

Derivati benzimidazola kao inhibitori korozije

Mumelaš, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:144142>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martina Mumelaš
DERIVATI BENZIMIDAZOLA KAO INHIBITORI KOROZIJE
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc.Helena Otmačić Ćurković,

Članovi ispitnog povjerenstva:
izv.prof.dr.sc. Helena Otmačić Ćurković,
izv.prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković
prof.dr.sc. Marijana Hranjec

Zagreb, srpanj 2018.

Najljepša hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na srdačnom i vrlo strpljivom mentorstvu, te stručnim i nesebičnim savjetima tijekom ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Marijani Hranjec koja je ustupila sintetizirane derivate benzimidazola te time omogućila provedbu eksperimentalnog djela i nastanak rada.

Zahvaljujem se Ekatarini Kristan Mioč, mag. ing. cheming. i Dajani Mikić, mag. appl. chem. na pomoći prilikom realizacije eksperimentalnog dijela rada. Također se zahvaljujem svima ostalima sa Zavoda za elektrokemiju na ugodnoj, veseloj i vrlo prijateljskoj radnoj atmosferi.

Hvala mojoj obitelji koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja i koji su mi omogućili bezbrižno studiranje.

I na kraju, veliko hvala mom dragom Mariu koji je sa mnom prolazi kroz sve lijepe i manje lijepe trenutke tijekom zadnjih nekoliko godina.

SAŽETAK

Morska voda je korozivan medij koji štetno utječe na brojne metalne konstrukcije koje se primjenjuju u građevinarstvu i industriji, a time uzrokuje znatnu gospodarsku štetu i onečišćuje okoliš. Unatoč tome što se u morskom okolišu često primjenjuju korozijski otporne legure poput nehrđajućeg čelika i legura bakra i nikla koje karakterizira mogućnost spontanog formiranja zaštitnog sloja oksida na metalnoj površini, poželjno je koristiti neku vrstu zaštite sa svrhom produljenja vijeka trajanja konstrukcije. U zatvorenim sustavima često se koriste inhibitori korozije, tvari anorganskoga ili organskoga podrijetla koje, dodane u malim količinama u agresivni medij, mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Njihova učinkovitost ovisi o vrsti inhibitora, korozijskom mediju, temperaturi te koncentraciji.

Organski se inhibitori adsorbiraju na metalnu površinu ili reagiraju s korozijskim produktima na površini pritom tvoreći zaštitni sloj, uglavnom zbog prisustva polarnih funkcionalnih skupina u molekularnoj strukturi. Među najučinkovitije spojeve za inhibiciju korozije bakrenih legura ubrajaju se oni koji sadrže heteroatome poput sumpora, dušika, kisika i fosfora. Jedan od glavnih organskih inhibitora korozije korišten za zaštitu bakra i njegovih legura je benzotriazol (BTA)¹, heterociklički spoj s dušikom. Osim benzotriazola ispitivane su i efikasnosti brojnih drugih organskih inhibitora poput brojnih derivata imidazola, triazola, amina i aminokiselina ^{2,3}. Većina komercijalnih inhibitora, kao i benzotriazol nije ekološki prihvatljiva pa se sve više istražuju spojevi koji su ekološki prihvatljivi.

Cilj ovog rada bio je ispitati i usporediti djelotvornost zaštite legure Cu-Ni dodatkom različitih derivata benzimidazola (2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol, 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol, 2-aminobenzimidazol, 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorid), u umjetnoj morskoj vodi (3%-tna NaCl otopina). Brzina korozijskih procesa određivana je metodom Tafelove ekstrapolacije kojom je pokazano da je najdjelotvorniji inhibitor 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol koji pri koncentraciji 10^{-3}M pokazuje inhibitorsku djelotvornost od 71%. Potom su provedena elektrokemijska ispitivanja u vremenu za dva najdjelotvornijih inhibitora, metodom linearne polarizacije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Površine uzoraka analizirane su pretražnim elektronskim mikroskopom i spektroskopski FTIR-om. Zaključeno je da djelotvornosti inhibitora pridonosi dulje vrijeme izlaganja uzoraka otopinama inhibitora kao i veće koncentracije.

KLJUČNE RIJEČI: korozija, zaštita, legura CuNi, organski inhibitori, derivati benzimidazola

SUMMARY

Seawater is a corrosive medium that adversely affects the numerous metallic constructions used in construction and industry and thus causes significant economic damage and pollutes the environment. Despite the fact that corrosion resistant alloys such as stainless steel and copper and nickel alloys are often used in the marine environment, which are characterized by the possibility of spontaneous formation of a protective layer of oxide on a metal surface, it is desirable to use some type of protection to extend the life of the structure. In closed systems, corrosion inhibitors, substances of inorganic or organic origin are often used which, when added in small quantities to an aggressive medium, can greatly reduce the corrosion rate of metal. Their efficacy depends on the type of inhibitor, the medium to which the inhibitor is added, the temperature and concentration.

Organic inhibitors are adsorb on the metal surface or combine with corrosion products on the surface while forming a protective layer, mainly due to the presence of polar functional groups in the molecular structure. Among the most effective inhibitors of corrosion of copper alloys are those containing heteroatoms such as sulfur, nitrogen, oxygen and phosphorus. One of the major organic corrosion inhibitors used to protect copper and its alloys is benzotriazole (BTA)¹, a nitrogen heterocyclic compound. In addition to benzotriazole, the efficacy of numerous other organic inhibitors, such as derivatives of imidazoles, triazoles, amines and amino acids.^{2,3} Most commercial inhibitors, like benzotriazole, are not ecologically acceptable, so new ecologically acceptable compounds are being investigated.

The aim of this work was to examine and compare the efficacy of Cu-Ni alloy protection by various benzimidazole derivatives (2-amino-5 (6) -nitrobenzimidazole, 2-amino-5- (6-cyanobenzimidazole, 2-aminobenzimidazole, 2-amino- 6) - (2-imidazolyl) benzimidazole hydrochloride) in artificial seawater (3% NaCl solution). The corrosion rate was determined by Tafel's extrapolation method, which showed that the most effective inhibitor is 2-amino-5 (6) - nitrobenzimidazole at a concentration of 10^{-3} M exhibits an inhibitory effect of 71%. Then the electrochemical tests were performed in time for the two most effective inhibitors (linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method.) The surface of the samples was analyzed by scanning electron microscopy and spectroscopic FTIR. It was concluded that the efficacy of the inhibitor increases with prolonged exposure to the inhibitor solutions as well as with increase of inhibitor concentrations.

KEY WORDS: *corrosion, protection, CuNi alloys, organic inhibitors, benzimidazole derivatives*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Metali	3
2.1.1. Bakar.....	4
2.1.1.1. Legure bakra	4
2.2. Korozija	6
2.2.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja	7
2.2.1.1. Kemijska korozija.....	7
2.2.1.2. Elektrokemijska korozija.....	7
2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja	8
2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama	9
2.2.3.1. Korozija u morskoj vodi	10
2.2.4. Korozijska oštećenja kojima podliježu bakar-niklene legure	12
2.2.4.1. Utjecaj parametara okoliša na korozijsku stabilnost legure bakra i nikla u morskoj vodi	14
2.3. Zaštita od korozije	15
2.3.1. Zaštita legure bakra-nikla od korozije u morskoj vodi	16
2.3.1.1. Elektrokemijska metoda zaštite	16
2.3.1.1.1. Katodna zaštita	17
2.3.1.2. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine	17
2.3.1.2.1. Uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine	18
2.3.1.2.2. Inhibitori korozije metala	18
2.3.2. Klasifikacija inhibitora.....	19
2.3.2.1. Podjela inhibitora prema sigurnosti	19
2.3.2.2. Podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja	20
2.3.2.3. Inhibitori korozije bakra i bakrenih legura	23
2.3.2.3.1. Anorganski inhibitori korozije bakra i njegovih legura	24
2.3.2.3.2. Organski inhibitori korozije bakra i njegovih legura.....	24
2.3.3. Benzimidazol.....	27
2.5. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih svojstava	28
2.5.1. Mjerenje potencijala	28
2.5.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije.....	29
2.5.2.1. DC-tehnike	29

2.5.2.2. AC-tehnike	33
2.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	36
2.6.1. Princip FTIR spektroskopije	37
2.7. Mikroskopska analiza površine	38
2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	38
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	40
3.1. Postupak izrade radne elektrode za elektrokemijska ispitivanja	40
3.2. Priprema površine za nanošenje inhibitora	41
3.3. Priprema otopina inhibitora.....	42
3.4. Elektrokemijska ispitivanja provedena u svrhu određivanja djelotvornosti inhibitora	44
3.5. Analiza površine uzorka spektroskopskim tehnikama - FTIR	45
3.6. Analiza površine uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM)	46
4. REZULTATI.....	47
4.1. Utjecaj koncentracije inhibitora	47
4.1.1. Potencijali otvorenog kruga	47
4.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije	49
4.1.3. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije	54
4.2. Ispitivanja u vremenu	56
4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	56
4.2.2. Metoda linearne polarizacije.....	62
4.2.3. Analiza površine pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM-om)	63
4.2.4. Rezultati analize površine uzorka s inhibitorom	65
5. RASPRAVA.....	67
5.1. Utjecaj koncentracije inhibitora	67
5.1.1. Potencijal otvorenog kruga	67
5.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije	67
5.1.3. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije	69
5.2. Ispitivanja u vremenu	70
5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	70
5.2.2. Metoda linearne polarizacije.....	71
5.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	71
5.2.4. Analiza površine uzorka spektroskopskim tehnikama- FTIR	72
6. ZAKLJUČAK.....	75
7. LITERATURA	76

ŽIVOTOPIS.....	81
----------------	----

1. UVOD

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena uslijed 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.⁴

Visoki troškovi koji nastaju tijekom procesa korozije imaju značajan utjecaj na nacionalno gospodarstvo. Procjenjuje se da troškovi korozije, kao što su zamjena korodirane opreme, održavanje ili provođenje zaštite, iznose 2,5 trilijuna dolara u svijetu (3-4% BDP-a industrijaliziranih zemalja).⁵ Ovi troškovi su još veći jer oni ne uključuju sekundarnu štetu od korozije poput zaustavljanja proizvodnje pogona, gubitka proizvoda, smanjenja stupnja djelotvornosti, onečišćenja ili kontaminacije proizvoda, onečišćenja okoliša, ugrožavanja ljudskih života itd. No, postoji mogućnost da se troškovi korozije smanje na 185 milijardi dolara godišnje upotrebom postojećih metoda i tehnologija kojima se smanjuje brzina korozije.⁵

Morska voda je korozivan medij koji štetno djeluje na brojne metalne konstrukcije zbog djelovanja klorida koji se u njoj nalaze. Legura bakra-nikla ima široku primjenu u morskoj vodi. Koristi se za izradu cjevovoda, kompletne procesne opreme u postrojenjima za desalinaciju i brojnih drugih konstrukcijskih elemenata. Iako se u kontaktu s morskom vodom površina legure bakra-nikla prevlači slojem oksida, kako bi se produžio sam vijek metala poželjno je koristiti neku vrstu zaštite od djelovanja agresivnih medija. Najčešća metoda koja se koristi za smanjenje učinka korozije u zatvorenim sustavima jest upotreba inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.⁴ Djelotvorno štite metal od korozije, no veliki je nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora njihova toksičnost. Iako su inhibitori djelotvorni već u malim količinama, njihova široka primjena u industrijskim procesima zahtjeva zamjenu toksičnih inhibitora novim netoksičnim spojevima kao inhibitorima korozije. Jedan od djelotvornih inhibitora korozije bakra i njegovih legura je benzotriazol (BTA).¹ S obzirom na to da je toksičan i nije ekološki prihvatljiv, istraživanja su usmjerena sve više na pronalaženje ekološki prihvatljivih inhibitora korozije koji bi djelotvorno štitili metal.

U ovome je radu provedeno ispitivanje mogućnosti zaštite CuNi legure upotrebom četiri različita netoksična derivata benzimidazola, sintetiziranih na Fakultetu kemijskog

inženjerstva i tehnologije na Zavodu za organsku kemiju pod vodstvom prof. dr.sc. Marijane Hranjec. Korozijska istraživanja su provedena elektrokemijskim tehnikama u simuliranoj morskoj vodi (3% otopina NaCl-a), kao i spektroskopskom (FTIR) i mikroskopskom (SEM) analizom površine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Metali

Metali ili kovine (lat. *metallum* - ruda)⁵ čine više od 2/3 svih elemenata koji se mogu naći u prirodi. Tipična svojstva metala su posljedica posebne vrste međumolekulske veze koja se naziva metalna, a u njih ubrajamo visoku električnu i toplinsku vodljivost te metalni sjaj i duktilnost.⁶ Metalni sjaj specifičan je za pojedine metale, a imaju ga zahvaljujući velikoj gustoći atoma u jedinici obujma što ih čini neprozirnim i kada su vrlo tanki. Mogućnost plastičnih deformacija čini ih pogodnima za tehnološke prerade valjanjem, kovanjem, savijanjem, raznim izvlačenjima i slično.⁷ Lako pokretljivi elektroni u metalu mogu se usmjereno gibati stoga su i prenositelji električne struje. Kod metala se električna provodnost smanjuje porastom temperature, zato što pojačano termičko titranje atoma u kristalnoj rešetki raspršuje elektrone i ometa njihovo slobodno gibanje. Sniženje temperature blizu vrijednosti apsolutne nule dovodi do pojave supravodljivosti kod nekih metala, tj. dolazi do smanjenja električne otpornosti do nemjerljivih iznosa. Najveću električnu i toplinsku vodljivost imaju srebro i bakar.⁸

Glavna svojstva metala su:

1. fizička svojstva: boja, sjaj, oblik, toplinska i električna vodljivost, gustoća i sl.
2. kemijska svojstva: kemijski sastav, otpornost prema koroziji
3. mehanička svojstva: čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, žilavost, kovkost, duktilnost
4. toplinska svojstva: toplinska vodljivost, toplinska ekspanzija, točka taljenja, specifična toplina
5. električna svojstva: vodljivost, koeficijent temperaturene otpornosti, dielektrična čvrstoća
6. magnetska svojstva: magnetska histereza, apsolutna permeabilnost
7. optička svojstva: indeks loma, apsorpcija, refleksija^{9, 10}

2.1.1. Bakar

Bakar se počeo koristiti već prije 10000 godina. To je metal karakteristične svjetlocrvene boje pa se stoga ubraja u skupinu obojenih metala. Karakterizira ga izvanredna električna i toplinska vodljivost te dobra mehanička svojstva kao što su velika žilavost i rastezljivost te kovkost čime je omogućeno široko područje upotrebe bakra. Korozijska otpornost bakra jedno je od njegovih važnijih svojstava. Kao jedan od plemenitijih metala, bakar se primjenjuje u svakodnevnoj uporabi ponajviše zbog izuzetne otpornosti prema atmosferskoj koroziji, kao i koroziji u slatkoj i morskoj vodi. U vlažnoj atmosferi, vodi i tlu prekriva se zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije poznatim pod nazivom patina. Patina predstavlja zaštitni površinski sloj te usporava daljnji proces oksidacije. Zbog nastalog zaštitnog sloja bakreni materijali mogu stajati u vodama bogatim kisikom bez većih oštećenja. Otpornost na koroziju izostaje samo u jako oksidirajućem mediju kada je moguće brzo otapanje bakra. Bakar je sklon koroziji u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a ponajviše u koncentriranoj dušičnoj kiselini, dok u amonijačnim i kloridnim otopinama tvori lako topive komplekse. Erozijska korozija uzrokovana strujanjem vodenih otopina pri velikim brzinama koja se naziva "udarni napad" (eng. *impingement attack*), predstavlja značajan problem korištenju čistog bakra u protočnim uvjetima. ^{4,12,13}



Slika 1. Bakrene cijevi ¹⁴

2.1.1.1. Legure bakra

Zbog svojih izvanrednih svojstava bakar je metal koji obuhvaća široko područje primjene, no ta primjena se dodatno proširuje legiranjem bakra. ¹⁵ Industrija konstantno potiče razvoj i primjenu bakrenih legura kod struktura koje su izložene morskom korozivnom

okolišu kao održivu alternativu, čemu doprinose niski troškovi održavanja, duži vijek trajanja i korištenja, veća sigurnost te mogućnost recikliranja i ponovne upotrebe.¹⁶ Bakrene legure zauzimaju važno mjesto među metalnim materijalima zbog svojih raznovrsnih kemijskih, metalurških i fizikalnih svojstava. Najpoznatije legure bakra su: legure bakra i cinka (mjeđi), bakra i kositra (bronce) te legure bakra i nikla.¹⁵ Legiranjem bakra s niklom dovodi do povećanja čvrstoće i trajnosti, ali i otpornosti na koroziju, eroziju i kavitaciju u svim prirodnim vodama. Bakar-niklene legure u morskoj vodi pokazuju izvrsnu otpornost prema koroziji te samim time nisu sklone obraštanju poput drugih konstrukcijskih materijala koji su korišteni u morskoj vodi, a pokazuju i otpornost na napetosnu koroziju i korozijski zamor.¹⁷ Do otpornosti na biološko obraštanje dolazi zbog bakrovih iona na površini koji je čine nepoželjnim staništem za većinu morskih organizama u sporo pokretnoj morskoj vodi.¹⁸ Legura bakra i nikla predstavlja binarni sustav kojeg karakterizira potpuna mješljivost u svim omjerima u čvrstom i kapljevitom stanju, a uobičajeno sadrže male količine drugih elemenata za posebnu namjenu.^{15,17}

Legura bakra i nikla dijeli se prema sastavu na one koji sadrže 10 ili 30% nikla, a prema udjelima ostalih elemenata, odnosno primjesa mogu biti: Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Sn i Cu-Ni-Fe-Mn. Primjesa željeza doprinosi povećanju otpornosti u protočnim sustavima, odnosno otpornosti na udarne napade. Kositar osigurava bolju otpornost na atmosferske uvjete. Mangan u leguri služi kao deoksidator i desulfurizator. Legura bakra i nikla je kao i bakar otporna na vlagu, neoksidirajuće kiseline i plinove poput kisika, ugljikovog dioksida i sumporovog dioksida.^{17, 18} Usprkos tome što legura bakra i nikla pokazuje dobru korozijsku otpornost u morskoj vodi, one ipak podliježu nekim oblicima korozijskih napada pri većim brzinama protoka ili onečišćenjima sulfidima. Stoga se ipak, kako bi se produžio vijek trajanja konstrukcija legure te samim time smanjili troškovi održavanja ili zamjene istih, zahtjeva korištenje nekih od metoda zaštite od korozije.

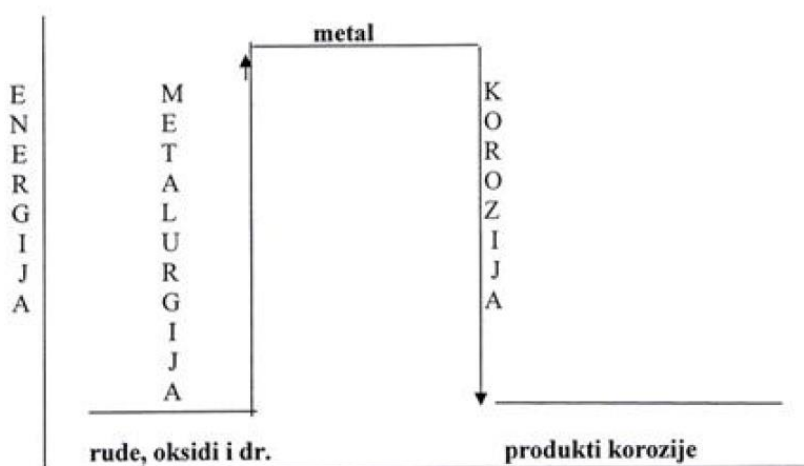


Slika 2. Cijevi legure bakra-nikla¹⁹

2.2. Korozija

Tehnički pojam korozije (lat. *corrodare* - nagristi) odnosi se na metalne i nemetalne materijale, ali se u užem smislu primjenjuje samo na metale.²⁰ Definicija korozije prema IUPAC-u glasi: "Korozija je nepovratna međufazna reakcija materijala (metala, polimera, keramike) i okoline, što rezultira potrošnjom ili rastvaranjem materijala komponentama iz okoliša. Često, ali ne nužno, korozija uzrokuje štetu na materijalu čime se ograničava njegovo korištenje. Isključivo fizički i mehanički procesi kao što su topljenje i isparavanje, abrazije i mehaničke frakture nisu uključene u pojam korozije." ²¹

Prema tome koroziju definiramo kao spontani proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Samim time što je spontani proces, ona se ne može spriječiti već se može samo usporiti.⁴



Slika 3. Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala⁴

Pokretačka sila procesa korozije je smanjenje slobodne energije, što je vidljivo iz slike 3. Većina metala u prirodi se nalazi u vezanom stanju. Prerada ruda i prirodnih spojeva u metal zahtjeva podvrgavanje određenim pirometalurškim procesima koji iziskuju dodavanje energije. Pritom metalno stanje sadrži visoku energiju. U prirodi metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanje niže energije. Koroziju čini skup elektrokemijskih i kemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Stoga je proces korozije ireverzibilan proces, suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije stanje spojeva (oksidi i dr.) iz kojih su dobiveni.⁴

Područje korozije vrlo je široko i raznoliko, stoga zahtjeva određenu klasifikaciju. Postoji više različitih podjela korozije, a najčešće se dijeli prema mehanizmu djelovanja, obliku korozijskog oštećenja, ali i prema korozivnoj sredini.⁴

2.2.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

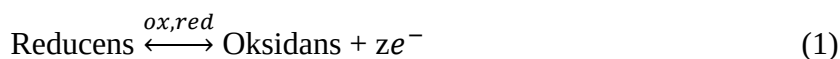
Prema mehanizmu djelovanja koroziju dijelimo na kemijsku i elektrokemijsku.

2.2.1.1. Kemijska korozija

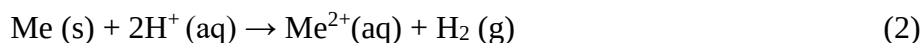
Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline i ne podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. To je korozija u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode struju i u suhim plinovima.⁴ Kemijska korozija prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na metalnoj površini.²²

2.2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala.⁴ To je spontani proces razaranja metala i legura uslijed odvijanja elektrokemijskih reakcija u elektrolitu pri kojima metali ili legure sudjeluju i pritom se otapaju.²² U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane. Elektrokemijska korozija metala odvija se, kao što je već rečeno, u elektrolitima, odnosno medijima s ionskom vodljivošću. Ta vrsta korozije je kemijski redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit, pri kojem se odvijaju dvije usporedne parcijalne elektrokemijske reakcije, oksidacija na anodi i redukcija na katodi. Najčešće su to povratne reakcije pri kojima se brzo uspostavlja ravnoteža:



Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:



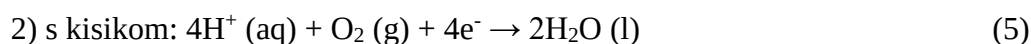
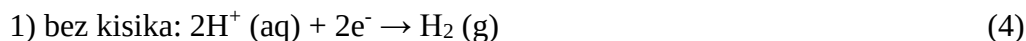
Rastavi li se ova bruto reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

1. anodni proces:

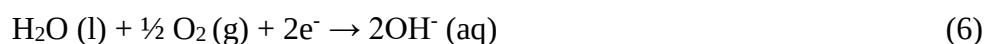


2. katodni proces:

- u kiselom mediju: katodna reakcija odvija se uz razvijanje plinovitog vodika:



- u neutralnom mediju: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:



Više od 95% korozije metala uzrokovano je elektrokemijskim reakcijama između metala i okoline. Elektrokemijska korozija tako zahvaća veliki broj metalnih konstrukcija i postrojenja izloženih vodi ili otopinama, vlažnoj atmosferi ili tlu.⁴

2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema izgledu korozijskog napada korozija može biti jednolika ili lokalizirana korozija, u koju se ubrajaju pjegasta, jamasta, točkasta ili rupičasta (*pitting*), interkristalna, transkristalna i dr. Jednolika korozija je najmanje štetan i najčešći oblik korozije. Obično je karakterizira kemijska ili elektrokemijska reakcija koja se ravnomjerno odvija preko cijele površine ili velikog područja metala. Nastali korozijski produkti štite metal od daljnje korozije. Lokalizirana korozija specifično cilja jedno područje metalne konstrukcije. Tako pjegasta korozija zahvaća samo plitko anodno mjesto na površini metala i mijenja estetski izgled metala ostavljajući karakteristične pjege na metalnoj površini. Jamasta korozija slična je pjegastoj, ali je štetnija jer prodire dublje u metal. U nju se svrstava točkasta ili *pitting* korozija koja se ubraja u najopasniji oblik korozije. Djeluje destruktivno jer prodire duboko u masu metala, a perforacija samo jednog "pita" može dovesti do pucanja konstrukcije. Često je teško otkriti jamice zbog njihove male veličine i prekrivenosti korozijskim produktima. To je visokolokalizirana korozija koja zahvaća ekstremno male dijelove metalne površine, dok je ostatak površine netaknut. Ovoj vrsti korozije podliježu brojni metali i to najčešće u kloridnim elektrolitima. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristala i vrlo je opasna jer može dugo ostati neprimjećena, a dovodi do naglog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala. Krajnja posljedica interkristalne korozije je lom. Transkristalna korozija opasna je jer zahvaća

poput presjeka veći broj kristala materijala. Korozija može biti potpomognuta mehaničkim, biološkim ili nekim drugim utjecajima koji ubrzavaju i uzrokuju dodatna oštećenja metalnih materijala.^{4, 23}

Tablica 1. Prikaz vrsta korozije prema obliku korozijskog oštećenja^{23,24}

Jednolika korozija 	Pjegasta korozija 	Jamasta korozija 
Rupičasta korozija (pitting) 	Interkristalna korozija 	Transkristalna korozija 

2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

Prema korozivnim sredinama razlikujemo atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u suhim plinovima, u neelektrolitičkim tekućinama, u elektrolitima, kontaktnu koroziju, koroziju zbog lutajućih struja, koroziju uz naprezanje, biokoroziju i brojne druge.

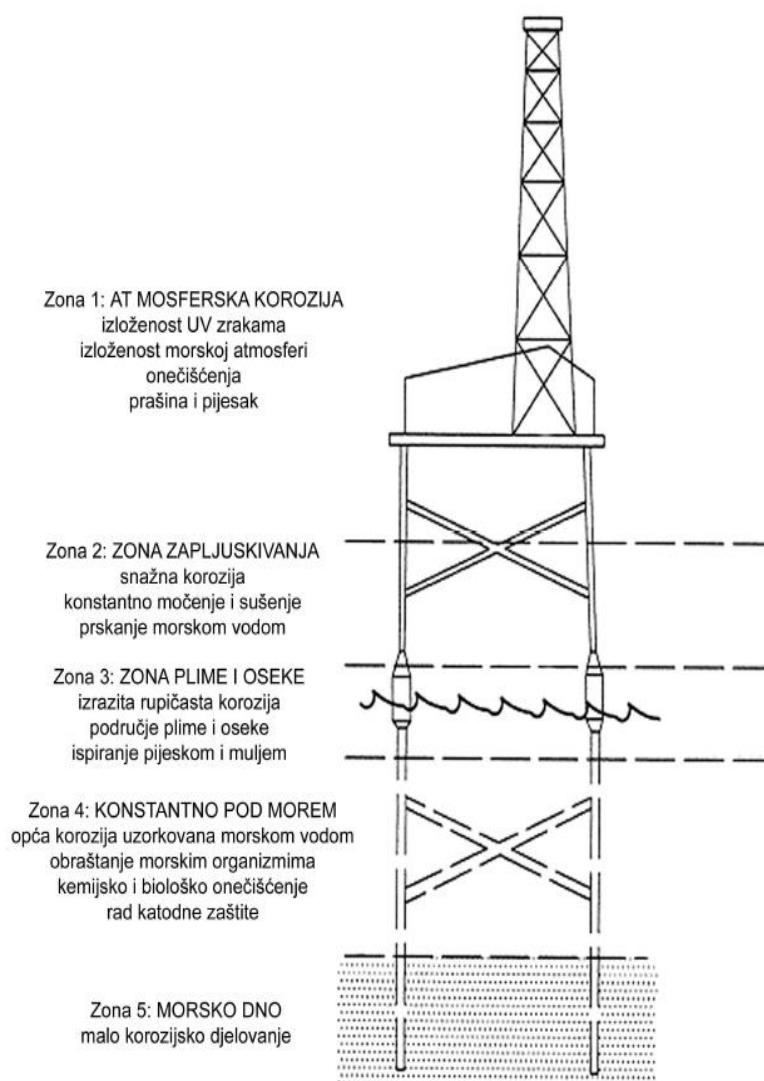
Atmosferska korozija najrašireniji je oblik korozije. Nastaje kao rezultat djelovanja kisika i vlage iz zraka. U nedostatku jednog od njih, ili kisika ili vlage u zraku, ne dolazi do korozije. Korozija metala u tlu ovisi o vrsti tla, sadržaju vlage u tlu, propusnosti kisika do metalne površine, kemijskom i biološkom sastavu tla, sadržaju topljivih iona, pH vrijednosti tla itd. Korozija u tlu je određena električnim otporom u tlu. Mali otpori, koji nastaju zbog prisutnosti vlage i topljivih soli, uzrokuju veću koroziju. Korozija u suhim plinovima ubraja se u kemijsku koroziju koja je uzrokovana djelovanjem plina pri visokim temperaturama pri čemu na metalnim površinama nastaju metalni oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Korozija u elektrolitima je elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je vrsta kemijske korozije, česta je u nafti i organskim otapalima. U prisutnosti vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju. Kontaktna

korozija je elektrokemijska korozija, a nastaje uslijed kontakta dvaju različitih metala, pri čemu se metal negativnijeg elektrodnog potencijala otapa, a pozitivniji metal ostaje zaštićen. Korozija uslijed lutajućih struja nastaje u tlu ili u vodi, kada inducirane struje nastale oko vodiča kroz koji prolazi struja, postanu koncentrirane oko nekog metalnog predmeta u blizini i uzrokuju koroziju. Korozija uz naprezanje nastaje uslijed naprezanja, a biokorozija je najčešće uzrokovana bakterijama ili mikroorganizmima na brodovima na koje se oni vežu, i uslijed izlučivanja organskih kiselina i mehaničkog odnošenja materijala uzrokuju koroziju.⁴

2.2.3.1. Korozija u morskoj vodi

Mnoge konstrukcije kod velikog broja industrija kao što su brodogradnja, naftne platforme, postrojenja za kogeneraciju i priobalne industrijske tvornice, direktno su uronjene u morsku vodu ili su pak indirektno podložne utjecaju mora. Morska voda je izrazito korozivan medij, koji uzrokuje štete na metalima i metalnim konstrukcijama čime uzrokuje veliku štetu u industriji i gospodarstvu. Morska voda je smjesa 96.5% čiste vode i 3.5% ostalih tvari kao što su soli i organske tvari te prekriva 70% površine Zemlje. Korozivno djelovanje uzrokovano je visokom električnom vodljivošću morske vode koju uzrokuje visoka koncentracija soli, ponajviše klorida. Osim soli, morska voda sadrži velike količine otopljenoga kisika čija količina ovisi o temperaturi te ima gotovo konstantnu i visoku pH vrijednost. Poznato je da se morska voda upotrebljava i u različitim procesima, primjerice u procesima hlađenja, gašenja požara te u postrojenjima za desalinaciju vode. Osnovne karakteristike morske vode su relativno nepromjenjiv sastav diljem svijeta, visoke koncentracije soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, relativno visoka i stalna pH vrijednost te puferska svojstva. To je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Uz to, poznato je da morska voda sadrži veliki broj organskih spojeva, posebice onih zaslužnih za stvaranje mikronaslaga (bakterija) i makronaslaga (morska trava, školjke, ribe i sl.). Mikroorganizmi i organizmi mogu obrasti oko metalnih konstrukcija te tako izazvati mikrobiološku koroziju. Pojedini dijelovi morskog okoliša su onečišćeni i sadrže amonijeve i sulfidne ione koji potpomažu razne oblike korozije. Morski okoliš može se podijeliti na pet dijelova, zona, koje se odlikuju različitim intenzitetom korozijskog djelovanja, a to su: zona atmosferske korozije, zona prskanja, plimna zona, zona kontinuirane uronjenosti i zona dubljih slojeva. Brzina korozije metala ovisi o njegovom položaju u morskom okolišu, jer u različitim zonama, metal

je izložen različitim čimbenicima korozije. U zoni atmosferske korozije na koroziju utječe vlažnost zraka, udio soli u zraku i moguće onečišćenje zraka. U zoni zapljuskivanja je veliki dotok kisika i neprekidno vlaženje metala morskom vodom pa je i brzina korozije najveća. U tom području brzina korozije je za red veličine veća nego u zoni potpune uronjenosti. Brzina korozije metala potpunog uronjenog u morsku vodu nalazi se pod katodnom kontrolom, a ona ovisi o koncentraciji otopljenog kisika. Zbog nastanka zaštitnog sloja korozijskih produkata i biološkog obrastanja otežana je difuzija kisika na površinu metala što dovodi do usporavanja korozije s vremenom.^{25, 26} Na slici 4. prikazan je intenzitet korozije po zonama utjecaja.



Slika 4. Intenzitet korozije po zonama utjecaja²⁷

Sastav morske vode

Morska voda je 3 do 4 %-tna otopina različitih soli, pri čemu čak 85% otpada na natrijev klorid. Uz natrijeve i kloridne ione zastupljeni su i ioni magnezija, kalcija i kalija koji formiraju jake lužine, te soli sulfata i bikarbonata koji formiraju slabe kiseline, pa je samim time pH mora blago bazičan, oko 8,34. Morska voda je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. U tablici 2. prikazane su prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula u čistoj morskoj vodi pri temperaturi od 25 °C, gustoći od 1,023 g/cm³ te pri salinitetu od 35‰.

Tablica 2. Prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula u čistoj morskoj vodi²⁸

Sastav	Koncentracija		Sastav	Koncentracija	
	mmol/kg	g/kg		mmol/kg	g/kg
Na ⁺	468,5	10,77	Br ⁻	0,84	0,07
K ⁺	10,21	0,39	F ⁻	0,07	0,001
Mg ²⁺	53,08	1,29	HCO ₃ ⁻	2,30	0,14
Ca ²⁺	10,28	0,41	SO ₄ ²⁻	28,23	2,71
Sr ²⁺	0,09	0,08	B(OH) ₃	0,42	0,03
Cl ⁻	545,90	19,35			

Mnoge komponente koje su otopljene u morskoj vodi prisutne su u obliku iona ili ionskog kompleksa. Kationu su u morskom mediju većinom nekompleksirani. Anioni su prisutni u raznim oblicima kompleksa, izuzetak je samo klorid. Više od 90% karbonata, 50% sulfata i 30% bikarbonata su prisutni u morskoj vodi u kompleksnom obliku, dok je 13% magnezija i 9% kalcija u oceanima u obliku sulfata.^{25,26,28}

2.2.4. Korozijska oštećenja kojima podliježu bakar-niklene legure

Kao što je već spomenuto, jedna od značajnijih karakteristika legure bakra-nikla je njegova rezistentnost prema obraštanju u morskoj vodi. No, kako se prilikom dizajniranja sustava koristi više raznih metala, potrebno je zaštititi metal od obraštanja, što uključuje primjenu raznih biocidnih sredstava.

Korozije kojima podliježu legure bakra-nikla su:

1. Selektivna korozija - oblik korozije pri kojoj dolazi do napada na samo jedan element metalne legure te dolazi do promjene strukture. U selektivnu koroziju se ubraja decinkacija, deniklizacija i dealuminacija. Decinkacija je najčešći oblik, a kod nje dolazi do izvlačenja cinka iz legure koja sadrži značajan udio cinka. Kod tako napadnutih struktura ne dolazi do znatnije promjene dimenzija, ali sama legura postaje krhka i porozna. Selektivna korozija oslabljuje čvrst i duktilan metal te ga čini krhkim i sklonim lomu. Deniklizacija se javlja kod legura bakra-nikla uslijed malih brzina protoka i u izmjenjivačima topline.
2. Erozijska korozija - oblik korozije koji uključuje istovremeno djelovanje erozije i korozije pri visokim brzinama strujanja fluida. Erozijsko trošenje nastaje uslijed trenja čvrstog tijela i pokretnog fluida, osobito ako su u fluidu prisutne dispergirane tvrde čestice. Pri većim brzinama veća su i korozijska oštećenja.
3. Galvanska korozija u kontaktu s plemenitim metalom - oblik korozije koji se javlja kada su dva metala s različitim električnim potencijalom električno povezana, bilo fizičkim kontaktom ili kroz medij koji provodi elektricitet. Sustav koji zadovoljava navedene uvjete formirat će elektrokemijsku ćeliju koja provodi struju. Tada se uslijed djelovanja inducirane električne energije odvlače elektroni od jednog metala, koji se ponaša kao anoda, dok se drugi metal ponaša kao katoda, prima elektrone. Galvanska korozija ima najveći utjecaj u blizini površine gdje su dva metala u kontaktu. Kako bi se spriječio utjecaj galvanske korozije odabiru se materijali koji imaju relativno bliske korozijske potencijale, izoliraju se kontakti različitih metala kao i izolacija anodnog metala od korozivnog okoliša.
4. Napetosna korozija i korozijsko pucanje - kada je materijal istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog naprezanja nastupa napetosna korozija. Ovaj oblik korozije nastupa ponajviše na hladnim deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaje napetost. Puknuća se razvijaju i napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja, a širi se transkristalno ili interkristalno, a ne po granicama zrna. Smanjen utjecaj napetosne korozije postiže se sniženjem vlačnog naprezanja toplinskom obradom i konstrukcijskim izmjenama, kao i zaštitom pomoću inhibitora i elektrokemijskom metodom katodne zaštite, zamjenom metala ili smanjenjem reaktivnosti medija.
5. Rupičasta korozija (*pitting*) - oblik lokalizirane korozije do koje dolazi kada korozijski medij napada materijal i uzrokuje nastajanje malih rupa. Rupe se formiraju uglavnom na mjestima gdje je došlo do probijanja zaštitne prevlake uslijed mehaničke

ili kemijske degradacije. Ovu vrstu korozije je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, ali i relativno teško otkriti, ona nastupa vrlo brzo, prodire u metal bez da uzrokuje vidljive gubitke mase. Rupičasta korozija nastupa i kada je površina bakrene legure zagađena sulfidima, a same legure nisu podložne *pittingu* zbog prisutstva klorida.^{4,29}

2.2.4.1. Utjecaj parametara okoliša na korozijsku stabilnost legure bakra i nikla u morskoj vodi

1. **Utjecaj mikro i makro obraštaja** - tijekom brojnih istraživanja ustanovljeno je da u otvorenom moru ne dolazi do stvaranja dovoljne količine mikro naslaga koje bi poduprijele stvaranje makro naslaga. Tokom dužeg vremenskog perioda izlaganja mirnoj morskoj vodi dolazi do obraštanja, no ono nema značajan utjecaj na brzinu korozije legure bakra i nikla. Zbog otrovnosti bakrenih iona na njega ne hvataju biljke i životinje, no na površini bakara se s vremenom stvara pasivan film koji se sastoji od nekoliko različitih slojeva. Tanki sloj bakrovih oksida koji se stvara uz površinu metala osigurava dodatnu zaštitu. Gornji sloj, koji je formiran tijekom sekundarnih korozijskih procesa, karakterizira labava struktura te se na njega hvataju naslage koje periodički otpadaju s površine zbog nestabilnog sloja³¹. Kako bi se zadržala povoljna svojstva ovih legura nužno je pravilno rukovanje i obrada. Održavanje površine čistom sprječava nastanak biofilma i obraštanja.³⁰
2. **Utjecaj temperature** - temperatura morske vode ima veliki utjecaj na stvaranje stabilnih filmova. Stvaranje filma pri temperaturi od 16 °C traje od 2 do 3 mjeseca. Na višim temperaturama filmovi se stvaraju i dozrijevaju znatno brže. Pri 27 °C očekuje se brzo i efikasno formiranje pasivnih slojeva na površini legura u samo nekoliko sati nakon izlaganja morskoj vodi. Na nižim temperaturama proces se odvija sporije, ali je i dalje prisutan.^{16,32} Kada se stvori kvalitetan i kompaktan pasivni film, brzina korozije će se smanjiti s vremenom.³⁰
3. **Utjecaj onečišćenja morske vode** - do povećanja brzine korozije i uranjenog propadanje legura dolazi uslijed djelovanja sulfatreducirajućih bakterija (SRB) i stvaranja H₂S njihovim metaboličkim procesima. U vodi koja sadrži sulfide dolazi do pomicanja korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima,

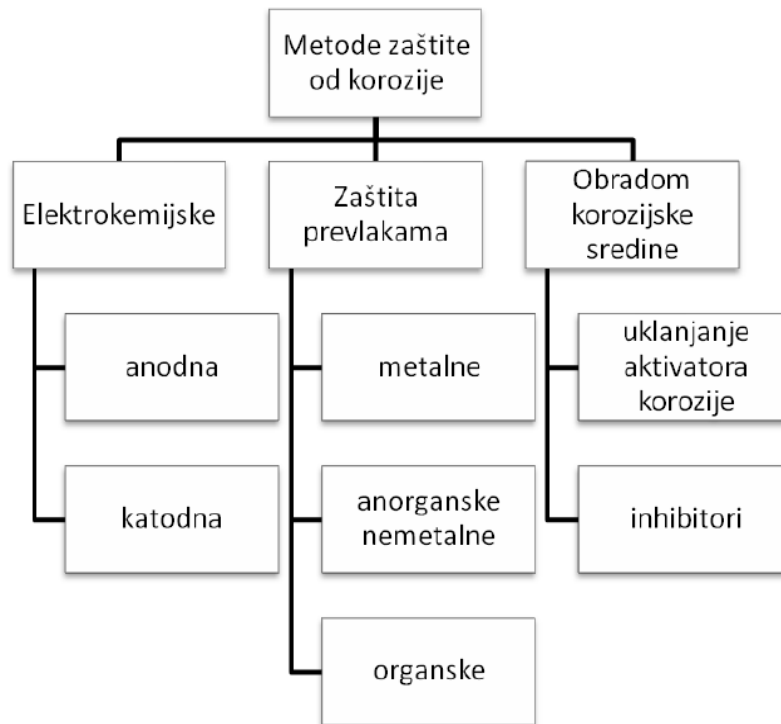
u katodnom smjeru, što omogućuje odvijanje redukcije vodika kao katodne reakcije.³³ Na katodnim se dijelovima metala reducira i sumpor do sulfida, koji potom reagira s otopljenim bakrenim ionima i stvara crni sloj korozijskih produkata, uglavnom sastavljen od bakrova sulfida i oksida. Sulfidni film može biti zamijenjen oksidnim ukoliko dođe do aeracije i izostanka onečišćenja vode.³⁰

4. **Utjecaj protoka** - bakar-niklene legure pokazuju najveću otpornost prema protoku morske vode. Maksimalna brzina protoka u cjevovodima izrađenim od 70Cu-30Ni iznosi oko 3,5 m/s, dok u otvorenim sustavima poput morske pučine hidrodinamički uvjeti variraju i iznos razine protoka prije pojave erozije može biti mnogo viši od onog u cjevovodima.³⁰
5. **Utjecaj klorida** - bakar-niklene legure pokazuju zadovoljavajuću otpornost prema *pittingu* i koroziji u procjepu izazvanoj povećanom koncentracijom klorida u mediju.³⁰

2.3. Zaštita od korozije

Metalne konstrukcije i materijale karakterizira stvaranje raznih korozijskih produkata (sulfida, oksida, karbonata i sl.) pod utjecajem zraka, vlage ili drugih agresivnih medija. Ponekad korozijski produkti predstavljaju film koji spriječava koroziju, a u drugim slučajevima povećavaju brzinu korozije. Pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije omogućuje njihovo dulje korištenje.

Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite metala od korozije su prikazani na slici 5.



Slika 5. Metode zaštite od korozije⁴

2.3.1. Zaštita legure bakra-nikla od korozije u morskoj vodi

Iako legure bakra pokazuju visoku rezistentnost prema koroziji u morskoj vodi, one ipak mogu korodirati u određenim uvjetima kao što je onečišćenje morske vode ili velike brzine protoka morske vode. Legure korodiraju i kada su prisutni neki defekti u samom materijalu. Kako bi se konstrukcije izrađene od bakrenih legura zaštitile od procesa korozije primjenjuju se različite metode zaštite. Najčešće se upotrebljava elektrokemijska metoda zaštite i zaštita obradom korozivne sredine.

2.3.1.1. Elektrokemijska metoda zaštite

Elektrokemijskom zaštitom metala se održava u pasivnom stanju u području potencijala pasivacije ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od ravnotežnih kada metal ne korodira, odnosno kada korodira malom brzinom. Elektrokemijske metode zaštite se upotrebljavaju kao korozivna zaštita prvenstveno kod ukopanih i uronjenih konstrukcija

poput cjevovoda, brodova, lučkih postrojenja, rezervoara, kondenzatora, izmjenjivača topline i dr. Ovisno o načinu polarizacije elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna.^{4, 34}

2.3.1.1.1. Katodna zaštita

Katodnom polarizacijom se metalna konstrukcija dovede do potencijala pri kojem anodna reakcija prestaje ili se događa zanemarivo malom brzinom. Polarizacija se postiže na dva načina, djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktom šticećenog metala s manje plemenitijim metalom koji se naziva žrtvovanom anodom. Na ovaj način bakar se štiti anodnim protektorima od željeza.³⁵

Sve tehnike katodne zaštite baziraju se na procesu galvanske korozije, što znači da moramo imati sva četiri elementa koji stvaraju galvansku interakciju tj. katodu, anodu, električnu vezu između njih i elektrolit u koji su uronjeni. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se metalnim vodičima, a elektrolitski kontakt elektrolitom. Katodna zaštita neće djelovati ako jedan od navedenih elemenata nedostaje. Korozijski procesi su u većini slučajeva elektrokemijski procesi, a to znači da odvijanje reakcije na granici faza metal/korozivni medij uključuje izmjenu elektrona na površini metala s ionima u elektrolitu. Tok elektrona traje sve dok između dva metala postoji razlika u potencijalima. To znači da u sustavu katodne zaštite moramo osigurati kontinuirani izvor elektrona prema metalu koji želimo zaštititi.^{36, 37}

2.3.1.2. Zaštita od korozije obradom korozivne sredine

Brzina korozije metalnih konstrukcija koje se nalaze u otopinama koje dovode do korozije, a same se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Ta metoda se primjenjuje prilikom zaštite izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje, cisterni za držanje ili transport kiselina ili drugih agresivnih medija.⁴

Proces smanjenja korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i njihove legure može se provesti na dva načina:

1. uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine
2. uvođenje inhibitora korozije u agresivnu sredinu.⁴

2.3.1.2.1. Uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine

Aktivatori korozije i komponente koje povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti:⁴

1. Neutralizacijom kiselina tako da se kiseline u vodenim otopinama neutraliziraju pomoću vapna ili natrijeva hidroksida, pri čemu je dovoljna neutralizacija otopine do vrijednosti pH =5, čime se naglo smanjuje agresivno djelovanje korozivne sredine.
2. Uklanjanjem kisika iz vode termičkim, desorpcijskim ili kemijskim metodama. Prisutnost kisika neophodna je za proces korozije, pa se uklanjanje kisika ili deaeracija vode postiže toplinskom deaeracijom (zagrijavanjem), desorpcijskim uklanjanjem kisika (propuhivanjem inertnim plinom) ili kemijskim postupcima (dodatkom redukcijских sredstava u vodu ili propuštanjem vode kroz filtere napunjene čeličnim strugotinama ili željeznim sulfatom)...
3. Uklanjanjem soli iz vode ionskim izmjenjivačem
4. Snižanjem relativne vlažnosti zraka uporabom silikagela
5. Uklanjanjem čvrstih čestica filtriranjem

2.3.1.2.2. Inhibitori korozije metala

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu najčešće se smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri doprinjeti smanjenju brzine korozije metala.⁴ To su tvari koje reagiraju s metalnom površinom ili s okolinom kojem je površina izložena, dajući površini određeni nivo zaštite.³⁸ Oni smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih iznosa, a dodaju se povremeno ili kontinuirano u zatvorene ili iznimno u otvorene sustave.³⁹ Inhibitori korozije imaju dugogodišnju primjenu u industriji koja započinje još u 19. st. uporabom biljnih ekstrakata kao inhibitora.⁴⁰ Primjena inhibitora se odnosi na atmosfersku koroziju, primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte te vodene sustave koji se dijele na dva dijela. U jednu skupinu se ubrajaju prirodne, vodovodne i industrijske vode, a u drugu vodene otopine kiselina. U većini slučajeva korozivni medij je voda.³⁹ Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se planira zaštititi,

korozivnoj sredini i uvjetima u kojima se nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.). Inhibitori korozije stvaraju zaštitni sloj na površini metala na više načina:⁴

1. inhibitor se kemijski adsorbira (kemisorbira) na metalnu površinu i formira zaštitni tanki film sa inhibicijskim učinkom ili kombinacijom inhibitora i metalne površine
2. inhibitor vodi do formiranja oksidnog zaštitnog filma na metalu
3. inhibitor reagira sa potencijalnom korozivnom komponentom prisutnoj u vodenom mediju a produkt je kompleks koji štiti površinu metala.⁴¹

U današnje vrijeme osim šta se prati djelotvornost samih inhibitora, poželjno je da osim toga inhibitor bude pristupačne cijene, dostupan i netoksičan.

2.3.2. Klasifikacija inhibitora

Glavna klasifikacija inhibitora je prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti te prema mehanizmu djelovanja. Inhibitori se mogu prema sastavu i svojstvima svrstati u više kategorija. Tako postoje:⁴

1. anorganski i organski
2. alkalni i neutralni
3. hlapljivi i nehlapljivi
4. oksidirajući i neoksidirajući

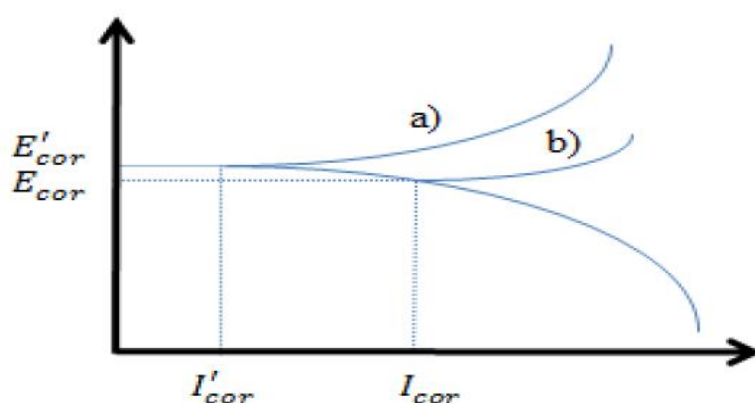
2.3.2.1. Podjela inhibitora prema sigurnosti

S obzirom na sigurnost, inhibitori mogu biti "sigurni" i "opasni". Kako bi inhibitor bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja nastupa kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Ukoliko je inhibitor prisutan u nedovoljnoj koncentraciji "sigurni" će inhibitor omogućiti nastanak jedino jednolikog tipa korozije s brzinom u rangu s onom u neinhibiranom sustavu, dok "opasni" inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito lokaliziranu koroziju i u većini slučajeva dovodi do pogoršanja korozije, nego što je to u odsutstvu inhibitora.⁴

2.3.2.2. Podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja

Anodni inhibitori

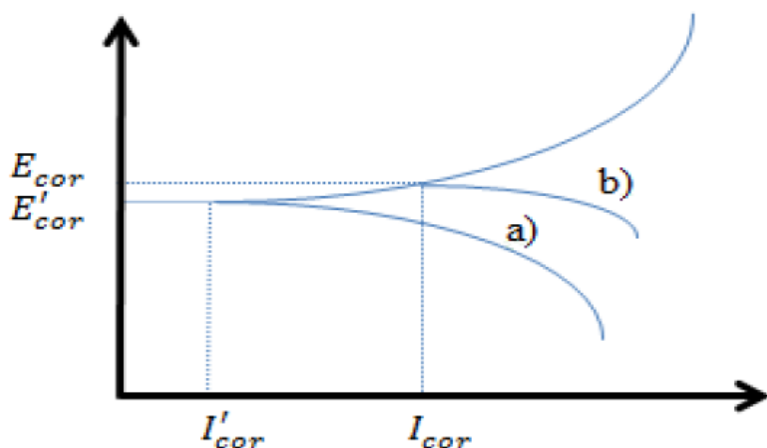
Anodni inhibitori, poznati i pod nazivom pasivacijski inhibitori,⁴¹ stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako formiraju barijeru koja izolira temeljni metal. Funkcija pasivacijskih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pak pojačavanje prirodnog oksidnog filma koji se formira na metalima i legurama. Kod anodnih inhibitora valja voditi računa o njihovim koncentracijama, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao "opasni" 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 povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće provesti metal u pasivno stanje. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, nitriti, molibdati, volframati i vanadati. Kromati i nitriti se zbog otrovnosti nastoje zamijeniti molibdatima. Među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata. Premala koncentracija taložnih inhibitora ne može uzrokovati jamičastu koroziju, a primjenjuju se za zaštitu od korozije konstrukcija koje se nalaze u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim sredinama.⁴



Slika 6. Polarizacijska krivulja a) elektrokemijsko ponašanje metala u otopini sa anodnim inhibitorom, b) bez inhibitora⁴¹

Katodni inhibitori

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina; usporavanju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih djelova metala. Katodni inhibitori koče katodni proces na način da djeluju ili na reakciju izdvajanja kisika ili na reakciju redukcije kisika te na taj način povećavaju impedanciju površine. Katodni inhibitori mogu tvoriti netopivi, homogeni film na metalnoj površini, prekrivajući je. Tako je proces korozije spriječen u slučaju potpune uronjenosti metalne površine u korozivan medij.⁴ Katodni inhibitori su znatno sigurniji od anodnih inhibitora.⁴¹ Najvažniji katodni inhibitori su spojevi s arsenom, bizmutom, antimonom, te kao taložni, silikati i polifosfati.



Slika 7. Polarizacijska krivulja a) elektrokemijsko ponašanje metala u otopini sa katodnim inhibitorom, b) bez inhibitora⁴¹

Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi njegovih funkcionalnih grupa, veličini adsorbirane molekule.⁴

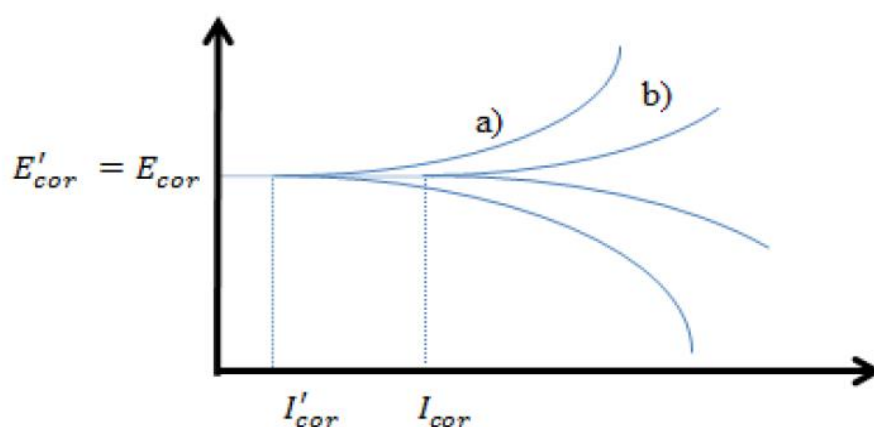
Glavne vrste međudjelovanja između metalne površine i organskih inhibitora predstavljaju fizikalna adsorpcija i kemisorpcija. Temeljna razlika između fizikalne adsorpcije i kemisorpcije leži u prirodi veze koju čine adsorbirana molekula s površinom metala.

Fizikalna adsorpcija je rezultat elektrostatskih Van der Waalsovih privlačnih sila između organskih iona/dipola i električki nabijene površine metala. Fizikalna adsorpcija ovisi o svojstvima organskih inhibitora, vrijednosti korozijskog potencijala te o vrsti aniona prisutnih u agresivnom mediju. Fizikalna adsorpcija nije ograničena na stvaranje monomolekulskog sloja na površini, molekule se mogu adsorbirati na sloj već stvoren na površini.⁴

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. Kemisorpcija je sporiji proces od fizikalne adsorpcije i ima veću energiju aktivacije. Ovisi o temperaturi, tj. kod viših temperatura očekuje se veći stupanj inhibicije.⁴

Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o veličini i vrsti metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskih spojeva, gustoći elektronskih naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Najvažniji su mješoviti inhibitori amini, amidi, sumporni spojevi i fosforni spojevi. Najveći stupnjevi inhibicije postižu se sumpornim i fosforim spojevima, ali su oni otrovniji od ostalih, pa ih se treba koristiti s povećanim oprezom. Potrebno je napomenuti da kao inhibitori služe i prirodne makromolekule koloidnog karaktera, poput škroba, dekstrina, želatine, tanina.⁴²

Kako bi učinak inhibitora bio što bolji, prilikom zaštite metala pomoću inhibitora vrlo se često primjenjuju dva ili više inhibitora zajedno koji tada povećavaju stupanj inhibicije odnosno djeluju sinergetski.⁴



Slika 8. Polarizacijska krivulja a) elektrokemijsko ponašanje metala u otopini s mješovitim inhibitorom (katodni i anodni), b) bez inhibitora⁴¹

Djelotvornost inhibitora

Djelotvornost inhibitora definira se kao:

$$\eta = \frac{B_k^{inh} - B_k^0}{B_k^0} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdje, η predstavlja djelotvornost inhibitora, B_k^{inh} je brzina korozije u sustavu s inhibitorom, a B_k^0 brzina korozije u sustavu bez inhibitora.³⁹

2.3.2.3. Inhibitori korozije bakra i bakrenih legura

Bakar pokazuje otpornost na utjecaj atmosfere i mnogih kemikalija, no u agresivnom mediju je podložan koroziji jer u tim uvjetima ne može formirati zaštitni sloj oksida.⁴³ Karakterizira ga odlična električna i toplinska vodljivost te se često koristi u sustavima za grijanje i hlađenje. U takvim postojenjima korozijski produkti štetno utječu na prijenos topline te smanjuju učinkovitost zagrijavanja opreme. Kako bi se to spriječilo, koriste se inhibitori korozije.⁴⁴ S obzirom na to da su bakar i njegove legure sastavni dio brojnih konstrukcija, provedena su brojna istraživanja u svrhu pronalaska najučinkovitijeg inhibitora korozije bakra. Molekulska struktura je glavni čimbenik koji određuje karakteristike organskih inhibitora. Prisutstvo heteroatoma (S, N, O) sa slobodnim elektronskim parom, aromatski prsteni s delokaliziranim elektronima, visoka molekulska masa alkilnih lanaca te općenito veća razgranatost povećavaju učinkovitost inhibitora. Položaj funkcionalnih skupina također ima utjecaja, pozicije 2- i 5- su se pokazale najprikladnije. Pokazalo se kako veću učinkovitost imaju organski u usporedbi s anorganskim inhibitorima.²

Sve veća briga za zaštitu i očuvanje okoliša i sveukupno zdravlje ljudi dovela je do potpunog smanjenja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inhibitora. Mnogi se učinkoviti inhibitori nastoje zamijeniti manje toksičnim i ekološki prihvatljivijim spojevima. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je i uporaba polifosfata, jer je pronađeno da njihovo ispuštanje u vodotokove može dovesti do pretjeranog razvoja algi. Zbog toksičnosti je ograničena uporaba amina, koji se koriste kao inhibitori korozije u parnim kotlovima. Spojevi koji su se koristili kao inhibitori korozije naftnih bušotina kao oksidi arsena i propargil

alkohola zbog svoje velike otrovnosti morale su se potpuno zamijeniti s manje toksičnim inhibitorima.⁴⁶

2.3.2.3.1. Anorganski inhibitori korozije bakra i njegovih legura

Upotreba anorganskih inhibitora korozije metala bakra kao jedne vrste alternative za upotrebu organskih spojeva temelji se na sposobnosti, odnosno nemogućnosti degradacije organskih spojeva pod utjecajem povišenih temperatura i tijekom vremena. Anorganski inhibitori djeluju na način da dovode do formiranja oksidnih slojeva na površini metala. Kao jedan od učinkovitih anorganskih inhibitora korozije je uobičajno prihvaćen kromat koji štiti metalnu površinu pasivirajući je monoatomnim ili poliatomnim oksidnim slojem, no poznato je da djeluje kao promotor korozije jer aktivira katodno područje na površini. Kromati također mogu dovesti do redukcije i razlaganja te taloženja inhibitora na površini metala. Kromati se na površini reduciraju do Cr(III) hidroksida ili oksihidrida što dovodi do smanjenja gustoće struje korozije. Glavni nedostatak kromata je njihova toksičnost u oksidacijskom stanju Cr(VI) pa je iz tog razloga potrebno pronaći manje toksičnu alternativu. Jedna od takvih alternativa je anorganski inhibitor na bazi molibdata koji nema štetni utjecaj na okoliš, no njegova su inhibicijska svojstva nezadovoljavajuća jer pasivni film koji stvara nije dovoljno stabilan u agresivnom mediju.^{2,47}

2.3.2.3.2. Organski inhibitori korozije bakra i njegovih legura

U usporedbi s anorganskim inhibitorima, organski inhibitori korozije i njihovi derivati pokazuju veću učinkovitost prilikom suzbijanja procesa korozije.⁴⁸ Organski inhibitori djeluju na način da se adsorbiraju na metalnu površinu ili pak reagiraju s korozijskim produktima na površini čime dovode do formiranja zaštitnog sloja, ponajviše zbog prisutnosti polarnih funkcionalnih skupina u molekulskoj strukturi. Među najučinkovitijim spojevima korištenim za inhibiciju korozije bakrenih legura ubrajaju se oni spojevi koji sadrže heteroatome poput sumpora, dušika, fosfora i kisika, što se može objasniti prisutstvom praznih d orbitala u atomima bakra koji mogu tvoriti koordinacijske veze s atomima koji imaju slobodne elektronske parove odnosno one koji mogu donirati elektrone.⁴²

Mnogi organski spojevi pronašli su zbog svoje učinkovitosti primjenu u inhibiciji korozije. Primjerice spojevi poput azola, amina i amino i karboksilnih kiselina te drugi spojevi koji sadrže polarne funkcionalne skupine koje im omogućuju učinkovitu adsorpciju.^{43,49}

Aminokiseline se ubrajaju u zelene inhibitore, a karakterizira ih netoksičnost, biorazgradivost, jeftina proizvodnja i visok stupanj čistoće proizvedenog spoja te topivost u vodenim medijima. Prisutnost heteroaromata u strukturi aminokiselina (sadrže najmanje jednu karboksilnu kiselinu i amino skupinu, obično vezane na isti ugljik) povećava njihovu sposobnost korištenja kao inhibitora korozije. Bodawy i suradnici⁵⁰ ispitali su inhibicijski učinak glicina, cisteina, alanina, leucina i drugih aminokiselina u svrhu spriječavanja korozije CuNi legure u 0,06M otopini NaCl-a. Uočeno je da inhibicijska svojstva ovise o udjelu Ni u leguri. Jednostavne aminokiseline poput glicina pokazuju najbolju djelotvornost i koriste se kao inhibitori korozije legure CuNi.⁵⁰

Benzotriazol (BTA), kemijski spoj s kemijskom strukturom $C_6H_5N_3$, jedan je od najvažnijih derivata azola koji je poznat kao korozijski inhibitor bakra i njegovih legura, posebice u okruženju koje sadrži kloride.⁴⁸ Poznat je kao jedan od glavnih organskih inhibitora, koji je pronašao primjenu u zaštiti arheoloških artefakata od bakra i bakrenih legura. To je heterociklički organski spoj s dušikom.⁵¹ Sam benzotriazol i njegovi derivati su učinkoviti i stabili inhibitori korozije bakra u neutralnom i alkalnom okruženju, a efekt inhibicije traje dulje vrijeme.⁴⁸ Učinkovitost BTA, u vidu stvaranja zaštitnog filma na površini, debiljna stvorenog filma kao i stupanj polimerizacije značajno ovise o pH vrijednosti jer pri nižim vrijednostima adsorpcija BTA na površinu bakra je oslabljena. Ta činjenica objašnjava zašto BTA nije učinkovit za inhibiciju daljnje korozije kod već prethodno korodiranih arheoloških artefakata gdje je pH vrijednost snižena, kao što je to slučaj kod *pittinga* i raka bronce.⁵¹ Jedan od većih nedostataka BTA je što nije biorazgradiv.⁴⁸ BTA smanjuje brzinu korozije bakra na način da blokira disocijaciju bakrovih iona i djeluje kao barijera za difuziju kisika.⁵²

U literaturi se mogu naći istraživanja o inhibitorskoj djelotvornosti drugih azolnih spojeva. Tian i suradnici⁵³ ispitali su učinkovitost dva nova netoksična derivata tiodiazola na bakru u otopini NaCl-a. Sama prisutnost inhibitora i povećanje njegove koncentracije uvelike smanjuje brzinu korozije.⁵³

Tansug i suradnici⁵⁴ su proveli istraživanje u kojem je ispitivana učinkovitost spoja metil 3-((2-merkaptofenil) imino)butanoat (MMPB) koji je sintetiziran kao inhibitor bakra u kiselom kloridnom mediju. Molekula je dizajnirana s azolnom i tiolnom funkcionalnom skupinom te karboksilatnim repom. Učinkovitost je povezana sa sposobnošću stvaranja kompleksa sa Cu(I) na površini.⁵⁴

Sherif i suradnici⁵⁵ ispitali su utjecaj 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD)⁵⁵ na inhibiciju korozije bakra u aeriranoj otopini HCl. Eldesoky i suradnici⁵⁶ ispitali su utjecaj 2-

amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola (AETDA)⁵⁶, a utjecaj 5-(fenil)-1,2,4- triazol-3-tiola (PTAT) u otopini NaCl ispitali su Yadov i suradnici⁵⁷. Očekivano je da ovi spojevi pokazuju visoku učinkovitost budući da se radi o heterocikličkim spojevima koji sadrže više donorskih atoma, a također su netoksični i jeftini. Istraživanja su pokazala da su AETD, AETDA i PTAT inhibitori mješovitog tipa te da su zadovoljavajući inhibitori korozije bakra.

Na Zavodu za elektrokemiju⁵⁸ ispitivan je utjecaj dva imidazolna spoja (4-metil-1-fenil imidazola i 4-metil-1- (*p*-tolil) imidazola) u ovisnosti o pH na inhibiciju korozije bakra u kloridnom mediju. Učinkovitost inhibitora povećava se s povećanjem pH vrijednosti otopine, zbog jače adsorpcije neutralne molekule imidazola.⁵⁸

Natrijeve soli dikarboksilnih kiselina, natrijev sebat, natrijev sukcinat i natrijev adipat smanjuju koroziju bakra i njegovih legura te se pokazalo kako je za inhibiciju korozije legura potrebna niža koncentracija organskog spoja nego za inhibiciju korozije čistog bakra. U oba se slučaja radi o koncentracijama otopine ispod 2,0%.⁵⁹

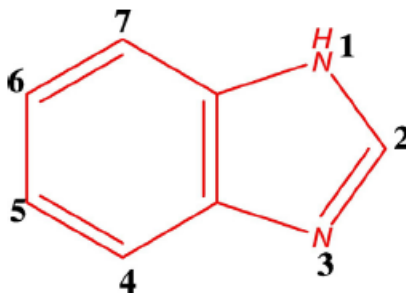
Goncalves i suradnici⁶⁰ su povelu ispitivanje utjecaja niskomolekularnih alkohola, poput 2-propin-1-ola na elektrokemijsko ponašanje bakra i njegovih legura u agresivnom mediju. Ispitivanjem je potvrđeno da do adsorpcije dolazi preko trostruke veze bez stvaranja polimernog filma, a učinak je značajniji s povećanjem koncentracije inhibitora, dok vrijeme izlaganja inhibitoru nema utjecaja. Pokazano je kako ova vrsta inhibitora ima značajniji utjecaj na inhibiciju korozije nikla i bakar-niklene legure u usporedbi s čistim bakrom.⁶⁰

Sve se više istražuje upotreba aktivnih farmaceutskih spojeva kao ekološki prihvatljivih inhibitora korozije. Međutim, samo su neke farmaceutske komponente pokazale djelotvornost u suzbijanju korozije bakra i bakrenih legura. Farmaceutski inhibitori korozije imaju u svojoj molekulskoj strukturi karboksilne i heterociklične grupe, koje su ekološki prihvatljive, a osim toga pružaju visok stupanj zaštite od korozije.⁴⁸

Upotrebljava se i sve više prirodnih tvari dobivenih ekstrakcijom i pročišćavanjem, no njihova upotreba je ograničena zbog toga što je sam proces njihovog dobivanja skup, naporan i dugotrajan. Zbog istih razloga je ograničeno korištenje organski sintetiziranih molekula, poput lijekova i ionskih tekućina.⁵⁰

2.3.3. Benzimidazol

Benzimidazol je heterociklički aromatski spoj, kemijske formule $C_7H_6N_2$. Bezbojna je krutina koja pripada klasi bicikličkih spojeva koji se uglavnom sastoje od fuzionirane benzen/imidazolne strukture.^{61, 62}



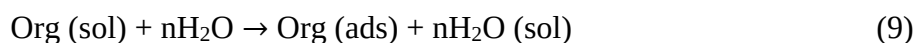
Slika 9. Molekulska struktura benzimidazola⁶¹

Benzimidazol se može sintetizirati kondenzacijom *o*-fenilendiamina i alkil formata (trimetil ortoformat) prema jednadžbi:



Derivat *o*-fenilendiamin lako se prevodi u odgovarajući benzimidazol djelovanjem topline. Proces pretvorbe se provodi na temperaturi nešto višoj od točke taljenja početnih spojeva. Sam postupak se može poboljšati zagrijavanjem monoacilnog derivata diamina u atmosferi dušika kako bi se spriječila oksidacija. Benzimidazol je sintetiziran i sintezom *o*-fenildiamina i mono- ili di- bazične kiseline. Derivati benzimidazola su istraživani zbog svoje biološke aktivnosti zbog koje su privukli farmakološki interes. Mnogi antihelminski lijekovi (albendazol, mebendazol i sl.) pripadaju klasi benzimidazilnih spojeva.^{61,62}

Organski spojevi su učinkoviti inhibitori korozije jer sadrže π -veze u strukturi. Učinkovitost inhibitora ovisi o njegovoj adsorpciji na metalnu površinu koja se sastoji od zamjene molekule vode organskom molekulom inhibitora prikazano jednadžbom:



Budući da organska molekula benzimidazola u svojoj strukturi sadrži heteroaromate, ona se koristi kao inhibitor korozije metala, pasivirajući metalnu površinu. Molekula

benzimidazola pokazuje dva načina vezanja na metalnu površinu: preko atoma dušika s usamljenim sp^2 elektronskim parom i preko aromatskog prstena.⁶³ Benzimidazol i njegovi derivati su organske baze (donori elektrona), no prisutnost amino skupine određuje i njihova kisela svojstva.⁶⁴

Brojni istraživači proučavaju primjenu različitih derivata benzimidazola kao inhibitora korozije za industrijske materijale u brojnim simuliranim i realnim medijima. Istraživanje znanstvenika G. Lewisa⁶¹ pokazalo je da je inhibicija korozije bakra uzrokovana formiranjem kompleksa Cu/ benzimidazol na metalnoj površini. Veći broj heteroatoma (S, O, P, N) prisutnih u organskom spoju i veća koncentracija korištenog inhibitora poboljšavaju njegovu djelotvornost.

Morales- Gil i suradnici⁶⁴ proveli su istraživanja u kojem su ispitali djelotvornost 8 diazola kao inhibitora korozije mekog čelika u 1M otopini HCl-a, gravimetrijskim i elektrokemijskim tehnikama. Zaključeno je da na adsorpciju i korozijski učinak utječe molekulska struktura.⁶⁴

E. Gutiérrez⁶⁵ ispitao je inhibicijski učinak 15 molekula iz skupine derivata imidazola i benzimidazola na koroziju ugljičnog čelika u 1,0 M HCl. Ispitivanja su pokazala da se inhibicijska svojstva imidazola povećavaju zamjenom arilnih ili alkilnih skupina u molekuli. Prisutnost halogena u strukturi također poboljšava inhibicijska svojstva.⁶⁵

Istraživanja u području inhibitora su sve više usmjerena prema tome da se zamjene spojevi opasni za okoliš, spojevima koji su jeftiniji, učinkovitiji i koji nemaju negativan učinak na okoliš.

2.5. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih svojstava

Na brzinu reakcije u elektrokemijskoj kinetici direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Do toga dolazi zato što su reaktanti nabijene čestice, pa se stoga promjenom potencijala može utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije.⁴

2.5.1. Mjerenje potencijala

Za određivanje elektrodnog potencijala radne elektrode potrebno je mjerenje elektromotorne sile između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne

elektrode. Potencijali elektroda se obično izražavaju prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal, prema konvenciji, *Međunarodni dogovor u Internacionalnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC, 1953.*, stalan i jednak nula volta ($E_0 = 0,00 \text{ V}$) kod svih temperatura. Međutim, ova se elektroda zbog složenosti izrade i održavanja pri mjerenju u praksi ne upotrebljava kao referentna, nego se upotrebljavaju neke druge referentne elektrode kao zasićena kalomel elektroda ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), Ag/AgCl elektroda, Cu/CuSO_4 elektroda i druge. Mjerenjem potencijala, odnosno razlike potencijala, utvrđuje se je li korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se vremenom njezin mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije.⁴

2.5.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije

Zbog elektrokemijske prirode korozijskog procesa moguće je odrediti koroziju i njen intenzitet različitim elektrokemijskim mjernim tehnikama. Pritom se razlikuju tehnike s istosmjernom strujom, DC-tehnike (eng. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom, AC-tehnike (eng. *alternating current technics*).⁴

Primjenom elektrokemijskih tehnika moguće je odrediti korozijske struje, i_{kor} , iz koje se prema Faradayjevom zakonu može izračunati brzina korozije (B_K):⁶⁶

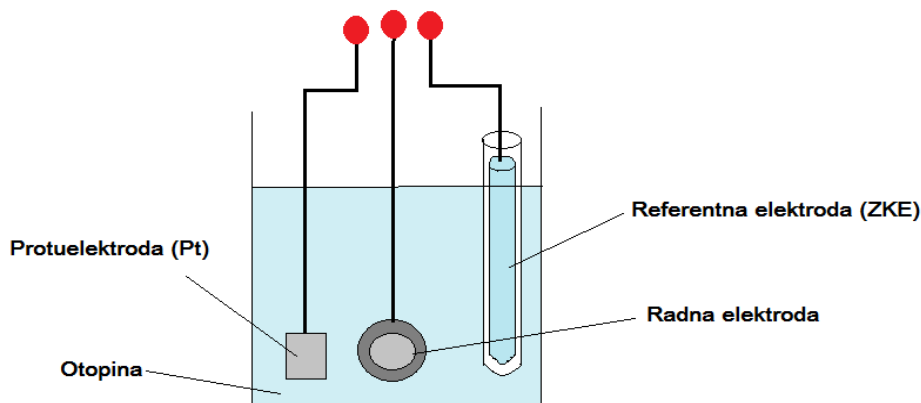
$$B_K = \frac{M}{\rho n F} i_{kor} \quad (10)$$

gdje je: i_{kor} – gustoća korozijske struje [μA], n - množina tvari [mol] , F - Faradayeva konstanta (96500 C/mol), M – molarna masa [g/mol], ρ – gustoća [g/cm^3].

2.5.2.1. DC-tehnike

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potencijostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u nekom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani

metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Slika 10. prikazuje elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.⁴



Slika 10. Elektrokemijska ćelija

Metoda Tafelove ekstrapolacije

Ova se metoda temelji na Butler – Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (11)$$

gdje je: j – gustoća struje [A/m²], j_0 – gustoća struje izmjene [A/m²], η – prenapon (elektrodni potencijal) [V], $\eta = E - E_0$, z – broj elektrona, F – Faradayjeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol, α – koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1).

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje.

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler – Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (12):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (12)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (13)$$

koji se može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (14)$$

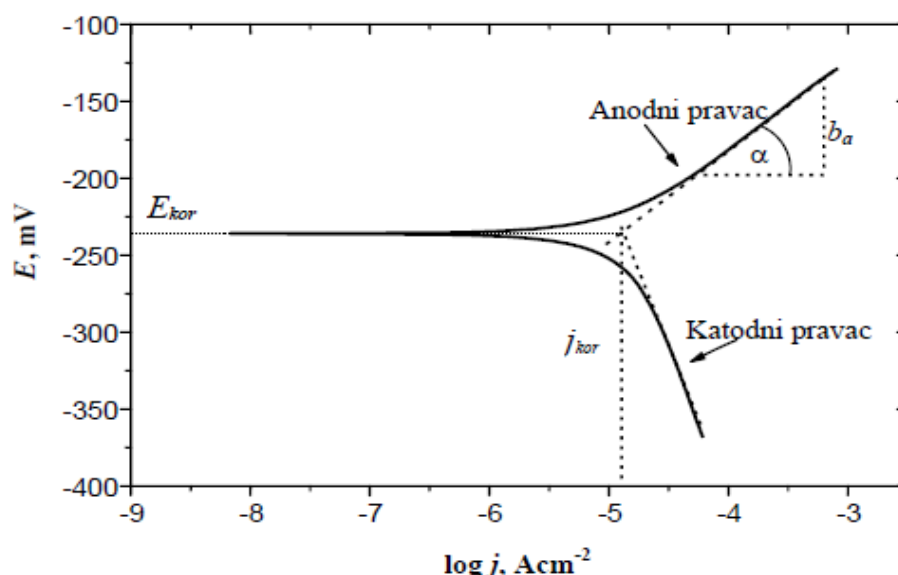
Oblik jednačbe (14) nazivamo Tafelovom jednačbom. Parametri Tafelove jednačbe su:

$$a_a = \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad a_k = \frac{-2,303 RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (15) \quad (16)$$

$$b_a = \frac{-2,303 RT}{(1-\alpha)zF} \quad b_k = \frac{-2,303 RT}{\alpha zF} \quad (17) \quad (18)$$

i predstavljaju odsječak (a) i nagib (b) anodnog, odnosno katodnog Tafelova pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 150 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Na slici 11. prikazuje se postupak određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.⁴



Slika 11. Princip Tafelove ekstrapolacije

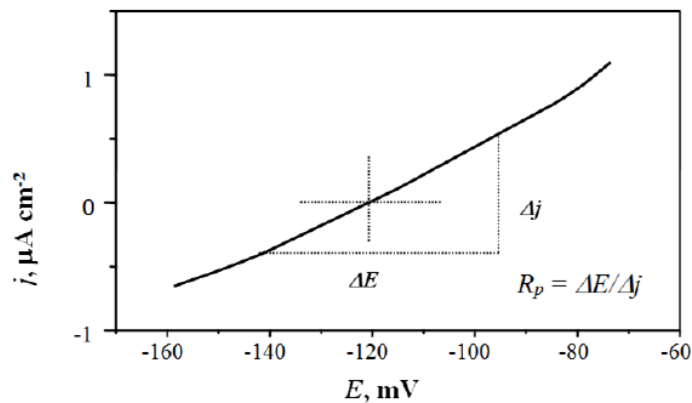
Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayjevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto.³⁵ Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor (R_p) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (19):⁴

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (20)$$

gdje je R_p - polarizacijski otpor, S - površina radne elektrode (m^2), E - potencijal (mV) i I - jakost struje (A).

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 12.



Slika 12. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.⁴

Wagner-Traudova jednadžba daje odnos između jakosti struje i potencijala, a prikazana je izrazom (18):

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (21)$$

gdje je: I_{kor} – jakost korozijske struje [A], E_{kor} – korozijski potencijal [mV], b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

M.Stern i A.L.Geary su na temelju izraza (18) postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora.⁴

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (22)$$

2.5.2.2. AC-tehnike

Pri upotrebi elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom (DC – tehnike), koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sistema što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ima široko područje primjene, u istraživanju reverzibilnih elektrodnih reakcija, a naročito je pogodna za izučavanje izuzetno ireverzibilnih elektrodnih procesa, kao što su oni koji stvaraju pasivne slojeve, u ispitivanju inhibitora, zaštitnih prevlaka i organskih prevlaka i premaza.⁴

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti.⁴

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (23)$$

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

$$E = I \cdot Z \quad (24)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Iz prethodnih se jednadžbi može vidjeti da je impedancija ekvivalentna otporu kod istosmjerne struje. Kod vektorske analize uobičajeno je komponente izmjenične struje prikazivati kao kompleksne brojeve te se prema tome impedancija može prikazati kao zbroj realne i imaginarnе komponente impedancije.

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (25)$$

pa slijedi:

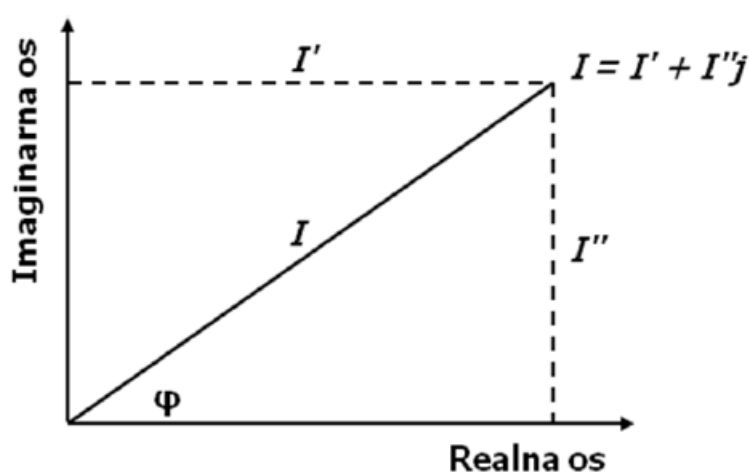
$$Z_{uk} = Z' + Z'' j \quad (26)$$

Prema slici 13. apsolutna vrijednost impedancije, tj. radijus vektora je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (27)$$

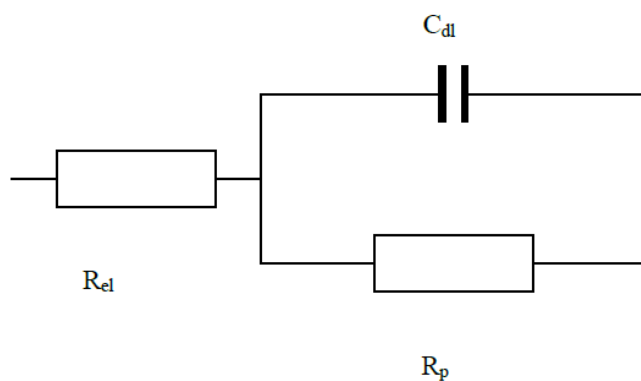
i fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (28)$$



Slika 13. Vektor opisan realnim, I' i imaginarnim, I'' koordinatama⁴

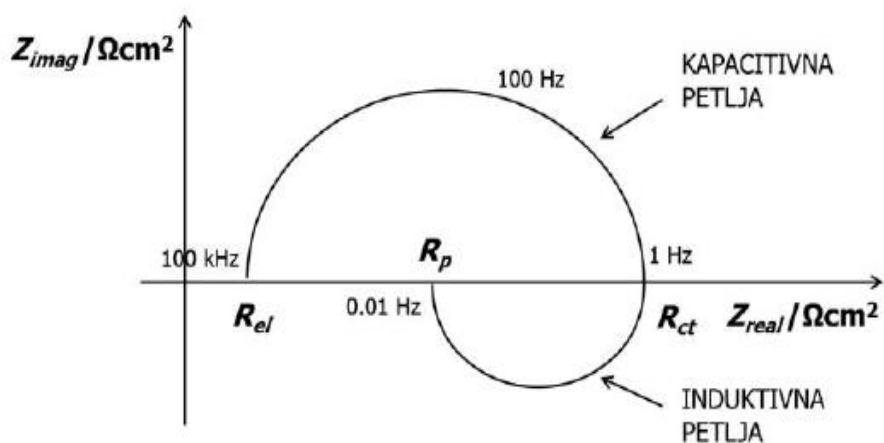
Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Na slici 14. prikazana je shema ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov krug).



Slika 14. Randlesov krug

Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancija u širokom spektru frekvencija, tj. sinusoidalnog signala, najčešće od 0.01 Hz do 100 kHz. Nakon završenog eksperimenta dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag} , u odnosu na realnu komponentu, Z_{real} , za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 15. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosu naboja (*charge transfer resistance*), R_{ct} , a najnižim polarizacijski otpor, R_p .⁴



Slika 15. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav⁴

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

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (29)$$

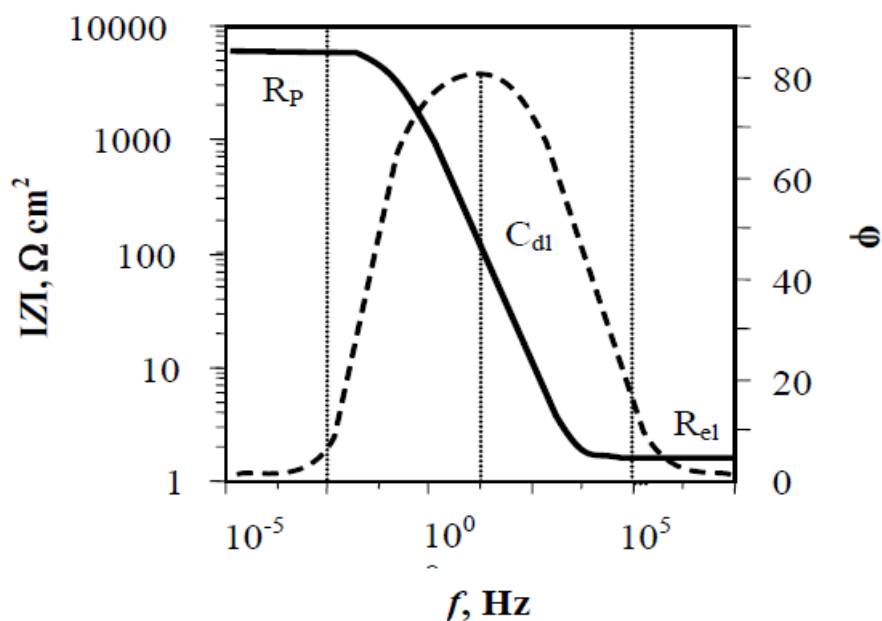
U slučajevima kada kod nižih frekvencija nije moguće dobiti impedancijski spektar, Epelboin i suradnici su predložili određivanje brzine korozije iz odnosa:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (30)$$

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta, ϕ , o logaritmu frekvencije, f . Na slici 16. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, R_p , a pri višim frekvencijama otpor elektrolita, R_{el} , dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije. Ovim prikazom možemo odrediti i kapacitet dvosloja, C_{dl} , iz jednadžbe:⁴

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (31)$$



Slika 16. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav⁴

Bodeov dijagram je dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga. Iz rezultata dobivenih mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao: otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i dr.⁴

2.6. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) na temelju vibracijskih spektara daje identične informacije kao i klasična IR spektroskopija. FTIR spektrometar karakterizira nekoliko prednosti nad klasičnim disperzijskim spektrometrom, a

to su: znatno poboljšani odnos signal/šum (S/N) u odnosu na najbolje disperzijske IR spektrometre, veći svjetlosni fluks, povećanu osjetljivost, visoku točnost određivanja valnih duljina, visoku moć razlučivanja, znatno veću brzinu snimanja spektara, olakšane operacije sa spektrima jer su ovi instrumenti povezani s računalom.⁶⁷

2.6.1. Princip FTIR spektroskopije

Osnovni dio FTIR instrumenta je interferometar. Svi FTIR spektrometri koriste Michaelsonov interferometar s dvostrukim snopom, što podrazumijeva: dva izvora zračenja, fiksno i pokretno ogledalo, detektor, elektroniku koja sadrži filtere za pojačavanje i digitaliziranje signala. Signal se zatim obrađuje na računalu. Računalo vrši Fourierovu transformaciju interferograma i prikazuje:

1. transmitanciju u ovisnosti o frekvenciji $T=f(\lambda)$
2. adsorbancu u ovisnosti o frekvenciji $A=f(\lambda)$

Osnova rada FTIR uređaja je stvaranje interferograma, na temelju kojeg se i vrši analiza. Interferogrami mogu biti konstruktivni (faze razvojnih zračenja se poklapaju) i destruktivni (faze zračenja se ne poklapaju). Interferogrami se dobivaju na temelju generiranja putne razlike zračenja koja se ostvaruje u interferometru korištenjem pokretnog ogledala. Stvaranje interferograma na ovaj način naziva se rekombinacija. Nakon rekombinacije svjetlosni snop se sustavom leća fokusira na uzorak, a drugim sustavom ogledala na detektor. Na računalu, koji je sastavni dio ovih uređaja, korištenjem odgovarajućeg programskog paketa vrši se Fourierova transformacija dobivenih signala i kao rezultat se dobiva spektar kao transmitacija ($T\%$) ili adsorbanca ($A\%$) u funkciji valnog broja $\nu(\text{cm}^{-1})$, odnosno valne duljine λ (nm).

Analizom zračenja dobiva se raspodjela energija (intenziteta zračenja) u ovisnosti o valnoj duljini, frekvenciji ili valnom broju, odnosno dobiva se spektar. Samo zračenje predstavlja promjenu elektromagnetskog polja u vremenu. Fourier je pokazao kako vremenski zavisna pomjena može biti prikazana kao snop sinusoidnih i kosinusoidnih valova različitih frekvencija. Ta činjenica je i princip rada ovih uređaja. Svaki interferogram se može predstaviti kao skup kosinusoidnih i sinusoidnih valova različitih frekvencija, koji se Fourierovim transformacijama mogu prevesti u raspodjelu intenziteta zračenja po valnim

duljinama, odnosno u spektar s pikovima karakterističnim za ispitivani uzorak. FTIR uređaj karakterizira velika moć razlučivanja.

Uz konstruktivna rješenja interferometra, preciznost se poboljšava i korištenjem lasera kao referentnog uređaja. Uz lasersku kalibraciju svakog snimljenog spektra u cijelom području spektralne analize, točnost valnih brojeva od $0,001\text{ cm}^{-1}$ postiže se relativno lako u širokom području spektra od 4500 do 5 cm^{-1} .⁶⁷

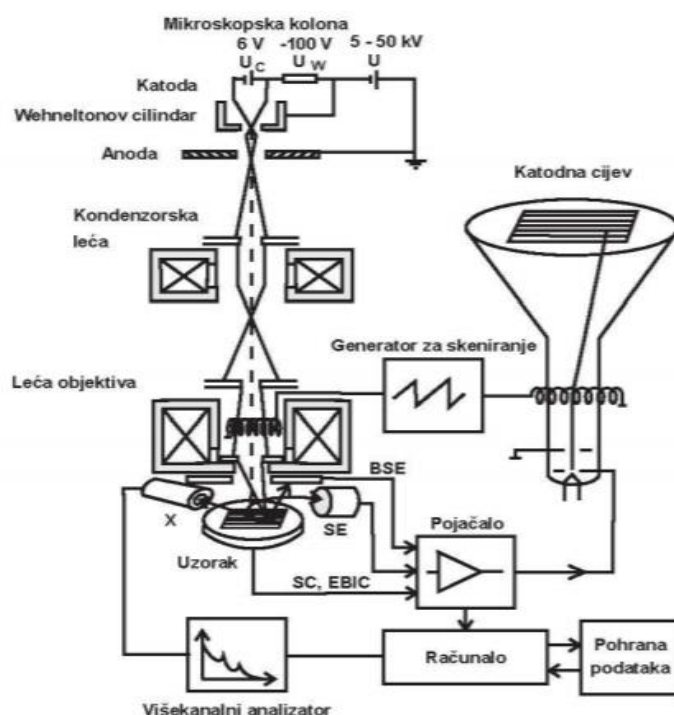
2.7. Mikroskopska analiza površine

Površina i poprečni presjek korodiranog materijala pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosnooptički i elektronski mikroskop) što zbog povećanja daje bolji uvid u korozijske procese (makro i mikrokorozija).

2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Prvi SEM mikroskopi napravljeni su između 1937. i 1942. godine, a osnove rada sastoje se od pretraživanja površine vrlo preciznim fokusiranim snopom elektrona. Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa promjera je 5 nm i struja snopa oko 10^{-11} A .⁶⁸ Jedna od najvećih prednosti SEM-a je rezolucija zahvaljujući kojoj je moguće vidjeti vrlo male objekte. Slijede ju mogućnost analiziranja sastava uzorka i dubina polja koja omogućuje da uzorci različitih debljina ostanu u fokusu. Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektora koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa te sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku.⁶⁹ Na vrhu kolone nalazi se komora koja stvara snop elektrona. Elektroni, koji se emitiraju iz malog dijela površine elektrode, usmjereni su elektrostatskim poljem. Zatim se elektroni ubrzavaju niz kolonu prema uzorku s energijama koje mogu biti od nekoliko stotina do nekoliko tisuća volti. Iz elektronskog topa elektroni su emitirani kao divergentna zraka. Magnetske leće i otvori rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Set skenirajućih magneta, koji se nalaze pri dnu kolone, na specifičan način reflektira zraku prema zadnjoj leći čija je uloga fokusirati snop u što manju točku na površini uzorka. Iz kolone snop ulazi u komoru s uzorcima. Komora se sastoji od ploče koja omogućuje upravljanje uzorkom, ladice koja je hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzoraka i ulaznih konektora za umetanje različitih

detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako se snop elektrona pomiče po površini koja se analizira, može doći do raspršenja elektrona po uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Sekundarni raspršeni elektroni detektiraju se pomoću zasebnog elektroničkog uređaja. Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su mnogobrojni i malih energija. Svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu, a što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svjetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka.⁷⁰



Slika 17. Princip rada SEM-a (BSE - unazad raspršeni elektroni, SE - sekundarni elektroni, SC – struja uzorka, EBIC - struja inducirana primarnim snopom, X - rendgensko zračenje)⁶⁹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj istraživanja bio je ispitati i usporediti djelotvornost zaštite uzoraka legure bakra-nikla (70Cu-30Ni) dodatkom različitih netoksičnih derivata benzimidazola, u različitim koncentracijama, u simuliranu otopinu morske vode (3%-tna otopina NaCl-a). Za ispitivanje su korištena četiri derivata benzimidazola: 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol (INH 1), 2-amino-5(6)- cijanobenzimidazol (INH 2), 2-aminobenzimidazol (INH 3) i 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil) benzimidazol hidroklorid (INH 4), kao inhibitori korozije legure bakra-nikla. U eksperimentalnom dijelu istraživanja djelotvornosti četiri različita inhibitora provedena su elektrokemijska ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije i EIS-a. Nakon što su određeni inhibitori u odgovarajućoj koncentraciji pokazali bolju djelotvornost, ispitana je njihova djelotvornost u vremenu nakon 1h, 24h i 7 dana. U tu svrhu provedena su elektrokemijska ispitivanja metodom linearne polarizacije i EIS-om. Osim elektrokemijskih ispitivanja provedena je i analiza površine pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) s ciljem dobivanja vizualnog stanja površine uzoraka, a kako bi se vidjelo da je inhibitor stvarno vezan na površinu, uzorci su analizirani FTIR-om s ciljem detekcije karakterističnih funkcionalnih skupina, koje sadrže ispitivani derivati benzimidazola.

3.1. Postupak izrade radne elektrode za elektrokemijska ispitivanja

Sastav ispitivane Cu-Ni legure, nabavljene od proizvođača Goodfellow iz Velike Britanije, prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Sastav CuNi legure

METAL	MASENI UDIO (%)
Bakar (Cu)	67,3
Nikal (Ni)	31,0
Mangan (Mn)	1,0
Željezo (Fe)	0,7

Iz šipke bakar-nikal legure izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na koje je sa stražnje strane zalemljena bakrena žica. Tako pripremljeni uzorci izolirani su dvokomponentnom epoksidnom smolom zaljevanjem u silikonskom kalupu i sušenjem na zraku 24 sata, što je vidljivo na slici 18. Tako napravljene elektrode kružnog su oblika s izloženom površinom metala od 1,33 cm².



Slika 18. Prikazan postupak izolacije uzoraka legure CuNi dvokomponentnom epoksidnom smolom u silikonskim kalupima

3.2. Priprema površine za nanošenje inhibitora

Prije svakog nanošenja inhibitora, za elektrokemijska mjerenja, uzorci se strojno poliraju uređajem MetaServ 250, Grinder-Polisher, Buehler, brusnim papirom granulacije 800, 1200, 2500 te se završno poliraju glinicom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ veličine čestica 0,1 μm do postizanja zrcalnog izgleda površine. Na slici 19. prikazano je mehaničko strojno poliranje gotovih elektroda.



Slika 19. Mehaničko strojno poliranje elektrode

Nakon poliranja, uzorci se tretiraju etanolom u ultrazvučnoj kupelji (Slika 20.) jednu do dvije minute kako bi se uklonili eventualni zaostaci metalne prašine i glinice od poliranja te kako bi se uzorci odmastili. Uzorci se potom ispiru vodovodnom te završno redestiliranom vodom.

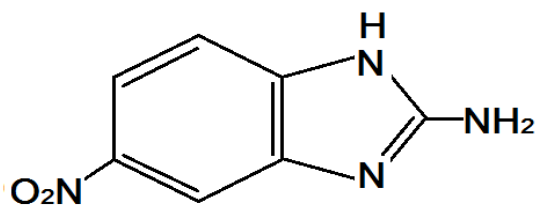


Slika 20. Ultrazvučna kupelj

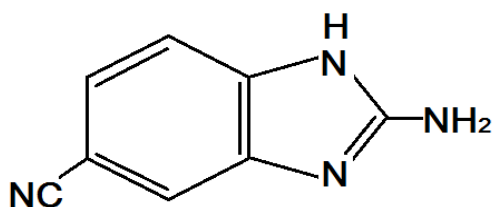
3.3. Priprema otopina inhibitora

U ovom je radu ispitivana djelotvornost zaštite legure CuNi dodatkom različitih netoksičnih derivata benzimidazola u različitim koncentracijama (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-3} M) u simuliranoj morskoj vodi. Uzorci legure CuNi izlažu se otopini (morskoj vodi) bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama. Nakon što se odredilo koja koncentracija i koji inhibitor pokazuje najbolju djelotvornost (INH 1 i INH 2), uzorci su izloženi 7 dana otopini sa i bez inhibitora, kako bi se vidjelo poboljšava li se djelotvornost u vremenu.

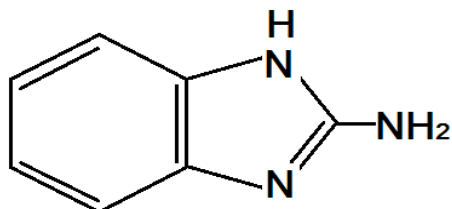
Ispitivane su djelotvornosti 4 derivata benzimidazola, koji su sintetizirani na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za organsku kemiju pod vodstvom profesorice Marijane Hranjec. Iz struktura spojeva prikazanih na slikama 21., 22., 23. i 24. vidi se kako se spojevi razlikuju po supstituentu vezanom na benzenski prsten.



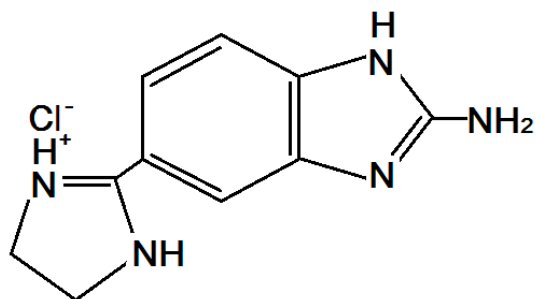
Slika 21. Prikaz strukture 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola (INH 1)



Slika 22. Prikaz strukture 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola (INH 2)



Slika 23. Prikaz strukture 2-aminobenzimidazola (INH 3)



Slika 24. Prikaz strukture 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorida (INH 4)

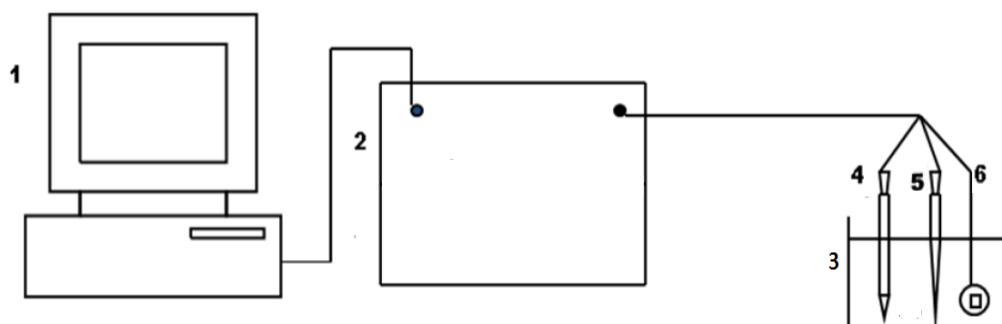
3.4. Elektrokemijska ispitivanja provedena u svrhu određivanja djelotvornosti inhibitora

Nakon što su pripremljene otopine i elektrode, provedena su elektrokemijska ispitivanja uzoraka bakar-niklene legure u simuliranoj morskoj vodi, 3% NaCl sa i bez dodatka inhibitora. Sva ispitivanja rađena su na minimalno tri uzorka u svrhu provjere ponovljivosti rezultata.



Slika 25. Troelektroдни sustav

Na slici 25. vidljiv je korišteni troelektroдни sustav koji se sastoji od zasićene kalomel elektrode (SCE) kao referentne elektrode, platinske protuelektrode i radne elektrode načinjene od bakar-niklene legure u staklenoj čaši volumena 600 mL. Elektrode se spajaju na potenciostat *BioLogic SP-300*. Na slici 26. prikazan je shematski prikaz aparature za mjerenje potencijala otvorenog kruga te mjerenje brzine korozivskih procesa AC- i DC-tehnikama. Svakom elektrokemijskom mjerenju prethodio je period stabilizacije potencijala otvorenog kruga od 1 h u otopini elektrolita.



Slika 26. Shematski prikaz aparature za elektrokemijsko ispitivanje koja se sastoji od: 1.računala, 2. potenciostata, 3. elektrokemijske ćelije, 4.protuelektrode (Pt), 5. referentne elektrode (ZKE) i 6. radne elektrode (CuNi)

Brzina korozijskih procesa određivana je metodom Tafelove ekstrapolacije koja predstavlja tehniku ispitivanja s istosmjernom strujom (DC-tehnike). Provedeno je i ispitivanje metodom linearne polarizacije u vremenu, kada je ispitana djelotvornost samo dva inhibitora kod koncentracije koja je pokazala najbolju djelotvornost. Od tehnika koje koriste izmjeničnu struju (AC-tehnike), u ovom je radu provedeno ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

DC-tehnikama snimaju se krivulje polarizacije struja-napon te se dobiva uvid u korozijsko ponašanje metala na temelju anodnih i katodnih krivulja u određenom mediju. Polarizacijski otpor, R_p , određivan je metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala (± 20 mV vs. potencijal otvorenog kruga) pri brzini polarizacije od 0,166 mV/s. Polarizacijske krivulje snimane su i u širokom rasponu potencijala (± 150 mV vs. potencijal otvorenog kruga) pri brzini polarizacije od 0,166 mV/s. Iz tih su krivulja određeni korozijski parametri metodom Tafelove ekstrapolacije.

AC-tehnikama snimani su impedancijski spektri dva inhibitora koji su pokazali najbolju djelotvornost, kada su uzorci u vremenu bili izloženi otopini NaCl-a sa i bez inhibitora (1h, 24h i 7 dana). Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri korozijskom potencijalu, E_{kor} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom pobude od 10 mV. Rezultati elektrokemijskih mjerenja u otopinama koje sadrže neki od ispitivanih benzimidazola uspoređeni su s onima provedenim u neinhibiranim otopinama.

3.5. Analiza površine uzorka spektroskopskim tehnikama - FTIR

Površina uzoraka analizirana je metodom Fourier transformacijske infracrvene spektroskopije (FTIR). FTIR mjerenja provedena su na uređaju Perkin-Elmer Spectrum One. Područje skeniranja iznosilo je od 4000 do 650 cm^{-1} , s rezolucijom od 0,5 cm^{-1} . Uzorci za FTIR pripremani su tako da su nakon što su bili izloženi sedam dana otopini NaCl-a sa inhibitorom 1 ($c=10^{-3}\text{M}$) i inhibitorom 2 ($c=5\cdot 10^{-4}\text{M}$) isprani redestiliranom vodom i osušeni na zraku. FTIR metoda se provodi u svrhu provjere vezanja inhibitora na površinu snimanjem njihova spektra.

3.6. Analiza površine uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM)

Osim elektrokemijskih mjerenja provedena je i analiza površine uzoraka s ciljem analize vizualnog stanja površine. Uređaj pomoću kojeg je proveden ovaj dio eksperimentalnog dijela je pretražni elektronski mikroskop koji je prikazan na slici 27.



Slika 27. Pretražni elektronski mikroskop

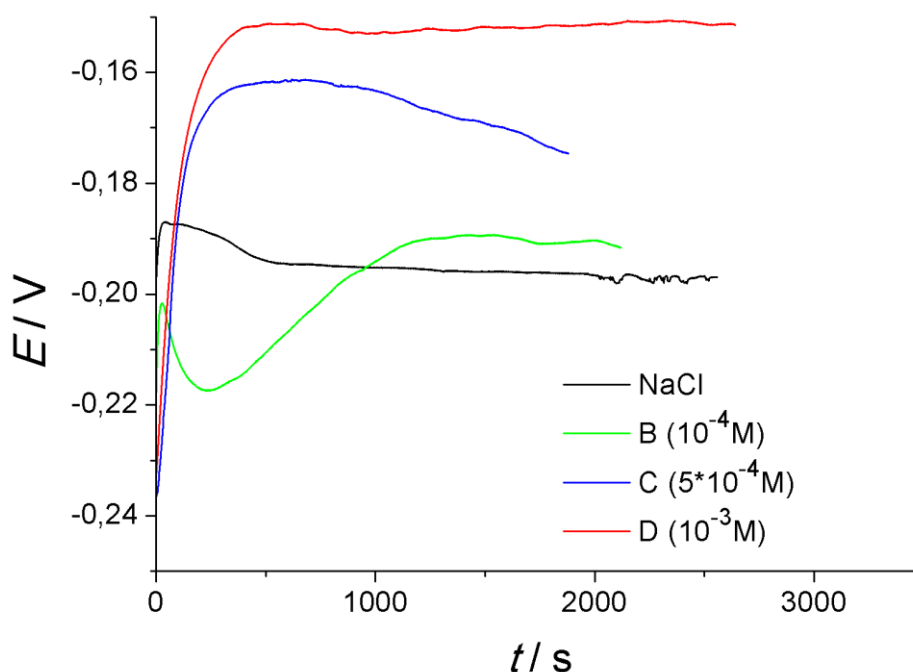
4. REZULTATI

4.1. Utjecaj koncentracije inhibitora

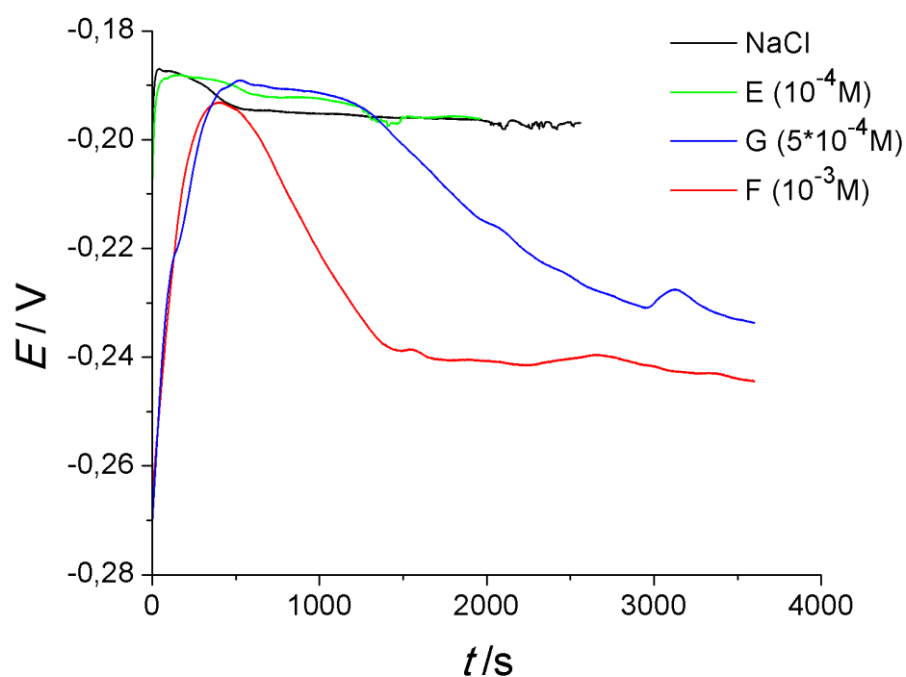
Prikazani su rezultati četiri derivata benzimidazola: 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol (INH 1), 2-amino-5(6)- cijanobenzimidazol (INH 2), 2-aminobenzimidazol (INH 3) i 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil) benzimidazol hidroklorid (INH 4), koji su korišteni kao inhibitori korozije legure bakra-nikla u različitim koncentracijama (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-3} M) u simuliranoj morskoj vodi.

4.1.1. Potencijali otvorenog kruga

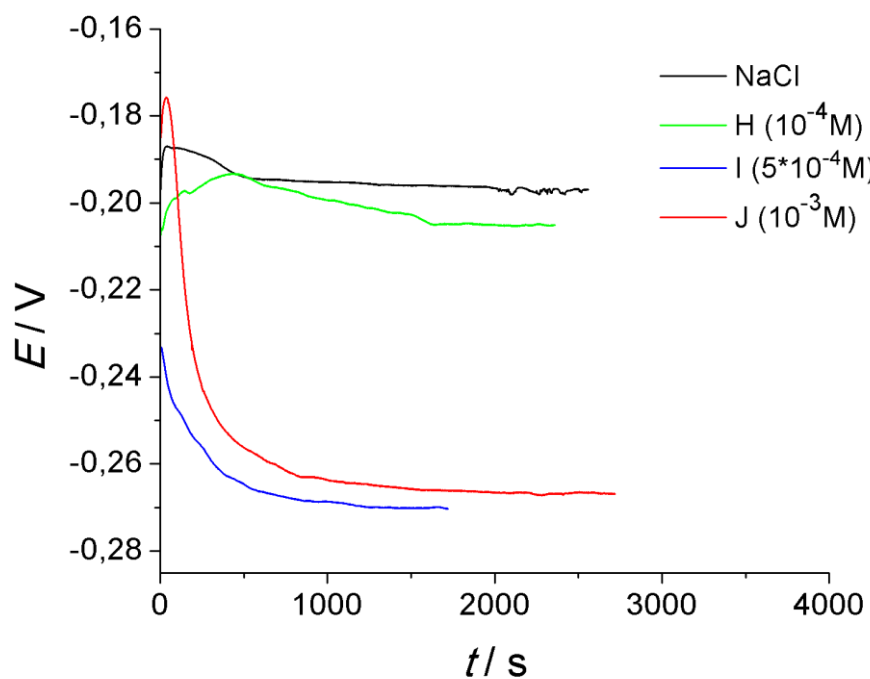
Na slikama 28., 29., 30. i 31. prikazani su potencijali otvorenog kruga izmjereni prilikom stabilizacije sustava u vremenu od oko sat vremena u otopinama NaCl bez i sa dodatkom nekog od inhibitora.



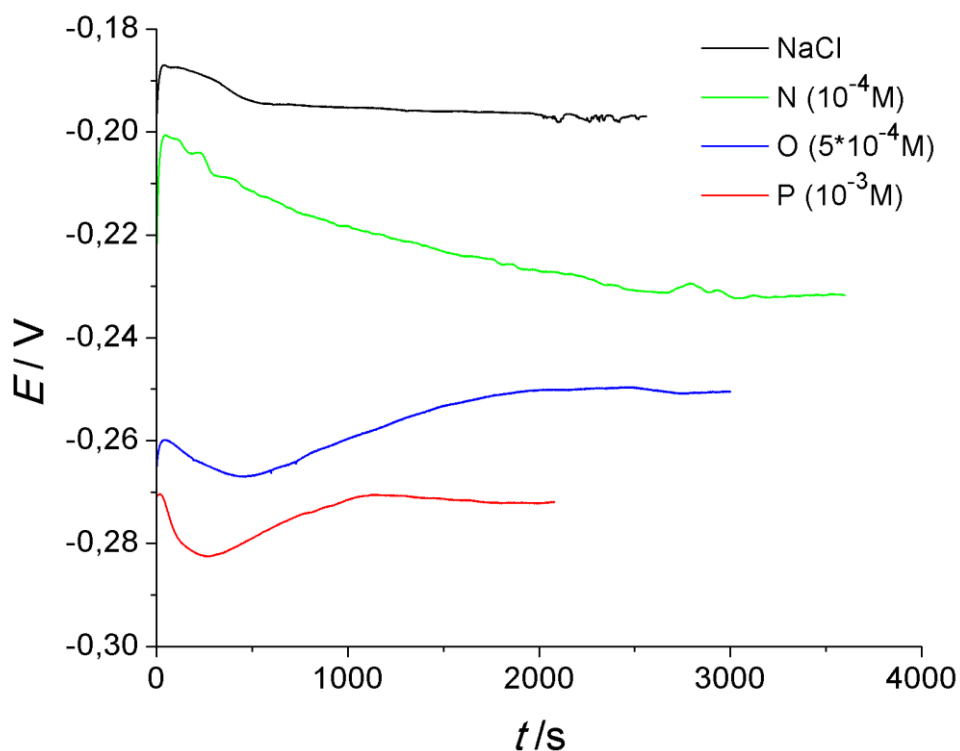
Slika 28. Prikaz potencijala otvorenog kruga CuNi legure u 3% NaCl i sa dodatkom inhibitora 1 (2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola) u različitim koncentracijama



Slika 29. Prikaz potencijala otvorenog kruga CuNi legure u 3% NaCl i sa dodatkom inhibitora 2 (2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola) u različitim koncentracijama



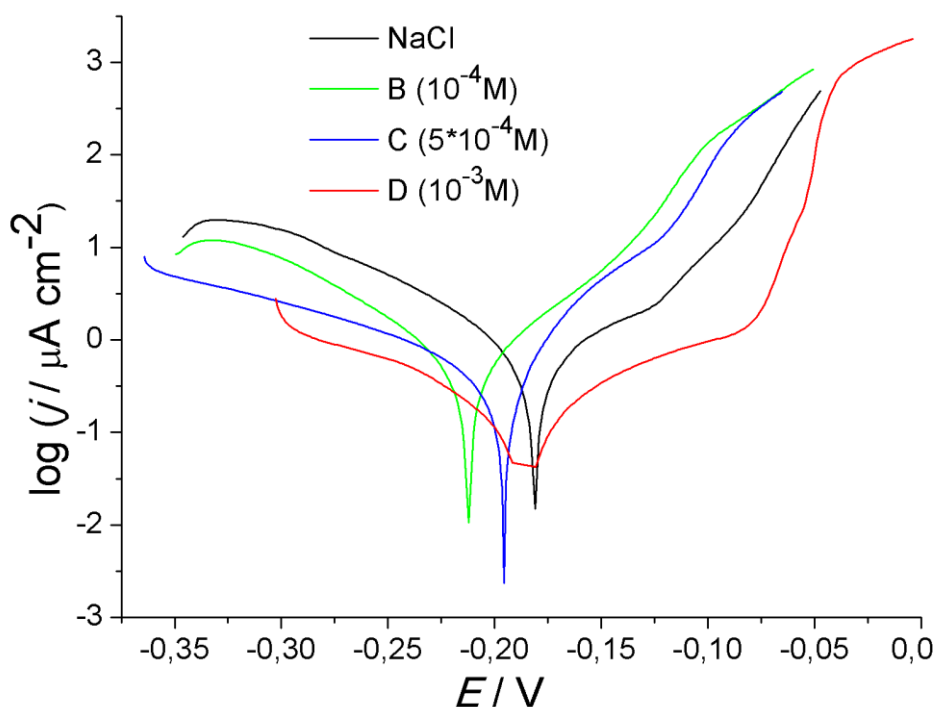
Slika 30. Prikaz potencijala otvorenog kruga CuNi legure u 3% NaCl i sa dodatkom inhibitora 3 (2-aminobenzimidazol) u različitim koncentracijama



Slika 31. Prikaz potencijala otvorenog kruga CuNi legure u 3% NaCl i sa dodatkom inhibitora 4 (2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorid) u različitim koncentracijama

4.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

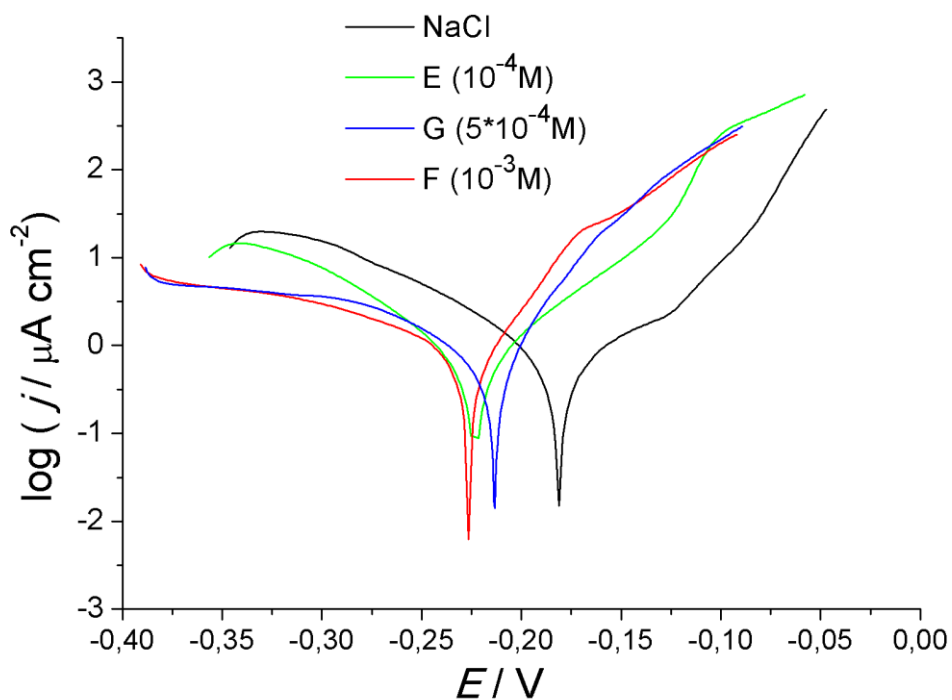
Na slikama 32., 33., 34. i 35. prikazane su polarizacijske krivulje legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama, a dobiveni korozijski parametri prikazani su u tablicama 4., 5., 6. i 7.



Slika 32. Anodne i katodne krivulje polarizacije legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola (INH 1) u različitim koncentracijama

Tablica 4. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za najmanje tri mjerenja iste koncentracije inhibitora 1 i izračunate standardne devijacije

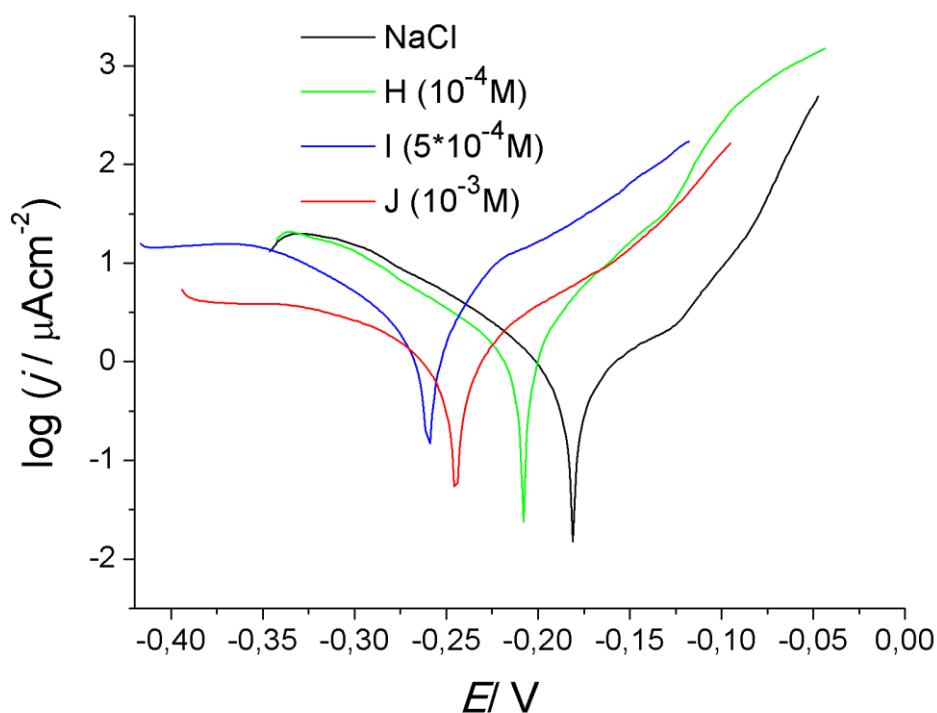
	$\bar{x} \pm st. dev$			
	NaCl	B ($10^{-4}M$)	C ($5 \cdot 10^{-4}M$)	D ($10^{-3}M$)
E_{kor}/mV	$-179,7 \pm 12,3$	$-209,0 \pm 4,9$	$-189,1 \pm 17,6$	$-202,8 \pm 14,9$
$\beta_a/mVdek^{-1}$	$81,3 \pm 39,1$	$54,4 \pm 4,0$	$34,1 \pm 2,6$	$92,4 \pm 56,8$
$\beta_c/mVdek^{-1}$	$78,2 \pm 5,1$	$68,5 \pm 1,3$	$59,8 \pm 11,2$	$87,6 \pm 13,4$
$j_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$0,648 \pm 0,039$	$0,490 \pm 0,021$	$0,287 \pm 0,165$	$0,191 \pm 0,104$
$B_k/mm god^{-1}$	$0,01107 \pm 0,00070$	$0,00837 \pm 0,00036$	$0,0049 \pm 0,00282$	$0,00325 \pm 0,00179$
$\eta/\%$	-	24	56	71



Slika 33. Anodne i katodne krivulje polarizacije legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola (INH 2) u različitim koncentracijama

Tablica 5. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za najmanje tri mjerenja iste koncentracije inhibitora 2 i izračunate standardne devijacije

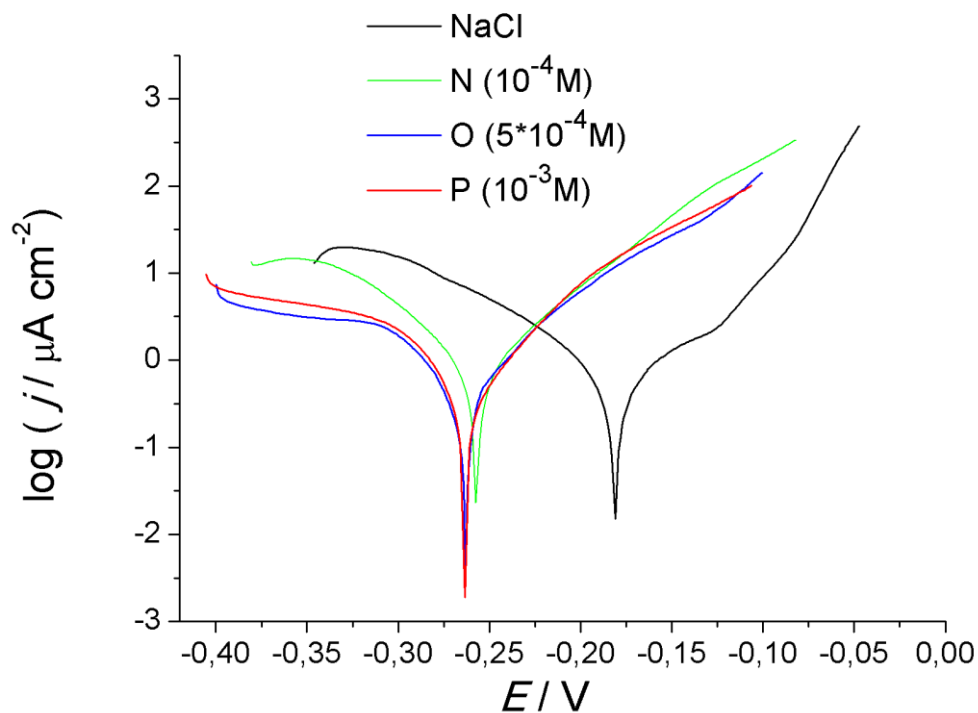
	$\bar{x} \pm st. dev$			
	NaCl	E ($10^{-4}M$)	G ($5 \cdot 10^{-4}M$)	F ($10^{-3}M$)
E_{kor}/mV	$-179,7 \pm 12,3$	$-222,4 \pm 8,0$	$-205,5 \pm 10,3$	$-213,4 \pm 19,6$
$\beta_a/mVdek^{-1}$	$81,3 \pm 39,1$	$58,0 \pm 6,0$	$42,1 \pm 5,1$	$35,1 \pm 4,4$
$\beta_c/mVdek^{-1}$	$78,2 \pm 5,1$	$70,7 \pm 8,7$	$87,7 \pm 7,9$	$59,2 \pm 5,9$
$j_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$0,648 \pm 0,039$	$0,677 \pm 0,184$	$0,530 \pm 0,124$	$0,406 \pm 0,058$
$B_k/mm\text{god}^{-1}$	$0,0111 \pm 0,000702$	$0,0116 \pm 0,00312$	$0,00905 \pm 0,00213$	$0,00693 \pm 0,00099$
$\eta / \%$	-	5	18	37



Slika 34. Anodne i katodne krivulje polarizacije legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-aminobenzimidazola (INH 3) u različitim koncentracijama

Tablica 6. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za najmanje tri mjerenja iste koncentracije inhibitora 3 i izračunate standardne devijacije

	$\bar{x} \pm st. dev$			
	NaCl	H ($10^{-4}M$)	I ($5 \cdot 10^{-4}M$)	J ($10^{-3}M$)
E_{kor}/mV	$-179,7 \pm 12,3$	$-212,1 \pm 4,2$	$-260,1 \pm 5,2$	$-241,1 \pm 15,6$
$\beta_a/mVdek^{-1}$	$81,3 \pm 39,1$	$48,7 \pm 3,4$	$36,6 \pm 4,9$	$56,3 \pm 20,7$
$\beta_c/mVdek^{-1}$	$78,2 \pm 5,1$	$72,6 \pm 8,5$	$62,0 \pm 2,8$	$79,1 \pm 4,9$
$j_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$0,648 \pm 0,039$	$1,062 \pm 0,155$	$1,331 \pm 0,087$	$0,700 \pm 0,289$
$B_k/mm\text{god}^{-1}$	$0,0111 \pm 0,000702$	$0,0182 \pm 0,00263$	$0,0228 \pm 0,00150$	$0,0119 \pm 0,00491$
$\eta/\%$	-	-	-	-



Slika 35. Anodne i katodne krivulje polarizacije legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorid (INH 4) u različitim koncentracijama

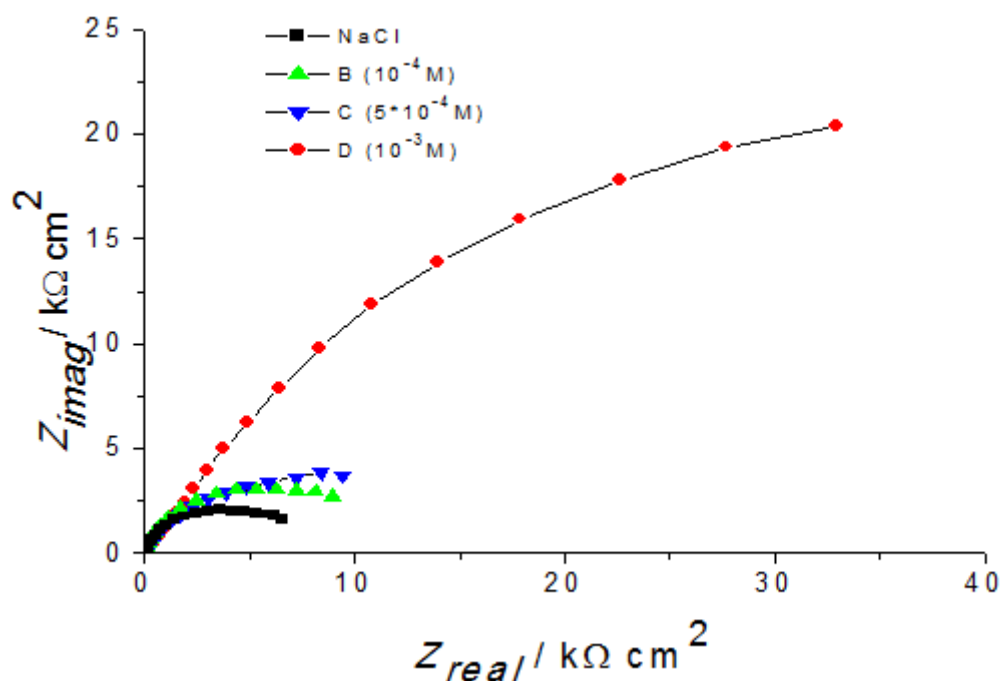
Tablica 7. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za najmanje tri mjerenja iste koncentracije inhibitora 4 i izračunate standardne devijacije

	$\bar{x} \pm st. dev$			
	NaCl	N ($10^{-4}M$)	O ($5 \cdot 10^{-4}M$)	P ($10^{-3}M$)
E_{kor}/mV	$-179,7 \pm 12,3$	$-260,3 \pm 5,3$	$-258,2 \pm 3,1$	$-266,2 \pm 8,8$
$\beta_a/mVdek^{-1}$	$81,3 \pm 39,1$	$57,9 \pm 7,7$	$51,7 \pm 7,6$	$51,4 \pm 5,1$
$\beta_c/mVdek^{-1}$	$78,2 \pm 5,1$	$59,1 \pm 3,6$	$63,3 \pm 4,5$	$59,8 \pm 13,5$
$j_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$0,648 \pm 0,039$	$0,779 \pm 0,124$	$0,465 \pm 0,072$	$0,544 \pm 0,095$
$B_k/mmgod^{-1}$	$0,0111 \pm 0,000702$	$0,0133 \pm 0,00210$	$0,00795 \pm 0,00123$	$0,0093 \pm 0,00163$
$\eta/\%$	-	-	28	16

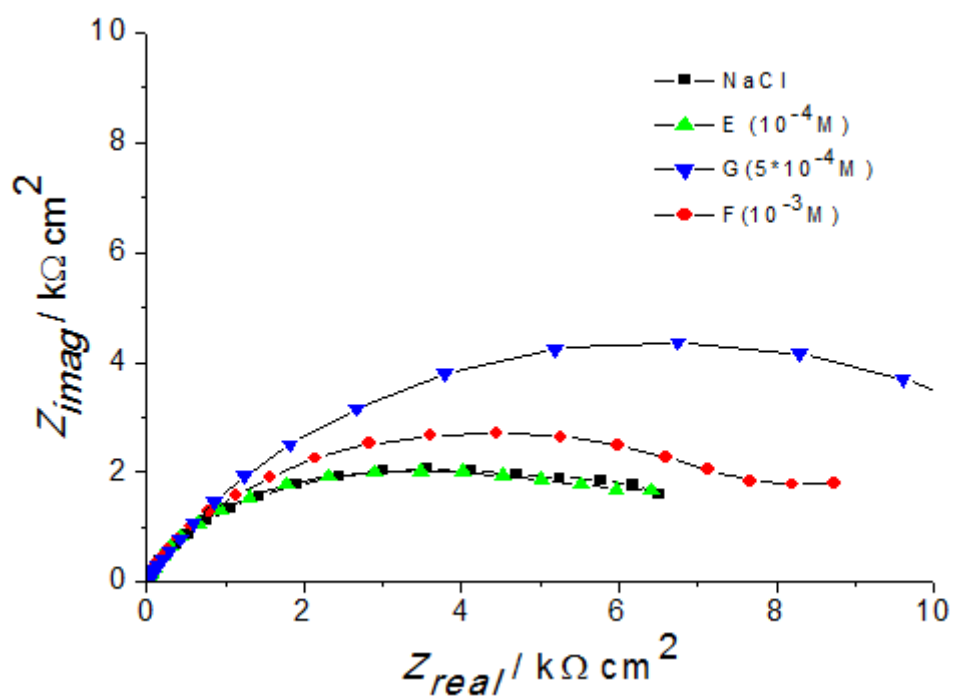
4.1.3. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Rezultati dobiveni AC-tehnikom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) daju uvid u stvaranje zaštitnog sloja na površini uzoraka CuNi, gdje u slučaju uzorka koji su bili uronjeni u otopinu bez inhibitora govore o stvaranju zaštitnog pasivnog sloja oksida CuNi elektroda, a u slučaju izlaganja uzoraka simuliranoj otopini morske vode sa inhibitorom, o zaštitnim svojstvima dobivenog filma.

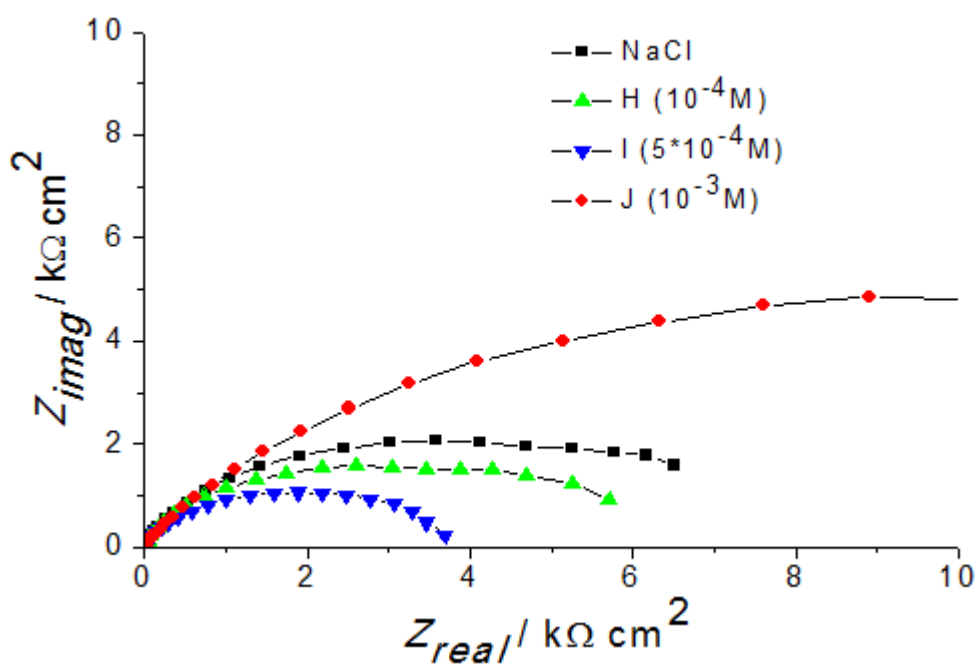
Na slikama 36, 37, 38 i 39. prikazani su Nyquistovi dijagrami legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama.



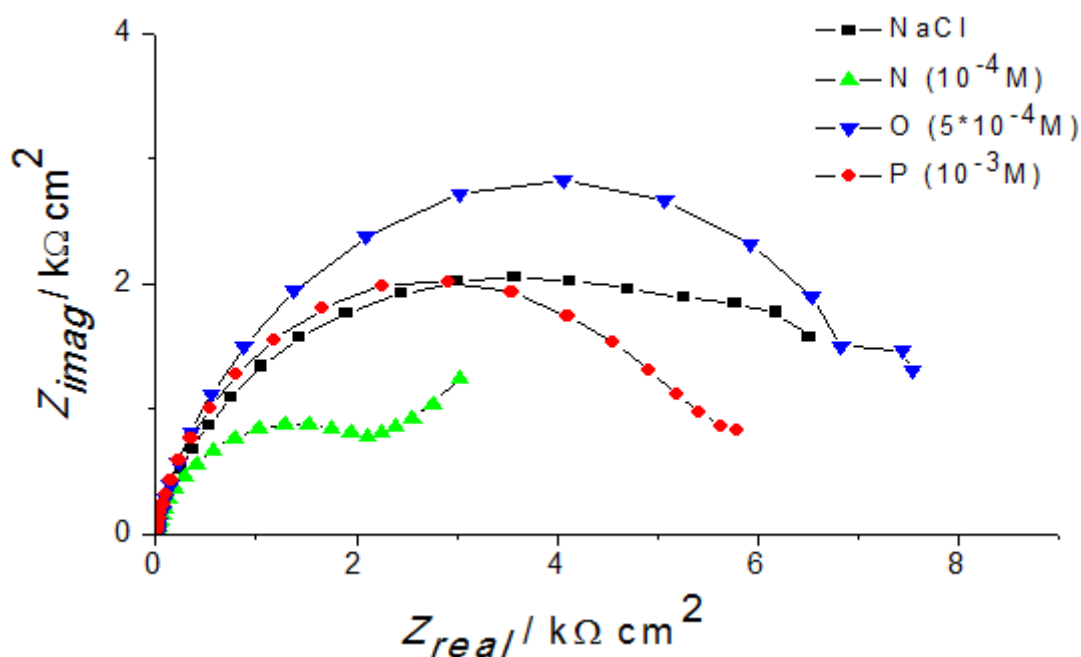
Slika 36. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola u različitim koncentracijama



Slika 37. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola u različitim koncentracijama



Slika 38. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-aminobenzimidazola u različitim koncentracijama



Slika 39. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora i uz dodatak 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorida u različitim koncentracijama

Kako su najbolju inhibitorsku djelotvornost prikazali 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol (INH 1) i 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol (INH 2) ispitane su njihove djelotvornosti izlaganju otopinama inhibitora nakon 1h, 24h i 7dana te su uspoređene s uzorkom koji je isti period bio izložen otopini NaCl-a bez prisutnosti inhibitora. Za inhibitor 1 ispitana je koncentracija 10^{-3} M, jer dolazi do najvećeg smanjenja brzine korozije (tablica 4), dok je za inhibitor 2 ispitana koncentracija $5 \cdot 10^{-4}$ M jer je kod te koncentracije najveća impedancija (slika 37.).

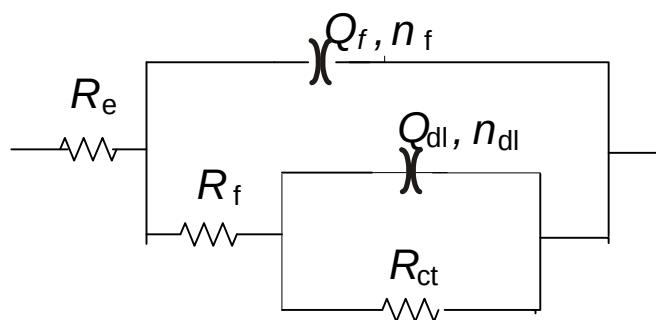
4.2. Ispitivanja u vremenu

4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rezultati ispitivanja vremenske ovisnosti utjecaja inhibitora provedena su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te analizirani pomoću ekvivalentnog električnog kruga.

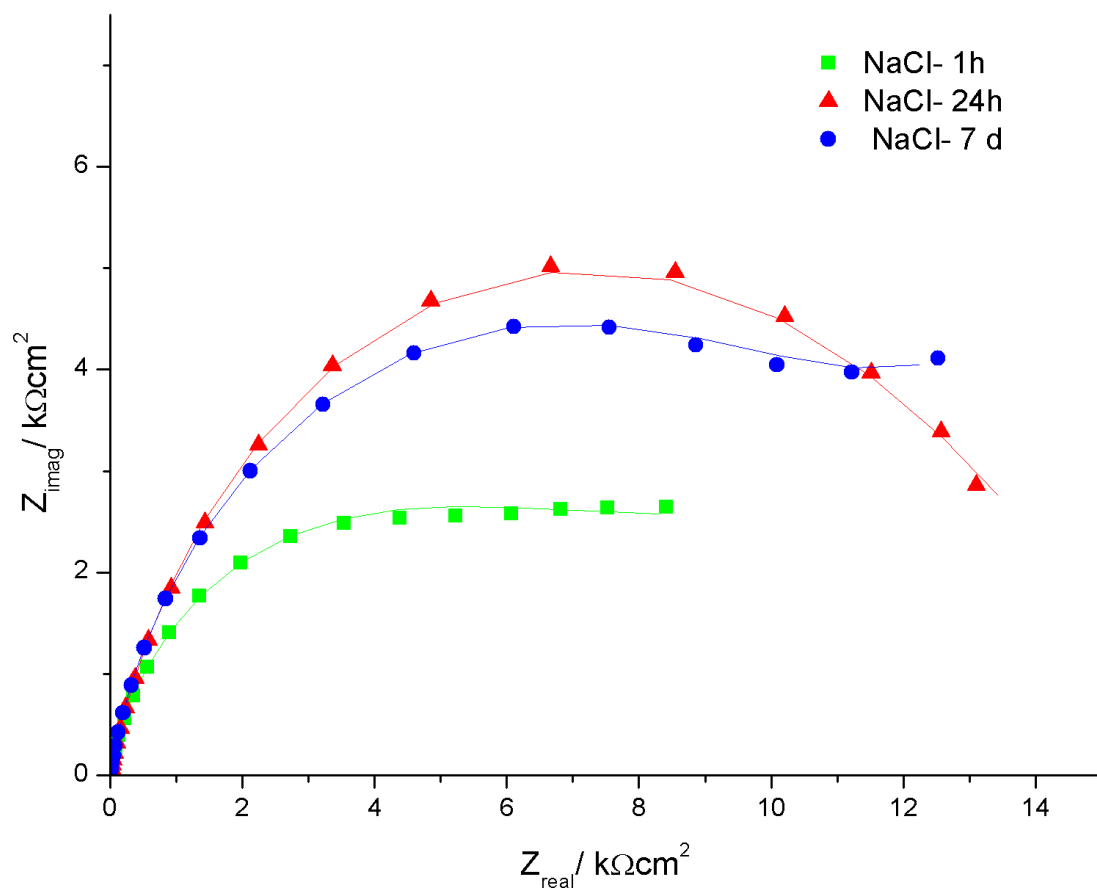
Na slikama 41., 43., i 45. prikazani su Nyquistovi dijagrami legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora zasebno, a na slikama 42., 44. i 46. prikazan je Bodeov dijagram ovisnosti fazog kuta o frekvenciji i ovisnost modula impedancije o frekvenciji, nakon što su uzorci bili izloženi otopinama 1h, 24h i 7 dana.

Rezultate dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom moguće je prikazati pomoću ekvivalentnog električnog kruga (slika 40.) gdje R_{el} predstavlja otpor elektrolita, R_f otpor filma oksida ili inhibitora, Q_f konstantno fazni element koji opisuje kapacitivno ponašanje površinskog sloja oksida ili inhibitora, R_{ct} otpor prijenosu naboja i Q_{dl} konstantno fazni element koji se odnosi na kapacitet dvosloja. Koeficijenti n_f i n_{dl} govore o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja kao što je prikazano izrazom (40).



Slika 40. Ekvivalentni električni krug za leguru CuNi u morskoj vodi korišten za analizu impedancijskih spektara

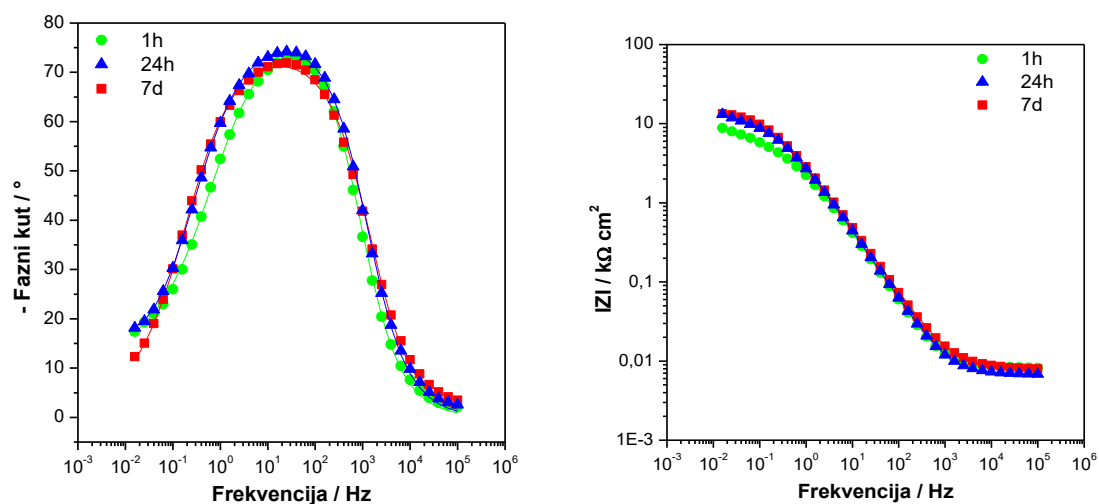
Parametri predloženog električnog modela procijenjeni su pomoću programa Zsimp Win koji se bazira na simpleks metodi. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablicama 8., 9. i 10.



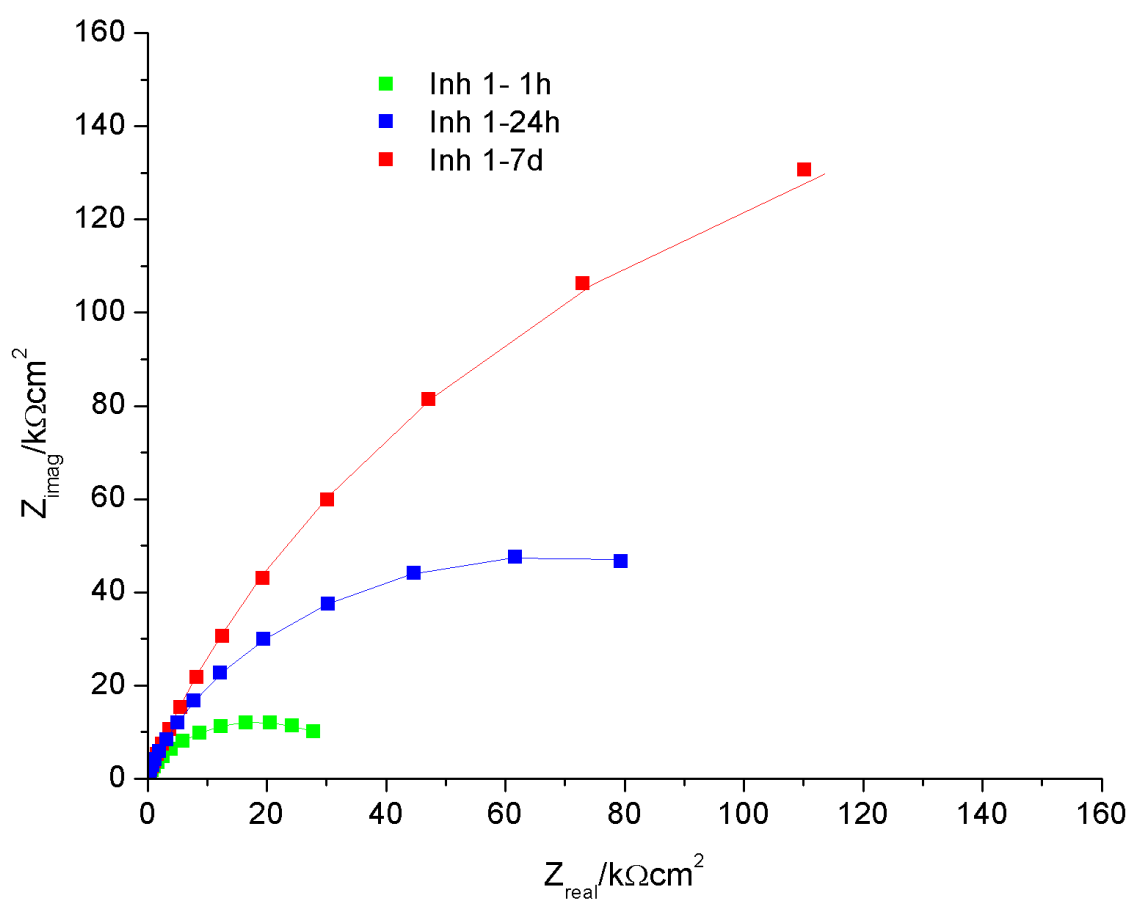
Slika 41. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora u vremenu

Tablica 8. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za netretirani uzorak nakon 1h, 24h i 7 dana

	$R_{el}/\Omega cm^2$	$Q_f/\mu S \cdot s^n cm^{-2}$	n_f	$R_f/k\Omega cm^2$	$Q_{dl}/\mu S \cdot s^n cm^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct}/k\Omega cm^2$
NaCl- 1h	6,23	85,7	0,87	2,68	353	0,50	6,93
NaCl- 48h	5,20	86,7	0,86	6,37	486	0,60	7,47
NaCl- 7d	6,16	89,9	0,83	7,80	332	0,50	4,32



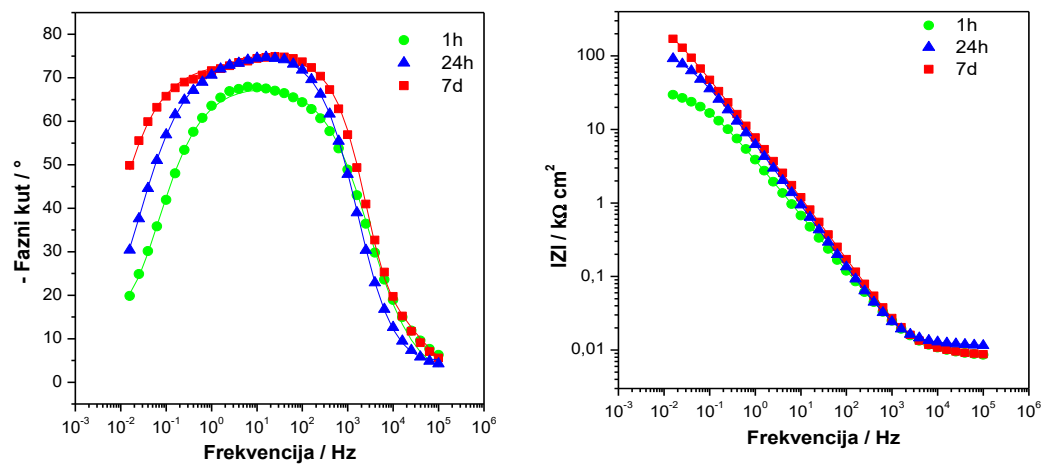
Slika 42. Bodeov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez inhibitora



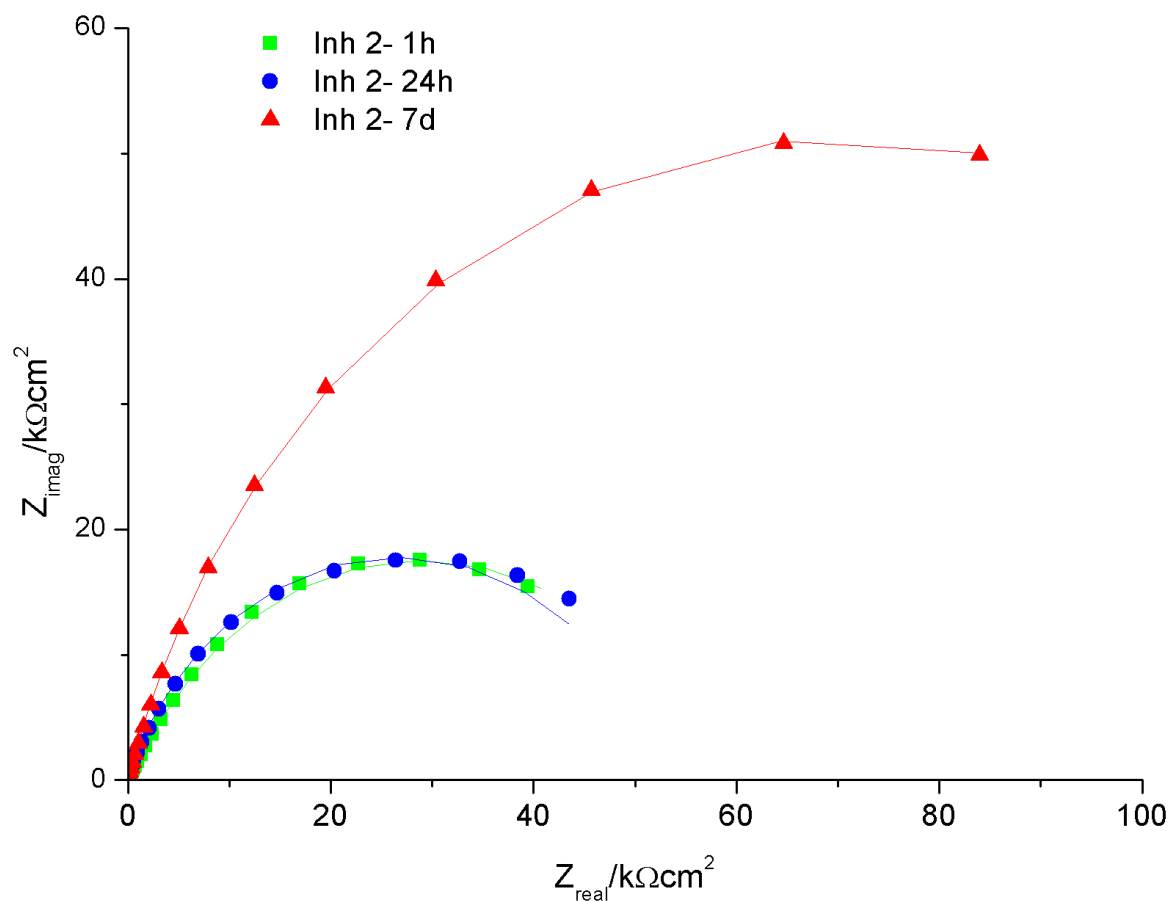
Slika 43. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi s inhibitorom 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazolom (INH 1) u vremenu

Tablica 9. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorak izložen inhibitoru 1 koncentracije 10^{-3}M , nakon 1h, 24h i 7 dana

	$R_{el}/\Omega\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	$R_f/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct}/\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Inh 1- 1h	8,73	61,4	0,77	34,92	379,0	0,99	13,00
Inh 1-48h	8,88	42,1	0,85	29,95	16,6	0,62	70,38
Inh 1-7d	8,21	26,9	0,80	0,0096	2,5	0,99	416,1



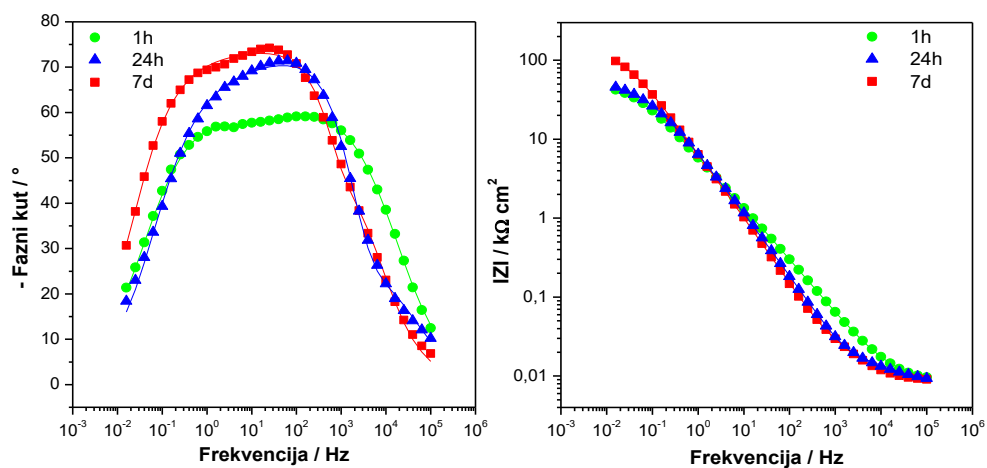
Slika 44. Bodeov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi s inhibitorom 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazolom (INH 1) u vremenu



Slika 45. Nyquistov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi s inhibitorom 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazolom (INH 2) u vremenu

Tablica 10. Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorak izložen inhibitoru 2 koncentracije $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, nakon 1h, 24h i 7 dana

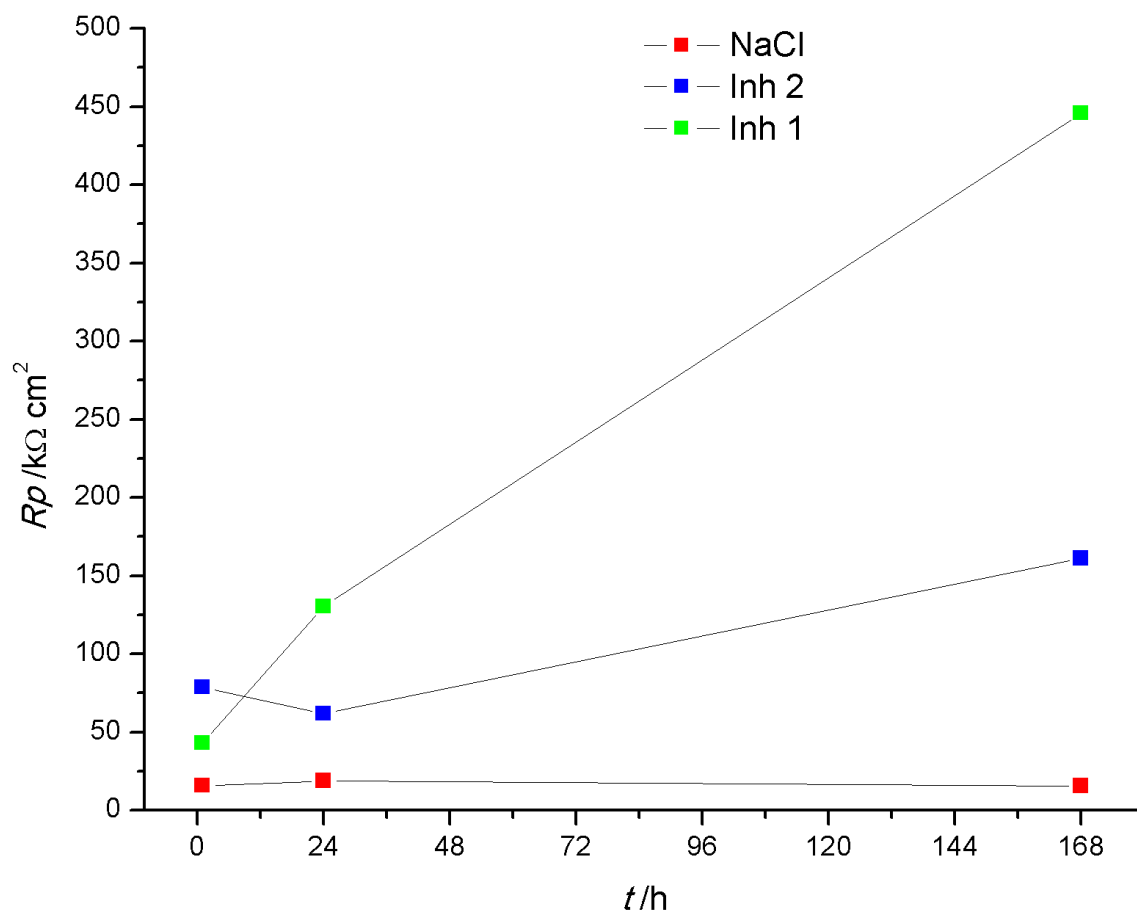
	$R_{el}/\Omega\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	$R_f/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct}/\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Inh 2-1h	8,20	36,0	0,70	5,34	11,8	0,70	52,17
Inh 2-48h	8,22	33,5	0,73	0,0165	3,66	0,98	53,71
Inh 2- 7d	8,79	32,3	0,79	0,0686	2,71	1,00	141,8



Slika 46. Bodeov prikaz EIS spektra legure CuNi u umjetnoj morskoj vodi sa inhibitorom 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazolom (INH 2) u vremenu

4.2.2. Metoda linearne polarizacije

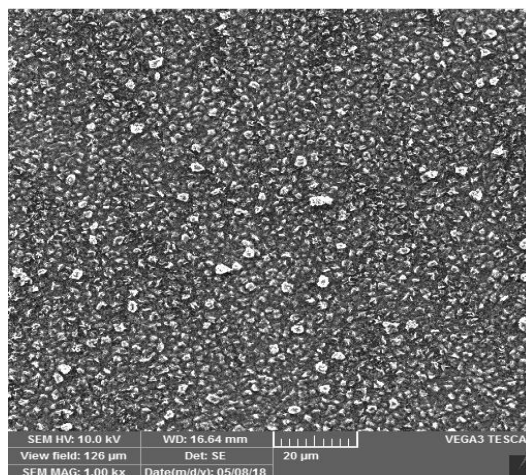
Na slici 47. prikazane su vrijednosti polarizacijskih otpora (R_p) u vremenu za CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak inhibitora 1 ($c=10^{-3}\text{M}$) i inhibitora 2 ($c=5\cdot 10^{-4}\text{M}$).



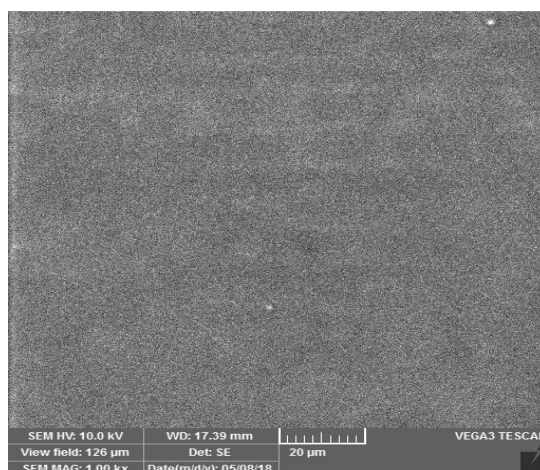
Slika 47. Promjene polarizacijskog otpora u vremenu za uzorke izložene otopini NaCl-a bez i sa ispitivanim inhibitorima

4.2.3. Analiza površine pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM-om)

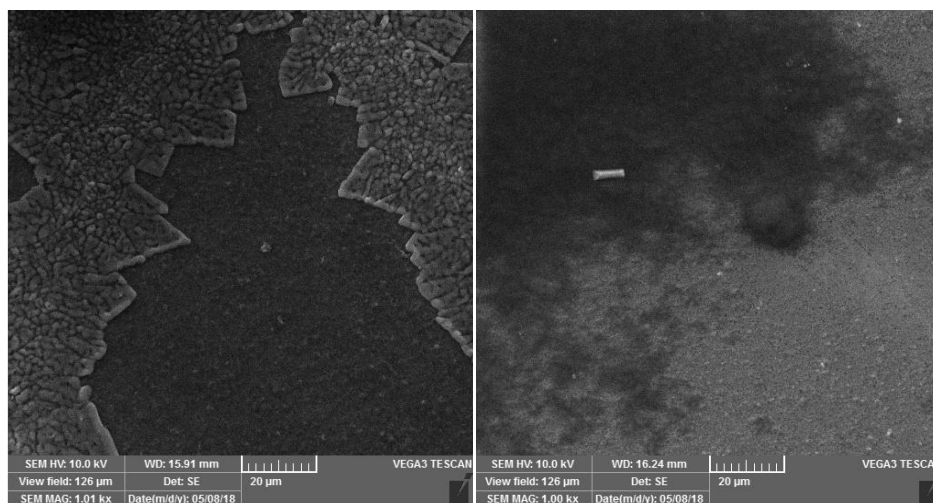
Osim elektrokemijskih mjerenja provedena je i analiza površine pretražnim elektronskim mikroskopom te na taj način dobiven uvid u stanje površine elektroda. Slika 48. predstavlja površinu uzorka nakon izloženosti otopini bez inhibitora nakon 7 dana. Slika 49. predstavlja površinu uzorka nakon izloženosti inhibitoru 1, nakon 7 dana. Slika 50. predstavlja površine uzorka nakon izloženosti inhibitoru 2, nakon 7 dana.



Slika 48. Površina uzorka nakon šta je 7 dana bio izložen otopini NaCl bez inhibitora

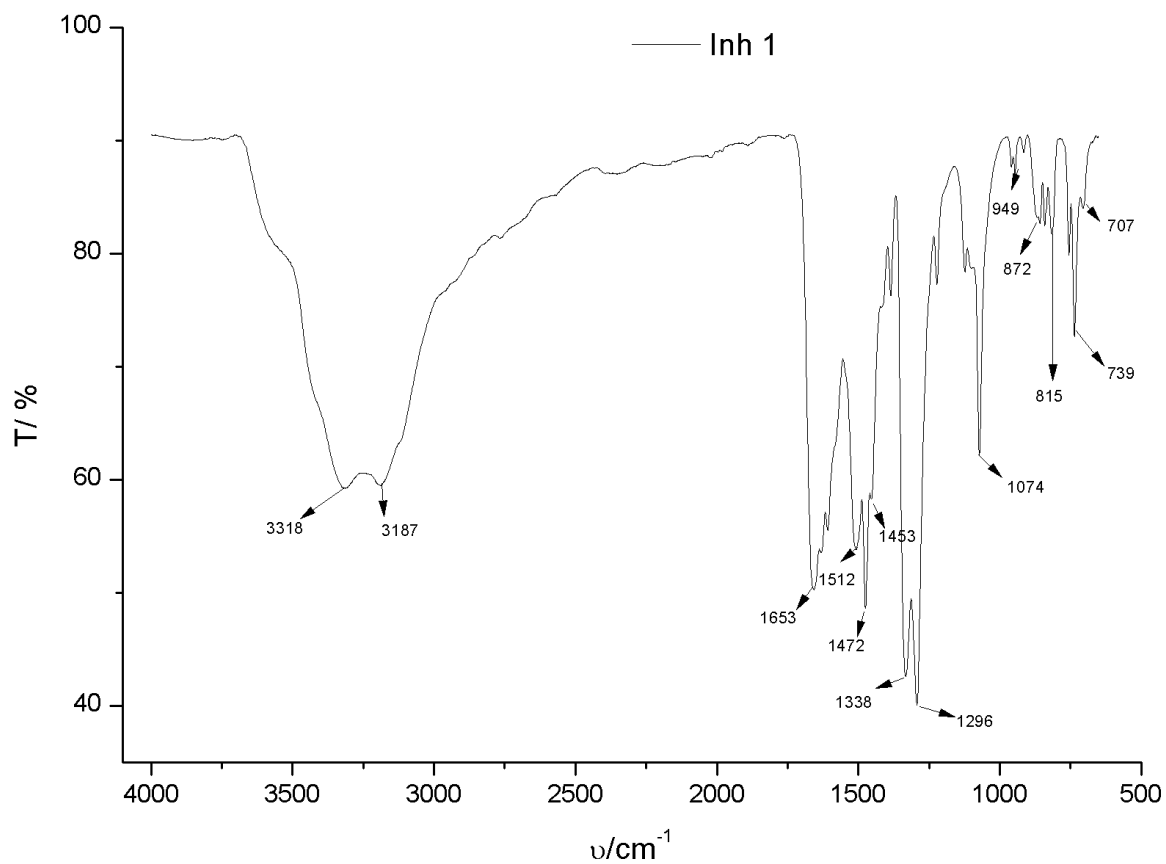


Slika 49. Površina uzorka nakon šta je 7 dana bio izložen otopini NaCl sa inhibitorom 1 ($c=10^{-3}\text{M}$)

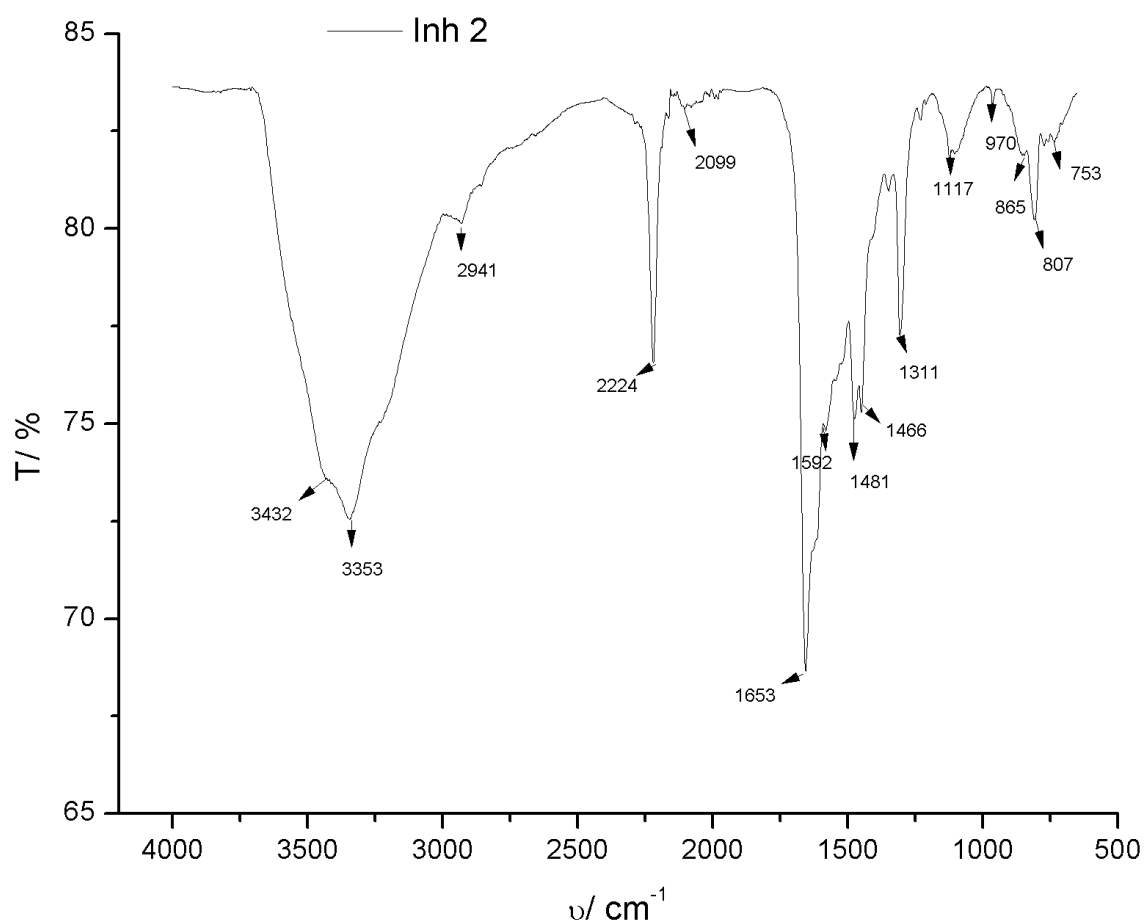


Slika 50. Površina uzorka nakon šta je 7 dana bio izložen otopini NaCl sa inhibitorom 2 ($c=5 \cdot 10^{-4}\text{M}$)

4.2.4. Rezultati analize površine uzorka s inhibitorom



Slika 51. FTIR spektar dobiven za uzorak izložen otopini inhibitora 1
(2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola) 7 dana



Slika 52. FTIR spektar dobiven za uzorak izložen otopini inhibitora 2
(2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola) 7 dana

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati inhibitorsko djelovanje četiri organska inhibitora korozije (derivata benzimidazola) poznate molekulske strukture u umjetnoj morskoj vodi (3%-tna otopina NaCl-a). Za svaki inhibitor ispitivan je utjecaj koncentracije spoja na zaštitu legure CuNi. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama, kao i mikroskopskom (SEM) i spektroskopskom (FTIR) analizom.

5.1. Utjecaj koncentracije inhibitora

5.1.1. Potencijal otvorenog kruga

Potencijal otvorenog kruga CuNi elektroda u otopini NaCl-a bez dodatka inhibitora se u vremenu pomiče prema negativnijim vrijednostima (slika 28.), kao posljedica degradacije metalne površine uslijed procesa korozije. Potencijal se u otopini s dodatkom inhibitora 1 s povećanjem koncentracije pomiče prema pozitivnijim vrijednostima u odnosu na potencijal uzorka u neinhibiranoj otopini. Pomak potencijala prema pozitivnijim vrijednostima može se pripisati izraženijem anodnom djelovanju inhibitora. Kod uzoraka izloženih ostalim istraživanim inhibitorima korozije potencijal je negativniji (slika 29., 30., 31.) od potencijala uzorka koji je izložen otopini NaCl-a bez inhibitora. Uglavnom se s porastom koncentracije inhibitora vrijednosti potencijala otvorenog kruga izraženije pomiču u katodnom smjeru. Općenito bi se pomak elektrodnog potencijala prema negativnijim vrijednostima mogao pripisati izraženijem katodnom inhibicijskom efektu, no u otopinama u kojima je dobiveno aktivatorsko djelovanje ispitivanih spojeva na koroziju CuNi ovaj pomak potencijala može se dovesti u vezu s ubrzanjem anodnog korozijskog procesa.

5.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Na slikama 32.-35. prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije legure CuNi, u elektrolitu sa i bez inhibitora. Za svaki od derivata benzimidazola ispitivane su po 3 različite koncentracije. Na osnovi dobivenih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije određeni su korozijski parametri prikazani u tablicama 4.-7.

INHIBITOR 1 (2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol)

Iz polarizacijskih krivulja za inhibitor 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol, prikazanih na slici 32. vidljivo je da je u prisutnosti inhibitora značajan utjecaj na katodnu struju. S povećanjem koncentracije utjecaj na katodnu struju je sve veći, a kod najveće koncentracije 10^{-3}M , vidljiv je utjecaj i na anodnu struju. Da je značajan utjecaj na katodne struje vidi se i iz vrijednosti E_{kor} koji je u prisutnosti inhibitora negativniji nego što je kod uzorka koji je bio izložen simuliranoj otopini NaCl-a bez inhibitora. Ovi rezultati su djelomično u kontradikciji s rezultatima dobivenim praćenjem potencijala otvorenog kruga. Razlika u dobivenim vrijednostima za potencijal otvorenog kruga i korozijski potencijal može se pripisati tome da prilikom katodne polarizacije dolazi do djelomične redukcije nastalih Cu(I) kompleksa zbog čega dolazi do pomaka korozijskog potencijala u negativnom smjeru u odnosu na potencijal otvorenog kruga. Iz tablice 4. vidljivo je kako je do najvećeg smanjenja j_{kor} , odnosno B_k , došlo kod najveće koncentracije inhibitora, 10^{-3}M . Pretpostavlja se da do toga dolazi jer je kod koncentriranije otopine stvoren kompaktniji film inhibitora na leguri CuNi, koji smanjuje redukciju O_2 jer je površina blokirana. Najbolja djelotvornost dobivena je kada je uzorak CuNi bio izložen 10^{-3}M otopini inhibitora i iznosi 71%. Iako je uočeno da s povećanjem koncentracije inhibitora dolazi do povećanja njegove djelotvornosti, ispitivanja nisu provedena pri višim koncentracijama spoja zbog njegove slabe topivosti u vodi.

INHIBITOR 2 (2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol)

Iz polarizacijskih krivulja za inhibitor 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol, prikazanih na slici 33. vidljivo je da ovaj inhibitor, kao i za inhibitor 1, ima značajan utjecaj na katodnu struju. S povećanjem koncentracije inhibitora, smanjenje katodnih struja je sve veće. Da je značajan utjecaj na katodne struje vidi se i iz vrijednosti E_{kor} koje su negativnije od onih dobivenih za neinhibirani sustav. Iz tablice 5. vidljivo je kako je do najvećeg smanjenja j_{kor} , odnosno B_k , došlo kod najveće koncentracije inhibitora, 10^{-3}M . Djelotvornost inhibitora u tome slučaju iznosi 37%. Može se pretpostaviti da do inhibicije dolazi zbog stvaranja zaštitnog filma inhibitora na površini ispitivanog uzorka.

INHIBITOR 3 (2-aminobenzimidazol)

Iz polarizacijskih krivulja za inhibitor 2-aminobenzimidazol, prikazanih na slici 34. vidljivo je da u prisutnosti ovog inhibitora dolazi do blagog smanjenja katodnih struja (izraženije s porastom koncentracije inhibitora), ali uz istovremeni porast anodne struje.

To se vidi i iz vrijednosti E_{kor} , koje su negativnije od onih za uzorak koji nije izložen otopini inhibitora. Iz tablice 6. vidljivo je kako inhibitor 3 nema izražen inhibicijski utjecaj. Pri nižim koncentracijama j_{kor} , odnosno B_k , je veća, nego što je kod uzorka koji nije bio izložen inhibitoru što govori da u tim uvjetima spoj djeluje kao aktivator korozije. Samo kod veće koncentracije je uočeno približavanje B_k vrijednostima koje su gotovo identične onima dobivenima za uzorak koji je bio izložen samo simuliranoj otopini morske vode.

INHIBITOR 4 (2-amino-5(6)-(2-imidazolinil) benzimidazol hidroklorid)

Iz krivulja polarizacije za inhibitor 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil) benzimidazol hidroklorid, prikazanih na slici 35. vidljivo je da je u prisutnosti ovog inhibitora, kao i ostala tri, značajan utjecaj samo na katodnu struju te da on raste s porastom koncentracije spoja. Da je značajan utjecaj na katodne struje vidi se i iz vrijednosti E_{kor} , koji je negativniji, tj. pomaknut u katodnom smjeru. Iz tablice 7. vidljivo je kako je do najvećeg smanjenja j_{kor} , odnosno B_k , došlo kod srednje koncentracije inhibitora, $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, a njegova djelotvornost iznosi 28%.

5.1.3. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni za leguru CuNi u umjetnoj morskoj vodi bez i uz dodatak ispitivanih inhibitora u različitim koncentracijama prikazani su Nyquistovim dijagramima (slike 36-39). Na slici 36. vidljivo je kako s povećanjem koncentracije inhibitora 1 dolazi do porasta polumjera impedancijskog polukruga, odnosno do porasta otpornosti prema koroziji. U skladu s rezultatima dobivenim metodom Tafelove ekstrapolacije, otpornost prema koroziji raste s porastom koncentracije ispitivanog inhibitora. Na slici 37. može se uočiti da je najveći polumjer impedancijskog polukruga dobiven za inhibitor 2 kod koncentracije $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, dok kod najniže ispitivane koncentracije inhibitora gotovo da i nema razlike između impedancijskih spektara dobivenih u mediju sa i bez inhibitora. Ovi rezultati se djelomično razlikuju od onih dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije što se može pripisati razlikama u samoj eksperimentalnoj metodi. Na slici 38. prikazani su impedancijski spektri dobiveni za inhibitor 3. Može se uočiti da dolazi do značajnijeg rasta impedancije tek kod najveće koncentracije inhibitora. Na slici 39. dani su spektri za inhibitor 4. Pri nižim koncentracijama inhibitora impedancija je manje, nego kod uzorka koji je bio izložen otopini bez inhibitora, a tek se pri najvećoj ispitanoj koncentraciji vrijednosti impedancija dobivenih u mediju sa i bez inhibitora približavaju.

5.2. Ispitivanja u vremenu

5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Istraživanja provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom pokazuju da impedancija uzoraka izloženih simuliranoj morskoj vodi blago raste u vremenu (slika 41.) Dobiveni spektri analizirani su pomoću električnog modela prikazanog na slici 40. Iz tablice 8. vidljivo je kako vrijednosti R_f , odnosno vrijednosti otpora oksida rastu, zbog stvaranja oksida uslijed procesa korozije na površini uzorka legure CuNi. Otpor prijenosu naboja u početku raste što se može pripisati utjecaju nastalog oksida, nakon 7 dana uočen je pad otpora prijenosu naboja što je vjerojatno posljedica nastanka oštećenja u oksidnom filmu.

Kod uzorka izloženog simuliranoj morskoj vodi s inhibitorom 1 (slika 43.) dolazi do povećanja polumjera impedancijskog polukruga u vremenu, pri čemu su dobivene vrijednosti znatno veće nego kod prethodnog uzorka. Ove razlike mogu se pripisati formiranju filma inhibitora na površini elektrode čija se zaštitna svojstva poboljšavaju u vremenu. Iz vrijednosti parametra dobivenih odabranim ekvivalentnim strujnim krugom prikazanih u tablici 9., vidimo kako u prisutnosti inhibitora u vremenu dolazi do pada vrijednosti otpora filma oksida (R_f), dok vrijednosti otpora prijenosu naboja (R_{ct}) rastu. Vrijednosti otpora prijenosu naboja rastu budući da vanjski sloj više nema značajan utjecaj na zaštitu uzorka, već zaštita ovisi o osnovnom sloju (monosloju) direktno vezanom na površinu metala. Rast vrijednosti R_{ct} praćen je smanjenjem konstantnog faznog elementa koji se odnosi na kapacitet dvosloja (Q_{dl}). Do smanjenja dolazi zbog adsorpcije inhibitora, čija se koncentracija na površini metala s vremenom sve više povećava te tako istiskuje adsorbiranu vodu.

Kod uzorka izloženog simuliranoj morskoj vodi sa inhibitorom 2 (slika 45.) dolazi do sporijeg povećanja polumjera impedancijskog polukruga u vremenu, i on je najveći nakon 7 dana. Iz vrijednosti parametra dobivenih odabranim ekvivalentnim strujnim krugom prikazanih u tablici 9., vidimo kako u prisutnosti inhibitora u vremenu, kao i kod inhibitora 1, dolazi do pada vrijednosti otpora filma (R_f), dok vrijednosti otpora prijenosu naboja (R_{ct}) rastu. Rast vrijednosti R_{ct} praćen je smanjenjem vrijednosti konstantnog faznog elementa koji se odnosi na kapacitet dvosloja (Q_{dl}).

Na slikama 42., 44. i 46. prikazani su Bodeovi prikazi, odnosno ovisnost faznog kuta o frekvenciji i modula impedancije o frekvenciji za uzorak u simuliranoj otopini morske vode sa i bez inhibitora. Kod uzorka bez inhibitora, vidimo iz grafa ovisnosti faznog kuta o frekvenciji (slika 42.), da u vremenu nema značajnijih transformacija u izgledu impedancijskih spektara. U prisutnosti inhibitora 1 (slika 44.) i inhibitora 2 (slika 46.) s vremenom dolazi do povećanja

vrijednosti maksimuma faznog kuta. Do toga dolazi jer je s vremenom film koji je stvoren na površini uzorka sve kompaktniji i homogeniji zbog čega pokazuje idealnije kapacitivno ponašanje.

Modul impedancije (slike 42., 44., i 46.) je i za inhibitor 1 i 2 veći od modula impedancije uzorka izloženog simuliranoj otopini morske vode. S vremenom dolazi do blagog rasta vrijednosti modula impedancije u prisutnosti inhibitora.

5.2.2. Metoda linearne polarizacije

Na slici 47. prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom legure CuNi u uskom području potencijala, nakon 1h, 24h i 7 dana. Vidljivo je kako s vremenom dolazi do povećanja vrijedosti polarizacijskog otpora (R_p), koji je u prisutnosti inhibitora 1 sedmi dan najveći i iznosi 445,8 k Ω cm², dok za uzorak izložen otopini bez inhibitora 7 dan iznosi svega 14,8 k Ω cm². Inhibitor 2 također pokazuje inhibitorsko djelovanje u ispitivanom vremenu, ali lošije od onog za inhibitor 1.

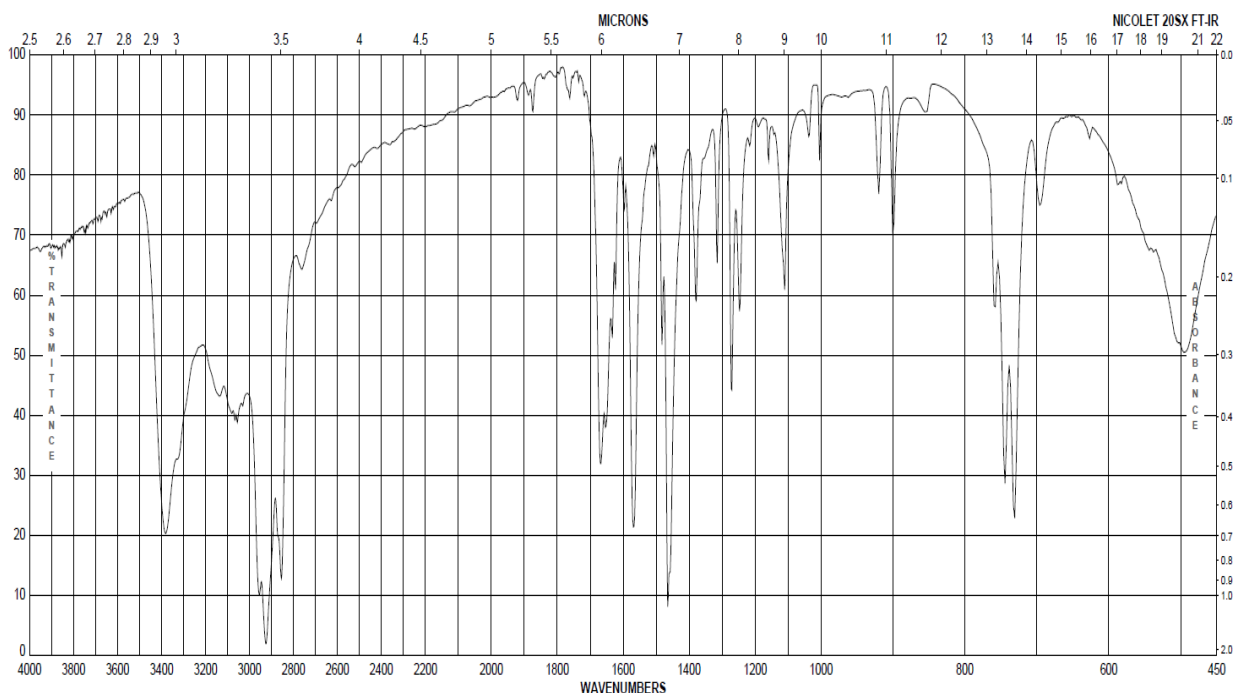
5.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Osim elektrokemijskih mjerenja provedena je i analiza površine pretražnim elektronskim mikroskopom te na taj način dobiven uvid u stanje površine elektroda. Slika 48. prikazuje površinu uzorka nakon što je 7 dana bio izložen otopini simulirane morske vode bez inhibitora. Vidi se kako su na površini prisutni korozijski produkti, nastali zbog agresivnog djelovanja kloridnih iona. Slika 49. prikazuje površinu uzorka izloženog 7 dana otopini umjetne morske vode sa inhibitorom 1. Vidljivo je kako je površina homogena i bez većih korozijskih oštećenja pa se može pretpostaviti da je formiran kompaktan zaštitni film inhibitora. Slika 50. prikazuje površinu uzorka izloženog 7 dana otopini simulirane morske vode s inhibitorom 2. Na djelovima uzorka vidljiva prisutnost korozijskih produkata pa se može zaključiti da formiran film inhibitora nije toliko kompaktan, odnosno da nije zaštićena cijela površina uzorka kao u slučaju inhibitora 1.

5.2.4. Analiza površine uzorka spektroskopskim tehnikama- FTIR

Rezultati analize površine bakar-niklene legure u prisutnosti inhibitora 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazola (INH 1) i 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazola primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija) prikazani su na slikama 51. i 52. dok slika 53. daje FTIR spektar samog 2-aminobenzimidazola. Uzorci su snimljeni nakon šta su 7 dana bili izloženi simuliranoj otopini morske vode u koju su bili dodani inhibitori (INH 1- $c=10^{-3}\text{M}$, INH 2 - $c=5\cdot 10^{-4}\text{M}$) te su isprani redestiliranom vodom i osušeni na zraku. Rezultati FTIR-a potvrđuju da je na uzorcima nastao film inhibitora.

Na slici 51. prikazan je FTIR spektar za uzorak koji je bio izložen inhibitoru 1. Na slici je vidljiv pik karakterističan za N-H istezanje na 3318 cm^{-1} . Prikazani su pikovi karakteristični za amino skupinu (NH_2 - 1653 cm^{-1}) i nitro skupinu (NO_2 - 1512 cm^{-1}) koje su prisutne u inhibitoru 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol. Prisutnost karakterističnog vibracijskog istezanja C-H skupine kod aromatskih spojeva iskazano je pikom na 3187 cm^{-1} . Pik na 1472 cm^{-1} odgovara vibracijskom istezanju $\text{C}=\text{C}$ grupe u aromatskom prstenu. Referentni FTIR spektar za 2-aminobenzimidazol ⁷¹, prikazan je na slici 53. i pokazuje karakteristični pik između 3400 i 3500 cm^{-1} za vibracijsko istezanje N-H skupine. Vibracije C-H prikazane su pikovima između 3000 i 3200 cm^{-1} . Između 1600 i 1700 cm^{-1} prisutan je pik karakterističan za amino skupinu (NH_2). Pikovi između 1450 i 1600 cm^{-1} pripisuju se $\text{C}=\text{C}$ istezanju u aromatskom prstenu. ⁷²



Slika 53. FTIR spektar 2-aminobenzimidazola⁷¹

Na slici 52. prikazan je FTIR spektar za uzorak koji je bio izložen inhibitoru 2. Na slici je vidljiv pikovi karakteristični za asimetrično odnosno istezanje N-H skupine aromatsku pri 3432 cm^{-1} odnosno 3353 cm^{-1} . Prikazani su pikovi karakteristični za amino skupinu (NH_2 - 1653 cm^{-1}) i cijano skupinu ($\text{C}\equiv\text{N}$ - 2224 cm^{-1}) koje su prisutne u inhibitoru 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol. Pik na 1466 cm^{-1} odgovara $\text{C}=\text{C}$ vibracijskom istezanju u aromatskom prstenu.

Dobiveni rezultati potvrđuju da na površini CuNi legure dolazi do adsorpcije oba ispitivana derivata benzimidazola.

Brojna istraživanja inhibitorske djelotvornosti organskih spojeva pokazala su da prisutnost elektron-donorskih skupina poput $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ i $-\text{OCH}_3$ povećava inhibicijska svojstva, dok prisutnost elektron-odvlačećih skupina poput $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ i $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ smanjuje inhibicijski učinak organskih molekula. Elektron-donorski supstituenti povećavaju gustoću elektrona i time povećavaju interakciju između molekula inhibitora i metalne površine. S druge strane elektron-odvlačeći supstituenti smanjuju gustoću elektrona na adsorpcijskom centru inhibitora i time smanjuju tendenciju adsorpcije na metalnu površinu.⁵⁰

Ispitivanjem inhibicijskih svojstva navedenih derivata benzimidazola to nije dokazano, budući da su najbolja inhibicijska svojstva dobivena u prisutnosti nitro i cijano supstituenta. Slično je dobiveno i u istraživanjima inhibitorske djelotvornosti sekundarnih amina u klorovodičnoj kiselini gdje je utvrđeno da nesupstituirani sekundarni amin ima slabija inhibicijska svojstva od supstituiranih amina, bez obzira na to da li se radi o elektron-donorskom ili elektron-odvlačućem supstituentu.⁷³

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je brzina korozije legure CuNi u morskoj vodi te učinkovitost njene zaštite ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije. U tu svrhu ispitivana je inhibitorska djelotvornost četiri derivata benzimidazola.

Provedbom elektrokemijskih ispitivanja zapaženo je kako se inhibicijska svojstva ispitivanih spojeva povećavaju s povećanjem njihove koncentracije. Pri tome su najbolju djelotvornost pokazali inhibitor 1 i 2 pri koncentraciji 10^{-3}M . Djelotvornost inhibitora 1 pri toj koncentraciji iznosi 71%, a inhibitora 2 iznosi 38%. Uporabom inhibitora 3 i 4 nije postignuto značajnije inhibicijsko djelovanje na proces korozije legure bakra i nikla.

Istraživanja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazuju da se s vremenom, u prisutnosti inhibitora 1 i 2, povećava polumjer impedancijskog polukruga, zbog stvaranja boljeg zaštitnog filma na površini uzorka. Isto je potvrđeno i metodom linearne polarizacije, koja tijekom vremena pokazuje značajan rast polarizacijskog otpora u prisutnosti inhibitora.

Može se zaključiti da je duljim izlaganjem uzoraka legura CuNi simuliranoj morskoj vodi sa istraživanim inhibitorima na površini metala formiran zaštitni film inhibitora, što se vidi iz spektara dobivenih FTIR-om jer su prikazani pikovi karakteristični za funkcionalne skupine ispitivanih derivata benzimidazola.

Provedena istraživanja pokazuju da supstituenti na osnovnoj molekuli 2-aminobenzimidazola značajno utječu na njena inhibitorska svojstva.

7. LITERATURA

- [1] Golfomitsou S., Merkel J. F., Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts, *Proceedings of Metal*, 2004, 344-345
- [2] Antonijević M.M., Petrović M.B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 2008, 1-28
- [3] Ćurković.O.H., Stupnišek-Lisac E., Takenouti H., The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science* 52, 2010, 398–40
- [4] Stupnišek - Lisac E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.
- [5] URL: <http://corrosion.org/> (pristup 29.5.2018.)
- [6] URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33551> (pristup 1.6.2018.)
- [7] URL: <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=metal> (pristup 1.6.2018.)
- [8] URL: <https://element.hr/artikli/file/2550> (pristup 2.6.2018.)
- [9] URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33551>(pristup 2.6.2018.)
- [10] URL: https://me-mechanicalengineering.com/properties-of-metals/#physical_properties (pristup 3.6.2018.)
- [11] URL: <https://me-mechanicalengineering.com/mechanical-properties-of-metals/> (pristup 3.6.2018)
- [12] Davis, J. R. *Copper and Cooper Alloys*, ASM Speciality Handbook, 2011., str. 15.
- [13] Peters D.T., Review of Copper-Nickel Alloy Sheathing of Ship Hulls and Offshore Structures. The Application of Copper-Nickel Alloys in Marine Systems. Technical Report, Copper Development Association (CDA), 1991.
- [14] URL: <https://www.jtmplumbing.co.uk/pipe-fittings-c433/copper-pipe-6mm-219mm-c174/yorkshire-lawton-cubralco-copper-pipe-p3792> (pristup 3.6.2018.)
- [15] Klassert A., Tikana L., *Copper-nickel alloys- an overview*, Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2007.
- [16] Drach A., Tsukrov I., DeCew J., Aufrecht J., Grohbauer A., Hofmann U., Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater, *Corrosion Science*, 76, 2013, 453-464
- [17] Burleigh T.D., Waldeck D.H., Effect of Alloying on the Resistance of Cu - 10% Ni Alloys to Seawater impingement, *Corrosion*, 50 , 1999, 800-804

- [18] Copper- nickel alloys, properties and applications, TN 30 Issued September 1982, URL: https://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Copper_NickelAlloys_PropertiesandApplications_12007_.pdf (pristup 4.6.2018)
- [19] URL: <http://pevsco.com/metric-seamless-copper-nickel-90-10/> (pristup 4.6.2018.)
- [20]] Esih Ivan "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [21] URL: <http://nptel.ac.in/courses/113108051/module1/lecture1.pdf> (pristup 4.6.2018.)
- [22] Alar Vesna, Kemijska i elektrokemijska korozija, FSB, 2017
- [23] URL: <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Eight-Forms-of-Corrosion/> (pristup 4.6.2018.)
- [24] URL: http://www.tis-gdv.de/tis_e/misc/korro.htm (pristup 4.6.2018.)
- [25] Goldberg E. D., Composition of seawater, John Willey & Sons, USA, 2000
- [26] Ijsseling, F. P., A working party report on marine corrosion: general guidelines for corrosion testing of materials for marine applications, EFC Publ., London, 1989., str. 6
- [27] Jarić B., Rešetić A., Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
- [28] Roberge, P. R., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill Inc., USA, 2000., 136- 139, 191-195, 201
- [29] Birn J., Skalski I., Corrosion behaviour of non-ferrous alloys in seawater in the Polish marine industry, Woodhead Publishing Limited, Institute of Materials, Minerals & Mining, Poljska, 2007, 3-18
- [30] Powell C., Webster P., Copper Alloys for Marine Environments, Copper Development Association (CDA), Publication, 206 , 2012., 7-26
- [31] Schleich W., Application of copper-nickel alloy UNS C70600 for seawater service, CORROSION, 60th annual conference & exposition - NACE INTERNATIONAL CONFERENCE, 2005
- [32] Drach A., Tsukrov I., Gross T., Hofmann U., Aufrecht J., Grohbauer A., Corrosion Rates and Changes in Mechanical Properties of Copper Alloys due to Seawater Exposure, ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Volume 3: Design, Materials and Manufacturing, 2012, 1245-1250
- [33]] Kirk W. W., Tuthill A.H., Copper-Nickel Condenser and Heat Exchanger Systems, The Application of Copper-Nickel Alloys in Marine Systems, Presented Jointly by ICA, CDA and Nickel Development Institute in Cooperation with Japan Copper Development Association, Korean Institute of Metals, Japan, 1991

- [34] Sastri V. S. , Ghali E., Elboudjaini M., Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions, poglavlje 4: Materials: Metals, Alloys, Steels and Plastics, John Wiley & Sons, Ltd., 2007, 256-279
- [35] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [36] Jarić, B., Rešetić, A., Korozija: elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexper, Zagreb, 2003.
- [37] Cvitanić, M., Metoda zaštite plovila od korozije, *Nova burza nautike*, no.53 (2006.), pp.34-37
- [38] URL : <https://www.slideshare.net/adamshafin/corrosion-inhibitors-70570701> (pristup 4.6.2018.)
- [39] Martinez Sanja, Tehnike zaštite od korozije, FKIT 2008.
- [40] Golfomitsou Stavroula , Corrosion of Copper and Copper Alloys, synergistic effects if additives to benzotriazole solutions applied as corrosion inhibitors to archeological copper and copper alloy artefacts, London, 2016., 34-35
- [41] Dariva C.G. and Galio A.F. ,Corrosion Inhibitors- Principes, Mechanisms and Applications, Brazil, 2014., 365-374
- [42] Patni N., Agarwal S., Shah P., Greener Approach towards Corrosion Inhibition, *Chinese Journal of Engineering*, 2013, 1-10
- [43] Antonijević M.M., Petrović M.B., Inhibitori korozije bakra, *Zaštita materijala* 49, 2008.
- [44] El Maksoud S. A. A., Electrochemical behaviour of copper corrosion and its inhibition in acidic media. A review, *Zaštita materijala* 49 , 2008.
- [45] TrabANELLI G., Corrosion inhibitors, u: Mansfield F. (ur.), *Corrosion Mechanisms*, Marcel Dekker, New York, 1987, 119-1657
- [46]] J. Radošević, Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra, *Zaštita materijala* 53, 2012.
- [47] Munoz A.I., Anton J.G., Guinon J.L., Herranz V.P., Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta*, 50 , 2004, 957-966
- [48] A.Fateh, Rezvanian A.R., Aliofkhazraei M., Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian Journal of Chemistry* , 2017
- [49] Ćurković.O.H., Stupnišek-Lisac E., Takenouti H., The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science* 52 (2010), 398–40

- [50] B. El Ibrahim, Jmial A., bazzi L., El Issami S., Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arabian Journal of Chemistry* , 2017, 1878-5352
- [51] Golfomitsou S., Merkel J. F., Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts, *National Museum of Australia*, 2004, 344-345
- [52] Wu Y.C., Zhang P., Pickering H.W., Allara D.L., Effect of KI on Improving Copper Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole in Sulphuric Acid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 140 , 1993, 2791-2800
- [53] Tian H., Li W., Cao K., Hou B., Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corrosion Science* 73 , 2013, 281–291
- [54] Tansug̃ G., Tüken T. Giray E.S., Findikkiran G., Sigircik G., Demirkol O., Erbil M., A new corrosion inhibitor for copper protection, *Corrosion Science* Vol 84., 2014, 21-29
- [55] Sherif E.M., Park S.M., Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*, 51, 2006, 6556-6562
- [56] Eldesoky A.M., Hassan H.M., Fouda A.S., Studies on the corrosion inhibition of copper in nitric acid solution using some pharmaceutical compounds, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 , 2013, 10376-10395
- [57] Yadav M, Yadav S., Yadav A., Inhibition of corrosion of copper by substituted triazoles in 3,5% NaCl solution, *J. Chem. Pharm. Res.*, 3 , 2011, 576-583
- [58] Helena O. Ćurkovic, Ema Stupnišek-Lisac i dr., The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science* 52, 2010, 398–405
- [59] Bashikirceva N.Y., Sladovskya O.Y., Ovchinnikova Y.S., Mingazov R.R., Anticorrosion properties of carboxylic acids in aqueous-glycolic solutions, *World Appl. Sci. J.*, 20 , 2012, 1317-1321
- [60] Goncalves R.S., Azambuja D.S., Lucho A.M.S., Electrochemical studies of propargyl alcohol as corrosion inhibitor for nickel, copper and copper/nickel (45/55) alloy, *Corrosion Science*, 44 , 2002, 467-479
- [61] I.B. Obot , Ubong M. Edouk, Benzimidazole: Small planar molecule with diverse anti-corrosion potentials, *Journal of Molecular Liquids* 246 , 2017, 66–90
- [62]] Salahuddin, Mohammad Shaharyar , Avijit Mazumder,; Benzimidazoles: A biologically active compounds, *Arabian Journal of Chemistry* ,2017, 10, S157–S173

- [63] K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1M HCl solutions, *Electrochimica Acta* 48, 2003, 2493-2503
- [64] P. Morales-Gil, Negron-Silva G., Romero-Romo M., Angeles-Chavez C., Palomar-Pardave M., Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta* 49, 2004, 4733-4741
- [65] Evelin Gutiérrez, Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives, *Corrosion Science* 108, 2016, 23-35
- [66] Corrosion 2: Measurement of Corrosion Rate, Autolab application note, Application note 17, http://www.mep.net.au/wp-content/uploads/2015/03/M1473_MEP_Autolab_Application_Note_17.pdf (pristup dana 25.6.2018)
- [67] Griffiths P.R., Haseth J.A., Introduction to vibrational spectroscopy, u: Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2007, 1-18
- [68] URL: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203%20Povrsinske%20metode.pdf> (pristup 5.6.2018.)
- [69] Perlog, M., Sinteza i karakterizacija leteci pepeo/TiO₂ fotokatalitičkih nanokompozita, FKIT, Zagreb, 2015
- [70] URL: <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm> (pristup 5.6.2018.)
- [71] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/171778?lang=en®ion=HR> (pristup 25.6.2018.)
- [72] Mohan S., Sundaraganesan N., FTIR and Raman studies on benzimidazole, *Spectrochimica Acta*. Vol. 47A, 1991, 1111-1115
- [73] Stupnišek-Lisac E., Brnada A., Mance A.D., Secondary amines as copper corrosion inhibitor in acid media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 243-257

ŽIVOTOPIS

Martina Mumelaš [REDACTED] Nakon završene osnovne škole, upisuje Srednju školu Vrbovec, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila je na Agronomskom Fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za melioracije. Preddiplomski studij završava 2016. godine obradom završnog rada pod naslovom "Istraživanje adsorpcije organskih kiselina na metalnu površinu primjenom kvarc-kristalne mikrovage". Iste godine upisuje diplomski studij, smjer Primijenjena kemija, modul Primijenjena organska kemija. Sa radom "Derivati benzimidazola kao inhibitori korozije" sudjelovala je, usmenim izlaganjem, na skupu 5. Dan elektrokemije & 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry dana 25. svibnja 2018. Jedan kraći period, za vrijeme studiranja, radila je kao pomoćni knjižničar u Narodnoj knjižnici grada Vrbovca.