče su odvojene 170 μm debelim slojem izolacije. Naizmjenične čelične ploče su povezane dok središnja čelična folija ostaje nepovezana i služi kao referentna elektroda. Da bi se ostvario troelektrodni sustav blok od deset čeličnih folija djeluje kao radna elektroda, središnja, nepovezana folija služi kao referentna, a drugi blok od devet čeličnih folija kao protuelektroda. Radna površina elektrode je 4 $cm^2$. Sklop je inkapsuliran u polimer. Jedna strana sklopa polira se različitim stupnjevima brusnog papira, odmasti acetonom i suši kako bi se rubovi čeličnih folija izložili atmosferi. VPIM se izlaže parnofaznom inhibitoru u 2 L volumnom eksikatoru pri 100% relativne vlage ili se papir impregniran parnofaznim inhibitorom prisloni na elektrodu s tankim slojem elektrolita. Za određivanje stupnja korozije u prisutnosti i odsutnosti inhibitora koriste se elektrokemijska mjerenja, tehnike s istosmjernom i izmjeničnom strujom [7].

*Razor Blade test*

Razor Blade test kontaktni je test za ispitivanje djelovanja parnofaznih inhibitora. Izbrušene i očišćene metalne pločice u kontaktu su s papirom ili polietilenskom folijom

impregniranom i neimpregniranom parnofaznim inhibitorom. Na svaku metalnu pločicu nanose se 2 kapljice elektrolita te se kontrolna pločica prekriva neinhibiranom, a ostatak pločica inhibiranom polietilenskom folijom ili papirom. Vrijeme izlaganja kao i odabir elektrolita ovise o ispitivanom metalnom uzorku. Po isteku kontaktne faze vizualnom inspekcijom prema propisu određuje se stupanj korozije [12].

### 2.1.6. Određivanje djelotvornosti inhibitora

Metode koje se upotrebljavaju za određivanje brzine korozije pogodne su i za određivanje djelotvornosti inhibitora. Među njima su najčešće upotrebljavane gravimetrijsko određivanje i elektrokemijske metode [1].

#### 2.1.6.1. Gravimetrijsko određivanje

Gravimetrijsko određivanje temelji se na određivanju brzine korozije mjerenjem gubitka mase metala u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora. Brzina korozije ($v$) izračunava se prema izrazu [1]:

$$v = \frac{\Delta m}{s\Delta t}\ , gm^{-2}d^{-1}$$

$\Delta m$ - promjena mase $(m_2 - m_1)$, $g$;
$s$ - površina uzorka, $m^2$;
$\Delta t$ - vrijeme izlaganja $(t_2 - t_1), d$.

Stupanj zaštite $(z)$ izračunava se prema izrazu [1]:

$$z = \frac{100\ (v_0 - \ v_i)}{v_0}, \%$$

$v_0$ – brzina korozije bez dodatka inhibitora;
$v_i$ – brzina korozije uz dodatak inhibitora.

### 2.1.6.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjerenih tehnika od kojih razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike). Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri i razlika potencijala.

Mjerenje potencijala

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između galvanskog članka pomoću uređaja s velikim električnim otporom kroz kojim prolazi minimalna električna struja (voltametar). Za određivanje radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Potencijali elektroda se obično izražavaju prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Međutim ova se elektroda zbog složenosti izrade i održavanja pri mjerenju ne upotrebljava kao referentna. Praktičnija je uporaba nekih drugih referentnih elektroda kao zasićene kalomel elektrode ($Hg/Hg_2Cl_2$), Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ i dr.

Mjerenjem potencijala ili razlike potencijala utvrđuje se je li korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se s vremenom njezin mehanizam. Međutim na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije [1].

Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC- tehnikama mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (uređaj za kontrolu električnog napona) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Temelje se na snimanju anodnih i katodnih krivulja polarizacije metala u otopini uz dodatak i bez dodatka inhibitora. Na temelju podataka dobivenih potenciostatičkom polarizacijom brzina korozije se može odrediti Tafelovom ekstrapolacijom, određivanjem polarizacijskog otpora i drugim

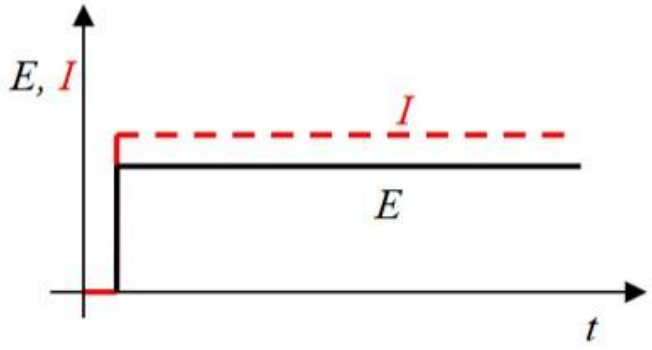
metodama. Najčešće se iz grafički prikazanih E - log j dijagrama (Tafelova ekstrapolacija) kvantitativno određuje utjecaj pojedine vrste inhibitora [1].

Tehnike s izmjeničnom strujom (AC- tehnike)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je vrsta AC-tehnike (eng. *Alternating current technics*) koja se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Uređaj koji se koristi za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju sastoji se od: potenciostata, oscilatora i analizatora koji je povezan s računalom. Mjerenje se provodi u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne elektrode (na kojoj se vrši mjerenje), protuelektrode (zatvara strujni krug s radnom elektrodom) i referentne elektrode (poznatog elektrodnog potencijala) [13].

Pri uporabi elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, EIS koristi vrlo male pobude (od 5 do 10 mV) za razliku od tehnika s istosmjernom strujom (DC-tehnika). Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikupljaju se podaci o elektrodnom kapacitetu i kinetici prijenosa naboja što omogućuje dobivanje dragocjenih mehanističkih informacija. Isto tako ova metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, pa su moguća mjerenja u otopinama male vodljivosti, u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala [13].

Za razliku od istosmjernih struja (DC-tehnika) gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule [1]. Razlika AC i DC teorije vidljiva je na slikama 2. i 3. koje prikazuju narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu za navedene teorije [14].




Slika 2. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u DC teoriji (kod $f = 0$) [14].

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom [14]:

$$E = I \times R$$

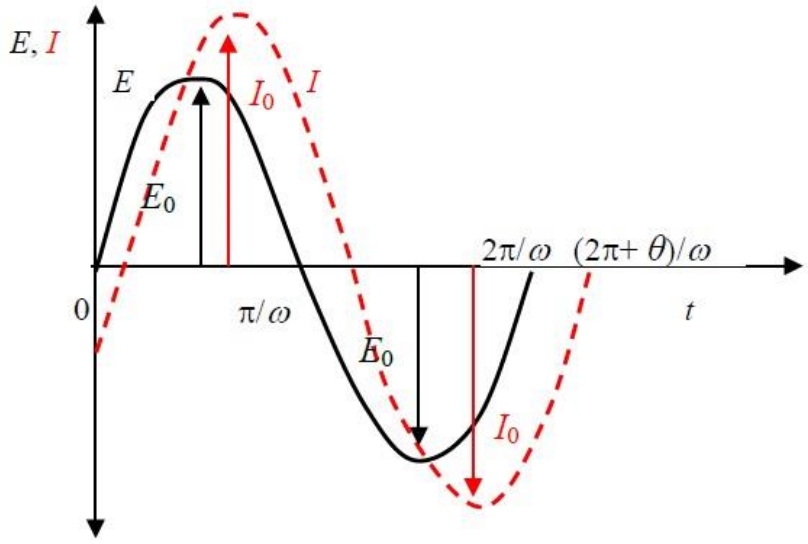
gdje je: E – potencijal, V;

I – struja, A;

R – otpor, Ω.

Otpor je skalarna veličina, odnosno ima vrijednost realnog broja, te je jedini element koji sprečava protok elektrona u DC krugu [14].

U slučaju AC- teorije potencijal nije konstantan, odnosno frekvencija nije jednaka nuli. Slika 3. prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala $E$ kroz dati krug i rezultirajuću struju $I$. Krivulje za $E$ i $I$ se razlikuju po amplitudi i po vremenu, pomaknute su jedna od druge tj. nisu u fazi [1].




Slika 3. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u AC teoriji (kod $f \neq 0$) [14].

Potencijal je sinusno promjenjiv [14]:

$$E(t) = E_0 \sin \omega t$$

gdje je: $E(t)$- trenutačni potencijal u bilo kojem vremenu $t$, V;

$E_0$- amplituda, V;

$\omega$ – kutna frekvencija, ($\omega = 2\pi f$), $rad\ s^{-1}$;

$f$ – frekvencija, Hz.

Rezultirajuća struja je također sinusnog oblika [14]:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

gdje je: $I(t)$- trenutačna struja u bilo kojem vremenu $t$, A;

$I_0$ – amplituda, A;

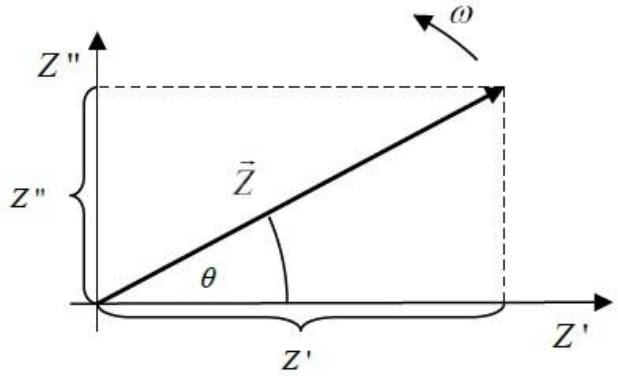
$\varphi$ – fazni kut, $s^{-1}$.

U slučaju AC strujnog kruga protok elektrona mogu sprečavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, odnosno otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Analogna jednadžba Ohmovom zakonu koja vrijedi za AC strujni krug jest [14]:

$$E = I \times Z$$

gdje je Z impedancija ili kompleksni otpor izmjenične struje, Ω.

Impedanciju ne možemo potpuno odrediti realnim brojem, već je potrebno odrediti više različitih veličina (otpor, kapacitet, induktivitet). To znači da je ona vektorska veličina pa se kao takva prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću njezine realne ($Z'$) i imaginarne ($Z''$) komponente (slika 4.) [14].




Slika 4. Vektor $Z$ opisan realnim ($Z'$) i imaginarnim ($Z''$) koordinatama [14]

Ako se uvede imaginarna jedinica $j = \sqrt{-1}$ , koja se uvodi u slučaju jednadžbi koje se ne mogu riješiti u polju rednih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije se mogu predstaviti u jednadžbi [14]:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Prema slici 4. apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora $\vec{Z}$ ) jest:

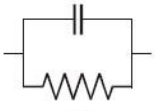
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

A fazni kut je:

$$tan\varphi = \frac{Z''}{Z'}$$

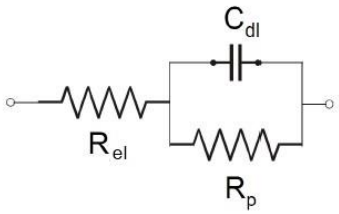
Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodnoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Za određivanje ukupne impedancije koja je kombinacija različitih elemenata koji pružaju otpor protoku elektrona treba kombinirati impedancijske vrijednosti. Prisutnost otpora i kapaciteta u modelu razmotrena je u Tablici 1. u kojoj su prikazani osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije [14].

Tablica 1. Osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije [13]

| Element kruga | Impedancijska jednadžba |
|---|---|
| R | $Z = R + 0j$ |
| C | $Z = 0 - j/\omega C$ |
| L | $Z = 0 + j\omega L$ |
| C  R | $Z = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1+\omega^2 C^2 R^2}$ |

Randlesov krug odnosno ćelija jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije. Sastoji se od Ohmskog ili nekompenziranog otpora elektrolita između radne i referentne elektrode ($R_{el}$), polarizacijskog otpora ili otpora prijenosu naboja na granici faza elektroda/ elektrolit ($R_p$) i od kapaciteta dvosloja na granici faza elektroda / elektrolit ($C_{dl}$). Brzina odvijanja elektrokemijske reakcije može se izračunati ako je otpor prijenosu naboja ili polarizacijski otpor poznat. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje nam informaciju o pojavama

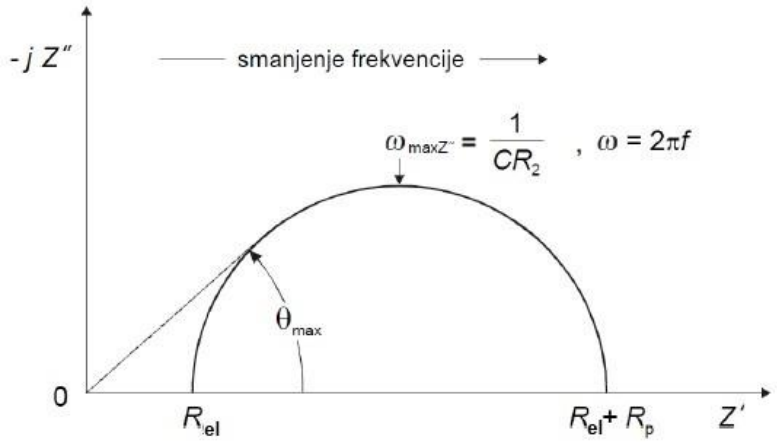
adsorpcije ili desorpcije, a u nekim sustavima $C_{dl}$ ne predstavlja kapacitet dvosloja nego može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama [13].




Slika 5. Randlesov krug jednostavne elektrokemijske ćelije [13].

Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancije u širokom spektru frekvencija sinusoidnog signala, obično od 100 kHz do 10 mHz. Nakon završenog eksperimenta dobiveni rezultati mogu se prikazati u različitim oblicima. Svaki oblik prikaza ima svoje specifične prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog elektrokemijskog sustava. Sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih prikaza može se otkriti ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava. Najčešća dva načina prikaza su: Nyquistov i Bodeov grafički prikaz [13].

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije $Z''$ u odnosu na realnu komponentu $Z'$ za svaku pobudnu frekvenciju [14].

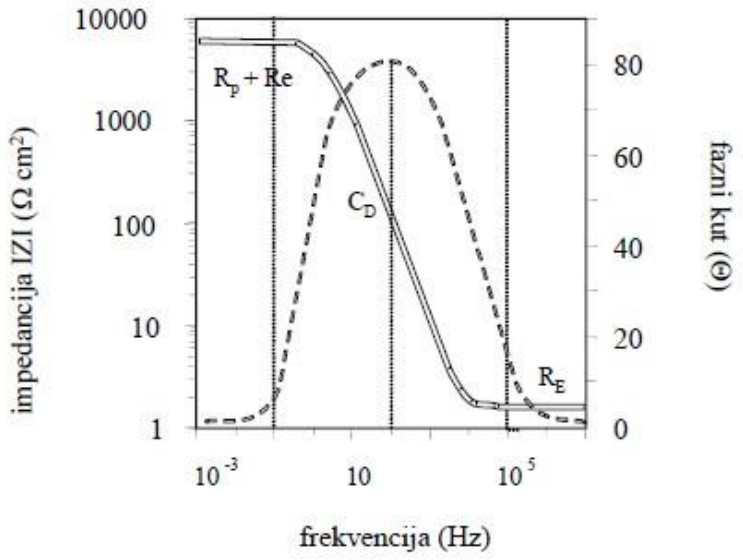



Slika 6. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [13].

Na najvišim frekvencijama odnosno na lijevoj strani polukruga gdje sječe x-os impedancija Randlesove ćelije isključivo je uvjetovana Ohmskim otporom tj. otporom elektrolita, $R_{el}$, a na niskim frekvencijama odnosno na desnoj strani polukruga gdje sječe x-os uvjetovana je otporom vrijednosti ($R_{el} + R_p$) [13].

Prednost Nyquistovog prikaza je mogućnost usporedbe rezultata dvaju odvojenih eksperimenata koji se razlikuju samo u položaju referentne elektrode zahvaljujući obliku krivulje (najčešće polukrug) koji se ne mijenja promjenom vrijednosti otpora elektrolita. Iako se polarizacijski otpor i otpor elektrolita mogu očitati iz prikaza nedostatak je nedovoljno jasno istaknuta frekvencija koja je potrebna za izračun kapaciteta [13].

Bodeov prikaz je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta $\varphi$, o logaritmu frekvencije $f$ [14].




Slika 7. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [1].

Prednost Bodeovog dijagrama je mogućnost prikaza ovisnosti impedancije i faznog kuta o frekvenciji. Kako bi se obuhvatili široki rasponi frekvencija i impedancija obje su osi u logaritamskom mjerilu. Iz Bodeovog prikaza može se lako odrediti vrijednost $R_{el}$ i $R_p$[13]. Pri najvišim frekvencijama otpor elektrolita je dominantna komponenta impedancije i $\log R_{el}$ može se očitati iz višeg frekvencijskog nivoa. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor koji se može očitati iz nižeg frekvencijskog nivoa kao $\log (R_{el} + R_p)$. Pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1.

Ekstrapolacijom ovog pravca na os $\log|Z|$ kod $\omega = 1$, odnosno $\log \omega = 0$, $f = 0{,}16\ Hz$, dolazi se do vrijednosti kapaciteta dvosloja ($C_{dl}$) jer u sjecištu vrijedi [14]:

$$\log|Z| = \log\frac{1}{C_{dl}}$$

U ovom slučaju fazni kut prema $\log\omega$ daje maksimum pri[14]:

$$\omega_{(\varphi=\max)} = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_p}\left(1+\frac{R_p}{R_{el}}\right)}$$

gdje je: $R_{el}$ – otpor elektrolita; $R_p$ – polarizacijski otpor; $C_{dl}$ – kapacitet dvosloja.

Frekvencije maksimuma na Bodeovom i Nyquistovom prikazu nisu iste, Bodeov prikaz daje jasniji opis frekvencijski ovisnog ponašanja elektrokemijskog sustava [13].

Gustoća korozijske struje ($j_{kor}$) sa i bez inhibitora moguće je odrediti iz podataka o vrijednosti polarizacijskog otpora na isti način kao i kod DC tehnike pomoću jednadžbe [1]:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p}$$

gdje je $B$ konstanta: $B = \frac{b_a \times b_k}{2{,}303\ (b_a + b_k)}$

$b_a$i $b_k$- nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Iz podataka o gustoći korozijske struje u otopini bez i s inhibitorom računaju se vrijednosti koeficijenta inhibiranja ($V$) i stupanj zaštite ili stupanj djelotvornosti inhibitora ($z$) primjenom relacija [1]:

$$V = \frac{j_0}{j_i}, \%$$

$$z = \frac{100\ (j_0 - j_i)}{j_i}, \%$$

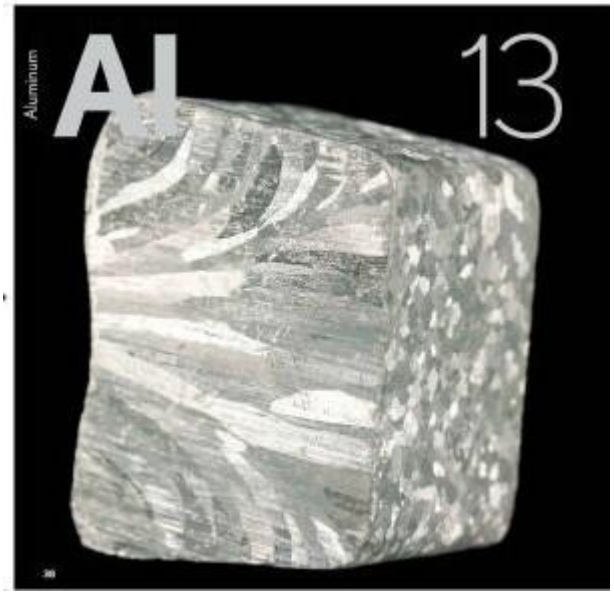
$j_0$- gustoća korozijske struje u otopini bez inhbitora;

$j_i$- gustoća korozijske struje u otopini s inhibitorom.

## 2.2.Aluminij

Aluminij u mineralima i stijenama čini veliki dio Zemljine kore. Iako je prvi put komercijalno proizveden tek polovinom dvadesetog stoljeća Hall-Heroultovim procesom zbog svojih dobrih svojstava aluminij je u kratkom vremenu zauzeo drugo mjesto u proizvodnji metala u svijetu (iza željeza) [1, 15].

Aluminij je mekan i poput srebra bijeli metal. Lagan je (gustoća 2,70 g $cm^{-3}$), dobro provodi električnu struju i može se lako valjanjem izvući u tanku foliju koja ima visoku refleksiju svjetla i toplinskog zračenja (reflektira i do 95% toplinskih zraka). Čisti aluminij relativno je mekan i može se oštetiti komadom papira što ograničava njegovu uporabu. Gotovo polovina proizvedenog metala dalje se prerađuje u aluminijeve legure. Često se legira bakrom, magnezijem, silicijem, manganom, kromom, cinkom i drugim metalima i to uglavnom radi povećanja čvrstoće i tvrdoće. Jedna od najznačajnijih legura aluminija je duraluminij sastava 93-95% Al, 3,5-5,5% Cu, 0,5% Mg i 0,5% Mn. Odlikuje se malom gustoćom i povišenom čvrstoćom [1,16].




Slika 8. Aluminij [15].

### 2.2.1. Primjena aluminija

Aluminij je alat za neograničenu kreativnost u rukama arhitekta, što omogućuje stvaranje struktura koje se ne mogu izrađivati od drveta, plastike ili čelika. Sve vrste vozila, od bicikala do svemirskih brodova, izrađene su od aluminija. Najveći udio potrošnje aluminija čini promet (zrakoplovna i automobilska industrija): 27%, dok se 25% proizvedenog aluminija pretvara u građevinske konstrukcije. Staklene površine uredskih nebodera podržavaju lagani i čvrsti aluminijski okviri. Zabavni, trgovinski i izložbeni centri doslovno se oslanjaju na aluminijske okvire. Stadioni, bazeni i drugi sportski objekti također se grade pomoću aluminijskih konstrukcija. Ovaj metal postao je jedan od najpopularnijih materijala graditelja, arhitekata i dizajnera. Aluminij nije samo univerzalni strukturni materijal, već i savršeni električni vodič. Danas, uz bakar, aluminij osigurava prijenos struje širom svijeta. Od ukupno proizvedenog aluminija u svijetu 13% se koristi u energetskom sektoru. Iako je bakar za 33% bolji vodič struje od aluminija, u isto vrijeme aluminij ima neporecivu prednost, lakši je. Za prijenos iste struje aluminijska žica mora imati 1,5 puta veći poprečni presjek od bakrene žice, a pritom je dva puta lakša. Težina je jedan od najvažnijih parametara za visokonaponske vodove koji prenose energiju na velike udaljenosti. Stoga se u glavnim elektroenergetskim vodovima koriste samo aluminijske žice. Aluminij je postao sastavni dio svakodnevnog života: tabletna računala, televizori ravnog zaslona, sportska oprema, namještaj, ogledala i aparati za kavu i mnogi drugi proizvodi i naprave koje upotrebljavamo u svakodnevnom životu sadrže aluminij. Mogućnost oblikovanja aluminija u bilo koji oblik i njegova odlična stabilnost učinili su aluminijsku ambalažu najsvestranijom ambalažom na svijetu. Osim toga, ključna prednost je u tome što se aluminijska folija, aluminijska limenka i ostali aluminijski materijali za pakiranje mogu potpuno reciklirati i ponovno upotrijebiti neograničen broj puta [17].

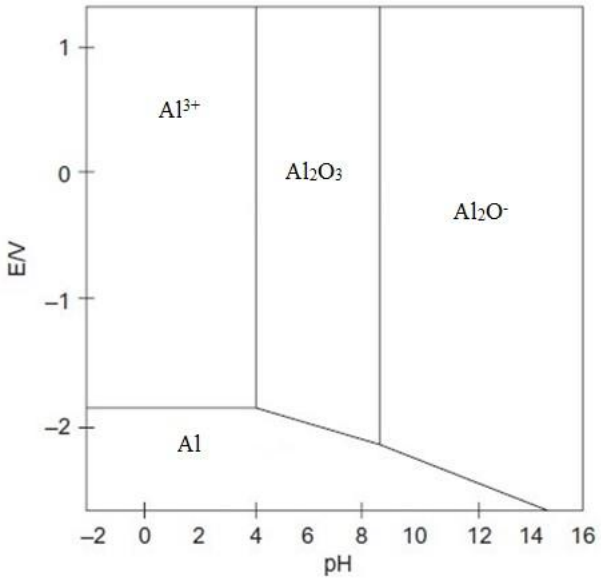
### 2.2.2. Korozijska osjetljivost aluminija

Procjena korozivne osjetljivosti aluminijskih legura mora uključivati pažljivu analizu različitih čimbenika kao što su: priroda korozivnog okruženja, koncentracija agresivnih iona, stupanj zasićenosti kisikom, pH, temperatura i svojstva legura kao što su sastav, mehanička svojstva, toplinska obrada i površinska stanja [16].

Čisti aluminij vrlo je reaktivan metal koji ima nizak standardni elektrodni potencijal: $E^{o}(Al/Al^{3+}) = -1,662$ V. S termodinamičkog gledišta aluminij je metal koji žestoko reagira s

kisikom i vlažnim zrakom. Ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi brzom otapanju je zapravo temelj stabilnosti aluminija jer stvara tanki zaštitni sloj od oksida i hidratiziranih oksida vrlo male elektronske vodljivosti. Sloj oksida, poznat i kao korund, jedna je od najtvrđih poznatih tvari. Izložen zraku aluminij se trenutačno štiti tankim slojem tog materijala, koji je tvrđi od samog metala [15]. Ovaj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije. Debljina sloja stvorena u prirodnoj atmosferi iznosi samo 0,01 do 0,05 μm. Općenito vrijedi da je korozijska otpornost aluminija viša što je metal čišći. Ovaj oksidni sloj, međutim, otežava zavarivanje i lemljenje aluminija što ograničava njegovu upotrebu.

Termodinamika aluminija u vodenim otopinama prikazana je na Pourbaixovom dijagramu (slika 9).




Slika 9. Pourbaixov dijagram aluminija u vodenim otopinama pri 25ºC [16].

Ovisnost potencijala i pH odražava teorijske uvjete u kojima aluminij postaje aktivan ili pasivan. Temeljna značajka korozijskog ponašanja aluminija na zraku, u oksidacijskim plinovima i u elektrolitima (pH = 4-9) je sklonost pravom pasiviranju nastajanjem površinskog filma $Al_2O_3$. Međutim, u kiselom i alkalijskom okruženju aluminij korodira s formiranjem $Al^{3+}$ i $AlO_2^-$ ionskih vrsta [16]. Aluminij je nepostojan u lužnatim sredinama zbog amfoternog karaktera. Otporan je prema sumpornoj, dušičnoj, kromnoj i octenoj kiselini, a korodira u klorovodičnoj i fluorovodičnoj kiselini. Otpornost aluminija na koroziju

omogućuje njegovu široku primjenu [1]. U visoko kiselom i alkalijskom okruženju, aluminij je sklon općoj koroziji. Što se obično zapaža u specifičnim industrijskim primjenama gdje stanje pasivnosti nije postignuto na aluminiju. Također treba napomenuti da se pasivnost aluminija u neutralnim otopinama može nadjačati, ako u otopini postoje vrste kao što su kloridi koji mogu uzrokovati slom oksidnog filma i uzrokovati koroziju [16].

### 2.2.2. Oblici lokalizirane korozije aluminija

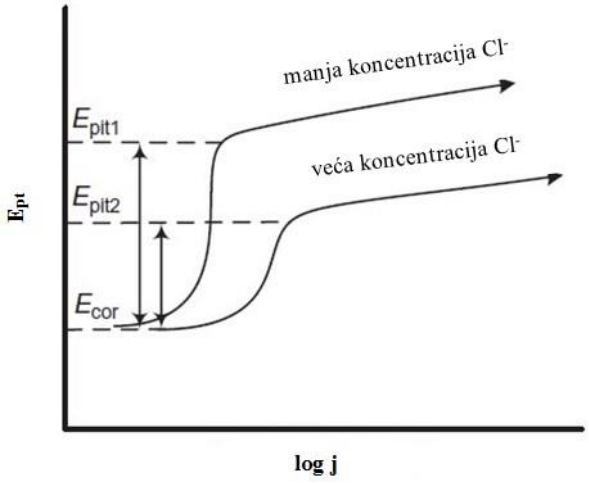
Galvanska korozija (engl. *galvanic corrosion*)

Galvanska korozija nastaje uslijed kontakta dva različita metala u prisutnosti elektrolita. Intenzitet galvanske korozije ovisi o razlici potencijala metala koji čine galvanski par pritom potencijal galvanske korozije raste s udaljenošću metala u galvanskom nizu. Potencijal aluminijevih legura u morskoj vodi je od – 0,8 V do – 1,0 V [1]. S obzirom da pasivno stanje karakteriziraju pozitivniji potencijali, bliski potencijalima plemenitih metala, aluminij se u kontaktu s pozitivnijim metalom otapa.

Jamičasta korozija (engl. *pitting*)

Jamičasta korozija najčešći je oblik korozije aluminija i aluminijevih legura. Djeluje neobično destruktivno jer prodire duboko u masu metala. Javlja se samo u pH području bliskom neutralnom budući da je oksid nestabilan u kiselim i alkalnim uvjetima. Dakle, po definiciji, jamičasta korozija se odnosi na lokalni gubitak pasivnosti. Jamičasta korozija nastaje kada lokalizirano agresivno okruženje razgradi nominalni pasivni korozijski otporni film. Takvo okruženje obično sadrži ione halogenida od kojih su kloridi najčešći. Otopine koje sadrže kloride vrlo su štetne i mogu stvoriti lokalne potencijalne gradijente između metalne površine i regije unutar jamice, „pita“, gdje se klorid koncentrira i nakuplja. Jamica može nastati na ogrebotinama, mehaničkim oštećenjima, česticama druge faze ili stohastičkim lokalnim diskontinuitetima između matrice i čestica druge faze [18]. Iako se oblik „pita“ može znatno razlikovati ovisno o vrsti legure i korozivnom okolišu kojemu su izloženi, šupljine jame nominalno su poluokruglastog oblika. To razlikuje jamičastu koroziju od ostalih oblika korozije [19].

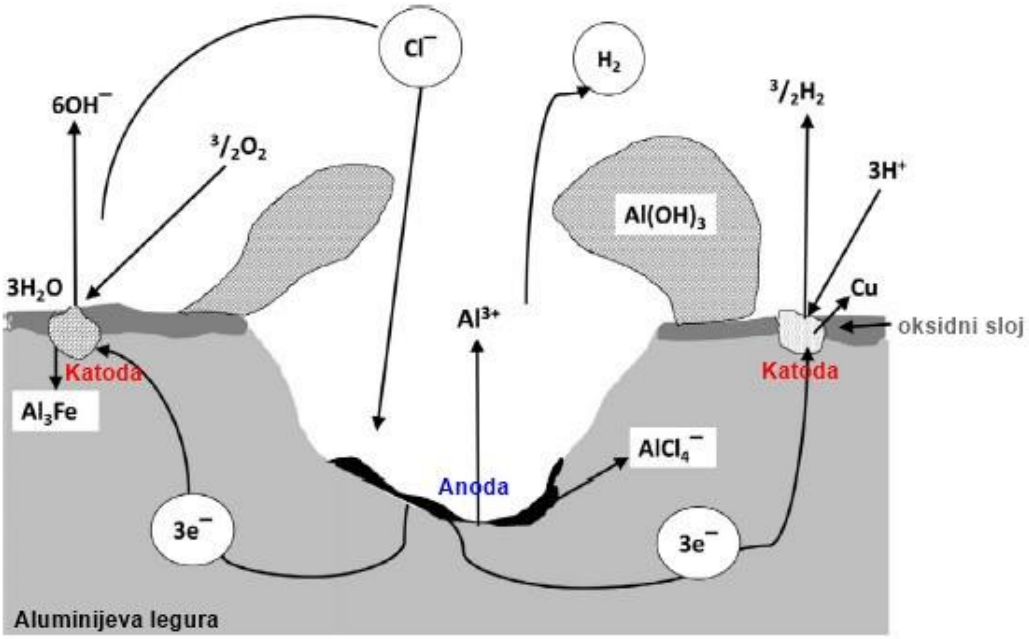
Jamičasta aktivnost može se podijeliti na inicijaciju i propagaciju. Inicijacija jame razvija se pod djelovanjem kloridnih iona, koji se apsorbiraju na oksidnom filmu. Nakon inicijacije „pita“, korozija napreduje anodnim otapanjem aluminijske matrice. Otpornost na stvaranje jamica može se karakterizirati potencijalom jamice, $E_{pit}$ , koji je veći što je legura otpornija na jamičastu koroziju. U prisutnosti većih koncentracija klorida $E_{pit}$ se smanjuje što je vidljivo na Slici 10.




Slika 10. Shematski prikaz potencijala „pita“ na krivulji anodne polarizacije za aluminijeve legure [16]

Otpornost legure na jamičastu koroziju također se može prikazati pasivnim rasponom tj. razlikom između potencijala jamice $E_{pit}$ i korozijskog potencijala $E_{cor}$. Što je veća razlika između $E_{pita}$ i $E_{cor}$, to je legura otpornija.

Mehanizam jamičaste korozije prikazan je na slici 11.




Slika 11. Shematski prikaz jamičaste korozije aluminijeve legure u kloridnoj otopini [19]

Ioni klorida napadaju prirodni sloj oksida i oštećuju ga na najslabijim dijelovima. Na anodnim mjestima dolazi do dvije glavne reakcije:

$$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+}$$

Aluminij u kationskom obliku privlači kloridne ione iz otopine, formirajući aluminij klorid ($AlCl_3$) koji je obično prisutan u otopini uslijed jamičaste korozije [19]. Hidrolizom nastaje hidroksid i klorovodična kiselina koja smanjuje pH vrijednost. Takvo smanjenje pH potiče daljnje otapanje aluminija. Kiseli uvjeti ograničavaju stvaranje zaštitnih filmova aluminija koji obično sprječavaju rast „pita“ pa ukupan proces postaje autokatalitički. Katodni proces se odvija na plemenitijim dijelovima legure ($Cu, Fe$). Moguće reakcije na katodnim mjestima:

$$AlCl_3 + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

$$3H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow \frac{3}{2}H_2$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow 2OH^{-}$$

Katodna mjesta su preferencijalno alkalna zbog lokalnog stvaranja hidroksida. Prisutnost kisika ključna je za jamičastu koroziju. Na ušću „pita“ (jama) nastaje netopiva nakupina korozijskih produkata zbog taloženja aluminijevog hidroksida koji dodatno izolira, poput membrane, propuštajući kloride i povećavajući lokalnu kiselost čime doprinosi neprekinutoj jamičastoj koroziji [18, 19]. Daljnje širenje jamice u metalnu površinu predstavlja prijetnju budući se lokalni napad skriva ispod površine.

Korozija u procjepu (engl. *Cervice corrosion*)

Korozija u procjepu lokalizirani je oblik korozije vrlo sličan jamičastoj. Pojavljuje se na dijelu metala koji se nalazi u zaštićenom ili ograničenom okolišu u usporedbi s ostatkom metala. Primjerice na kontaktu aluminija s nemetalnim materijalom može se stvoriti procjep uslijed razlike u koncentraciji kisika, pH vrijednosti elektrolita ili koncentraciji klorida. Difuzijsko ograničenje kisika u procjepu u usporedbi s onim na vanjskoj površini predstavlja povoljne uvjete za lokalizirani razvoj korozije i otapanje aluminija u procjepu. Ako se pukotina inicira, nastavlja rasti prema reakcijama anodnog otapanja aluminija uz hidrolizu. Istovremeno zona bogata kisikom preuzima ulogu katode na kojoj se odvija redukcija kisika. U procjepu se može nakupljati korozivni elektrolit ili anioni klorida čime se snižava pH i ubrzava korozija [16,18].

Nitasta korozija (eng. *Filiform corrosion*)

Pojava uske (od 0,05 do 3 mm) mreže niti pod tankim filmom oksida ili debelim premazom na površini legure pokazatelj je nitaste korozije. Obično se takav tip korozije javlja na mikrodefektima ili ogrebotinama prisutnim na oksidnom sloju ili organskom premazu. Loše prianjanje boje i premaza na aluminijsku podlogu također može biti razlog za pojavu takve korozijske aktivnosti. Postupak korozije sličan je opisanoj koroziji u procjepu i jamičastoj koroziji. Niti se odvajaju na dijelove korozije glave i repa. Na glavi niti, zoni s manje kisika, odvija se anodna reakcija otapanja aluminija s formiranjem aluminijskih kationa. Produkti aluminijeve korozije ostaju u repu niti, gdje se odvija redukcija kisika, i pomažu migraciji topljivih vrsta, kisika i vode. Tijekom procesa korozije, glava niti se kreće naprijed, a rep zaostaje. Reakcija hidrolize aluminijskih vrsta u otopini koja sadrži kloride smanjuje okolni pH, što pomaže propagiranju korozije i rastu niti. Atmosferski sastojci poput

sulfata, sulfida i ugljičnog dioksida također pomažu zakiseljavanju. Nitastu koroziju ubrzava povećanje relativne vlažnosti i temperature. Najbrži rast niti javlja se pri relativnoj vlažnosti od oko 80% i temperaturi oko 40°C. Kako bi se deaktivirala nitasta korozija, katodni proces mora biti zaustavljen uklanjanjem prijenosa kisika na metalnu površinu. Razvoj nitaste korozije može se također zaustaviti smanjenjem relativne vlažnosti ispod 60%. Takve protumjere često su nemoguć zadatak za stvarne primjene kao što su zrakoplovi ili pomorske konstrukcije gdje postoji neizostavni kontakt s vlažnim i korozivnim okolišem [16, 20].

Interkristalna korozija (*eng. Intergranular corrosion*, IGC)

Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita (uz granicu zrna metala ili legure) i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Do korozije uz granicu zrna dolazi zbog prisutnih precipitata i segregata. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom [1]. Osjetljivost na interkristalnu koroziju je poznati problem kada su aluminijske legure podvrgnute zavarivanju ili bilo kojoj drugoj toplinskoj obradi. Pod takvim uvjetima, aktivne faze precipitiraju se brže na granicama zrna, što značajno utječe na otpornost legura. Heterogena priroda aluminijskih legura i uvjeta toplinske obrade dovode do taloženja različitih metalnih faza. Legirajući elementi aluminijevih legura obično se istalože duž granica zrna. Takve faze mogu biti vrlo aktivne u galvanskoj povezanosti s unutrašnjosti zrna, što je razlog za napad interkristalne korozije [16]. U aluminijevim legurama obogaćenim bakrom, precipitacija $Al_2Cu$ čestica na granicama zrna ostavlja susjednu čvrstu otopinu anodnom, sklonijom koroziji [21]. Kod aluminijevih legura obogaćenih magnezijem dolazi do suprotne situacije jer je precipitirani $Mg_2Al_3$ manje plemenit od krute otopine [22]. Ozbiljan intergranularni napad ovih legura moguće je izbjeći pod uvjetom da se poštuju točni uvjeti proizvodnje i toplinske obrade.

Napetosna korozija (engl. *Stress-corrosion cracking*, SCC)

Korozijsko raspucavanje uz naprezanje nastaje uslijed zajedničkog djelovanja korozivnog medija i mehaničkih (vlačnih) naprezanja. Kako bi došlo do korozijskog raspucavanja uz naprezanje mora biti prisutna odgovarajuća kombinacija materijala, naprezanja i krozijskog okoliša. Uslijed SCC-a dolazi do ubrzane korozije metala, raspucavanja i loma. Može se odvijati intergranularno ili transgranularno ali uvijek okomito

na smjer naprezanja. Čisti metali otporniji su na SCC nego legure. Dva moguća mehanizma mogu objasniti napetosnu koroziju u aluminijskim legurama, elektrokemijsko širenje i vodikova krhkost [23]. Prva je izravno povezana s opisanom intergranularnom korozijom i uključuje elektrokemijsko otapanje aktivnih intergranularnih zona. U drugom slučaju adsorbirani vodikovi atomi s površine difundiraju u metal i vežu se u molekulu čime metal postaje krhak. Do ove pojave dolazi uz katodnu reakciju redukcije vodika. Osjetljivost na SCC ograničila je upotrebu aluminijskih legura, posebice pojedinih serija, na specifične primjene. Primjenom određenih procesa toplinske obrade koji olakšavaju mehanička naprezanja uz kontrolu mehaničkog opterećenja može se spriječiti napetosna korozija. Sustavi zaštite koji se nanose na legure mogu smanjiti koroziju ograničavajući djelovanje okolišnih uvjeta poput vlažnog zraka, morske vode, vodenih otopina i agresivnih iona [16].

Korozija ljuštenja (engl. *Exfoliation*)

Korozija ljuštenja oblik je intergranularne korozije koji se širi uz veliki broj ravnina paralelnih smjeru valjanja ili ekstruzije. Listovi metala odvajaju se voluminoznim korozijskim produktima formiranim duž ravnina poput stranica knjige. Korozija ljuštenja aluminijskih legura obično se događa kada je mikrostruktura legure jako deformirana primjerice na sastavnim dijelovima zrakoplova oko otvora zakovica ili vijaka [24].

### 2.2.3. Zaštita aluminija inhibitorima korozije

Najučinkovitiji inhibitori korozije za aluminijske legure nekoć su temeljeni na kromatnim spojevima. Aditivi kromata dodavani su kao pigmenti u slojeve organskog premaza i aktivno su korišteni za zaštitu od korozije u zrakoplovnoj industriji. Kromatni pigmenti su slabo topljivi u vodi, a oslobođeni kromatni ioni mogu difundirati na aktivna mjesta korozije. Učinkovita inhibirajuća svojstva kromata temelje se na visokoj oksidativnoj sposobnosti. Manje od nekoliko milimola kromata u otopini osigurava inhibiciju korozije. Snažno inhibicijsko djelovanje kromata na legure aluminija povezano je sa suzbijanjem lokaliziranog katodnog procesa koji se javlja na legurama obogaćenim bakrom i željezom. Istraživanja adsorpcije kromata na površini aluminija pokazala su da prisutnost kromata sprječava adsorpciju kloridnih iona zbog spuštanja zeta potencijala površine aluminijevog

oksida čime se sprječava korozija. Unatoč izuzetnim svojstvima inhibicije korozije uporaba kromata u industriji zabranjena je od 2017. godine zbog njihove toksičnosti [16].

Alternative kromnim inhibitorima za zaštitu od korozije aluminijskih legura izazov su današnjice. Procjenjuju se inhibicijska svojstva brojnih spojeva kao što su metaborati, cerijeve i lantanske soli, metavanadati, molibdati, fosfati, nitriti i silikati, a njihova inhibitorska učinkovitost rangirana je u odnosu na kromate. Najperspektivniji kandidati koji su istraživani su cerijevi spojevi, molibdati, vanadati i fosfati. Cerijeve su soli visoko učinkoviti katodni inhibitori koji mogu stvarati netopljivi talog cerijeva oksihidroksida u području visokog pH. Inhibicija korozije lantanidima za različite aluminijske legure pokazala se uspješnom. Molibdati i vandati testirani su kao inhibitori zbog svojih oksidacijskih svojstava i stabilnosti oksidiranih produkata koji tvore pasivni sloj na metalnoj površini. Elektrokemijska mjerenja pokazuju da molibdatni ioni dodani u korozivnu otopinu inhibiraju reakciju redukcije kisika na aluminijevoj leguri obogaćenoj bakrom. Fosfatni, silikatni i karbonatni inhibitori korozije u interakciji s metalnom površinom ili s produktima korozije na metalu stvaraju zaštitne netopive filmove koji smanjuju stupanj korozije. Cink fosfati su netoksični u usporedbi s kromatima, a osiguravaju inhibiciju korozije aluminijevih legura stvaranjem zaštitnog filma koji se sastoji od $Zn_3(PO_4)_2$ x $4H_20$ [16].

Molekule organskih inhibitora najčešće imaju funkcionalne skupine koje sadrže kisik, dušik, sumpor i fosfor poput karbonila, karboksila, hidroksila, amina, imida, sulfida, sulfhidrila i fosfata koje pokazuju povećana adsorpcijska svojstva na metalu. Organski spojevi koji formiraju kelate s metalima djelotvorni su inhbitori jer su takvi kompleksi slabo topljivi u otopini. U mnogim su radovima proučavani organski spojevi koji aktivno suzbijaju katodni proces na aluminijevim legurama i anodno otapanje aluminijske matrice. Proučeni inhibitori mogu pripadati sljedećim skupinama spojeva: derivati tetrazola, organski spojevi s oksimnom grupom kao što su salicialaldoksim i benzoionoksim, 8- hidroksikinolin, morfolin – metilen - fosfonska kiselina, i dr.

Pronalazak visoko učinkovitih inhibitora aluminijevih legura jedan je od primarnih ciljeva znanstvenika koji se bave korozijom. Danas se razvijaju novi inhibitori za različite metale i legure. Najučinkovitiji inhibitori imaju potencijal da budu uključeni u tretmane i premaze za izgradnju aktivnih antikorozivnih sustava [16].

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada razvijana je metoda za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na aluminiju. U svim testovima korištene su pločice tehničkog aluminija i parnofaznim inhibitorom impregnirana polietilenska folija.

Eksperimentalni dio diplomskog rada sastojao se od testova izlaganja aluminijevih pločica kloridima u inhibiranom i neinhibiranom okruženju. Razvoj metode započeo je kontaktnim testom uz ispitivanje utjecaja površinske pripreme testnih pločica. U nastojanju identifikacije oštećenja na oksidnom sloju, nastalom kontaktnim testom, razvijana je metoda s indikatorskom otopinom bakrenih iona. U nastavku su provedeni nekontaktni testovi izlaganja pločica 3,5 % otopini NaCl. Promatrani su sustavi pločica uronjenih u otopinu i sustavi s pločicama na koje je otopina nanesena uz izravno sušenje na zraku. Uzorci su podvrgnuti mikroskopskim analizama, određivanju gubitka mase aluminijevih pločica i količine otopljenog aluminija u otopinama te elektrokemijskim mjerenjima potencijala otvorenog kruga i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

## 3.1.Kontaktni test

Razvoj kontaktnog testa započinje replikacijom Razor Blade testa koji se izvodi na slijedeći način: Na izbrušene i očišćene aluminijeve pločice (x 4) nanose se 2 kapljice 3,5 % otopine NaCl-a. Kontrolna pločica (C) prekriva se polietilenskom folijom dok se preostale tri pločice (1,2,3) prekrivaju polietilenskom folijom impregniranom parnofaznim inhibitorom (VCI). Pločice u kontaktu s izvorom inhibitora ostaju 24 h nakon čega se test prekida i slijedi vizualna identifikacija [12].

Repliciranje Razor Blade testa provedeno je uz 3 različita načina površinske pripreme testnih pločica kako bi se ispitao njihov utjecaj. Jedan set pločica brušen je 24 h prije izlaganja testu, dok je drugi set pločica izbrušen neposredno prije testa. Pločice su brušene brusnim papirom (granulacije 1200), do vizualno ujednačene površine, i očišćene etanolom. Treći set pločica nije brušen, nakon čišćenja etanolom izložen je testu. Korištene su pločice tehničkog aluminija (5 cm x 10 cm). Pripremljene pločice fotografirane su neposredno prije testa, fotografije su priložene u tablici 2.

Tablica 2. Fotografije pločica nakon površinske pripreme za kontaktni test

| | C | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Pločice brušene 24h prije testa | | | | |
| Pločice brušene neposredno prije testa | | | | |
| Nebrušene pločice | | | | |

Mikropipetom je na svaku pločicu naneseno 100 µL elektrolita, 3,5 % NaCl-a. Elektrolit se prekrivanjem pločica polietilenskom folijom razlio neravnomjerno duž pločica što je vidljivo na fotografijama prikazanim u Tablici 3. Po završetku testa uslijedila je vizualna identifikacija oštećenja.

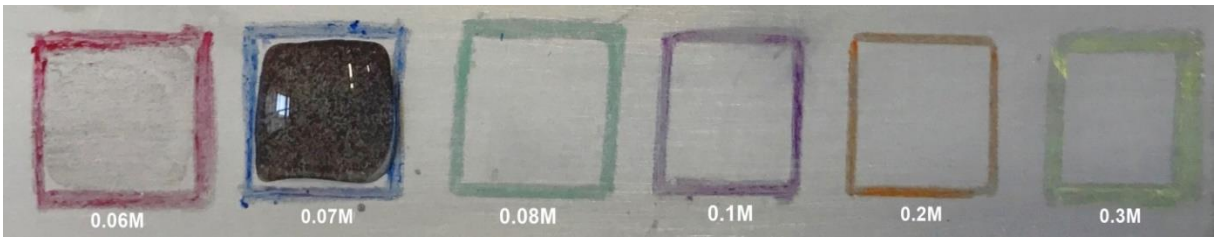
Tablica 3. Fotografije pločica tijekom kontaktnog testa

| | C | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Pločice brušene 24h prije testa | | | | |
| Pločice brušene neposredno prije testa | | | | |
| Nebrušene pločice | | | | |

### 3.1.1. Metoda za ispitivanje zadržavanja inhibitora korozije otopinom bakrenih iona

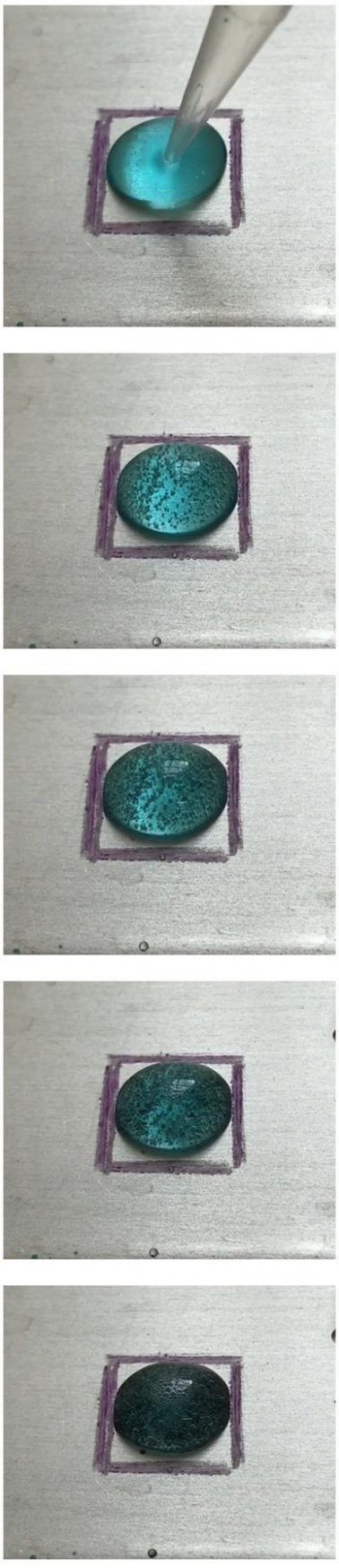
Testiran je pristup korištenja otopine bakrenih iona kako bi se dokazao inhibitorski učinak VCI na aluminiju. Nakon velikog broja eksperimenata za optimizaciju sastava i koncentracije otopine bakrenih iona odabrana je otopina 3,5 % NaCl, 0,5 M $CuSO_4$. Daljnjim razrjeđivanjem te otopine dobivene su otopine slijedećih koncentracija: 0,3 M, 0,2 M, 0,1 M, 0,08 M, 0,07 M, 0,06 M $CuSO_4$ koje su korištene u nastavku ispitivanja. Uzorci su podvrgnuti otopinama odmah nakon izlaganja kontaktnom testu.

Na svakoj pločici pastelom je ucrtano šest kvadrata (1 $cm^2$). Kvadrati su predstavljali ograničenu testnu površinu ujedno i koncentracijski raspon otopina od 0,06 M do 0,3 M $CuSO_4$ (slika 12.). U svaki kvadrat nanosi se mikropipetom 150 µL otopine uz vrijeme izlaganja 60 sec.




Slika 12. Nanošenje otopina bakrenih iona na aluminijeve pločice

Po isteku 60 sec prekida se izlučivanje bakra brisanjem testne površine (kvadrata) uz ispiranje destiliranom vodom. Postupak se provodi za svaki kvadrat posebno. Testne površine su promatrane pomoću digitalnog mikroskopa Dino-Lite AM4113ZT uz povećanja od 65 x i 200 x. Na slici 13. prikazan je niz fotografija izlučivanja bakra na aluminiju u svega 15 sec uz 0,3 M otopinu $CuSO_4$ obogaćenu kloridima.



Slika 13. Izlučivanje bakra na aluminiju

### 3.2.Nekontaktni test 1.

Dvije aluminijeve pločice (5 cm x 10 cm) izbrušene su brusnim papirom (granulacije 1200) i očišćene etanolom. Nakon 24 h formiranja oksidnog sloja obje pločice su na dijelu koji će biti uronjen u elektrolit oblijepljene ljepljivom trakom. Kružić promjera 1 cm koji nije prekriven ljepljivom trakom testna je površina na svakoj pločici (slika 14.).

Slika 14. Fotografije pripremljenih pločica za nekontaktni test 1.

U 250 mL 3,5% otopine natrijeva klorida izrezana je polietilenska folija impregnirana parnofaznim inhibitorom. Nakon 4 dana otapanja inhibitora u elektrolitu u 100 mL te otopine uronjena je jedna od pripremljenih pločica, dok je druga uronjena u neinhibiranu 3,5% otopinu natrijeva klorida (slika 15.). Pločice su sat vremena prije elektrokemijskih mjerenja izložene elektrolitu.

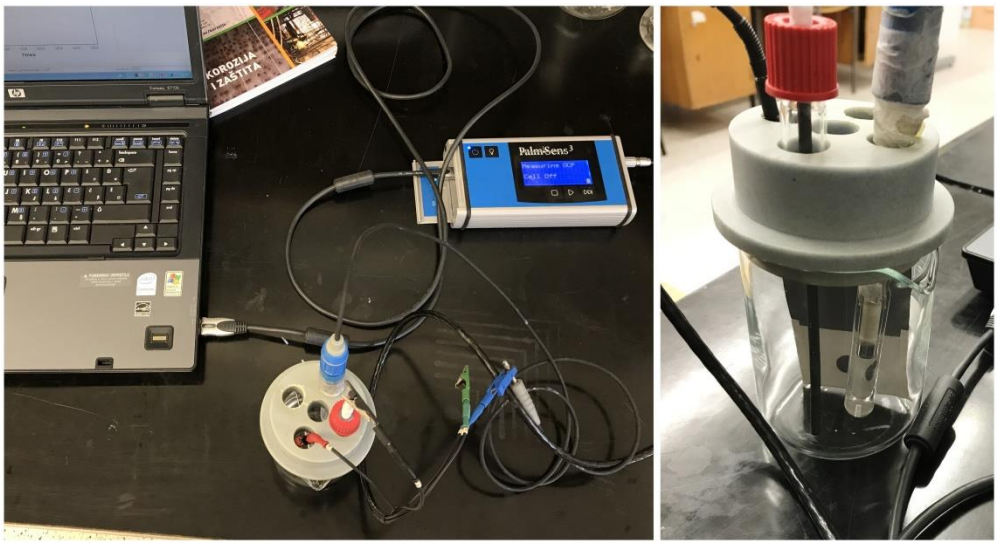
Slika 15. Pločice uronjene u neinhibiranu (lijevo) i inhibiranu (desno) 3,5% otopinu NaCl-a.

### 3.2.1. Mjerenje potencijala otvorenog kruga

Mjerenja potencijala otvorenog kruga provedena su tijekom 20 minuta, a potencijal je očitavan u intervalima od 1 sec.

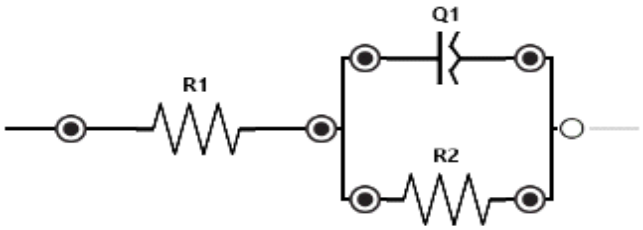
### 3.2.2. Elektrokemijsko impedancijsko ispitivanje

Provedeno je impedancijsko mjerenje pomoću troelektrodnog sustava i uređaja PalmSens uz PSTrace softver u kojem su prikazani dobiveni rezultati na prijenosnom računalu. Troelektrodni sustav sastoji se od ispitivane elektrode (testna površina na pločici aluminija promjera 1 cm) kao radne, grafitnog štapića kao protuelektrode i zasićene kalomel elektrode (ZKE) kao referentne elektrode. Mjerenja su provedena u 3,5% otopini NaCl-a koja oponaša uvijete u morskom okruženju, a potom u 3,5% otopini NaCl-a s otopljenim parnofaznim inhibitorom.




Slika 16. Aparatura za elektrokemijsko impedancijsko mjerenje.

EIS mjerenja provođena su u području frekvencija počevši od 50000 Hz do 0,001 Hz s amplitudom izmjeničnog naponoskog signala od 10 mV. Za obradu podataka i prilagodbu parametara korišten je program PStrace. Ekvivalentni krug korišten za modeliranje podataka prikazan je na slici 17.




Slika 17. Ekvivalentni krug za modeliranje podataka EIS metode.

### 3.2.3. Analiza uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom

Nakon elektrokemijskih mjerenja pločice su ostavljene 60 dana u elektrolitima nakon čega je testna površina promatrana svjetlosnim mikroskopom Dino-Lite AM4113ZT pri povećanju 70 x i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega III pri naponu ubrzanja od 10 kV. Fotografije su snimljene pod povećanjem 35 x, 200 x i 1000 x.

## 3.3.Nekontaktni test 2

U četiri čaše ulije se po 100 mL 3,5% otopine NaCl-a. Potom se izreže 6 trakica polietilenske folije, impregnirane parnofaznim inhibitorom, dimenzija 6 cm x 11 cm. U čašu 1 izreže se jedna trakica (0,6053 g) , u čašu 2 izrežu se dvije trakice (1,2130 g), a u čašu 3 tri trakice (1,8349 g) polietilenske folije impregnirane s VCI-om. Četiri aluminijeve pločice (5 cm x 10 cm) izbruse se brusnim papirom (granulacije 1200) i očiste etanolom. Tijekom 24 h na površini pločica formira se oksid. Za to vrijeme inhibitor se otapa u elektrolitu u čašama 1, 2, i 3. (slika 18).

Slika 18. Pripremljene otopine s različitim koncentracijama inhibitora za nekontaktni test 2.

Na izbrušenu stranu pločica jednoliko se nakapa 3,5% otopina NaCl-a. Pločice se osuše na zraku u okomitom položaju. Osušene pločice urone se u 3,5% otopinu NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI-a (čaša 1, 2, 3) i čistu 3,5% otopinu NaCl-a (čaša C). Nasoljena strana pločice okrene se prema elektrolitu kako je prikazano na slici 19. Pločice se izlažu elektrolitu 7 dana nakon čega se test zaustavlja.

Slika 19. Izlaganje nasoljenih pločica 3,5% otopini NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI i čistoj 3,5% otopini NaCl-a.

### 3.3.1. Određivanje koncentracije otopljenog aluminija u otopinama

Četiri otopine nakon testa poslane su na analizu u Hrvatski zavod za javno zdravstvo na Odjel za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu. Otopine su analizirane na ispitivani parametar- aluminij, točnije određivana je količina otopljenog aluminija u otopinama ICP-OES tehnikom prema metodi HRN EN ISO 11885:2010.

### 3.3.2. Analiza uzoraka svjetlosnim mikroskopom

Pločice su analizirane svjetlosnim mikroskopom Dino-Lite AM4113ZT pri povećanju 65 x. Fotografirani su dijelovi pločica uronjenih u otopinu i dijelovi pločica iznad otopina.

## 3.4.Nekontaktni test 3.

Izbruse se tri aluminijeve pločice (5 cm x 10 cm) brusnim papirom (granulacije 1200) i očiste etanolom. U tri čaše ulije se 25 mL destilirane vode. Izrežu su dvije trakice polietilenske folije impregnirane parnofaznim inhibitorom dimenzija 21 cm x 6 cm. Stijenke čaše 1. oblože se jednom trakicom tih dimenzija dok se druga trakica izreže u čašu 2. U kontrolnom sustavu (čaša C) nalazi se samo destilirana voda. Čaše se prekriju parafilmom tijekom 24 h. Nakon 24 h pločice se urone u 3,5 % otopinu NaCl-a i suše na zraku u okomitom položaju. Tako pripremljene pločice fiksiraju se u 3 čaše koje predstavljaju različite uvjete izloženosti (slika 20). Pločice se pomoću žice postave iznad otopina. Test se zaustavlja nakon 10 dana.

Slika 20. Izlaganje nasoljenih pločica destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C), u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1) i sustavu s otopljenim inhibitorom (2).

### 3.4.1. Metoda mjerenja gubitka mase

Pločice se važu prije izlaganja testu i po završetku testa. Odvage se nalaze u tablici 4. Mjerenjem gubitka mase metala određuje se brzina korozije u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora.

Tablica 4. Odvage pločica prije ($m_1$) i nakon ($m_2$) nekontaktnog testa 3.

| | $m_1$/ g | $m_2$/ g |
|---|---|---|
| C | 8,6606 | 8,6562 |
| 1 | 8,7144 | 8,7075 |
| 2 | 8,6904 | 8,6807 |

### 3.4.2. Analiza uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom

Površina pločica promatrana je svjetlosnim mikroskopom Dino-Lite AM4113ZT pri povećanju 70 x i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega III pri naponu ubrzanja od 10 kV. Fotografije su snimljene pod povećanjem 35 x, 200 x i 1000 x.

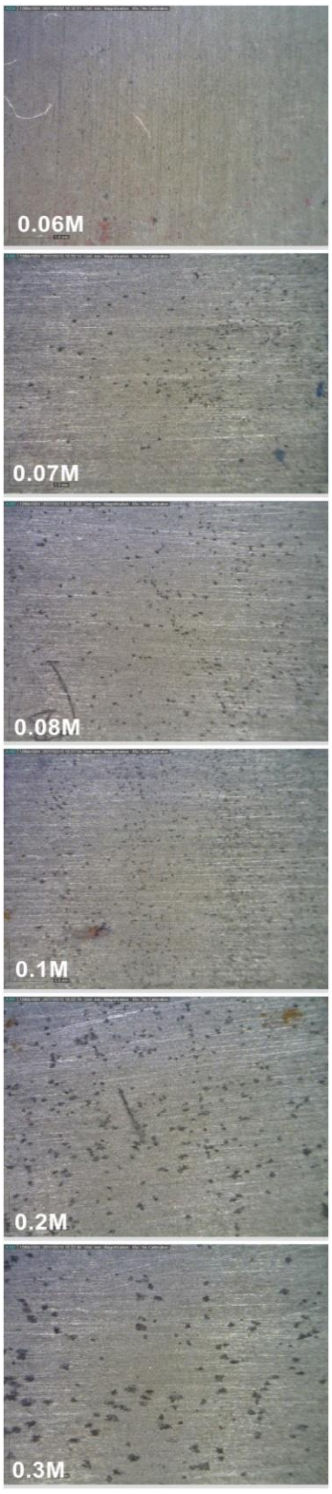
# 4. REZULTATI

## 4.1.Rezultati kontaktnog testa

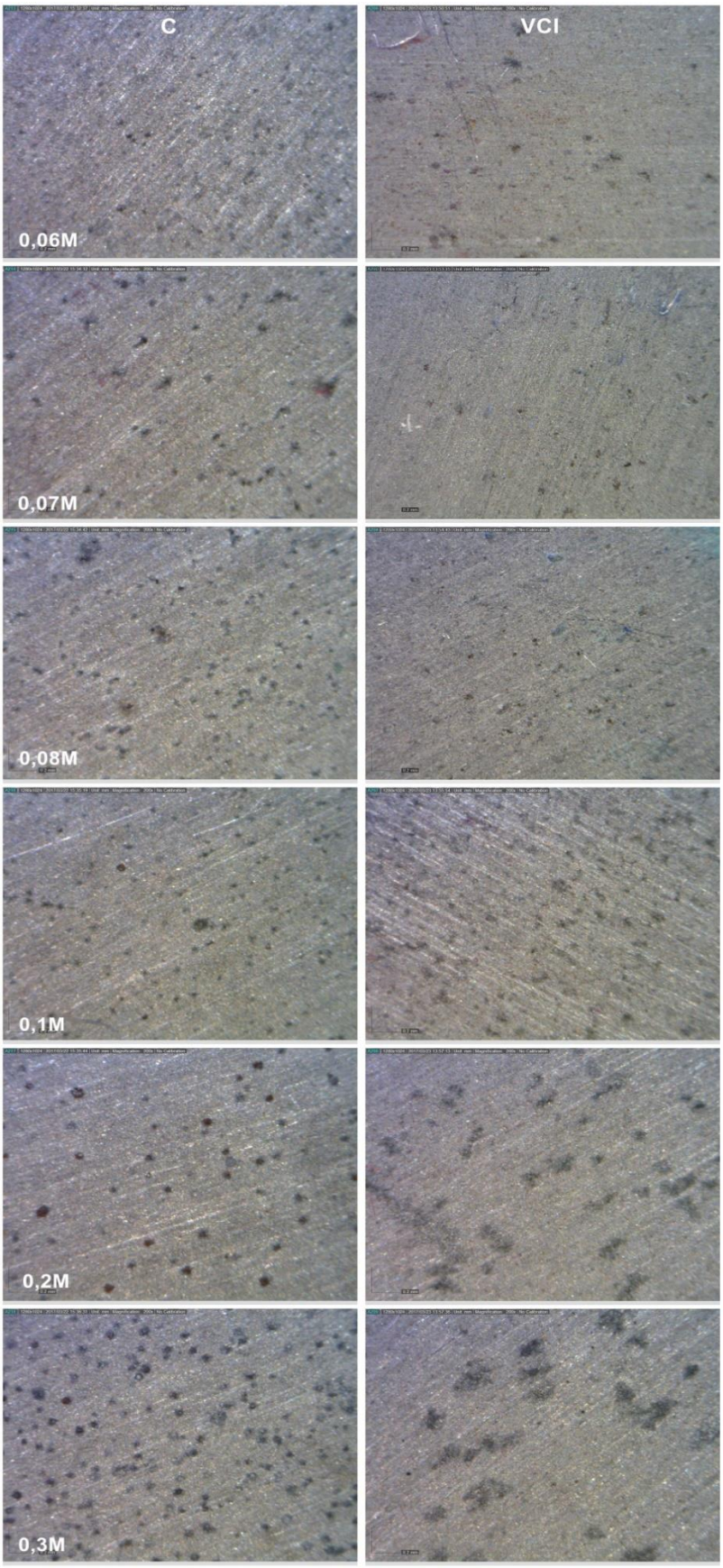
Tablica 5. Rezultati kontaktnog testa

| | C | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Pločice brušene 24h prije testa | | | | |
| Pločice brušene neposredno prije testa | | | | |
| Nebrušene pločice | | | | |

### 4.1.1. Rezultati analize otopinom bakrovih iona

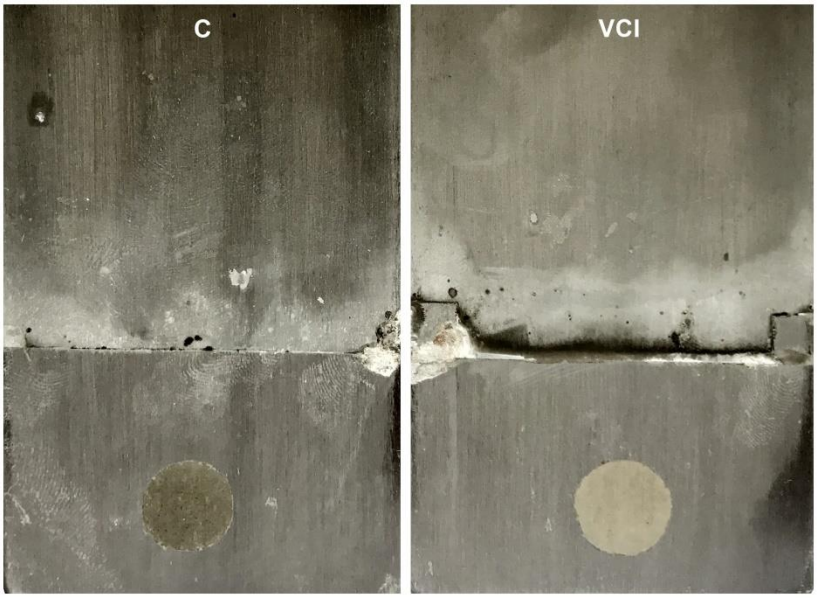



Slika 21. Testne površine nakon izlaganja bakrovim ionima (različitih koncentracija) snimljene svjetlosnim mikroskopom pod povećanjem 65 x.



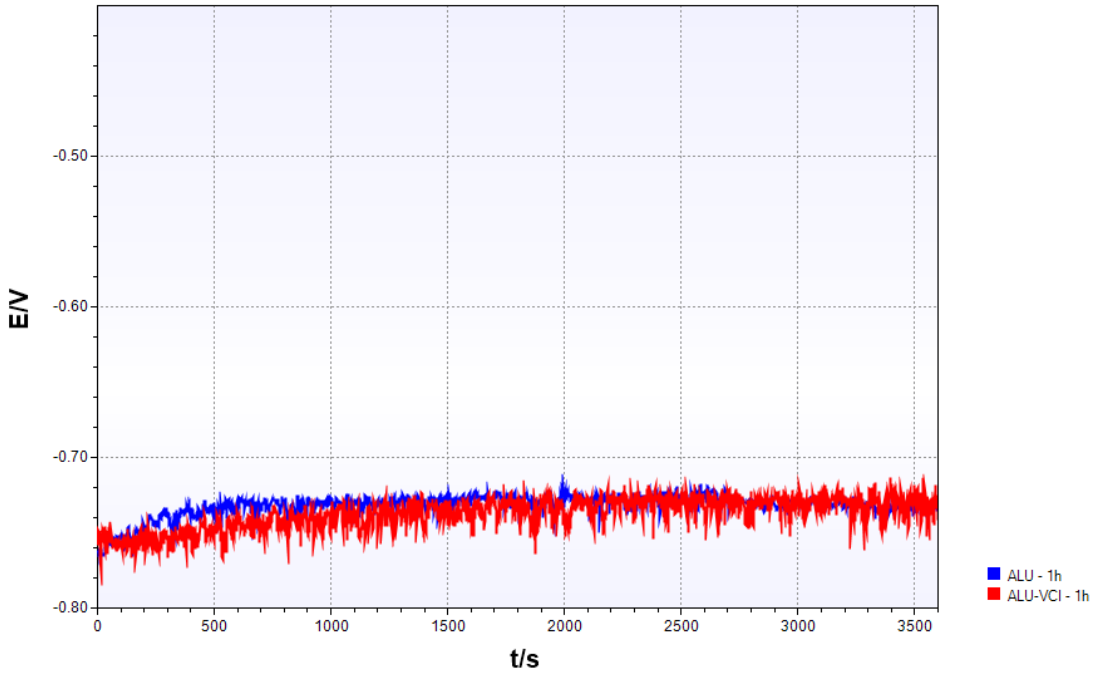

Slika 22. Neinhibirane (C) i inhibirane (VCI) testne površine nakon izlaganja bakrovim ionima snimljene svjetlosnim mikroskopom pod povećanjem 200 x.

### 4.2.Rezultati Nekontaktnog testa 1.



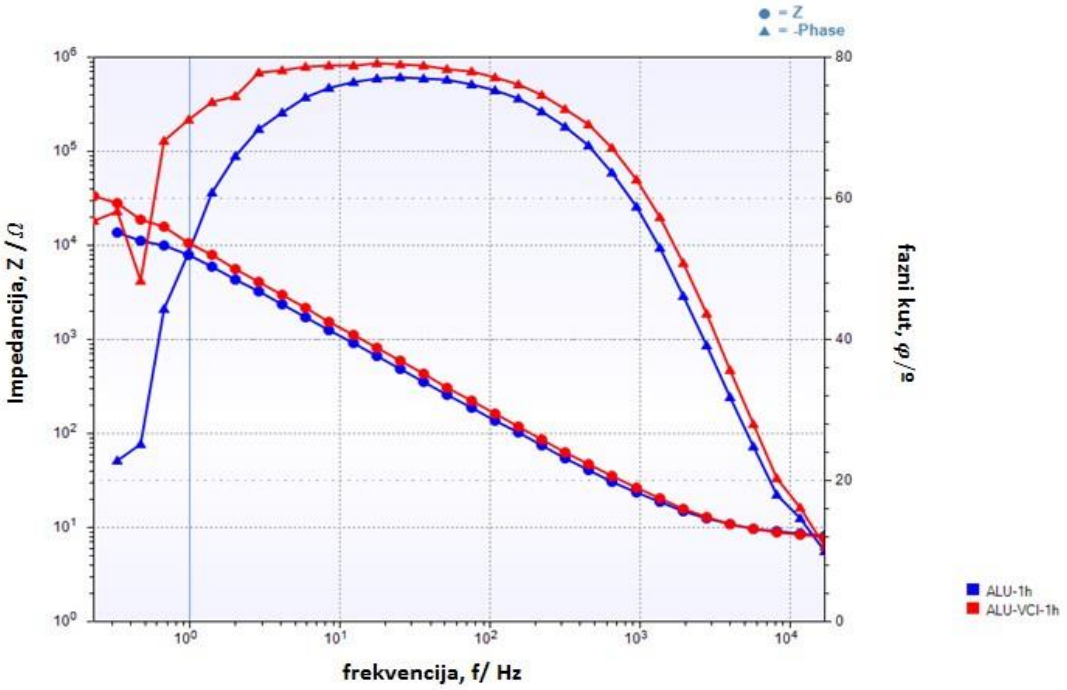

Slika 23. Testne površine nakon 60 dana izlaganja neinhibiranoj i inhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a.

#### 4.2.1. Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga

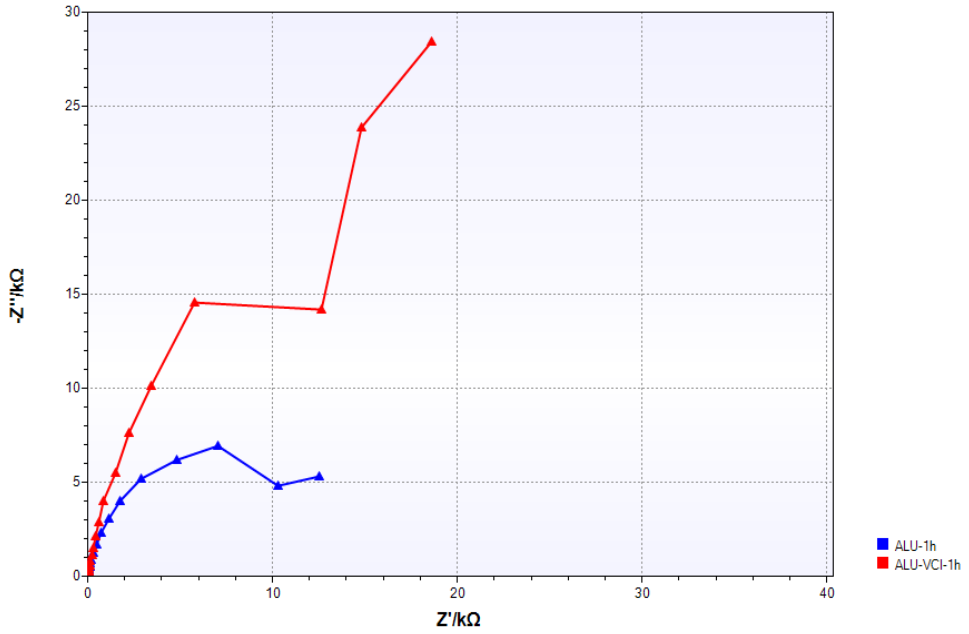



Slika 24. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog kruga nakon izlaganja aluminijevih pločica inhibiranoj (VpCI) i neinhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a.

### 4.2.2. Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije




Slika 25. Bodeov prikaz EIS spektra nakon 1h izlaganja aluminijevih pločica inhibiranoj (VCI) i neinhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a.

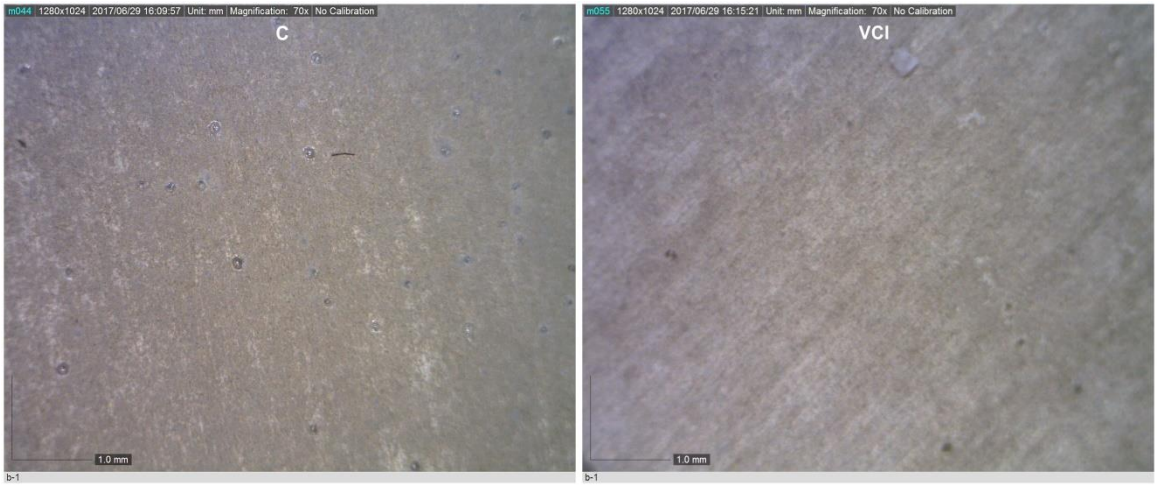



Slika 26. Nyquistov prikaz EIS spektra nakon 1h izlaganja aluminijevih pločica inhibiranoj (VCI) i neinhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a

Tablica 6. Parametri impedancijskih mjerenja na aluminijevim pločicama nakon 1h izlaganja inhibiranoj i neinhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a.

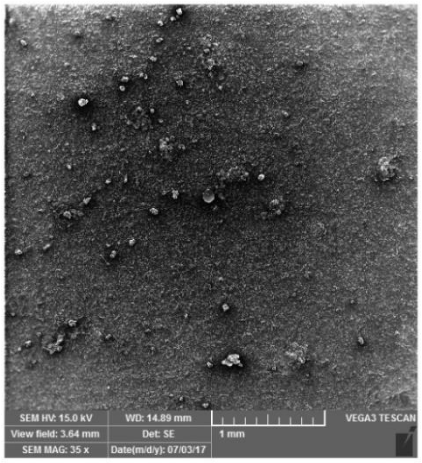
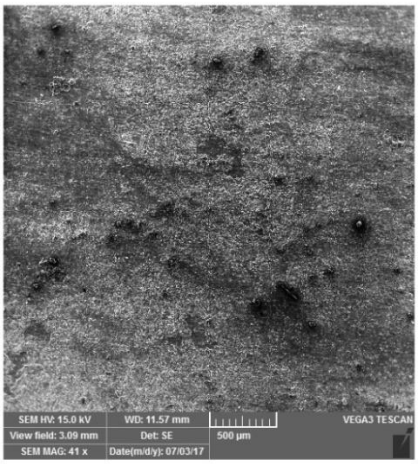
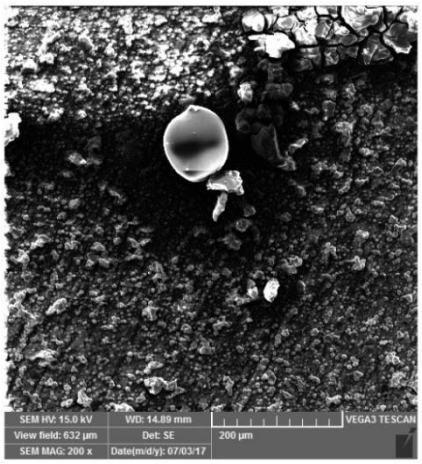
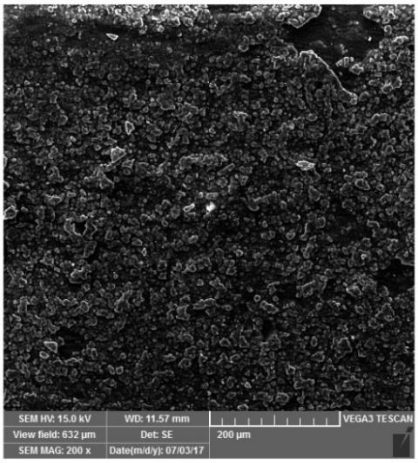
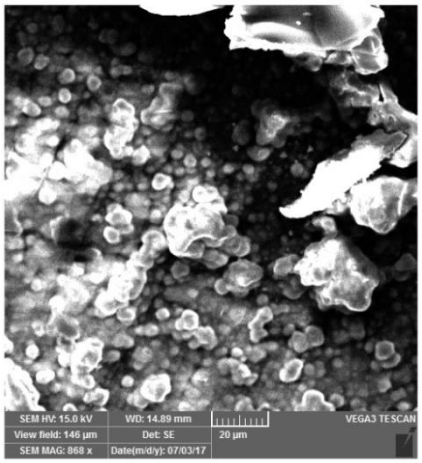
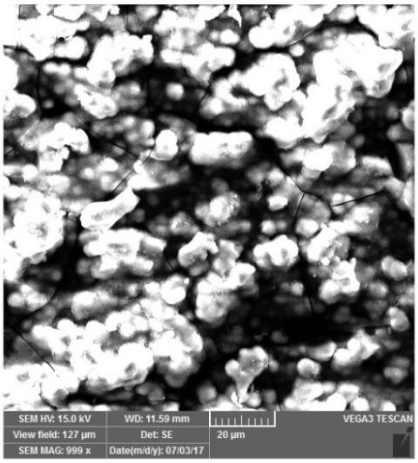
| | $R_1/\Omega$ | CPE1-Q/μS $s^{-n}$ | CPE1-n | C/mF | $R_2/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ALU 1h | 8,244 | 20,89 | 0,896 | 0,01821 | 14710 |
| VCI 1h | 7,924 | 16,82 | 0,905 | 0,01623 | 42380 |

### 4.2.3. Rezultati analize svjetlosnim i elektronskim mikroskopom



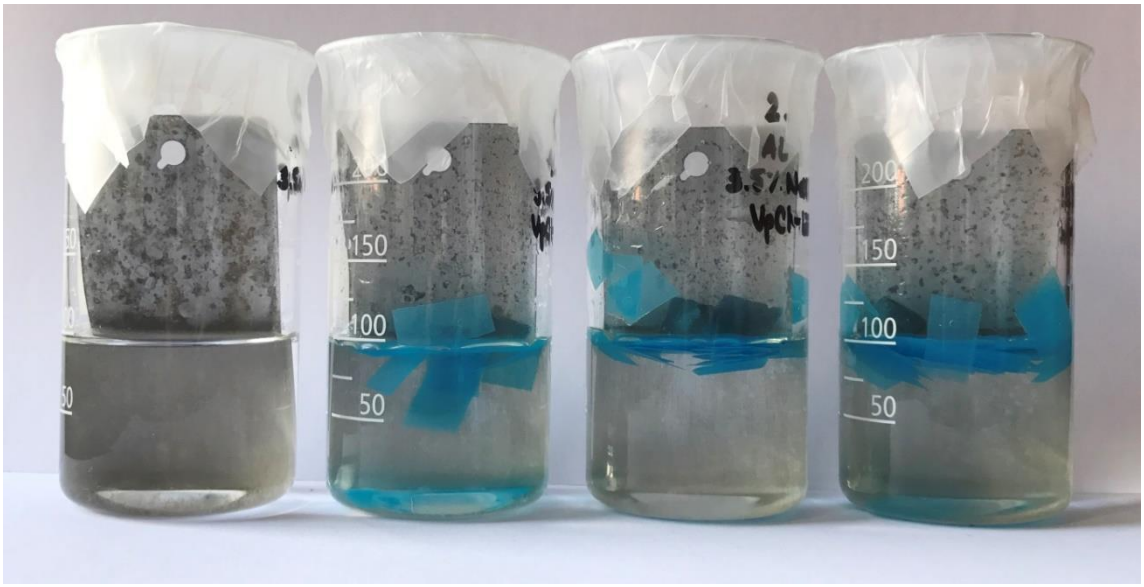

Slika 27. Testne površine nakon 60 dana izlaganja neinhibiranoj i inhibiranoj 3,5% otopini NaCl-a snimljene svjetlosnim mikroskopom pri povećanju 70x.

Tablica 7. Testne površine nakon 60 dana izlaganja neinhibiranoj (C) i inhibiranoj (VCI) 3,5% otopini NaCl-a snimljene elektronskim mikroskopom pri povećanju 35 x, 200 x, 1000 x.

| | C | VCI |
|---|---|---|
| x35 |  |  |
| x200 |  |  |
| x1000 |  |  |

Prilikom analize elektronskim mikroskopom određen je udio pojedinih elemenata na površini uzoraka: 57,8% O, 38,5% Al, 3,0% N, 0,70% C.

### 4.3.Rezultati nekontaktnog testa 2.




Slika 28. Nasoljene pločice u 3,5% otopini NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI i čistoj 3,5% otopini NaCl-a nakon 7 dana izlaganja.

Slika 29. Osušene pločice nakon 7 dana izlaganja 3,5% otopini NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI (1,2,3) i čistoj 3,5% otopini NaCl-a (C).

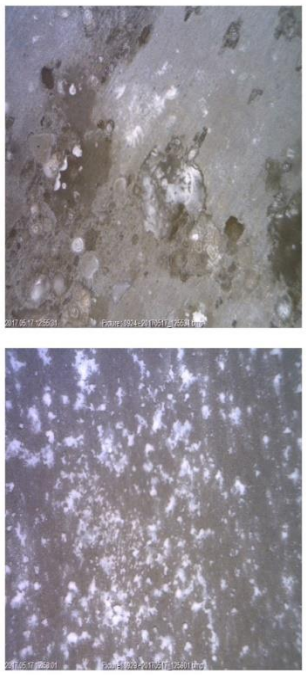
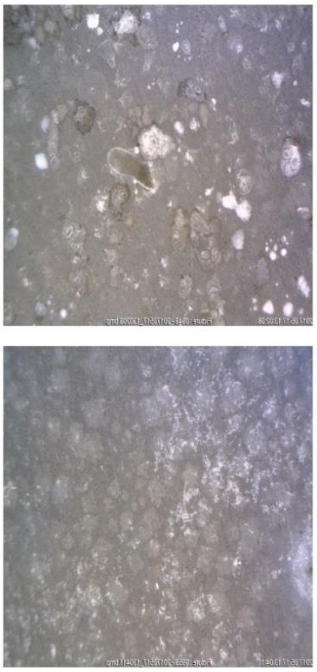
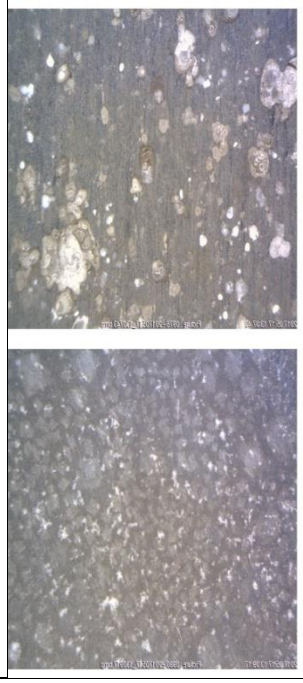
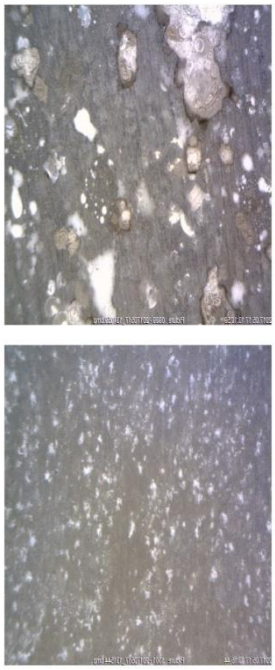
### 4.3.1. Rezultati određivanja koncentracije aluminija u otopini

Tablica 8. Koncentracije aluminija u 100 mL otopine C, 1, 2 i 3 određene ICP-OES tehnikom.

| | C | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| m (Al)/ µg | 995 | 680 | 1130 | 665 |

### 4.3.2. Rezultati analize svjetlosnim mikroskopom

Tablica 9. Fotografije pločica nakon 7 dana izlaganja 3,5 % otopini NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI (1,2,3) i čistoj 3,5 % otopini NaCl-a (C) snimljene svjetlosnim mikroskopom na dijelu pločica uronjenom u elektrolit (dolje) i na dijelu pločica iznad elektrolita (gore).

| C | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |

### 4.4.Rezultati nekontaktnog testa 3.

Slika 30. Osušene pločice nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C), u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1) i sustavu s otopljenim inhibitorom (2).

#### 4.4.1. Rezultati metode mjerenja gubitka mase

Izračunate su vrijednosti gubitka mase prema formuli:

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Tablica 10. Izračunate vrijednosti promjene mase pločica

| | C | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| Δm/ kg | $9{,}71 \times 10^{-6}$ | $4{,}41 \times 10^{-6}$ | $6{,}90 \times 10^{-6}$ |

Izračunata je brzina korozije u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora prema izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{s \times \Delta t}$$

ako je $\Delta t = 10\, dana$ , a površina pločica: $s = (5 \times 10)\, cm = 50\, cm^2 = 5 \times 10^{-3} m^2$

Tablica 11. Izračunate vrijednosti brzina korozije u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora izražene u $kgm^{-2}d^{-1}$ i $mmgod^{-1}$

| | C | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| $v/kgm^{-2}d^{-1}$ | $1{,}94 \times 10^{-4}$ | $8{,}82 \times 10^{-5}$ | $1{,}38 \times 10^{-4}$ |
| $v/\ mmgod^{-1}$ | 0,0262 | 0,0119 | 0,0186 |

Stupanj zaštite izračunava se prema izrazu:

$$z = \frac{100\ (v_0 - \ v_i)}{v_0}, \%$$

$v_0$ – brzina korozije bez dodatka inhibitora

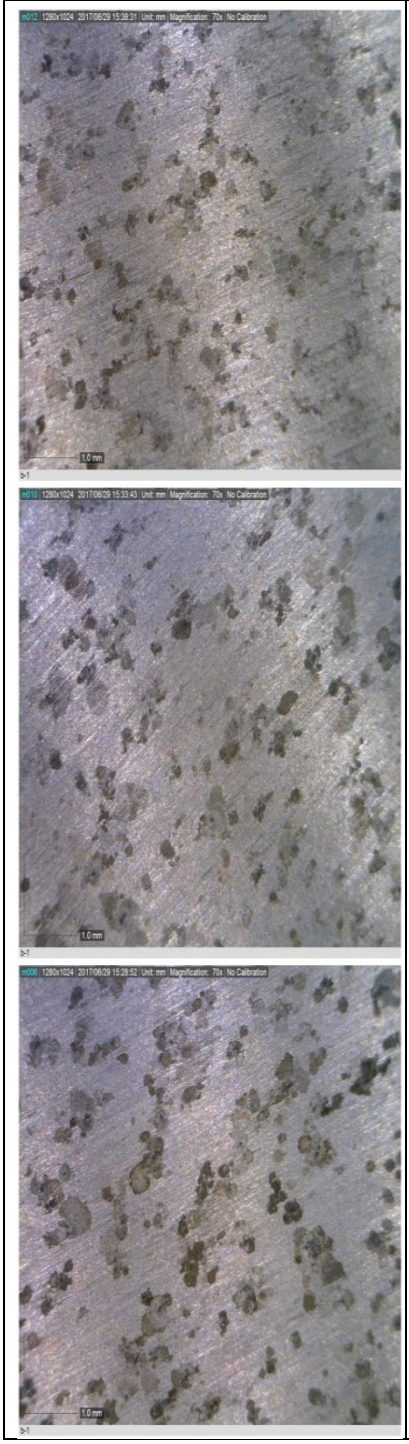
$v_i$ – brzina korozije uz dodatak inhibitora.

$$z_1 = \frac{100\ (0{,}0262 - \ 0{,}0119)}{0{,}0262} = 54{,}6\ \%$$

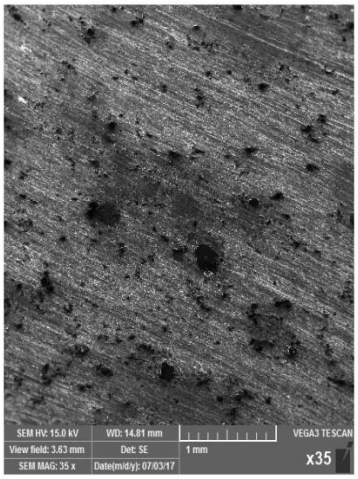
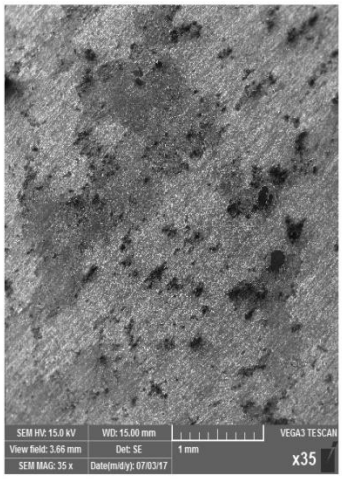
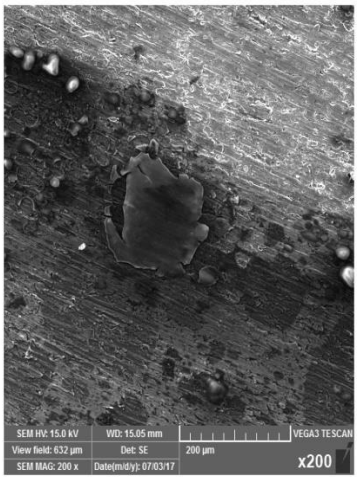
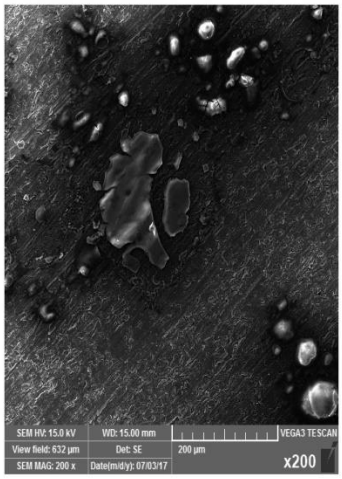
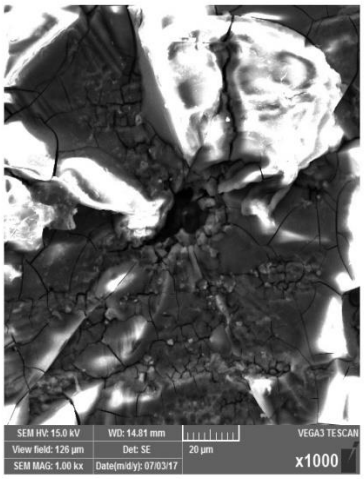
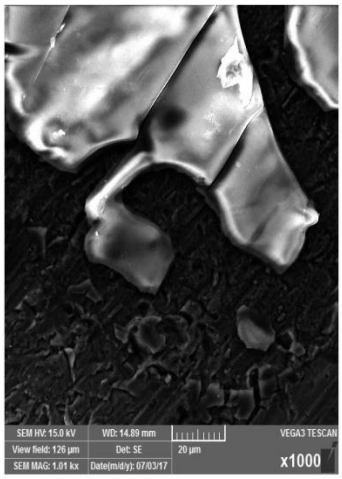
$$z_2 = \frac{100\ (0{,}0262 - \ 0{,}0186)}{0{,}0262} = 29$$

### 4.4.2. Rezultati analize uzoraka svjetlosnim i elektronskim mikroskopom

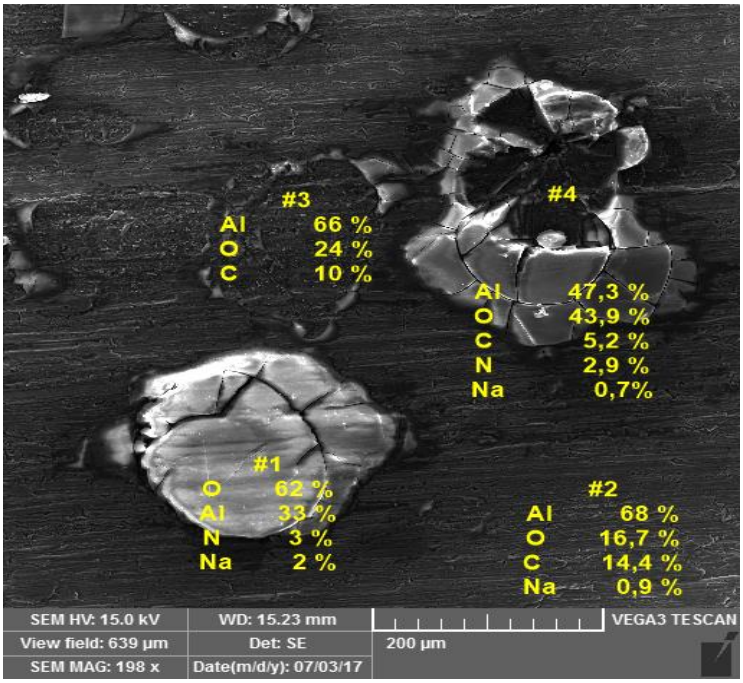
Tablica 12. Fotografije pločica nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C), u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1) i sustavu s otopljenim inhibitorom (2) snimljene elektronskim mikroskopom - usporedba istih mjesta na pločici- gore, sredina, dolje.

| C | 1 | 2 |
|---|---|---|
|  | | |

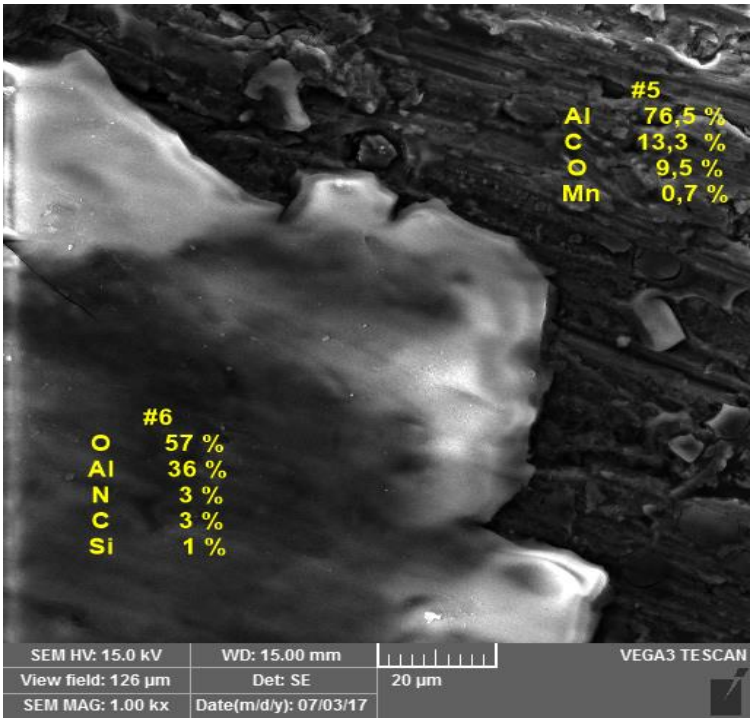
Tablica 13. Fotografije pločica nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C), u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1) i sustavu s otopljenim inhibitorom (2) snimljene elektronskim mikroskopom pri uvećanju 35 x, 200 x, 1000 x.

| C | 1 | 2 |
|---|---|---|
| |  |  |
| |  |  |
|  | |  |

Prilikom analize elektronskim mikroskopom određen je udio elemenata na površini uzoraka.




Slika 31. Analiza udjela elemenata na površini aluminijeve pločice nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C).




Slika 32. Analiza udjela elemenata na površini aluminijeve pločice nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1).

# 5. RASPRAVA

## 5.1. Kontaktni test

Nakon provedenog testa na svim je pločicama vidljiva korozija bez razlike između inhibiranih (1,2,3) i kontrolnih (C) pločica. Rezultati ovise o razlivenosti korozivne tekućine na površini pločice. Pločice na kojima se tekućina razlila duž površine bilježe manja oštećenja oksidnog sloja od pločica na kojima se tekućina koncentrirala na jednom mjestu. Ta su mjesta prilično oštećena u 24 h izlaganja korozivnoj otopini. Također nema značajne razlike u rezultatima s obzirom na način obrade površine. Površina brušena 24 h prije izlaganja testu jednolika je i taj se način obrade odabire za naredne testove. Ponovljeni testovi (uz brušenje 24 h prije izlaganja i kontrolirano razlijevanje otopine po pločici) nisu pokazali razliku inhibiranih i neinhibiranih pločica pa se razvila ideja identifikacije oštećenja otopinom bakrenih iona.

### 5.1.1. Metoda za ispitivanje zadržavanja inhibitora korozije otopinom bakrenih iona

Nakon kontaktnog testa nije vidljiva razlika u izgledu površine pločica izloženih inhibiranom i neinhibiranom okuženju. To međutim ne znači da površina bez parnofaznog inhibitora nije pretrpjela veću štetu od površine izložene parnofaznom inhibitoru. Testiran je pristup korištenja otopine bakrenih iona kako bi se dokazao inhibitorski učinak VCI-a na aluminiju. Ideja ove linije istrage razvila se imajući u vidu da se bakrene otopine koriste za testiranje površina u industriji, osobito u automobilskoj aplikaciji (CASS test), pa su dobro poznata načela kojima one pokazuju da li je površina dobro zaštićena ili nije.

Kada se aluminij dovodi u kontakt s otopinom iona bakra, bakar se počinje deponirati, a aluminij otapati. Otopina bakrenih iona u tom slučaju mora biti kisela kako bi kiselina oštetila oksidni sloj s obzirom da bakreni ioni ne deponiraju na aluminiju prekrivenim oksidom. Neutralna otopina bakrenih iona neće oštetiti oksidni sloj aluminija, a istovremeno neće utjecati na djelovanje inhibitora na površini samo će indicirati narušeni oksidni sloj. Time je vođena ova studija koja uključuje veliki broj eksperimenata za optimizaciju sastava otopine bakrenih iona, vremena izlaganja te pripreme metalne površine.

Polazna ideja je da će površina zaštićena parnofaznim inhibitorom pokazati manje taloženje bakra u odnosu na nezaštićenu površinu. Dok se pokrivenost površine može odrediti

brojanjem točkica na 1 $cm^2$ (uz definiranje njihova promjera) po uzoru na normu ISO 2085:2010 ili prema kontrastu boja odgovarajućim softverom.

Uzorci su izloženi neutralnim otopinama bakrenih iona obogaćenim kloridima kako bi indikacija bila intenzivnija. Razlika u vremenu izlučivanja bakra na inhibiranim i neinhibiranim pločicama nije mjerljiva. Uočena je razlika u vremenu izlučivanje bakrenih iona s porastom njihove koncentracije. Veća koncentracija bakrovih iona, brže izlučivanje. Na slici 21. prikazane su testne površine nakon izlaganja bakrovim ionima (različitih koncentracija) snimljene svjetlosnim mikroskopom pod povećanjem 65 x. S porastom koncentracije bakrovih iona od 0,06 M do 0,3 M povećava se broj točkica na testnim površinama. Koncentracijski raspon vidljiv je i na slici 22. na kojoj su uspoređene testne površine inhibirane i neinhibirane pločice. Broj točkica na inhibiranoj površini je manji. Osim po broju točkica inhibirane i neinhibirane površine razlikuju se po obliku i promjeru oštećenja. Inhibirane testne površine, osobito one izlagane većim koncentracijama bakrovih iona, bilježe manji broj oštećenja nepravilnog oblika, poput mrlja, dok se na neinhibiranim površinama bilježi veliki broj točkica malenog promjera. Ipak, ti rezultati nisu uvijek ponovljivi.

### 5.2. Nekontaktni test 1.

Testne površine nakon 60 dana izlaganja neinhibiranoj i inhibiranoj 3,5 % otopini NaCl-a značajno se razlikuju. Površina izložena inhibitoru vizualno bolje izgleda na fotografijama snimljenim svjetlosnim (slika 27.) i elektronskim mikroskopom (tablica 7.).

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije modelirani su ekvivalentnim strujnim krugovima na slici 17. Oznaka R1 predstavlja otpor elektrolita, R2 otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda (testna površina na aluminijevoj pločici) – elektrolit, a Q1 je konstantno fazni element. Grafički su EIS rezultati prikazani Nyquistovim i Bodeovim dijagramom. Iz impedancijskih parametara izmjerenih nakon 1 h i pripadajućih grafičkih prikaza uočen je rast otpora u inhibiranom sustavu u odnosu na kontrolu. Zadržavanje inhibitora također potvrđuju pozitivniji potencijali otvorenog kruga u odnosu na kontrolu. Vrijednosti CPE-n ukazuju na kapacitivno ponašanje.

### 5.3. Nekontaktni test 2.

Osušene pločice nakon 7 dana izlaganja 3,5% otopini NaCl-a s različitim koncentracijama otopljenog VCI i čistoj 3,5% otopini NaCl-a ne razlikuju se značajno (slika 29.). Na dijelu pločica iznad otopina istaložena je sol čiji je sastav nepoznat. Neinhibirana pločica je na tom dijelu vidljivo tamnija (tamne mrlje) u odnosu na ostale, a količina istaložene soli neznatno veća. Usporedimo li dio pločica koji je bio uronjen u otopine veća količina izlučene soli na neinhibiranoj pločici i tamnija površina čine malu razliku u odnosu na ostale. Ipak te male razlike nisu osobit pokazatelj zaštite otopljenog parnofaznog inhibitora bez obzira na njegovu koncentraciju. Mikroskopska analiza gotovo eliminira razlike ustanovljene vizualnom identifikacijom.

Usporedimo li otopine nakon 7 dana izlaganja pločica (slika 28.) neinhibirana otopina 3,5% NaCl-a je najtamnija. Očekivana je najveća količina otopljenog aluminija upravo u toj otopini ipak, prema rezultatima analize Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo zabilježena je najveća količinu otopljenog aluminija u otopini 2 , dok otopine 1 i 3 sadrže manju količinu aluminija od otopine C u kojoj se inhibitor ne nalazi. Prema saznanjima dobivenim nekontaktnim testom 2. razvijena je ideja za Nekontaktni test 3.

### 5.4. Nekontaktni test 3.

Nakon 10 dana izlaganja destiliranoj vodi u neinhibiranom sustavu (C), u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude (1) i sustavu s otopljenim inhibitorom (2) na aluminijevim pločicama vidljiva su oštećenja. Razlika u površinama pločica je zamjetna (slika 30.). Najmanje je oštećena pločica izložena sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude što je vidljivo i na fotografijama snimljenim svjetlosnim (Tablica 12.) i elektronskim (Tablica 13.) mikroskopom. Analiza svjetlosnim i elektronskim mikroskopom također potvrđuje najveće oštećenje neinhibirane površine (C).

Gravimetrijskim određivanjem, mjerenjem gubitka mase metala u elektrolitu sa i bez dodatka inhibitora, određene su brzine korozije u navedenim sustavima. U neinhibiranom sustavu brzina korozije je najveća $0{,}0262\,mmgod^{-1}$, dok je u sustavu s otopljenim inhibitorom stupanj zaštite 29 % uz brzinu korozije $0{,}0119\,mmgod^{-1}$. Najmanja brzina korozije je u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude i iznosi $0{,}0186\,mmgod^{-1}$. Stupanj zaštite koji pruža sustav s inhibitorom obloženim stijenkama od 54,6 % vidljiv je na

fotografijama snimljenim svjetlosnim i elektronskim mikroskopom. Na fotografiji kontrolne pločice snimljenoj elektronskim mikroskopom pri uvećanju 1000 x vidljiva je jamica koja izostaje na inhibiranim pločicama. Ipak, analiza elemenata na površini sve tri pločice ne ukazuje na razlike među njima, na svakoj se nalazi aluminijev oksid.

# 6. ZAKLJUČAK

Prikazan je razvoj metode za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na aluminiju u prisutnosti klorida. Proveden je kontaktni test i testovi u tekućoj i plinovitoj fazi (Nekontaktni testovi 1,2,3).

Kontaktnim testom nije uočena razlika inhibiranih i neinhibiranih aluminijevih pločica. Ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije otopinom bakrenih iona, unatoč diskutabilnim rezultatima, otvara prostor za optimizaciju navedene metode.

Vizualno bolji izgled aluminijevih pločica u tekućoj fazi (Nekontaktni test 1 i 2) koji indicira zadržavanje inhibitora na metalu potvrđen je rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije koji ukazuju na prisutnost inhibitora na površini metala. Rezultati određivanja količine otopljenog aluminija u inhibiranim i neinhibiranim otopinama ne objašnjavaju vidljive razlike na aluminijevim pločicama.

Napokon, gravimetrijskom metodom, nakon provedenog Nekontaktnog testa 3, potvrđena je vizualna indikacija zadržavanja inhibitora na površini. Stupanj zaštite postignut u sustavu s inhibitorom obloženim stijenkama posude je 54,6%, a u sustavu s otopljenim inhibitorom u destiliranoj vodi 29%. Drugim riječima inhibicijsko djelovanje navedenog parnofaznog inhibitora značajnije je u parnoj fazi, nego otapanjem u tekućoj.

Provedeni niz testova smatra se početkom razvoja nove metode za ispitivanje zadržavanja parnofaznog inhibitora korozije na metalnoj površini. Perspektiva simuliranja kloridima izazvane korozije u parnoj fazi je u načinu nanošenja klorida na pločice uranjanjem u otopinu natrijeva klorida čija se koncentracija može optimirati.

## 7. POPIS SIMBOLA

| | |
|---|---|
| *VCI* | parnofazni inhibitor korozije |
| *EIS* | elektrokemijska impedancijska spektroskopija |
| *SEM* | pretražni elektronski mikroskop |
| *SCC* | napetosna korozija |
| *IGC* | interkristalna korozija |
| $v$ | brzina korozije, $gm^{-2}d^{-1}$ |
| $m$ | masa, $kg$ |
| $s$ | površina, $m^2$ |
| $t$ | vrijeme, $s$ |
| z | stupanj zaštite, % |
| E | potencijal, V |
| I | struja, A |
| R | otpor, Ω |
| $\omega$ | kutna frekvencija, $rads^{-1}$ |
| $f$ | frekvencija, $s^{-1}$ |
| $\varphi$ | fazni kut, $s^{-1}$ |
| Z | impedancija, Ω |
| $Z'$ | realna komponenta impedancije, Ω |
| $Z''$ | imaginarna komponenta impedancije, Ω |
| $R_{el}$ | otpor elektrolita, Ω |
| $R_p$ | polarizacijski otpor, $\Omega m^2$ |
| $C$ | kapacitet, $Fm^{-2}$ |
| $j$ | gustoća struje $Am^{-2}$ |
| $b_a$ | nagib anodnog Tafelovog pravca |
| $b_k$ | nagib katodnog Tafelovog pravca |
| $V$ | koeficijent inhibiranja, % |
| $Q$ | konstantni fazni element, $Ss^{-n}$ |
| $n$ | konstanta |

## 8. LITERATURA


[1] Stupnišek-Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.

[2] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović,I., Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, FSB, 2006.

[3] Estevao, L.R.M. , Nascimento, R.S.V., Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems, Corros. Sci. 43 (2001.) 1133-1153.

[4] Bastidas, D.M., Cano, E., Mora, E.M., Volatile corrosion inhibitors: a review, Anti-Corrosion Methods and Materials, 52 (2005.) 71-77.

[5] Mikšić, B., Rogan, I., Alar, V., Primjena hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti opreme kod skladištenja i prekomorskog transporta, Kromat 2016.

[6] Bastidas, D.M., Mora, E.M., Feliu, S., The protective action of two vapor-phase inhibitors on the corrosion of mild steel, Werkst. Korros. 41 (1990.) 343-347.

[7] Subramanian, A., Natesan, M., Muralidharan, V.S., Balakrishnan, K., Vasudevan, T., An Overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors, Corrosion Science section, 56, (2000.) 143-155.

[8] http://www.corpac.de/index.php/vci-vpci_en.html (pristup 10. kolovoza 2017.)

[9] Subramanian, A., Rathina Kumar, R., Natesan, M., Vasudevan, T., Anti- Corrosion Methods and Materials, Bradford 49 (2002), 354-363.

[10] Cortec Corporation work instruction, VIA test

[11] http://sterlingperformance.org/corrosion-testing/ (pristup 11. kolovoza 2017.)

[12] Cortec Corporation work instruction, Razor Blade test

[13] Jukić A., Osnove elektrokemijske spektroskopije, FKIT, 2001., Zagreb

[14] Otmačić Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, skripta za vježbe, FKIT, 2008., Zagreb

[15] Gray, T., Elementi, Školska knjiga, 2010., Zagreb, str. 39.

[16] Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Ferreira, Role of intermetalics in corrocion of aluminium alloys, Smart corrosion protection, University of Aveiro, Portugal, 425-462.

[17] http://www.aluminiumleader.com/ (pristup 18. kolovoza 2017.)

[18] Birbilis, N., Hinton, B., Corrosion and corrosion protection of aluminium, Woodhead Publishing Limited, 2011.

[19] Xhanari, K., Finšgar, M. Organic corrosion inhibitors for aluminium and its alloys in chloride and alkaline solutions; A review. Arabian Journal of Chemistry, 2016.

[20] Vargel, C., Corrosion of aluminium, Oxford, Elsevier, 2004.

[21] Gavele J.R., de De Micheli S.M., Mechanicm of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, Corros Sci, 1970., 795-807.

[22] Urushino, K., Sugimoto, K., Stress-corrosion cracking of aged $Al_2CuMg$ alloys in NaCl solution, Corros Sci, 1979.

[23] Jones, R.H., editor. Stress-corrosion cracking, Materials Park, OH:ASM International, 1992.

[24] Ketcham, S.J., Shaffer, I.S., Exfoliation corrosion of aluminium alloys, In: Henthorne M, Localized corrosion-cause of metal failure, West Conshocken, 1972., 3-16.

## ŽIVOTOPIS

Ines Šoljić, [redacted] Nakon završene Osnovne škole „Retkovec“ pohađa Gornjogradsku gimnaziju, gdje je maturirala 2010. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za kemiju ugljikohidrata, peptida i glikopeptida u trajanju od mjesec dana. Završni rad s temom „Obrada procjednih voda tlačnim membranskim procesima“ pod mentorstvom doc. dr. sc. Davora Dolara. Nakon završenog preddiplomskog studija, 2015. godine upisuje diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija okoliša. Sudjeluje na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera u Zagrebu (veljača 2016.) s radom na posteru: „Razvoj metode za ocjenu djelotvornosti korozijskog inhibitora za primjenu u naftovodu“. Po završetku prve godine diplomskog studija odlazi na stručnu praksu u Cortec Corporation u St. Paulu u trajanju od 2 mjeseca.