



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Antonio Pelesk

Razvoj sustava za vrednovanje djelotvornosti hlapljivih korozijskih inhibitora u tankom sloju elektrolita

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Antonio Pelesk

Development of systems for the evaluation of efficiency of volatile corrosion inhibitors in thin electrolyte layers

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2025.

Informacije o mentoru:

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici Heleni Otmačić Ćurković na trudu, volji, želji i dodatnom angažmanu da se rad dovede na znanstvenu razinu. Zahvaljujem kolegicama na zavodu za svu pomoć, podršku i savjete tijekom izvođenja dugog eksperimentalnog puta. Zahvaljujem se svojoj obitelji na strpljivosti i shvaćanju zašto nekad nemam vremena za njih kroz cijeli ovaj period od 7 godina.

Sažetak:

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

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

Ispitivanja su provedena na niskougljičnom čeliku S235JR, koji se tipično koristi za podnice spremnika za sirovu naftu, a koji često trpi atmosfersku koroziju te se sve češće štiti VCI inhibitorima. Za ovo istraživanje odabrana su dva inhibitora na bazi benzoata, preporučena za takvu primjenu.

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

Abstract:

Volatile corrosion inhibitors (VCIs) are increasingly used in closed systems affected by atmospheric corrosion. In order to achieve satisfactory level of protection, inhibitor must to be present in a sufficient concentration that should be determined experimentally. Electrochemical measurements are indispensable in corrosion studies examining protection efficiency of corrosion inhibitors. Volatile corrosion inhibitors are often examined by electrochemical measurements conducted in a bulk of electrolyte, although they protect metal surface from atmospheric corrosion where a thin film of electrolyte is present.

The aim of this work is to study the protection of carbon steel by two VCIs on different types of electrodes that allow electrochemical tests in a thin electrolyte film and to compare the obtained results with those obtained in a larger volume in a classical electrochemical cell. For this purpose disc and comb-like electrodes are used. The investigations are carried out in two corrosion media simulating either marine or urban polluted atmosphere.

Studies are performed on low carbon S235JR steel, which is typically used for crude oil tank bottoms that often suffer from atmospheric corrosion and are increasingly protected by VCIs. Two benzoate based VCIs, recommended for such application are selected for this study.

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

Sadržaj:

1	Uvod	1
2	Teorijske osnove	2
2.1	<i>Korozija čelika</i>	2
2.1.1	<i>Korozija</i>	2
2.1.2	<i>Ugljični čelik</i>	2
2.1.3	<i>Atmosferska korozija</i>	3
2.2	<i>Zaštita podnica od atmosferske korozije</i>	3
2.3	<i>Inhibitori korozije</i>	4
2.3.1	<i>Podjela inhibitora</i>	4
2.3.2	<i>Anorganski inhibitori</i>	5
2.3.3	<i>Organski inhibitori</i>	6
2.3.4	<i>Hlapivi inhibitori korozije</i>	7
2.4	<i>Metode za praćenje brzine korozije</i>	10
2.4.1	<i>Metode određivanja brzine atmosferske korozije</i>	12
2.5	<i>Ispitivanje djelotvornosti hlapivih inhibitora korozije</i>	14
2.5.1	<i>Ispitivanje djelotvornosti inhibitora na terenu</i>	14
2.5.2	<i>Laboratorijska ispitivanje djelotvornosti hlapivih inhibitora</i>	17
3	Eksperimentalni dio	21
3.1	<i>Eksperimentalne metode</i>	22
3.1.1	<i>FTIR spektroskopija</i>	22
3.1.2	<i>VIA test – test sposobnosti inhibicije pare</i>	23
3.1.3	<i>Elektrokemijske tehnike</i>	23
3.2	<i>Ispitivanja u masi otopine - troelektrodna elektrokemijska ćelija</i>	27
3.2.1	<i>Ispitivanja u troelektrodnom sustavu s agarom</i>	31
3.3	<i>Istraživanja na planarnim elektrodama</i>	33
3.3.1	<i>Mjerenja na disk elektrodi</i>	35
3.3.2	<i>Mjerenja na češalj elektrodi</i>	36
4	Rezultati i diskusija	37
4.1	<i>Ispitivanje u troelektrodnom sustavu</i>	44

4.1.1	<i>Utjecaj medija – čista površina</i>	44
4.1.2	<i>Utjecaj medija – korodirana površina</i>	53
4.1.3	<i>Utjecaj temperature – čista površina</i>	57
4.1.4	<i>Utjecaj temperature – čista površina - pločica 1,9 x 1,9 cm</i>	61
4.1.5	<i>Utjecaj temperature – hlapljenje – troelektrodni sustav s agarom</i>	64
4.2	<i>Mjerenja na različitim vrstama elektroda</i>	68
4.2.1	<i>Planarna elektroda – disk pločice – masa otopine</i>	68
4.2.2	<i>Planarna elektroda – disk pločice – tanki sloj</i>	72
4.2.3	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – masa otopine</i>	81
4.2.4	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – tanki sloj</i>	85
4.2.5	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – masa otopine</i>	89
4.2.6	<i>Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – tanki sloj</i>	93
5	Zaključak	100
6	Popis literature	101
7	Životopis autora	107

1 Uvod

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

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

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

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

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

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

2 Teorijske osnove

2.1 Korozija čelika

2.1.1 Korozija

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

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

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

2.1.2 Ugljični čelik

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

Faktori koji utječu na pojavu i intenzitet korozije čelika od kojeg je napravljena podnica spremnik sirove nafte mogu biti različiti: od dizajna, načina proizvodnje čelika, radnih uvjeta, svojstva medija koji se drži (skladišti) u spremniku, vanjskog okruženja, uvjeta pregleda i održavanja.⁸

2.1.3 Atmosferska korozija

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

2.2 Zaštita podnica od korozije

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

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

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

Opća korozija kod čelika događa se već na mjestima spajanja čelika kod izgradnje spremnika nafte. Poznato je da su zavari mjesta gdje se najprije pojavljuje korozija, zbog toplinskog procesa koji degradira zaštitni sloj premaza na čeliku prilikom varenja. Proces koji se koristi za smanjivanje utjecaja korozije je tehnološki proces pocinčavanja. Dorada zavarenih spojeva rješava se nakon postavljanja na terenu pocinčavanjem spojeva zavarom prskanjem cinkom koji popravljiva kritična mjesta. Takav nanese premaz nije lomljiv i otporan je na koroziju.¹¹

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

2.3 Inhibitori korozije

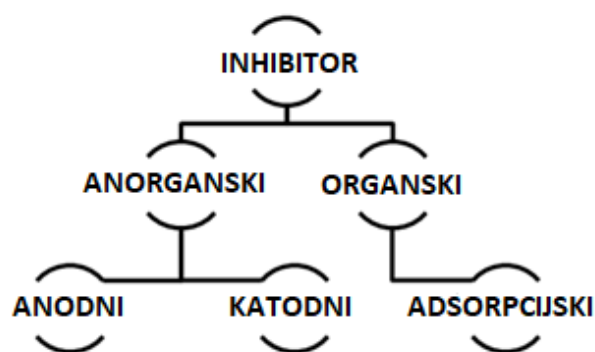
Tvari koje se svojim djelovanjem potpuno razlikuju od katalizatora i koje imaju svojstva da inhibiraju ili onemogućavaju određene kemijske reakcije, odnosno elektrokemijske procese koji bi inače rezultirali korozijom zovemo inhibitorima.¹⁵ Velika prednost inhibitora je njihova jednostavna implementacija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

2.3.1 Podjela inhibitora

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

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

Podjela inhibitora prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1 Podjela inhibitora^[17]

2.3.2 Anorganski inhibitori

Anodni inhibitori

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

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

Katodni inhibitori

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

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

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

2.3.3 Organski inhibitori

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

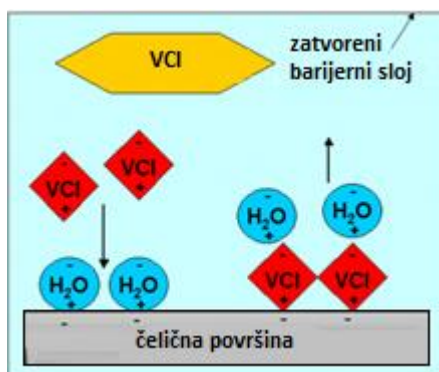
dugotrajnu zaštitu.²³ Neki inhibitori stvaraju zaštitne hidrofobne filmove na metalnoj površini koji odbijaju vodu i ne dopuštaju reakciju metala s elektrolitom.¹⁷

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

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

2.3.4 Hlapivi inhibitori korozije

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



Slika 2.2 Način djelovanja hlapivog inhibitora ^[15]

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

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

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

Dva najčešće korištena hlapiva inhibitora na bazi amina su cikloheksilamin karbonat (CHC) i dicikloheksilamin nitrit (DCHN) s tlakom pare od 0,4 mm odnosno 0,0001 mmHg.¹⁶ Ostale vrste spojeva od kojih se sastoje VCI su benzoati, nitriti, fosfati, azoli, karboksilne kiseline (npr. 6-amino-benzotiazol, bis-piridinijum metil-urea, nitrobenzojeva kiselina (LHNB), ftalna kiselina (LHP), dicikloheksil-amonijev-nitrit, dietilamin fosfat i maleinska kiselina (LHM)) koje se koriste za zaštitu čelika, bakra, mesinga, cinka, aluminija, itd.²³

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

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

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

Prednosti hlapivih inhibitora korozije:

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

Nedostaci:

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

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

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

2.4 Metode za praćenje brzine korozije

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

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

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

Tako se one koriste i za procjenu brzine korozije i učinkovitosti inhibitora korozije u zaštiti dna spremnika nafte.⁴⁰⁻⁴³ Ograničenja ER tehnike je da su mjerenja lokalna s obzirom na mjesto postavljanja u mjerenom sustavu.³⁹ Također, ER sonde se moraju zamijeniti kada se postigne maksimalna istrošenost zbog korozije (obično između 0,05 mm i 0,6 mm, ovisno o geometriji sonde).³⁸ Brzina korozije između dva vremena mjerenja je razlika u mjerenjima gubitaka metala podijeljena s odabranom vremenskom razlikom pomnoženo s godinom, tj.

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

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

S_1 – prvo očitavanje [Ω]

S_2 – drugo trenutno očitavanje s ER sonde [Ω]

ΔT – vrijeme u danima između očitavanja [dani]

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

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

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

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

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

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

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

U radu Haishenga i sur.⁵⁴ provedena su mjerenja opće korozije dna podnice čelika spremnika akustičkom emisijom i istodobno elektrokemijskim metodama u razrijeđenoj otopini sumporne kiseline (H_2SO_4) ($\text{pH} = 4,5$). Mjerenja potencijostatskom polarizacijom pokazala su da je aktivnost AE bila u korelaciji s brzinom korozije. Rezultat pokazuje da je AE tehnika vrlo osjetljiva na jednoliku koroziju čelika na podnici spremnika, naslage i nastajanje korozijskih produkata.⁵⁴

2.4.1 Metode određivanja brzine atmosferske korozije

Za određivanja brzine atmosferske korozije najčešće se koristi metoda električnog otpora. Kako ovom metodom nije moguće dobiti informacije o mehanizmu korozije u literaturi se nalaze primjeri konstrukcija elektrokemijskih sustava koji omogućuju provođenje elektrokemijskih ispitivanja ispod tankog filma elektrolita. Kao primjer takvog sustava su elektrode načinjene od dvije identične pločice od ispitivanog metala, koje su međusobno odjeljene po 0,2 mm i ukalupljene u epoksidnu smolu, tzv. disk pločice.⁵⁵ Drugi sustav se sastoji od ćelije koja ima više tankih pločica ispitivanog metala međusobno odjeljenih nevodljivom smolom/folijom koje su posložene u obliku češlja.⁵⁶ Takav sustav se može razdijeliti na sustav s jednom elektrodom; sustav s dvije elektrode (disk elektroda, češalj elektroda, a razlika je što jedna ili dio pločica ima ulogu radne elektrode a druga elektroda ulogu referentne i protuelektrode); sustav s tri elektrode (disk elektroda, češalj elektroda ovdje je svaka pločica zasebna elektroda) i sustavi s više elektroda.^{55,57} U takvim sustavima se onda provode polarizacijska ili EIS mjerenja u tankom sloju elektrolita koji prekriva cijelu površinu pločice metala.⁵⁵ EIS metoda je odlična za praćenje utjecaja debljine filma elektrolita na brzinu korozije od nanošenja elektrolita do njegovog potpunog isparavanja. Eksperimentalni rezultati Yamashita i suradnika⁵⁸ o ovisnosti brzine korozije niskolegiranog čelika i debljini

sloja pokazali su da brzina korozije doseže maksimum kada je debljina sloja oko 10 μm . Ovisnost je maksimalno vidljiva pri debljini sloja od 10 μm , što znači da je tada brzina korozije najveća i to se događa neposredno prije nego što se površina osuši. Istraživanja koje su proveli Xinxin Fu i suradnici⁵⁹ pokazala su da naizmjenice poredane pločice međusobno odvojene u obliku češlja poboljšava distribuciju struje u naizmjeničnom procesu vlaženja i sušenja površine čelika s otopinom NaCl-a. Na površini elektrode s vremenom se nakupio sloj hrđe značajne debljine, koji je otežao isparavanje elektrolitnog filma. Zbog površinske napetosti vode elektrolit ima tendenciju sakupljanja u kapljicu umjesto da se rasporedi kao film na površini. Difuzija kisika događa se na rubu kapljice gdje je elektrolit tanji, dok je u središtu kapi obrnuto. Tako rub kapi postaje katodna zona, dok središte kapi postaje anodna zona. To može uzrokovati neravnomjernu raspodjelu struje. Nestajanje elektrolita s površine se ubrzava proporcionalno s isparavanjem. To se događa kod kritične točke filma do koje dolazi zbog povećanja otpora otopine i brzine difuzije kisika koja je povezana s topljivošću produkata korozije kod čiste površine. Brzina difuzije kisika kontrolira brzinu katodne reakcije. Kod površine s dovoljnom količinom produkata korozije na površini sprječava se isparavanje filma elektrolita, dok je s nedovoljnom količinom produkata to područje dio katodne reakcije.⁵⁹ U svom istraživanju Yadav i suradnici su pri mjerenju EIS-a čelika pod utjecajem otopine 0,5 M NaCl-a u ciklusima mokro(vlaženje)-suho s različitim vremenima sušenja pratili djelovanje prevlake od cinka. Pri praćenju brzine korozije prevlake, prisutna je ubrzana korozija pri kraćim vremenima sušenja, uz pojavu hrđe pri najvećim brzinama korozije jer prevlaka počinje slabiti u tom trenutku. Vrijeme nastajanja korozije se odgađa kako se produžuje suho razdoblje u ciklusu, jer nema vlage na površini čelika. Najveće brzine korozije su uočene kod kratkog perioda sušenja, dok je prosječna brzina korozije veća što je veća površina materijala koju prekriva elektrolit. Vrijeme dok je površina čelika pod slojem elektrolita dobiva se iz vrijednosti otpora otopine. Hrđa može poremetiti vrijeme vlaženja tijekom razdoblja sušenja. Kada se površina uzoraka prekrije debelim produktima korozije cinka, površina prevlake više ne djeluje kao žrtvena anoda.¹¹ Chunling Li i suradnici⁶⁰ u svom su istraživanju koristili EIS metodu za praćenje atmosferske korozije u uvjetima promjenjive relativne vlažnosti. Promjene uvjeta vlage radile su se na češljastim elektrodama s otopinom NaCl-a. Rezultati istraživanja pokazuju da u uvjetima do 30% vlage na površini ne nastaju produkti korozije i količina adsorbirane vode na površini je manja od jednog monosloja. U uvjetima 40-60% vlažnosti na površini ne nastaju produkti korozije, ali se primjećuju razlike u debljini adsorbirane vode u rasponu od dva do tri monosloja. Za uvjete do 70 % vlage dolazi do elektrokemijskih reakcija i korozije. U

provođenju EIS mjerenja u takvim uvjetima pojavljuje se problem neravnomjerne raspodjele elektrolita po površini.⁶⁰

2.5 Ispitivanje djelotvornosti hlapivih inhibitora korozije

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

2.5.1 Ispitivanje djelotvornosti inhibitora na terenu

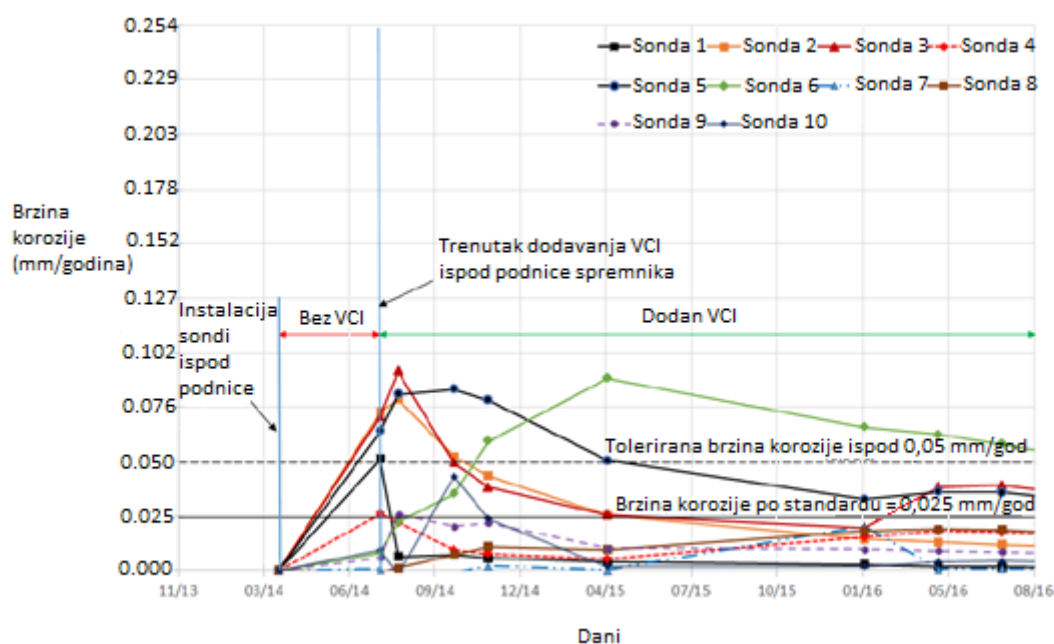
Najčešće metode koje se koriste za određivanja brzine korozije u industriji su metoda električnog otpora (*ER*) i metoda propuštanja magnetskog toka (*Magnetic Flux Leakage - MFL*).

Ispitivanja metodom električnog otpora

U radu T.K. Adelakin i sur.⁶¹ ispitivan je parnofazni inhibitor korozije kao alternativa za kontrolu korozije vanjskog dna podnice spremnika s premazom. Deset sondi za električni otpor postavljeno je između stijenke betonskog prstena i vanjskog dna spremnika kako bi pratile brzinu korozije spremnika. Sonde su ugrađene kroz otvore na betonskom prstenu i grupirane u 3 skupine sondi na 120° jedna od druge. VCI je unesen u pijesak ispod podnice spremnika kroz jedan od otvora na rubu spremnika kroz koji se širio prema centru spremnika. Primijenjena količina zasitila je zračne džepiće u pijesku izravno između podnice i površine tla. Početne brzine korozije na sondama, postavljenima na različitim mjestima ispod spremnika, imale su tendenciju smanjivanja s vremenom.⁶¹ Podaci su prikupljeni periodički u razdoblju od 24 mjeseca, pošto je dokazano da stabilni uvjeti ispod podnice spremnika mogu trajati od 12 mjeseci pa sve do čak 24 mjeseca. Brzine korozije dobivaju se iz izračuna temeljenog na smanjenju debljine različitih ER sondi s vremenom.⁶² Sonde naknadno mogu biti analizirane i pretražnom elektronskom mikroskopijom (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) zajedno s kemijskom analizom s energetske disperzivne rendgenske spektroskopijom (*Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX*). Takva analiza je također neophodna jer inhibitor može vrlo učinkovito inhibirati određenu vrstu korozije (npr. opću

koroziju), ali može biti neučinkovit ili čak može uzrokovati drugu vrstu (npr. jamičastu koroziju ili vodikovu krtost).⁴⁴

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



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

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

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

Uobičajeno se djelotvornost inhibitora (IE) definira slijedećom jednačinom:

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

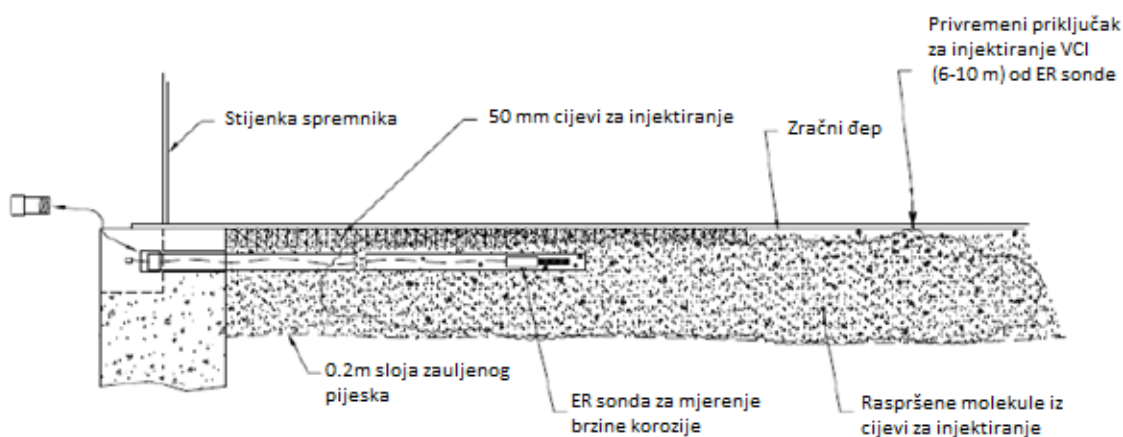
CR^0 - neinhibirana brzina korozije [$\mu\text{m/godina}$];

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

IE - [%]

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

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



Slika 2.4 Tipična instalacija ER sonde^[34]



Slika 2.5 ER sonda^[34]

2.5.2 Laboratorijska ispitivanje djelotvornosti hlapivih inhibitora

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

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

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

brzinu korozije. Yanzhuo Shi i sur. u svom istraživanju došli su do zaključka da gustoća korozijske struje (i_{kor}) za ugljični čelik raste kako se debljina elektrolitnog filma smanjuje do približno 20 μm , zbog poboljšanog prijenosa kisika kroz tanki sloj elektrolita. Daljnje smanjenje debljine filma dovodi do smanjenja i_{kor} , najvjerojatnije zbog inhibicije anodnog procesa ionizacije metala pod ultratankim slojevima elektrolita. Takav sustav može se opisati jednostavnim međupovršinskim impedancijskim modelom koji uključuje otpor prijenosu naboja (R_{ct}) i kapacitet elektrokemijskog dvosloja (C_{dl}). Ova metoda primijenjena je u istraživanju korozije ugljičnog čelika pod ultratankim slojevima elektrolita debljine 5–25 μm , te je utvrđeno da brzina korozije postiže maksimalnu vrijednost kada je debljina približno 20 μm .⁵⁵

U svom istraživanju U. Rammelt i sur. ispitali su djelovanje i mehanizam inhibicije parnofaznog inhibitora na čeliku pomoću testa sublimacije. Rezultati su pokazali da mehanizam pasivacije jako ovisi o pH vrijednosti otopine, odnosno vrijednosti sloja vlage na površini metala koji je određen hlapljivošću VCI. Pasivacija je učinkovitija pri neutralnim do blago alkalnim uvjetima nego u jakim alkalnim uvjetima. Stupanj inhibicije ovisi o sposobnosti inhibitora da ispare u dovoljnoj mjeri kako bi zaštitili površinu.⁶⁴

D.Zhang i sur.⁶⁵ koristili su u svom istraživanju urea-aminski spoj kao inhibitor korozije u parnoj fazi. Za navedeni inhibitor ispitana su inhibicijska svojstva testom inhibicije u prano fazi uz gravimetrijskog određivanje brzine korozije (*Volatile Inhibiting Sieve test, VIS*) i elektrokemijskim mjerenjima. Rezultati su pokazali kako inhibitor pokazuje dobro zaštitno djelovanje na čelik. Suzbija anodnu reakciju korozije i pomiče korozijski potencijal prema pozitivnijim vrijednostima, stabilizira oksidni sloj i smanjuje hrapavost površine.⁶⁵

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

Chyhyrynets i sur.⁶⁷ istraživali su sastav hlapljivih frakcija iz isopropanola ekstrakta iz ulja od repice koristeći kromatografiju i masenu spektrometriju. Utvrđeno je da ekstrakt osigurava

visoku razinu zaštite od korozije metala kao hlapljivi inhibitor pod uvjetima periodičkog kondenziranja vlage. Brzina korozije čelika smanjuje se s povećanjem koncentracije inhibitora, a proces formiranja zaštitnog filma iz parne faze pokazuje dugoročan učinak. Film koji nastaje na čeličnoj površini iz plinsko-parne faze ekstrakta pruža visoku zaštitu pod uvjetima periodičnog kondenziranja vlage. Rezultati ubrzanih testova u vlažnoj atmosferi te polarizacijska istraživanja u modelnoj elektrolitskoj otopini potvrđuju da analizirani ekstrakt jamči visoku učinkovitost antikorozijske zaštite, bilo da se primjenjuje iz parne faze ili na nosaču (inhibicijski papir). S povećanjem koncentracije inhibitora također se bilježi smanjenje brzine korozije čelika.

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

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

Gulbrandsen i sur.⁷² istražili su učinkovitost inhibitora na korozijskim sustavima kojima su površine prekrivene slojevima željeznog karbonata, nekorodiranog željeznog karbida i

različitih drugih vrsta. Iz elektrokemijskih mjerenja metodom linearne polarizacije u konfiguraciji s tri elektrode određena je brzina korozije, koja je dodatno ispitana i potenciodinamičkom polarizacijom. Zaključeno je da djelovanje inhibitora na već korodiranim površinama pada s vremenom, gdje inhibitor teško ili sporo ulazi u duboke sferne jamice.⁷²

Prethodno prikazana istraživanja hlapljivih inhibitora uključivala su elektrokemijska mjerenja u masi elektrolita, a samo mali broj radova uključuje ispitivanja na planarnim elektrodama kakve su opisane u poglavlju o ispitivanju atmosferske korozije. Primjer takvih istraživanja su..

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

3 Eksperimentalni dio

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

Tablica 3.1. Udjeli legirnih elemenata u čeliku S235JR (maseni postotci)^[73]

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

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

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

Intenzitet atmosferske korozije ovisi o prisutnim plinovima i solima koji se otapaju u tankom filmu elektrolita koji prekriva metal. Najintenzivnija korozija uobičajeno se susreće u morskom okolišu gdje su prisutni kloridi. U gradskim i industrijskim sredinama prisutni su kiseli plinovi, kao što su NO_x, SO₂ i CO₂ koji također pojačavaju intenzitet atmosferske korozije. Zbog toga su u ovom radu korozijska ispitivanja, koja simuliraju uvjete atmosferske korozije, provedena s dva elektrolita. Prvi je simulirana otopina kisele kiše sastava 0,2 g/L Na₂SO₄, 0,2 g/L NaHCO₃ i 0,2 g/L NaNO₃ zakiseljena s 0,5 M H₂SO₄ tako da je pH = 6.5, drugi simulira morsku atmosferu i čini ga otopina 1% NaCl-a.

Djelovanje inhibitora je ispitano pod različitim eksperimentalnim uvjetima, i tipovima konstrukcijama eksperimentalnih sustava. Eksperimentalna istraživanja provedena su u masi otopine i tankom filmu elektrolita, pri sobnoj i povišenoj temperaturi (40 °C do 80 °C). Koncentracije inhibitora korištene u ispitivanju kretale su se od 0,1 g/L do 40 g/L. Ispitivanja su provedena uz različite konstrukcije elektroda i same elektrokemijske ćelije, što je detaljnije opisano u idućem poglavlju

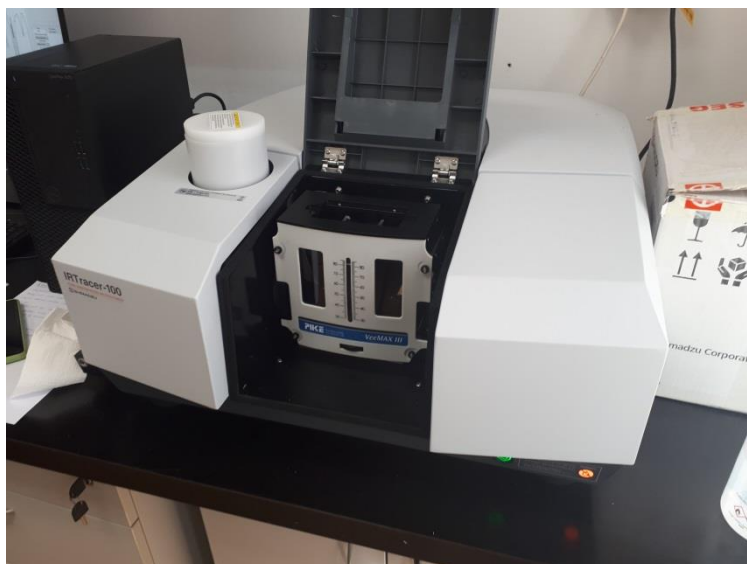
3.1 Eksperimentalne metode

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

3.1.1 FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *FTIR*) je naširoko korištena tehnika za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije tvari različitih agregatnih stanja.⁷⁴ FTIR spektrometar prikuplja spektralne podatke visoke razlučivosti u širokom spektralnom rasponu. Spektar pojedine molekule ovisi o prisutnim vezama koje vibriraju uslijed apsorpcije IR svjetlosti odgovarajuće valne duljine. Izazov kod korištenja FTIR-a su vodene otopine zbog svoje velike apsorpcije, kao i suprotno kisik i plemeniti plinovi koji ne apsorbiraju IR. Kako i male razlike u strukturi molekula čine razliku u IR apsorpcijskom spektru, on se smatra jedinstvenim kao što je i otisak prsta.⁷⁴

FTIR spektroskopija korištena je kako bi se potvrdila adsorpcija inhibitora na površinu čelika. Pločice od čelika prije postavljanja u staklene posude volumena 700 ml su obrađene na način da su se brusile s brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400, te potom polirale glinicom (α -Al₂O₃, 10 μ m), odmašćene etanolom, isprane destiliranom vodom i osušene. Pločice od čelika stavljale su se u staklene posude koje su sadržavale 0,2 g inhibitora i u staklenu posudu bez inhibitora te su postavljene u peć na 60 °C na 1 sat kako bi se ubrzalo hlapljenje inhibitora. Potom su pločice vađene iz staklenih posuda u određenim vremenskim intervalima (0-5-10-20-60-120 minuta) kako bi se snimili njihovi FTIR spektri. Ispitivanja na pločicama su provedena na uređaju Shimadzu IRTracer-100 metodom spekularne refleksije uz korištenje Veemax III (Pike Technologies) komore. Za ova mjerenja korišten je živa kadmij telurij detektor (MCT) hlađen tekućim. Područje mjerenja iznosi 4000 do 650 cm⁻¹ s rezolucijom 4 cm⁻¹ i 500 snimanja po uzorku. Nakon dobivenih odziva rezultati se obrađuju kroz atmosfersku korekciju kako bi uklonili vrhovi za atmosfersku vodu i CO₂. Za usporedbu snimljeni su i spektri praškastih inhibitora na modulu za prigušenu totalnu refleksiju (Attenuated Total Reflectance - ATR) s dijamantnim kristalom.



Slika 3.1 FTIR uređaj s Veemax III komorom

3.1.2 VIA test – test sposobnosti inhibicije pare

VIA (*Vapor Inhibitor Ability*, VIA) testom želi se procijeniti zaštita koju pruža pojedini VCI pri odabranim uvjetima vlažnosti zraka i temperature, uz eventualnu prisutnost dodatnih korozivnih vrsta u sustavu. Ispitivanje se provodi u četiri staklene posude koje na svojim poklopcima imaju postavljene metalne cijevi za postavljanje metalnih kupona. Metalni kuponi su najprije brušeni s brusnim papirom gradacije 800, 1200, 2400 grida i polirani glinicom. U tri posude postavlja se 0,2 g inhibitora u plastičnu lađicu, dok je četvrta bez inhibitora. Metalni kupon se postavlja u cijev na vrhu svake posude. Period u kojem je inhibitor hlapio i adsorbirao se na površinu kupona bio je 1 dan, u peći pri povišenoj temperaturi (40°C). Nakon djelovanja inhibitora na metalni kupon u posudu se dodaje se otopina glicerola i vode kojom se osigurava postizanje željene vlažnosti zraka (ovisno o omjeru glicerola i vode), kako bi došlo do kondenzacije na uzorku. Na taj način uzorak je pod djelovanjem korozije. Zaključak o djelovanju inhibitora donosi se kvalitativnom usporedbom izgleda uzorka koji nije bio u atmosferi inhibitora i onih koji jesu.⁷⁵ U ovom radu VIA testa rađen po njemačkoj DIN normi TL-8135-002 (Zaštita od korozije za vozila – Zaštita od korozije pomoću para inhibitora). A umjesto vode korištena je otopina kisele kiše, odnosno 1% NaCl u volumenu od 10 mL.

3.1.3 Elektrokemijske tehnike

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

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijske metode najčešće su metode za praćenje korozije u laboratorijskim istraživanjima i važne su za određivanje mehanizma inhibicije korozije. Uglavnom uključuju polarizacijska mjerenja i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (EIS). EIS je napredna, neinvazivna elektroanalitička tehnika koja se koristi za ispitivanje elektrokemijskih sustava – između ostalog u istraživanju korozije i učinkovitosti inhibitora korozije. EIS mjeri impedanciju (Z), tj. ukupni otpor koji sustav pruža protoku izmjenične struje. Ona uključuje i otpore prolasku izmjenične struje kroz otporničke, induktivne i kapacitivne elemente u elektrokemijskom sustavu. Impedancija tako ovisi o otporu elektrolita (R_s), otporu prijenosu naboja (R_{ct}), kapacitetu elektrokemijskog dvosloja (C_{dl}), a može ovisiti i o otporu i kapacitetu oksidnog sloja na površini metala ili difuzijskim procesima (Warburgov element). Često se dobiveni impedancijski spektri analiziraju pomoću električnih ekvivalentnih krugova (modela) kako bi se dobile vrijednosti navedenih impedancijskih parametara.

Dobiveni rezultati se prikazuju Nyquistovim i Bodeovim dijagramom.

EIS mjerenja su u ovom radu provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) s amplitudom od 10 mV i u frekvencijskom rasponu od 100 kHz do 10 mHz. Sva ispitivanja provedena su nakon 1 sata stabilizacije korozijskog potencijala, osim ako je drugačije specificirano za određeno mjerenje. Za usklađivanje eksperimentalnih podataka odabranim električnim ekvivalentnim krugovima korišten je program ZsimpWin. Sva elektrokemijska mjerenja provedena su pomoću potenciostata BioLogic SP-300 i programa EC-Lab (Biologic, Seyssinet-Pariset, Francuska).

Polarizacijska mjerenja

Polarizacijska mjerenja se zasnivaju na djelovanju na uzorak (metal) koji se polarizira na način da se primjenjuje napon različit od potencijala otvorenog kruga (E_{OC}) samog uzorka. Mjeri se struja koja teče kao odgovor na promjenu potencijala, te iz toga polarizacijska krivulja. Tafelova ekstrapolacija je metoda koja se koristi za određivanje kinetičkih parametara, korozijskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozijske struje (j_{kor}) ekstrapolacijom pravaca iz linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje u polilogaritamskom

dijagramu $\log j - E$.⁷⁶ Korozijska struja i potencijal određuju se iz sjecišta anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Metoda se koristi za ispitivanje brzine korozijske, učinkovitosti inhibitora, te mehanizama reakcija na metalnim površinama u korozivnim sredinama.

U ovom radu polarizacijska mjerenja provedena su u širem rasponu potencijala od -150 mV u odnosu na EOC do $+150$ mV u odnosu na EOC, s brzinom polarizacije od $0,166$ mV/s. Za određivanje korozijskih parametara iz polarizacijskih krivulja korištena je Tafelova metoda ekstrapolacije. U ovom radu za polarizacijska mjerenja korišten je samo troelektrodni sustav koji se sastojao od radne elektrode od ispitivanog S235JR čelika, protuelektrode u obliku grafitnog štapića i referentne zasićene kalomel elektrode.

Optička mikroskopija

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



Slika 3.2 Optička mikroskopija

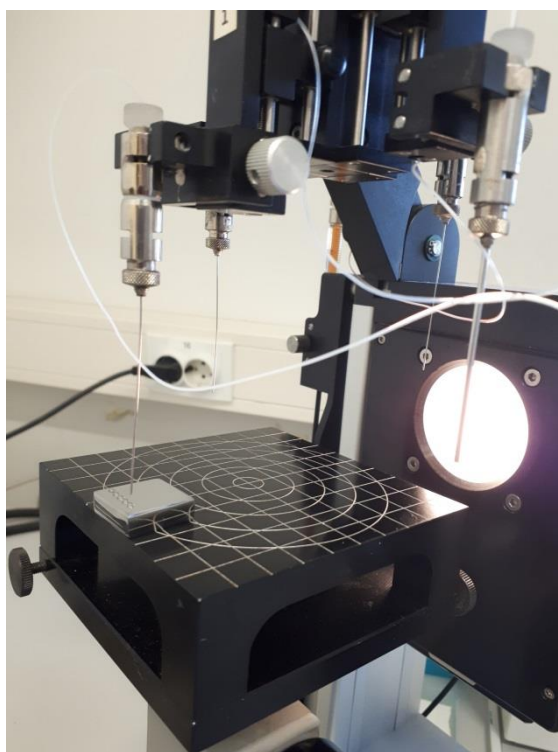
Mjerenja kontaktnog kuta vode

Kako bi se utvrdio utjecaj ispitivanih inhibitora na površinska svojstva čelika provedena su ispitivanja goniometrijskom metodom, odnosno metodom određivanja kontaktnog kuta vode.. Kontaktni kut je kut koji zatvara rub kapljice kapljevine (najčešće vode) s površinom uzorka. Ovaj kut je pokazatelj koliko se kapljevina "širi" po površini. U slučaju kada je ispitna kapljevina voda moguće su slijedeće situacije:

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

Povećanje kontaktnog kuta vode nakon izlaganja uzorka parama inhibitora značiti da je površina postala više hidrofobna, što ukazuje na efikasno vezivanje inhibitora. Pomoću mjerenja kontaktnog kuta može se neizravno procijeniti prisutnost i debljina inhibitornog sloja. Hidrofobni slojevi bolje štite od prodora vode i elektrolita, čime se smanjuje korozija.

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

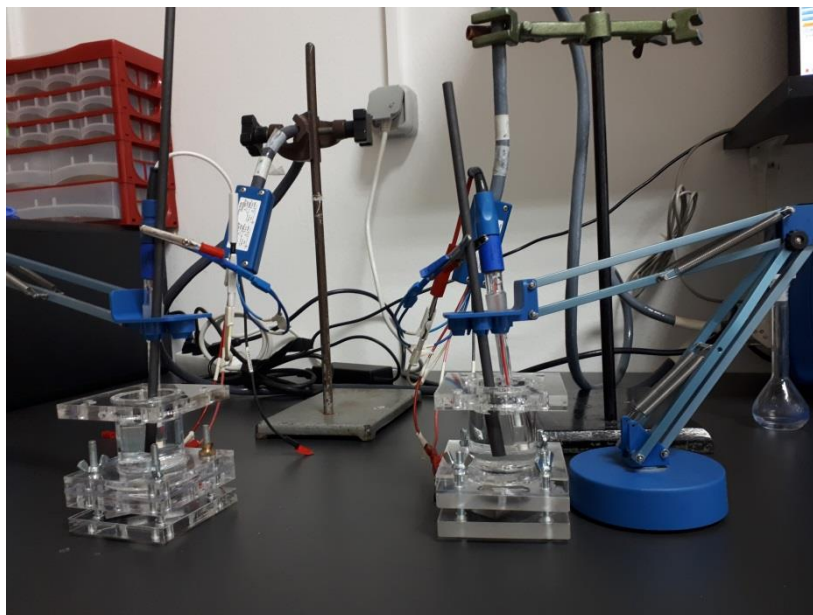


Slika 3.3 Prikaz ispitivanja čeličnih pločica metodom kontaktnog kuta

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

3.2 Ispitivanja u masi otopine - troelektrodna elektrokemijska ćelija

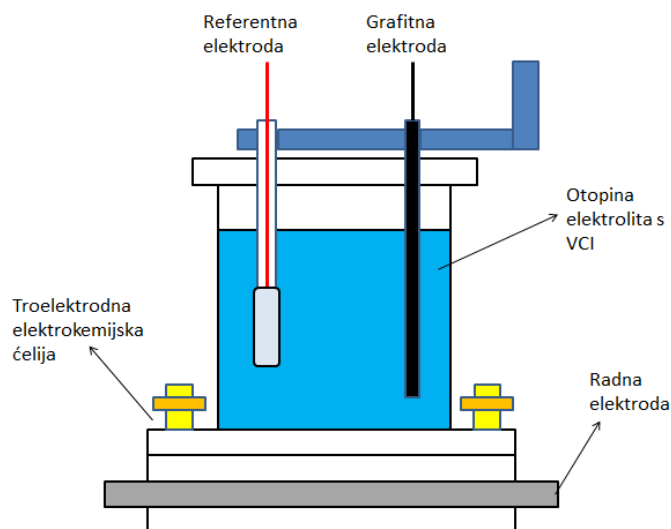
Ispitivanja u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji provedena su u masi elektrolita kao što je prikazano na slici 3.4.



Slika 3.4 Sustav troelektrodne elektrokemijske ćelije s pločicom 5 x 5 cm

Čelične pločice dimenzija 5 x 5 cm korištene su kao radne elektrode. Pločice su izbrušene brusnim papirom finoće 800, 1200, 2400, te potom odmašćene etanolom i ispirane destiliranom vodom. Nakon sušenja pločice se postavljaju u posebno dizajnirane elektrolitske ćelije koje na dodirnoj strani pločice i elektrolita imaju gumene brtve koje osiguravaju da ispitna površina bude 4.91 cm². Troelektrodni elektrokemijski sustav (slika 3.5) još sadrži protuelektrodu (grafit) i referentnu (zasićenu kalomel elektrodu) uronjene u otopinu kisele kiše ili otopinu 1% NaCl-a. Istraživanja su provedena u ćelijama s 50 mL korozivne otopine. Radna elektroda (čelična pločica) je elektroda u elektrokemijskom članku na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija koja se proučava. Protuelektroda (grafitna) je elektroda koja služi za zatvaranje strujnog kruga s radnom elektrodom i tako omogućuje protok struje tijekom elektrokemijskog ispitivanja. Referentna (kalomel) elektroda omogućuje mjerenje potencijala radne elektrode. To je elektroda konstantnog potencijala koja ne ovisi o sastavu otopine. Ispitivano je djelovanje dva komercijalna hlapljiva inhibitora u prahu (inhibitori A i B) pri različitim koncentracijama i to nakon 1 sat od uranjanja u ispitivani elektrolit kako bi se uspostavila stabilna vrijednost korozijskog potencijala. Ispitivanja su provedena pri sobnoj

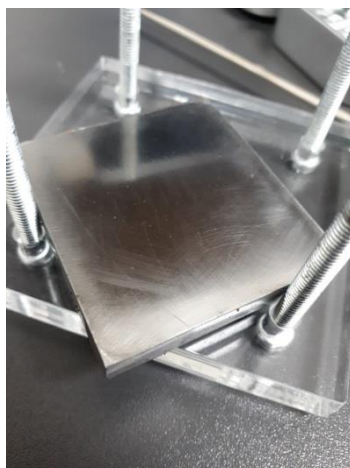
temperaturi od 25⁰C. Dodatna ispitivanja provedena su kod povišene temperature od 40⁰C, no tu su korištene pločice manjih dimenzija, što će biti prikazano u nastavku.



Slika 3.5 Shematski prikaz sustav troelektrodne elektrokemijske ćelije

Dio ispitivanja proveden je na čistim metalnim površinama, a dio na korodiranim (slika 3.6 i 3.7). Korodirane površine dobivene su tako da se uzorci postavljaju u čašu u kojoj se nalazi otopina umjetne kiše (0.2 g/L NaNO₃, 0.2 g/L NaHCO₃, Na₂SO₄, pH=8) u kojoj stoje četiri dana, nakon kojeg se jedan dan suše, pa ponovno uranjaju u otopinu na jedan dan, nakon kojeg opet slijedi sušenje od jednog dana sve na sobnoj temperaturi. Svrha ovakvog postupka je da se na pločicama dobije hrđa koja nije lako topiva u ispitivanim elektrolitima i dobro prijanja uz metalnu površinu. Ispitivanja na korodiranim pločicama provedena samo pri sobnoj (25⁰C) temperaturi.

Osim laboratorijski dobivene hrđe korištene su i pločice s hrđom s terena (slika 3.8) koja je nastala u realnim uvjetima primjene kroz dulji vremenski period.



Slika 3.6 Čisti uzorak metala nakon poliranja



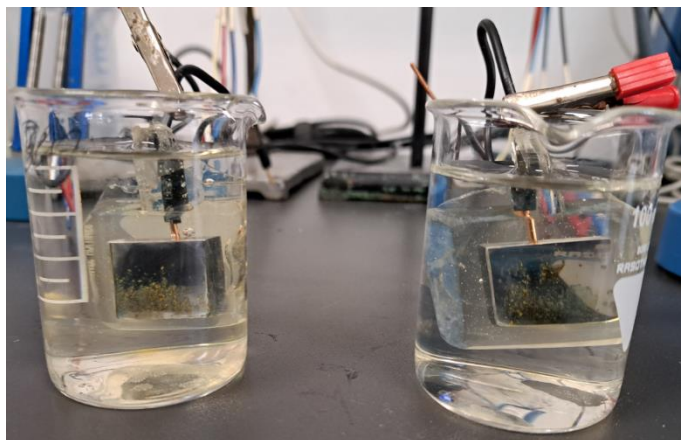
Slika 3.7 Laboratorijski dobivena hrđa na uzorcima metala



Slika 3.8 Pločice korodiralog metala uzete s terena

Korozivna ispitivanja provedena su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) nakon koje slijede polarizacijska mjerenja. Ispitan je raspon koncentracija inhibitora od 4 – 40 g/L za otopinu kisele kiše, odnosno 10 – 40 g/L za otopinu NaCl-a nakon 2 sata od uranjanja u otopinu..

Za ispitivanja u masi otopine pri povišenoj temperaturi (40⁰C) korištene su elektrode od čeličnih pločica dimenzija od 1,9 x 1,9 cm (slika 3.9).



Slika 3.9 Elektroda s pločicom 1,9 x 1,9 cm



Slika 3.10 Ispitivanje u masi otopine elektrode s pločicom 1,9 x 1,9 cm pri povišenoj temperaturi

Pločice su najprije brušene brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400 sa svih strana radi skidanja boje i korozijskih produkata. Na pozadinu se lemi bakrena žica radi ostvarivanja elektrodnih kontakata. Pločice su potom stavljene u čašu s etanolom u ultrazvučnu kupelj kako bi se uklonile nečistoće. Osušene i očišćene zalemljene pločice postavljaju se u kalupe u koje se ulijeva smjesa smole. Smjesa smole sastoji se od dvokomponentne epoksidne smole (Novapox veza) s komponentom A i B u težinskom omjeru A:B = 2:1 koje se zamješavaju u čaši koja se stavlja u vakuum kako bi se uklonili mjehuriće zraka. Tako dobivene elektrode nakon sušenja poliramo ponovno brusnim papirom gradacije 800, 1200 i 2400 prednje strane za elektrokemijska mjerenja. Istraživanja su provedena pri povišenoj temperaturi od 40⁰C,

korištenjem vodene kupelji (slika 3.10). Ispitivana su dva komercijalna hlapljiva inhibitora u prahu (inhibitori A i B) u različitim koncentracijama. Inhibitori su otopljeni u jednom od prethodno spomenutih korozivnih elektrolita u koncentraciji od 20 g/L, a njihov odziv je mjeren 1 sat nakon postavljanja eksperimenta.

3.2.1 Ispitivanja u troelektrodnom sustavu s agarom

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

Ispitivanje započinje pripremom čeličnih pločica dimenzija 5 x 5 cm koje se prije postavljanja u staklenu posudu poliraju brusnim papirom finoće 800, 1200, 2400, odmastite etanolom i isperu destiliranom vodom. Nakon sušenja postavljene su u staklenu posudu u koju je istovremeno dodano i 0,2 g inhibitora. Nakon 3 dana hlapljenja u staklenoj posudi dodaje se 10 mL otopine glicerola i destilirane vode ili otopina 1% NaCl, odnosno simulirana otopina kisele kiše (0,2 g/L NaNO₃, 0,2 g/L NaHCO₃, Na₂SO₄, pH=6,5). Otopina se dodaje kako bi ispitali djelovanje inhibitora u parnoj fazi na površini čelične pločice (slika 3.11). Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi 25°C.

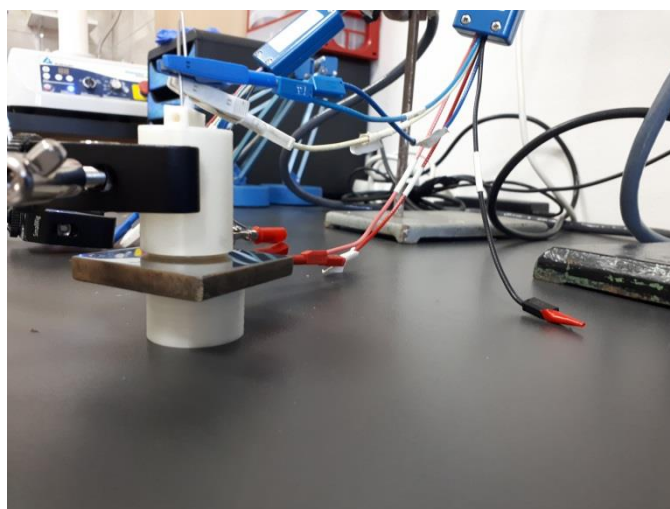
Nakon djelovanja inhibitora pločica je postavljena za ispitivanje u troelektrodnom sustavu s elektrolitom u obliku agara hidrogela površine 4,91 cm². Agar hidrogel se dobiva na način da se prirodni agar pomiješa s otopinom kisele kiše i zagrije do vrenja kako bi se agar otopio (0,5 g agara na 20 mL kisele kiše za jednu elektrodu). Potom se bistra otopina ulije u kalup i ostavi na hlađenju. U kalup se stavljaju i dvije elektrode od nehrđajućeg čelika od kojih će jedna služiti kao pseudoreferentna elektroda, a druga kao protuelektroda (slika 3.12.). Tako pripremljen mjerni sustav se prilaže na površinu čelične pločice tretirane inhibitorom (slika 3.13) koja predstavlja radnu elektrodu. Mjerenje se odvija u tankom filmu zbog male debljine hidrogela od agara.⁷⁷



Slika 3.11 Djelovanje inhibitora u parnoj fazi na čeličnu pločicu 5 x 5 cm



Slika 3.12 Agar hidrogel

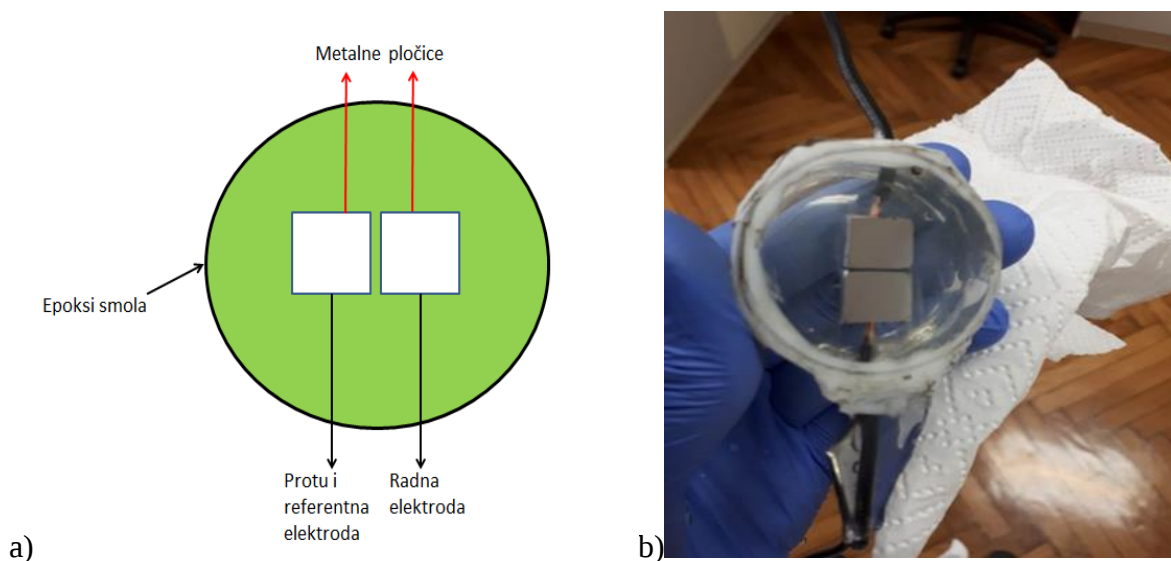


Slika 3.13 Troelektroдни sustav s agar hidrogelom

3.3 Istraživanja na planarnim elektrodama

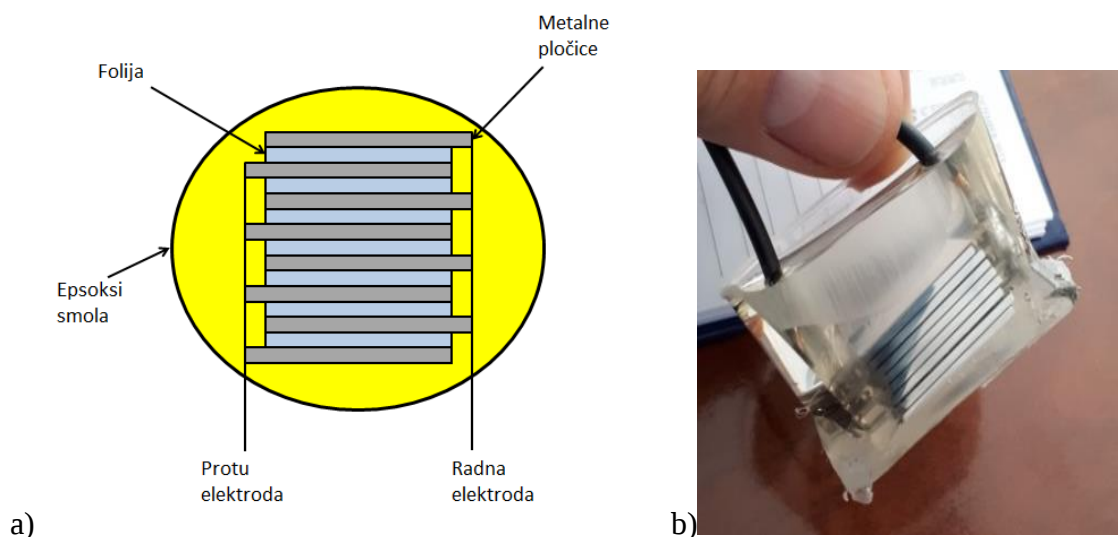
U ovom radu istraživanja u tankom filmu elektrolita provedena su na planarnim elektrodama različitih izvedbi. Planarne elektrode mogu se podijeliti na sustav s: dvije elektrode u obliku disk pločica i sustav elektroda u obliku češlja s 8, odnosno 9 identičnih pločica.

Sustav s dvije elektrode u obliku disk pločica prikazan je na slici 3.14. Par identičnih metalnih pločica ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)⁵⁵ ugrađen je paralelno u epoksidnu smolu s razmakom od 1 mm između pločica. U ovoj postavi jedna čelična pločica EN 10025 S235JR služila je kao radna elektroda, dok je druga istovremeno služila kao protu i referentna elektroda. Elektrode su pripremljene na način da se na pozadinu dviju pločice dimenzija $1 \times 1\text{ cm}$ lemi po jedna bakrena žica radi ostvarivanja elektrodnih kontakata. Pločice su potom pločicu stavljaju u čašu s etanolom u ultrazvučnu kupelj kako bi se uklonile nečistoće. Osušene i očišćene zalemljene pločice postavljaju se u kalupe na koje se ulijeva smjesa dvokomponentne epoksidne smole (Novapox veza), pri čemu su elektrode fiksirane za podlogu i razmaknute 1 mm.



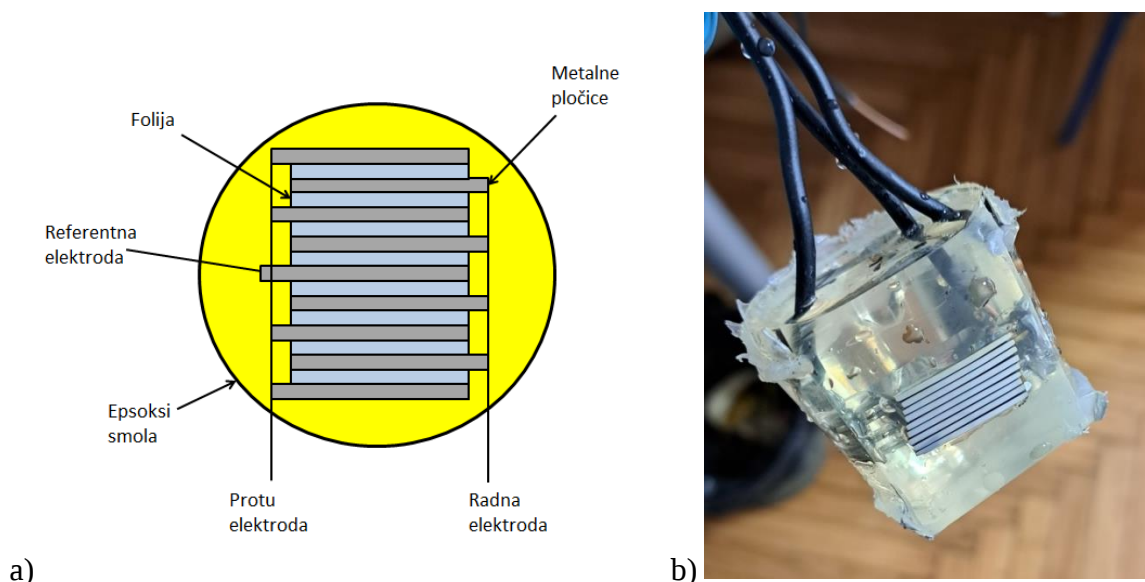
Slika 3.14 a) Shematski prikaz sustava s dvije elektrode; b) Sustav s dvije elektrode

Sustav 8 elektroda u obliku češlja⁷⁸ izrađena je od pločica od ugljičnog čelika (EN 10025 S235JR) s izloženom površinom od $2 \times 0,1\text{ cm}$, pri čemu je 8 identičnih pločica bilo međusobno odvojeno folijama debljine 0,5 mm prije nego što su učvršćene u epoksidnu smolu²⁶. Četiri od tih pločica služile su istovremeno kao protuelektrode i pseudoreferentne elektrode, dok su preostale četiri korištene kao radne elektrode (slika 3.15).



Slika 3.15 a) Shematski prikaz sustava s 8 elektroda u obliku češlja; b) Sustav elektroda u obliku češlja

Sustav od 9 elektroda u obliku češlja također je izrađen od pločica od ugljičnog čelika (EN 10025 S235JR) s izloženom površinom od $2 \times 0,1$ cm, pri čemu je 9 identičnih pločica bilo međusobno odvojeno folijama debljine 0,5 mm prije nego što su učvršćene u epoksidnu smolu (slika 3.16). Četiri od tih pločica služile su kao protuelektrode, četiri su korištene kao radne elektrode, dok je središnja pločica imala ulogu pseudoreferentne elektrode.



Slika 3.16 a) Shematski prikaz sustava 9 elektroda u obliku češlja; b) Elektroda u obliku češlja

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

strane.

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

Navedeni sustavi elektroda su prije eksperimenta brušeni brusnim papirom granulacije 800, 1200 i 2400; odmašćene etanolom; te isprane destiliranom vodom. Istraživanja su provedena u dva korozivna medija koji simuliraju uvjete atmosferske korozije: otopina umjetne kisele kiše (0,2 g/L NaNO_3 , 0,2 g/L NaHCO_3 i 0,2 g/L Na_2SO_4 , pH = 6,5) i 1% otopina NaCl (koja simulira morsku atmosferu). Ispitivana su dva komercijalna hlapljiva inhibitora u prahu (inhibitori A i B) u različitim koncentracijama. Inhibitori su otopljeni u jednom od prethodno spomenutih korozivnih elektrolita u koncentraciji inhibitora od 20 g/L. Istraživanja su provedena u masi elektrolita (50 mL) u čaši, pod tankim filmom elektrolita (s ili bez filter papira) kao i uz hlapljenje inhibitora, te kapanje elektrolita s ili bez inhibitora ovisno o odabranom sustavu zasebno. Debljina tankog sloja elektrolita kontrolirala se volumenom elektrolita koji je kapnut na definiranu površinu elektrode pomoću mikropipete. Zatim se elektrolit pažljivo razmazao po površini elektrode pomoću metalne štrcaljke tako da debljina sloja iznosi približno 0,5 mm ili se kapnulo na filter papir koji bi ravnomjerno rasporedio elektrolit po površini. Za ispitivanja metodom tankog sloja korištena je zatvorena komora (volumena 3 L) s dodanom malom količinom destilirane vode na dnu komore, kako bi se osigurala visoka vlažnost unutar komore i spriječilo isparavanje tankog sloja elektrolita. Mjerenja korozije provedena su za sve tipove elektroda korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Eksperimentalna ispitivanja provedena su za ispitivanja u masi otopine i tankom filmu pri sobnoj i povišenoj temperaturi (40°C) u vremenu do 1 sat ispitivanja. Izvođenje procesa tankog filma elektrolita metodom hlapljenja inhibitora provodilo se u peći pri 40°C u vremenu od 20 sati s količinom inhibitora od 0,2 g u zatvorenoj komori za disk elektrodu.

3.3.1 *Mjerenja na disk elektrodi*

Tako dobivene elektrode nakon sušenja poliramo ponovno brusnim papirom 800, 1200 i 2400 grida s prednje strane za elektrokemijska mjerenja. Mjerenje na disk pločicama obavljalo se na čistoj površini. Uz pomoć površine prati se djelovanje inhibitora, a mjerenja se obavljaju u masi elektrolita (u čaši) i u tankom filmu s ili bez inhibitora. Mjerenja u masi elektrolita

provedena su s 50 mL otopine elektrolita (koncentracije 20 g/L) pri sobnoj temperaturi od 25°C. Mjerenja u tankom filmu elektrolita na površini pločice možemo postići na dva načina: hlapljenjem inhibitora (kondenzacija uslijed isparavanja inhibitora i okolne vode u zabrtvljenoj komori pri povišenoj temperaturi) i kapanjem elektrolita uz pomoć mikropipete (120 µL) u zabrtvljenoj komori s filter papirom na površini pločice. U prvom slučaju hlapljenje 0,2 g inhibitora iz postavljene lađice unutar komore događa se pri povišenoj temperaturi od 40°C nakon 20 sati u peći, gdje vodu u komoru dodajemo prije postavljanja u peć. Dolazi do kondenzaciji na površini čelične pločice i stvaranja tankog sloja. Nakon provedenog vremena u peći komora se ostavlja da se ohladi na 2 sata. Drugo mjerenje počinje kada mikropipetom naneseemo otprilike 120 µL otopine kisele kiše pH=6.5 ili 1% NaCl-a, s ili bez inhibitora. Kod kapanja elektrolita na površinu čelične pločice govorimo o otopini inhibitora koncentracije 20 g/L. Dolazi do ravnomjerne raspodjele elektrolita na površini čelične pločice i stvaranja tankog sloja. Za sve navedene procese u masi otopine i u tankom sloju s filter papirom korištena je koncentracija od 20 g/L pri analizi, a rezultati su prikazani nakon 1 sat od početka mjerenja kao i za hlapljenje 0,2 g inhibitora. Kada govorimo o temperaturi na kojima se radilo ispitivanje ona je 25°C i 40°C.

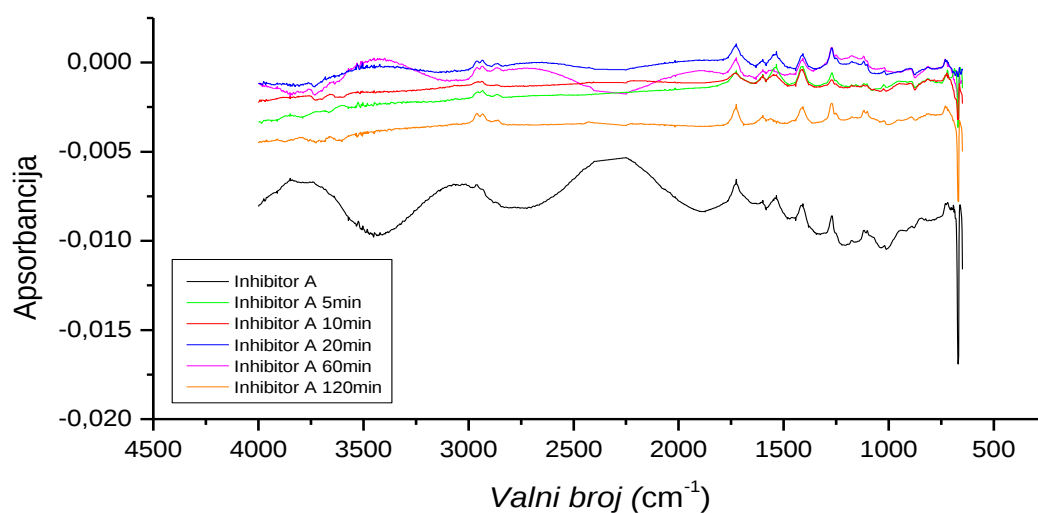
3.3.2 *Mjerenja na češalj elektrodi*

Pločice dimenzija 2 x 0,1 cm su malo kompleksnije izrade pošto se jedna vrsta sastoji od 8, odnosno 9 međusobno jednakih pločica.

Nakon sušenja oba tipa elektroda se poliraju brusnim papirom te 800, 1200 i 2400 grida s jedne strane na kojoj ćemo vršiti mjerenja. Pločicu prije mjerenja polijevamo etanolom radi odmašćivanja i ispiramo destiliranom vodom. Mjerenje na češalj pločicama obavljalo se na čistoj površini. Uz pomoć površine prati se djelovanje inhibitora, a mjerenja se obavljaju u masi elektrolita i u tankom filmu s ili bez inhibitora. Mjerenja u masi elektrolita provedena su s 50 mL otopine elektrolita (koncentracije 20 g/L). Mjerenja u tankom filmu elektrolita na površini pločice možemo postići kapanjem elektrolita uz pomoć posebne mikropipete u zabrtvljenoj komori metodom kapi i drugi način je uz kapanje otopine elektrolita na filter papir na površini pločice. Sva mjerenja u masi otopine i u tankom sloju obavljena su pri sobnoj temperaturi od 25°C. Za sve navedene procese korištena je koncentracija od 20 g/L pri analizi od 1 sat od početka mjerenja. Pristup je identičan načinu kao i na disk pločicama koje se tretiraju djelovanjem jedne od otopina kiselom kišom pH=6,5 ili otopinom 1% NaCl-a radi mjerenja brzine korozije.

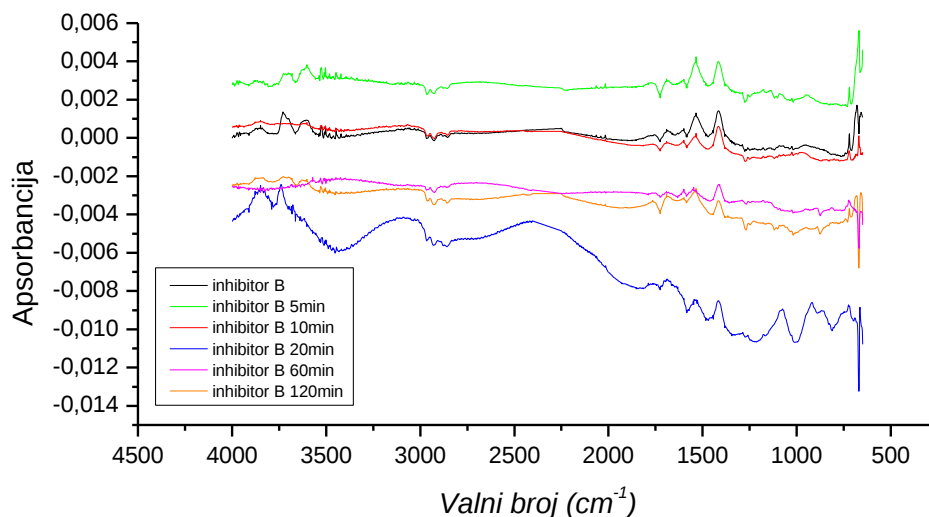
4 Rezultati i diskusija

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) analizirani su uzorci čelika koji su bili smješteni u zatvorene posude sa 0,2 g praškastih inhibitora, pri 60 °C, kako bi se potvrdila njihova adsorpcija iz parne faze. Površina čeličnih pločica snimana je nakon 1 h te potom još periodički kroz 2h. Slika 4.1. prikazuje dobivene FTIR spektre za pločice koje su bile izložene atmosferi s inhibitorom A kao i spektar samog inhibitora.



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

S obzirom na grafički prikaz (slika 4.1) koji je nakon obrade atmosferskom korekcijom dao uvid u adsorpciju inhibitora na površini čelika vidljivo je da razlike u pikovima za inhibitora A postoje i očituju se s vremenom.



Slika 4.2 Prikaz spektra inhibitora B nakon provedenih 1 sat u peći na 60 °C

S obzirom na grafički prikaz (slika 4.2) koji je nakon obrade atmosferskom korekcijom dao uvid u adsorpciju inhibitora na površini čelika vidljivo je da razlike u pikovima za inhibitora B postoje i očituju se s vremenom.

Rađeno je i ispitivanje utjecaja hlapivosti inhibitora u čepu i lađici pri sobnoj i povišenoj temperaturi. Rezultati ispitivanja inhibitora A u uvjetima nakon dva sata pri sobnoj temperaturi gdje je početna masa inhibitora bila 0,2 g u čepu i lađici prije postavljanja u tri staklene posude. Prosječna masa koja je ishlapila u sve tri staklene posude za čep bila je 0,00076 g, dok je za lađicu bila 0,00078 g.

Ispitivanje inhibitora B pri sobnoj temperaturi nakon dva tjedna za čep s manjom površinom bila je 0,00013 g, dok je za lađicu bila 0,00063 g. Rezultati za oba inhibitora upućuju bolje hlapljenje na većoj površini lađice, gdje inhibitor A pokazuje bolju hlapljivost u kratkom vremenu unutar zatvorene staklene posude pri sobnoj temperaturi.

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

Na slici 4.3. dan je izgled uzoraka nakon ispitivanja djelovanja inhibitora A u otopini kisele kiše. U desnom gornjem uglu je prikaz uzorka koji je bio u posudi bez inhibitora, dok su ostala tri uzorka bila u posudama s inhibitorom.



Slika 4.3 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora A u kiseloj kiši

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



Slika 4.4 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora A u 1% NaCl

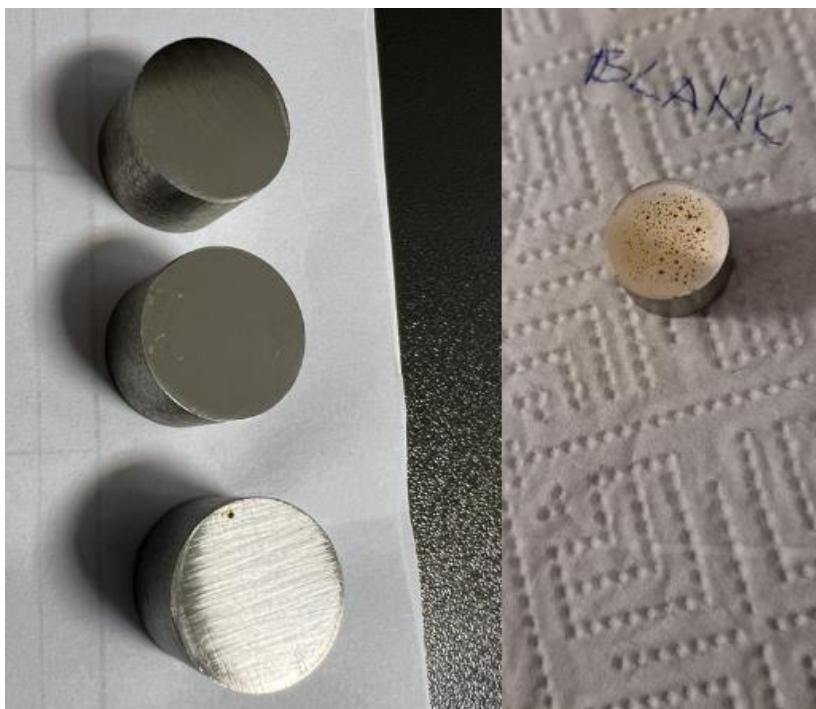
Na slici 4.4 nema vidljivih promjena na površini metala. S obzirom na vizualni pregled ostalih kupona vidimo da spadaju u razred 3 po normi TM0208-2008, koji ocjenjuje inhibitor kao jako dobro zaštitno sredstvo protiv korozije pod djelovanjem otopine 1% NaCl-a.

Nakon inhibitora A slijedi prikaz djelovanja inhibitora B u otopini kisele kiše (slika 4.5).



Slika 4.5 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora B u kiseloj kiši

Na slici 4.5 vidljivo je kako svi metalni kuponi na svojoj površini imaju izražene korozijske produkte. Djelovanje inhibitora B u otopini kisele kiše se s obzirom na vizualni pregled po normi TM0208-2008 može ocijeniti za tri kupona koji su bili pod utjecajem inhibitora B da donja dva od kupona koji imaju ujedino i najmanje produkata na svojoj površini spadaju pod razred 2 koji ocjenjuje stanje površine kao umjerena korozija gdje inhibitor ima zaštitni učinak. Gornji kupon koji je bio pod utjecajem inhibitora B spada pod razred 1 koji ocjenjuje stanje površine kao blaga korozija što znači da je došlo do manjih oštećenja kupona, ali je zaštita ipak uspjela značajno smanjiti brzinu korozije u odnosu na kupon bez zaštite pod utjecajem otopine kisele kiše.

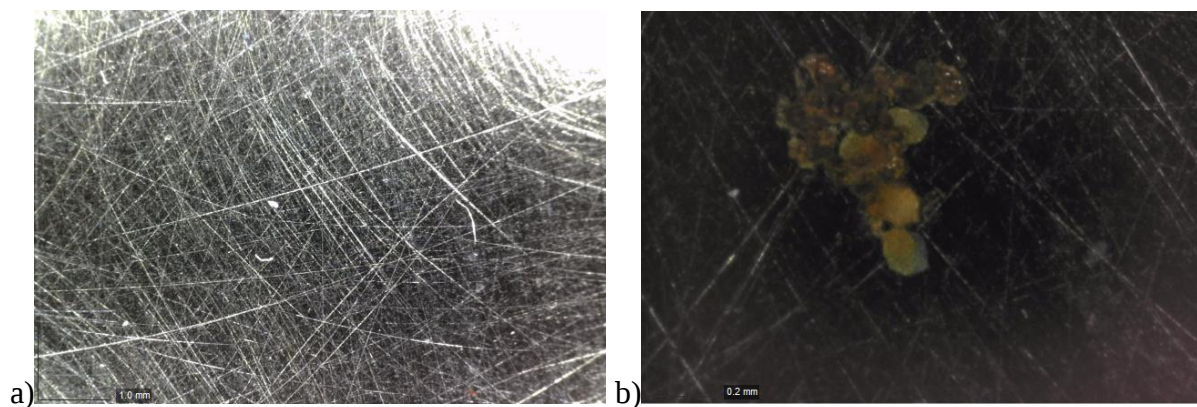


Slika 4.6 Izgled kupona čelika nakon djelovanja inhibitora B u 1% NaCl

Na slici 4.6 jedan metalni kupon na dnu slike koji je bio pod utjecajem inhibitora ima na svojoj površini korozijske produkte. Takav kupon spada pod razred 2 koji ocjenjuje stanje površine kao umjerena korozija gdje inhibitor ima zaštitnički učinak. S obzirom na vizualni pregled ostalih kupona koji nemaju korozijske produkte po klasifikaciji spadaju u razred 3 po normi TM0208-2008, koji ocjenjuje inhibitora kao jako dobro zaštitno sredstvo protiv korozije pod utjecajem otopine 1% NaCl-a.

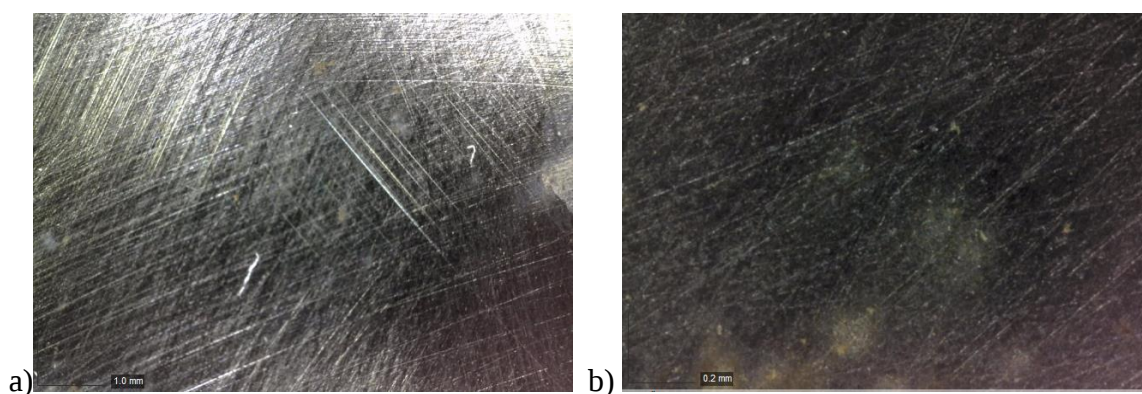
Elektrokemijska tehnika - optička mikroskopija korištena je za snimanje površine metalnih uzoraka s povećanjem od 50x i 250x, a površina je snimljena kamerom za uzorak koji nije tretiran inhibitorom i za uzorke tretirane inhibitorom A i B u otopinama kisele kiše pH=6.5.

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



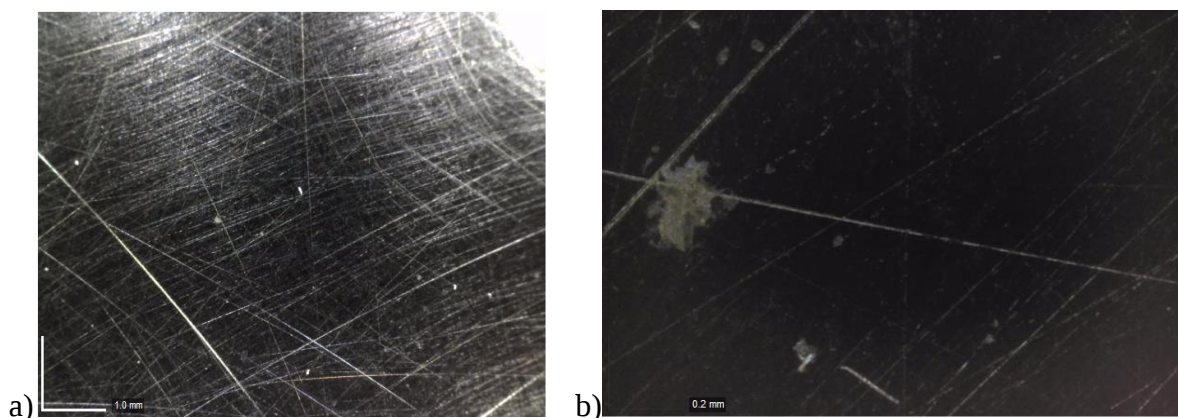
Slika 4.7. a) Uzorak površine pločice koja nije tretirana inhibitorom pri povećanju od 50x; b) 250x

Čelična pločica koja nije tretirana inhibitorom pri povećanju od 50x (slika 4.7a) ne pokazuje na površini bitnu promjenu, dok se pri povećanju od 250x (slika 4.7b) uočava nastajanje korozivnih produkata.



Slika 4.8.a) Uzorak površine pločice tretirane inhibitorom B pri povećanju od 50x; b) 250x

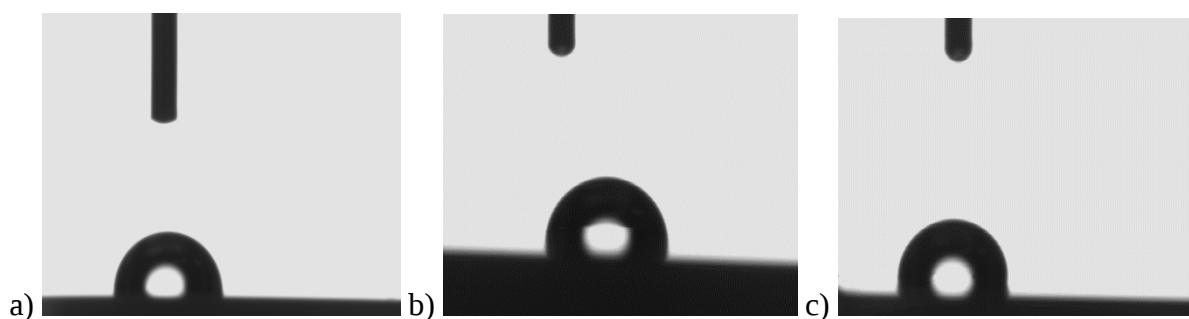
Promjene na površini čelične pločice štćene inhibitorom B vidljive su tek pri povećanju od 250x (slika 4.8b) na kojem se mogu vidjeti mrlje korozijskih produkata nastalih zbog korozivne otopine kisele kiše.



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

Promjene na površini čelične pločice štćene inhibitorom A vidljive su tek pri povećanju od 250x (slika 4.9b) na kojem se mogu vidjeti mrlje korozijskih produkata nastalih zbog korozivne otopine kisele kiše.

Sljedeća elektrokemijska tehnika koja se provodila je metoda kontaktnog kuta za procjenu hidrofobnost ili hidrofilnost površine. Mjerenje se provodilo na metalnim pločicama 5 x 5 cm koji su postavljene u staklene posude na mjesec dana s 1g uzorka inhibitora A ili B pri sobnoj temperaturi.



Slika 4.10. a) Prikaz površine čelične neinhibirane pločice; b) Prikaz površine čelične pločice nakon djelovanja inhibitora A; c) Prikaz površine čelične pločice nakon djelovanja inhibitora

B

Tablica 4.1. Prikaz rezultata mjerenja kontaktnog kuta vode

Uzorak	Kontaktni kut (Θ) / °
Neinhibirani uzorak	105,1
Inhibitor A	106,9
Inhibitor B	112,1

Nakon obrade podataka dobivenih uz pomoć kontaktnog kuta iz tablice 4.1. vidi se da za sve tri površine imamo hidrofobnu površinu. Hidrofobnost raste kada površinu čelika tretiramo inhibitorom što znači da se inhibitori dodatno zaobljuju kapljicu i sprječavaju njeno vezivanje za površinu. Na taj način inhibitori bolje štite čeličnu površinu od prodora vode i elektrolita, čime se smanjuje korozija. Inhibitori se efikasno vežu za površinu čelične pločice.

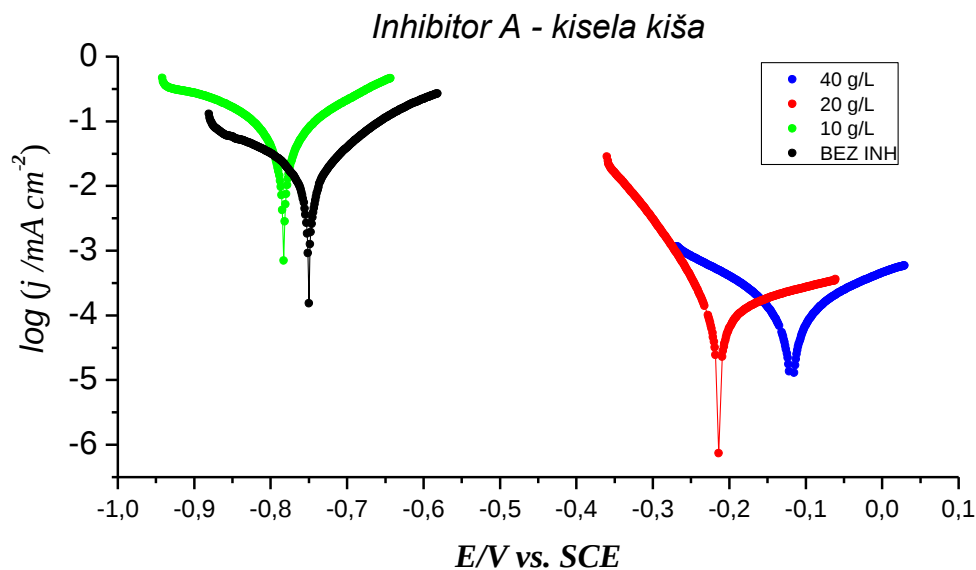
4.1 Ispitivanja u troelektrodnom sustavu

4.1.1 Utjecaj medija – čista površina

Početna istraživanja provedena su u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji s ciljem ispitivanja ponašanja dva odabrana hlapljiva inhibitora korozije u masi elektrolita. U tu svrhu provedena su polarizacijska mjerenja u otopini umjetne kisele kiše i u 1% otopini NaCl-a. Oba medija su zanimljiva za studije atmosferske korozije, pri čemu jedan predstavlja elektrolit koji pokriva površinu u zagađenim urbanim područjima, a drugi predstavlja elektrolit u morskoj atmosferi.

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

Na slici 4.11 prikazane su polarizacijske krivulje ugljičnog čelika u otopini kisele kiše s dodatkom inhibitora A. Mjerenja su provedena u širem rasponu koncentracija inhibitora od prikazanog, no inhibicijski učinak je opažen tek pri koncentracijama višim od 10 g/L. Značajan pomak polarizacijskih krivulja prema pozitivnijim potencijalima i nižim gustoćama struje pri višim koncentracijama inhibitora ukazuje na to da je inhibitor A pretežno anodnog tipa. Iako sastav formulacije inhibitora nije u potpunosti poznat, oba ispitivana inhibitora temelje se na benzoatima. Iz literature je poznato da su benzoati pretežno anodni inhibitori koji pospješuju pasivaciju čelika⁷⁹⁻⁸¹.



Slika 4.11 Polarizacijske krivulje za čelik u otopini kisele kiše s različitim koncentracijama inhibitora A nakon 2 sata uranjanja (troelektrodna ćelija)

Za određivanje gustoće korozijskih struja korištena je metoda Tafelove ekstrapolacije. Dobivene vrijednosti gustoća korozijskih struja (j_{kor}), korozijskih potencijala (E_{kor}) te nagiba anodnih (β_A) i katodnih (β_K) Tafelovih pravaca prikazane su u tablici 4.2. Djelotvornost inhibitora izračunata je prema jednadžbi 3.

Jednadžba za izračunavanje djelotvornosti inhibitora:

$$IE(\%) = \frac{(j_{NEINH} - j_{INH})}{j_{NEINH}} \quad (3)$$

j_{NEINH} - gustoća korozijske struje bez inhibitora

j_{INH} - gustoća korozijske struje s inhibitorom

IE - učinkovitost inhibicije za mjerenu koncentraciju

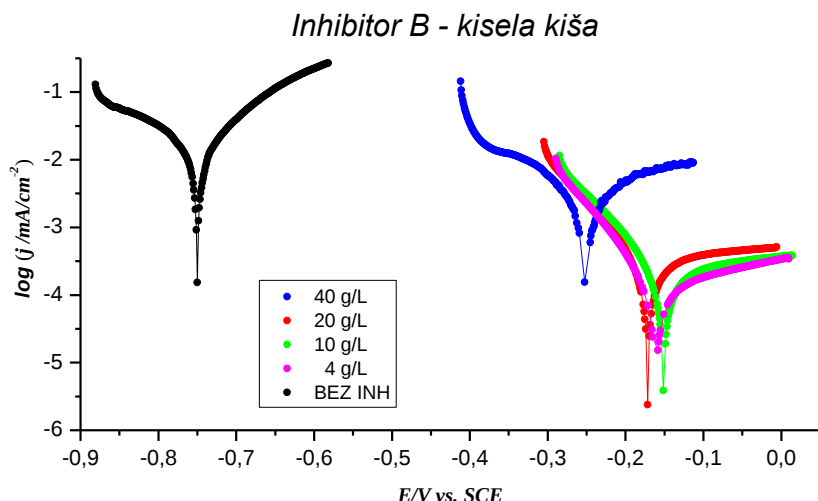
Podaci iz tablice 4.2 pokazuju da je za inhibitor A, pri koncentraciji od 20 g/L, postignuta visoka učinkovitost od 96,44%. Kada je koncentracija dodatno povećana na 40 g/L, učinkovitost inhibitora nije se poboljšala. Pasivirajući učinak inhibitora A vidljiv je iz povećanja vrijednosti β_A u otopinama koje sadrže inhibitor u usporedbi s onima bez inhibitora, što ukazuje na stvaranje zaštitnog filma na površini čelika. Za anodne inhibitore vrlo je važno odrediti u kojem koncentracijskom rasponu pružaju učinkovitu inhibiciju jer u pre niskim koncentracijama mogu povećati brzinu korozije metala. Druga istraživanja također su

pokazala da su za postizanje zadovoljavajuće razine zaštite od korozije potrebne relativno visoke koncentracije benzoata.^{80,81}

Tablica 4.2 Korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za ugljični čelik u otopini kisele kiše pri različitim koncentracijama inhibitora A i B nakon 2 sata uranjanja.

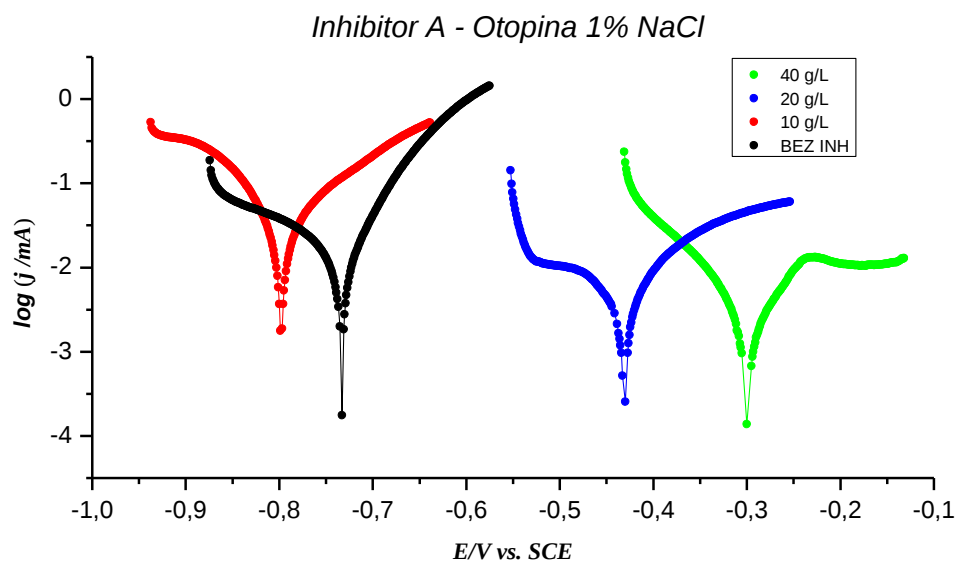
Koncentracija inhibitora (g/L)	Inhibitor	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_A (mV/dec)	$-\beta_K$ (mV/dec)	IE (%)
NEINHIBIRANI SUSTAV		-750.2	3.485	123.0	182.5	
10	A	-782.7	16.576	183.6	229.6	-
20	A	-213.6	0.124	334.9	62.6	96.44
40	A	-118.1	0.131	219.1	164.4	96.24
4	B	-161.2	0.130	380.5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

Polarizacijska mjerenja provedena su i za inhibitor B (slika 4.12) pod istim uvjetima. Za ovaj inhibitor uočeno je značajno pomicanje polarizacijskih krivulja prema nižim gustoćama struje i pozitivnijim potencijalima pri nižim koncentracijama nego kod inhibitora A. Najniže gustoće struje dobivene su pri koncentraciji od 4 g/L, dok daljnje povećanje koncentracije nije dovelo do poboljšanja inhibicije. Ranija istraživanja inhibitora korozije na bazi benzoata pripisuju smanjenje inhibicijskog učinka pri visokim koncentracijama razlici u topljivosti različitih oblika kompleksa željezovog benzoata⁸⁰. Korozijski parametri prikazani u tablici 4.2 pokazuju da je inhibitor B postigao istu učinkovitost kao inhibitor A, ali pri 10 puta nižoj koncentraciji. Pasivirajući učinak inhibitora B uočen je pri sve četiri ispitivane koncentracije, što je vidljivo iz povećanja vrijednosti β_A i pozitivnijih korozijskih potencijala u odnosu na otopinu bez inhibitora.



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

Polarizacijska mjerenja provedena su i u otopini s 1% NaCl. Polarizacijske krivulje dobivene u neinhibiranoj otopini i u otopinama koje sadrže različite koncentracije inhibitora A prikazane su na slici 4.13. Može se vidjeti da je najveća učinkovitost postignuta pri koncentraciji od 20 g/L, dok je pri nižoj koncentraciji od 10 g/L uočen negativan učinak na zaštitu čelika. Polarizacijske krivulje dobivene u otopini inhibitora A s koncentracijom 10 g/L (ili nižom) pomaknute su prema višim gustoćama struje i negativnijim potencijalima u usporedbi s neinhibiranom otopinom. Inhibitor A pri koncentraciji od 20 g/L pokazuje inhibicijska svojstva i inducira pasivaciju čelika, što je vidljivo iz smanjenja gustoće struje i pozitivnog pomaka korozijskog potencijala. Međutim, pri koncentraciji od 40 g/L nije uočeno dodatno smanjenje gustoće struje; štoviše, polarizacijske krivulje su pomaknute prema negativnijim potencijalima u odnosu na otopinu s 20 g/L inhibitora. Učinkovitost inhibitora (prikazana u tablici 4.3) je nešto niža nego u simuliranoj otopini kisele kiše, što se može povezati s činjenicom da kloridni ioni negativno utječu na stabilnost oksidnih slojeva.



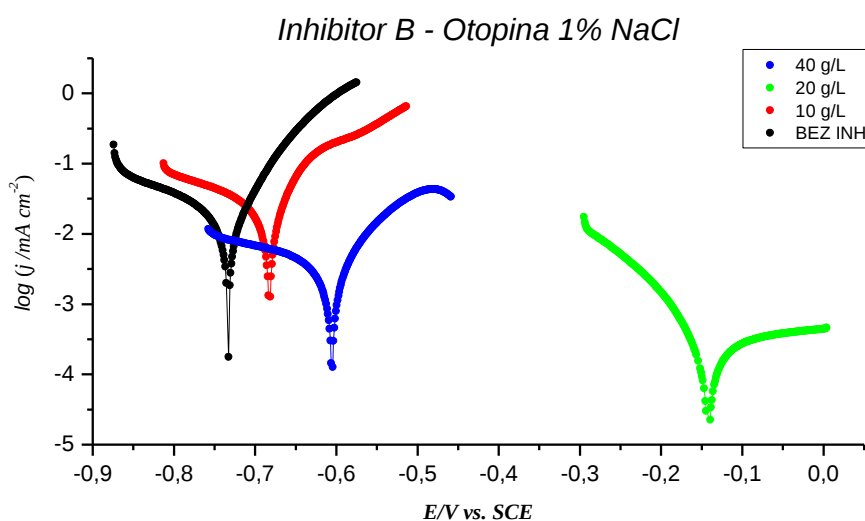
Slika 4.13 Polarizacijske krivulje čelika u otopini 1% NaCl i s različitim koncentracijama inhibitora A nakon 2 sata uranjanja

Tablica 4.3 Korozijski paramtri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za čelik u otopini 1% NaCl s različitim koncentracijama inhibitora A, B nakon 2 sata uranjanja

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

Na slici 4.14. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene u prisutnosti inhibitora B otopini u 1% NaCl. Pri koncentraciji inhibitora od 10 g/L ili manje, nije uočena inhibicija korozije čelika. Najveća inhibicija korozije čelika postignuta je pri koncentraciji inhibitora od 20 g/L, pri čemu su zabilježene znatno niže gustoće struje i pozitivniji korozijski potencijal na polarizacijskim krivuljama, uz učinkovitost inhibicije od 92% (tablica 4.3). Koncentracija od 20 g/L smatra se optimalnom za ove uvjete, dok daljnje povećanje koncentracije smanjuje učinkovitost. Usporedbom rezultata iz tablica 4.2 i 4.3, dobivenih u različitim medijima

(kisela kiša i otopina 1% NaCl), može se zaključiti da su ispitivani inhibitori općenito manje učinkoviti u otopini 1% NaCl nego u kiseloj kiši. To se vjerojatno može objasniti činjenicom da kloridni ioni narušavaju pasivni sloj na ugljičnom čeliku, odnosno otežavaju njegovo formiranje. Dobiveni rezultati pokazuju da inhibitor A učinkovito inhibira koroziju čelika pri koncentracijama od 20 g/L i 40 g/L u oba medija. Nasuprot tome, inhibitor B pokazuje bolju učinkovitost u kiselim kišama pri nižim koncentracijama, dok se u otopini 1% NaCl najveća učinkovitost inhibicije opaža pri koncentraciji od 20 g/L.



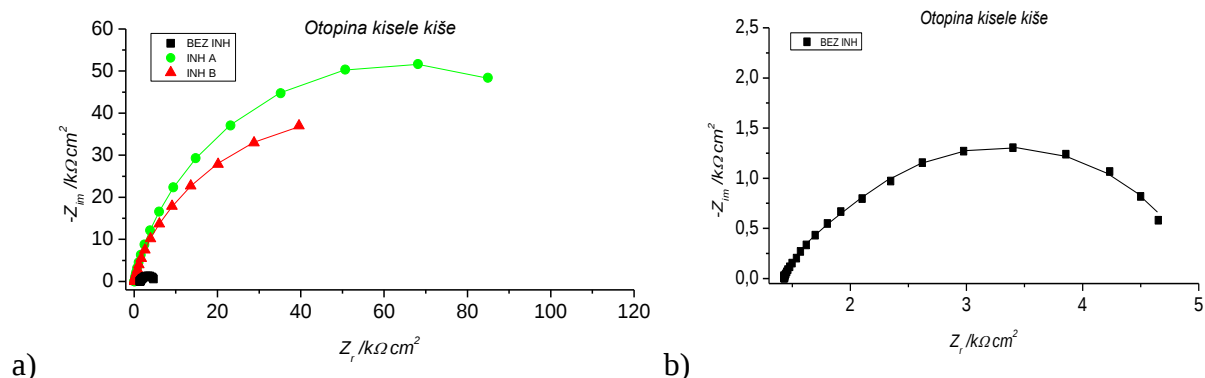
Slika 4.14 Polarizacijske krivulje čelika u otopini 1% NaCl i s različitim koncentracijama inhibitora B nakon 2 sata uranjanja

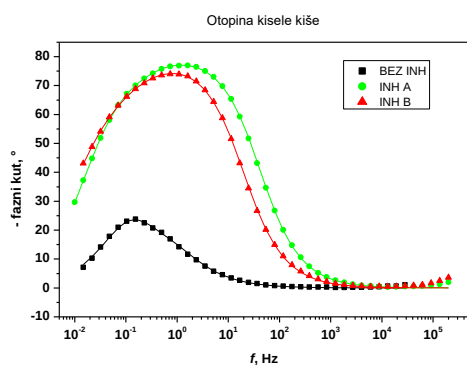
Na temelju dobivenih rezultata, za daljnja istraživanja oba inhibitora odabrana je koncentracija od 20 g/L. Ta su istraživanja provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Prvi elektrokemijski sustav na kojem su provedena EIS mjerenja bila je klasična troelektrodna elektrokemijska ćelija. Slika 4.15a prikazuje Nyquistove dijagrame dobivene nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Drugim riječima, otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno je veća nego u neinhibiranoj otopini. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (tablica 4.2), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Eksperimentalni podaci analizirani su prilagodbom ekvivalentnom električnom krugu prikazanom na Slici 4.16. Bilo je potrebno koristiti

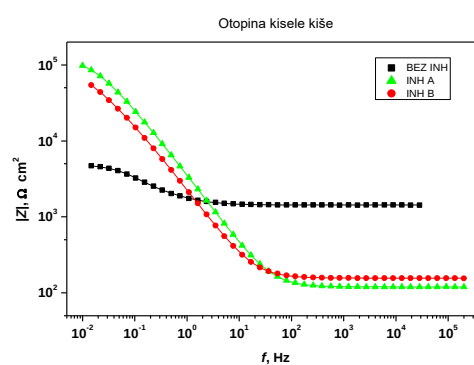
električni model s dvije vremenske konstante kako bi se postiglo dobro podudaranje između eksperimentalnih i prilagođenih podataka. U tom modelu, R_s predstavlja otpornost elektrolita, prvi par elemenata (Q_1 i R_1) opisuje kapacitivnost i otpornost oksidnog sloja na površini čelika, dok drugi par (Q_2 i R_2) opisuje kapacitivnost električnog dvosloja i otpornost prijenosa naboja na neinhibiranoj površini čelika. Budući da stvarni elektrokemijski sustavi ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje, kapacitivni element zamijenjen je elementom konstantne faze (CPE). Impedancija CPE-a izražava se kao $Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n]$, gdje je Q frekvencijski neovisni parametar CPE-a, koji predstavlja čistu kapacitivnost kada je $n=1$.

Parametri impedancije prikazani u Tablici 4.4 jasno pokazuju da dodatak inhibitora otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 36 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 22 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti oba inhibitora približno je 36 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se također očituje u visokoj učinkovitosti inhibicije, koja iznosi više od 95% za oba inhibitora.



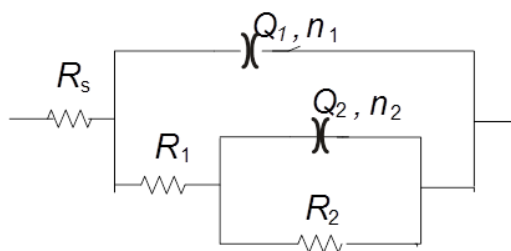


c)



d)

Slika 4.15 a) EIS spektri za ugljični čelik; b) EIS spektar za ugljični čelik bez inhibitora, Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije prikazuju prilagođene podatke u otopini kisle kiše; c) EIS podaci za otopinu kisle kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisle kiše (Bode BZ)



Slika 4.16 Shematski prikaz električnog ekvivalentnog kruga

Tablica 4.4 Impedancijski parametri za ugljični čelik u troelektrodnom sustavu nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisle kiše

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

Učinkovitosti inhibitora izračunate su prema Jednadžbi (4), gdje je $R_p = R_1 + R_2$.

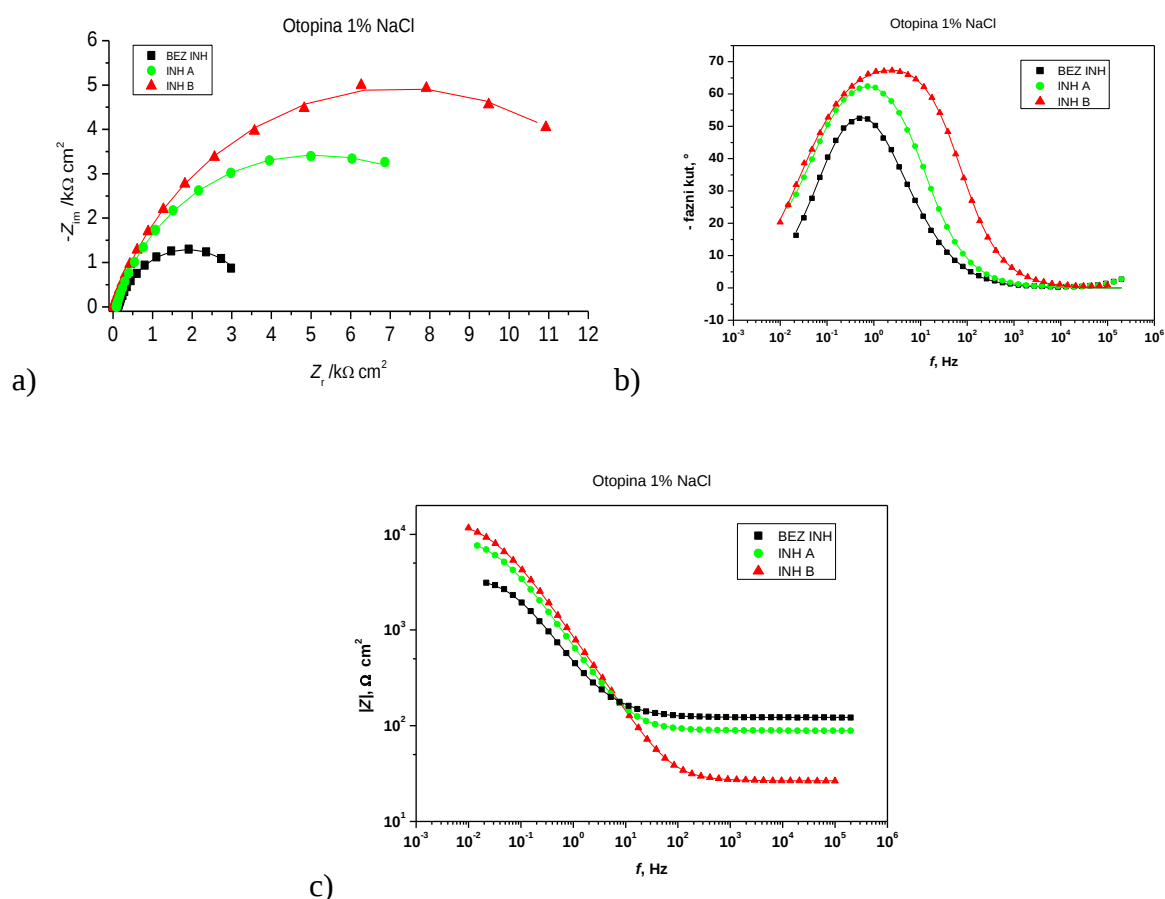
$$IE(\%) = \frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \times 100\% \quad (4)$$

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

R_p^0 – otpor čelika u neinhibiranoj otopini

IE – učinkovitost inhibicije za izmjerenu koncentraciju

Impedancijski spektri dobiveni u otopini 1% NaCl, s dodatkom i bez dodatka proučavanih inhibitora u koncentraciji od 20 g/L, prikazani su na slici 4.17a. Promjer impedancijske petlje za neinhibiranu otopinu znatno je manji nego za EIS spektre u obje otopine s inhibitorima. U skladu s mjerenjima polarizacije, veća impedancija je uočena za Inhibitor B. EIS spektri su prilagođeni modelu prikazanom na slici 4.16, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u Tablici 4.5.



Slika 4.17 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl s ili bez proučavanih inhibitora. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Tablica 4.5 Impedancijski parametri za ugljični čelik u troelektrodnom sustavu nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl

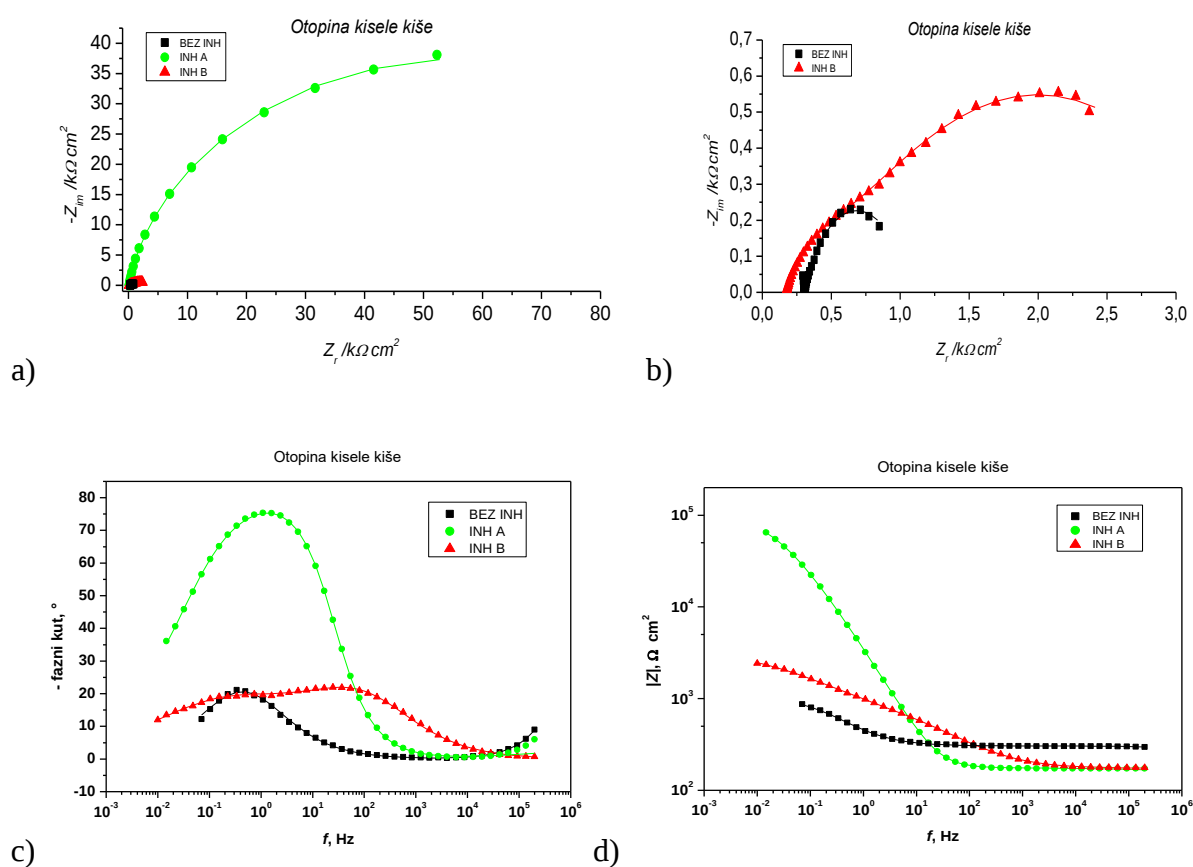
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	399.10	0.81	0.26	169	0.80	3.29	
Inhibitor A	301.70	0.83	0.72	63.65	0.50	9.34	64.71
Inhibitor B	217.40	0.85	1.83	96.03	0.57	13.12	76.25

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

4.1.2 Utjecaj medija – korodirana površina

Dodatni elektrokemijski sustav na kojem su provedena EIS mjerenja bila je klasična troelektrodna elektrokemijska ćelija ali na korodiranoj površini. Pločica ugljičnog čelika uronjena je u zasićenu otopinu kisele kiše (pH=8) na četiri dana, sušena jedan dan te ponovno uronjena na jedan dan i ponovno sušena. Ovaj naizmjenični postupak sušenja i uranjanja u otopinu omogućuje stvaranje tvrde hrđe na površini pločice sve pri sobnoj temperaturi (25

⁰C). Slika 4.18a prikazuje Nyquistove dijagrame dobivene nakon 1 sata uranjanja u otopinu kisele kiše, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Drugim riječima, otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno je veća nego u neinhibiranoj otopini. U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a. Tablica 4.6 s elektrokemijskim rezultatima prikazuje vrijednosti otpornosti pod utjecajem otopine kisele kiše pri sobnoj temperaturi na korodiranoj površini ugljičnog čelika, dodatno je prikazana učinkovitost inhibitora za navedeni sustav otopine.



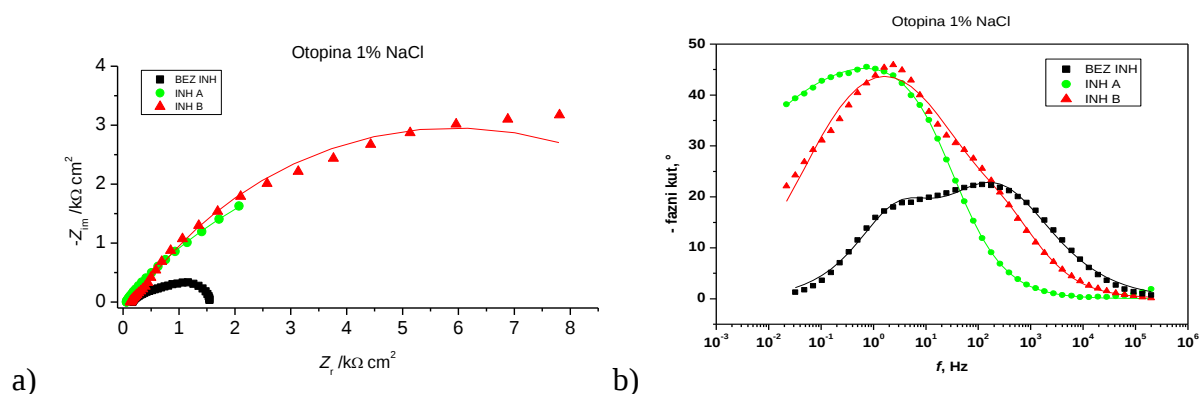
Slika 4.18 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše; b) Inhibitor B i ugljični čelik bez inhibitora. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

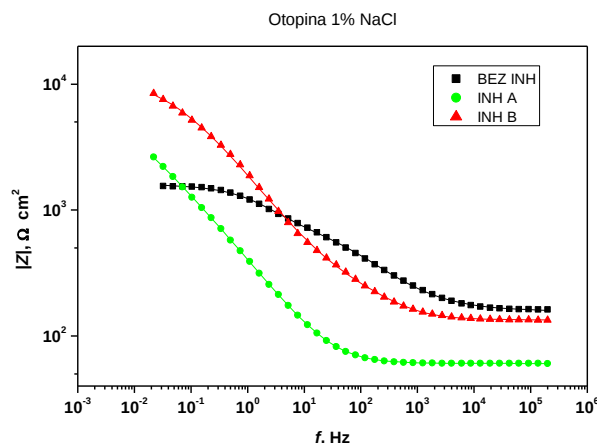
Podaci dobiveni iz grafičkog prikaza preneseni su u tablični format (Tablica 4.6). U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.6), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B na korodiranoj površini pločice.

Tablica 4.6 Parametri impedancije za troelektrodni sustav na korodiranoj površini nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	0.001	0.94	0.30	1231	0.69	0.76	
Inhibitor A	19.57	0.50	0.03	43.59	0.95	122.9	99.13
Inhibitor B	92.45	0.60	0.54	720	0.43	2.8	68.15

Usporedbom vrijednosti parametara impedancije inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da dodavanje inhibitora u korozivnu otopinu kisele kiše u konačnici rezultira formiranjem zaštitinog oksidnog sloja na korodiranoj površini pločice ugljičnog čelika kao i povećani otpor prema oksidima vidljivo zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 106 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 3 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u postotku učinkovitosti za inhibitor A s 99.13 % i inhibitorom B s 68.15 %.





c)

Slika 4.19 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.19a prikazani su odzivi impedancijskih spektara u 1% otopini NaCl za neinhibirani čelik, inhibitor A i inhibitor B u koncentraciji od 20 g/L. Na temelju analize podataka iz prikazanog grafa impedancijskog spektra, utvrđeno je da neinhibirani uzorak ima manji polukrug, dok su polukrugovi za uzorke s inhibitorima znatno veći. Ovi rezultati sugeriraju da inhibitori osiguravaju znatno bolju zaštitu od korozije u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. U skladu s mjerenjima polarizacije, veća impedancija je uočena za inhibitor B. EIS spektri su prilagođeni modelu prikazanom na slici 4.16, dok su dobiveni impedancijski parametri prikazani u Tablici 4.7. U Tablici 4.7 nalaze se rezultati elektrokemijskih ispitivanja otpornosti na koroziju pod utjecajem 1% otopine NaCl na korodiranoj površini ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi. Tablica također prikazuje učinkovitost inhibitora za navedeni sustav otopine.

Tablica 4.7 Parametri impedancije za troelektrodni sustav nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

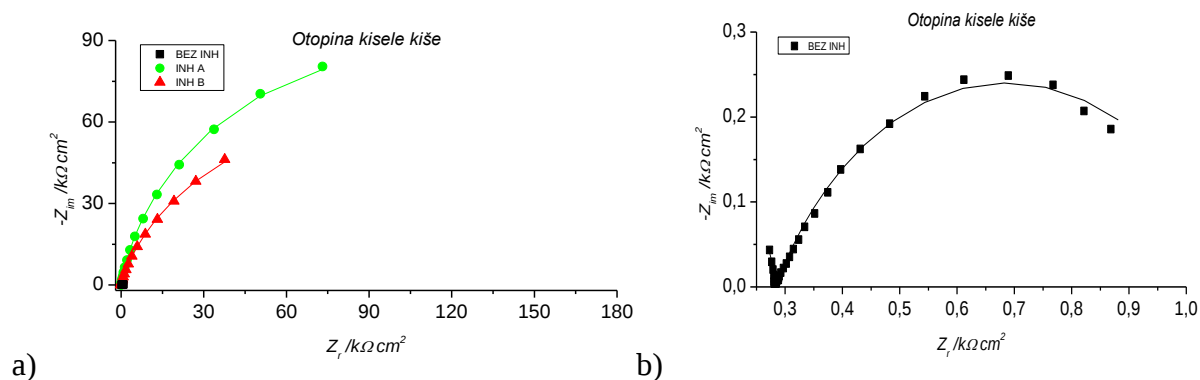
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	50.89	0.59	0.69	184.30	0.75	0.8	
Inhibitor A	221.30	0.85	0.05	799.70	0.48	13.9	89.62

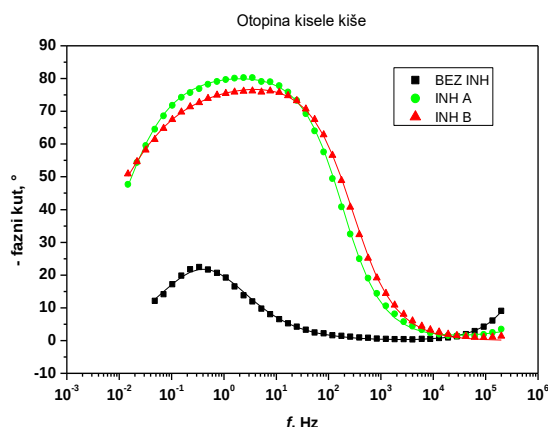
Inhibitor B	50.92	0.78	0.16	250.30	0.58	11.5	87.52
-------------	-------	------	------	--------	------	------	-------

U Tablici 4.7 su prikazane vrijednosti dobivene modeliranjem s odabranim modelom. Usporedba vrijednosti za inhibitore (A i B) s neinhibiranim uzorkom pokazuje da dodavanje inhibitora u korozivnu otopinu stvara zaštitni oksidni sloja na površini i povećava R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se 9 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B više od 7 puta veća. Ovo poboljšanje otpornosti na kraju se odražava u postotku učinkovitosti, pri čemu inhibitor A ima učinkovitost od 89%, a inhibitor B 87%. Ukupno kapacitivnosti Q_1 i Q_2 za svaki inhibitor su veće od onih za neinhibirani uzorak, što ukazuje na učinak inhibitora.

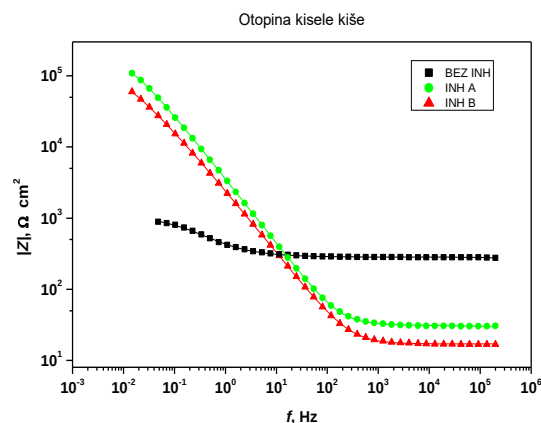
4.1.3 Utjecaj temperature – čista površina

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika (5 x 5 cm) pri povišenoj temperaturi (40°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora. Inhibitor djeluje na površinu kroz otopinu inhibitora u sustavu koji se sastoji od tri elektrode (grafitna, radna i protu (kalomel)) i tvori klasičnu troelektrodnu elektrokemijsku ćeliju.





c)



d)

Slika 4.20 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

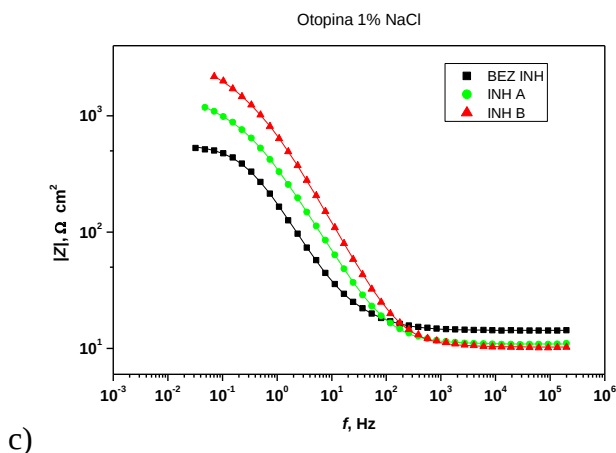
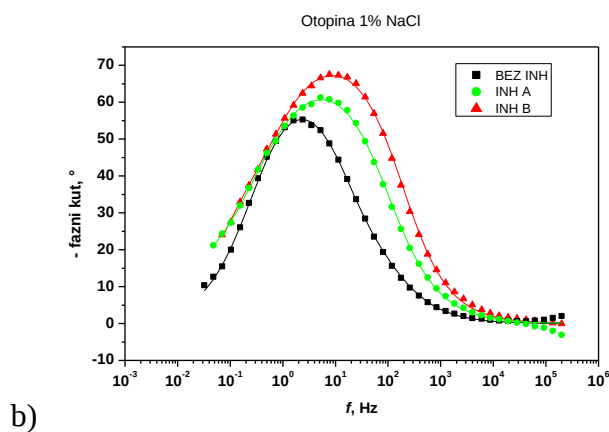
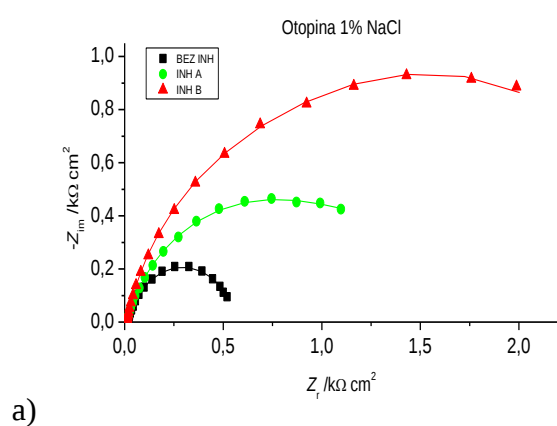
Na Slici 4.20a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata mjerenja, koji ilustriraju elektrokemijsko djelovanje inhibitora u otopini kisele kiše na povišenoj temperaturi od 40 °C s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Iz spektara je vidljivo da je neinhibirani uzorak najmanje uočljiv pri usporedbi na grafu 4.20a stoga je prikazana na grafu 4.20b. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Drugim riječima, inhibitori A i B pokazuju znatno veću otpornost na koroziju u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. Podaci dobiveni iz grafičkog prikaza predstavljeni su u tabličnom obliku (Tablica 4.8). Tablica s elektrokemijskim rezultatima prikazuje vrijednosti otpornosti pod utjecajem otopine kisele kiše pri povišenoj temperaturi na čistoj površini ugljičnog čelika, uz dodatno prikazanu učinkovitost inhibitora za navedeni sustav otopine.

Tablica 4.8 Parametri impedancije za troelektroдни sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	0.001	0.94	0.28	1285	0.69	0.81	
Inhibitor A	4.63	0.44	0.03	50.89	0.92	234.8	99.54

Inhibitor B	78.17	0.89	12.94	20.83	0.48	195.4	99.48
-------------	-------	------	-------	-------	------	-------	-------

U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.8), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Usporedbom vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da djelovanje inhibitora u korozivnoj otopinu kisele kiše pri povišenoj temperaturi u konačnici rezultira formiranjem zaštitnog oksidnog sloja na čistoj površini pločice od ugljičnog čelika. Nastajanje zaštite na površini vidljivo je iz tablice kao ukupno veći otpor prema oksidima zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 215 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 191 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u postotku učinkovitosti za oba inhibitor A i B s preko 99 %.



Slika 4.21 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.21a prikazani su odzivi krivulja u 1% otopini NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Graf prikazuje impedancijske spektre dobivene pri povišenoj temperaturi. Analizom prikazanih podataka iz impedancijskog spektra utvrđeno je da neinhibirani uzorak ima manji polukrug, dok su polukrugovi za uzorke s inhibitorima znatno veći. Ovi rezultati ukazuju na to da inhibitori pružaju znatno bolju zaštitu od korozije u odnosu na neinhibirani uzorak. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.9), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A pod utjecajem 1% otopine NaCl na čistoj površini ugljičnog čelika pri povišenoj temperaturi. Podaci prikazani na grafu preneseni su u tablični oblik, uz dodatno prikazanu učinkovitost inhibitora za ovaj sustav otopine.

Tablica 4.9 Parametri impedancije za troelektroдни sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	772.4	0.81	0.02	427.6	0.82	0.53	
Inhibitor A	556.0	0.80	0.86	2175	0.31	2.4	82.72
Inhibitor B	936.6	0.79	1.16	257.2	0.84	1.7	80.42

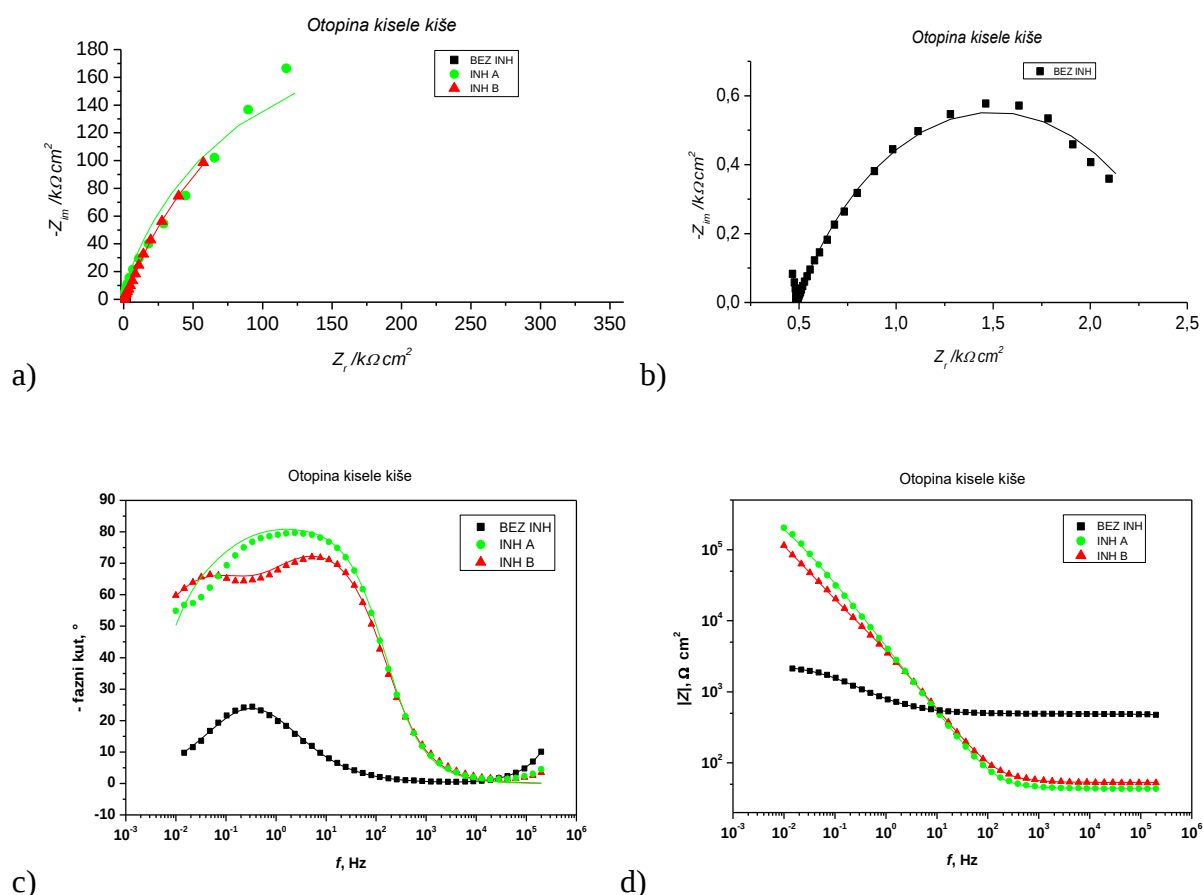
U Tablici 4.9 su prikazane vrijednosti dobivene modeliranjem s odabranim modelom. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 43 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 58 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A veća je za preko 4 puta, dok je za inhibitor B veća za preko 3 puta nego u otopini 1% NaCl-a bez inhibitora. Usporedba vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom pokazuje da dolazi do stvaranja zaštitnog oksidnog sloja na površini ugljičnog čelika uslijed djelovanja inhibitora u korozivnoj otopini, što rezultira povećanjem

R_1 i R_2 . Zbroj otpora inhibitora s obzirom na zbroj otpora neinhibirani uzorak na kraju se odražava u postotku učinkovitosti, pri čemu inhibitor A ima učinkovitost od preko 82%, a inhibitor B preko 80%.

4.1.4 Utjecaj temperature – čista površina - pločica 1,9 x 1,9 cm

Elektrokemijski sustav, korištena za EIS mjerenja, bio je sustav s jednom elektrodom pločice od ugljičnog čelika (S235JR) koja je zajedno s protuelektrodom (grafitnom) i referentnom (kalomel) elektrodom tvorila troelektrodni elektrokemijski sustav. Rezultati su prikazani pri mjerenju u masi otopine za čiste čelične pločice pri povišenoj temperaturi.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika (1,9 x 1,9 cm) pri povišenoj temperaturi (40°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora. Inhibitor djeluje na površinu kroz otopinu inhibitora u sustavu.



Slika 4.22 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez

inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

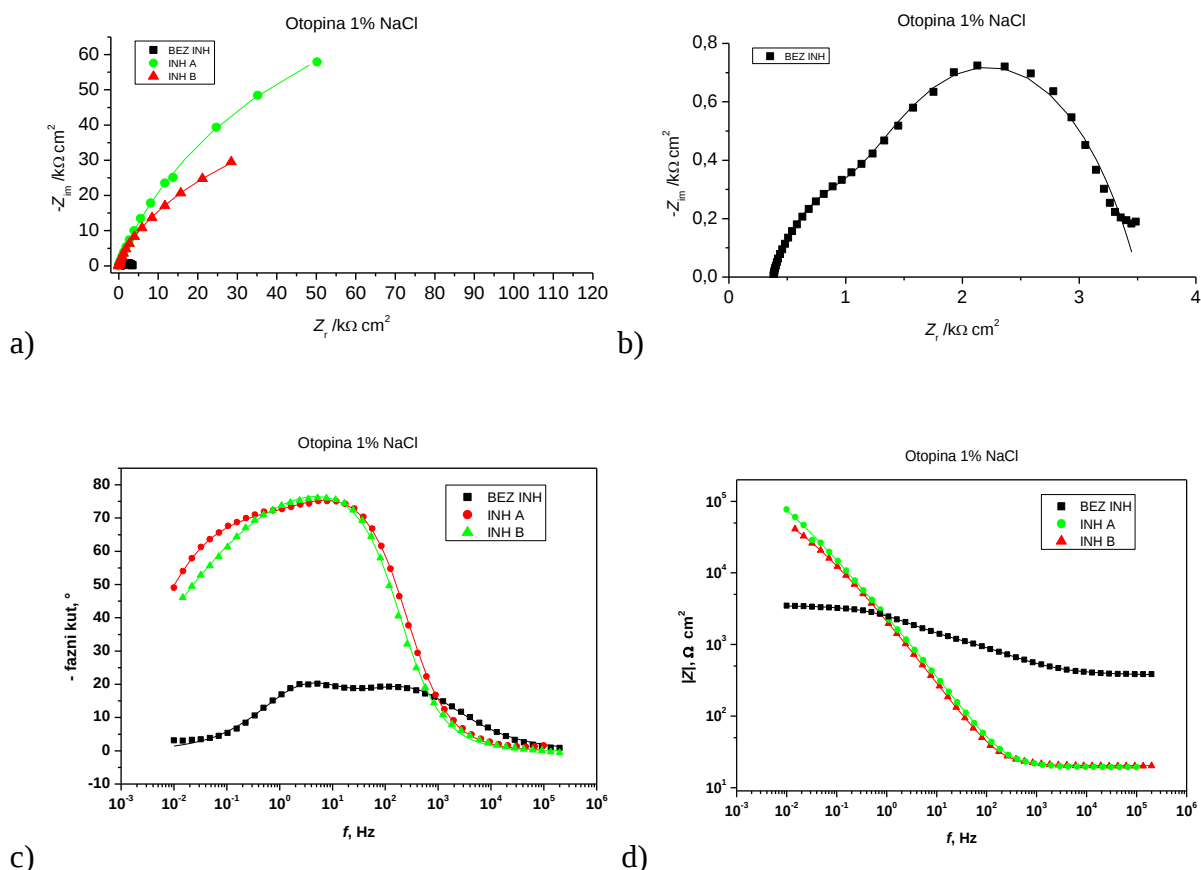
Na Slici 4.22a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata mjerenja, koji ilustriraju elektrokemijsko djelovanje inhibitora u otopini kisele kiše na povišenoj temperaturi od 40 °C s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Odnosno, inhibitori A i B pokazuju znatno veću otpornost na koroziju u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Podaci dobiveni iz grafičkog prikaza predstavljeni su u tabličnom obliku (Tablica 4.10). Tablica s elektrokemijskim rezultatima prikazuje vrijednosti otpornosti pod utjecajem otopine kisele kiše pri povišenoj temperaturi na čistoj površini ugljičnog čelika, uz dodatno prikazanu učinkovitost inhibitora za navedeni sustav otopine.

Tablica 4.10 Parametri impedancije za troelektrodni sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

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

Usporedbom vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da djelovanje inhibitora u korozivnoj otopinu kisele kiše pri povišenoj temperaturi u konačnici rezultira formiranjem zaštitnog oksidnog sloja na čistoj površini pločice od ugljičnog čelika. Iz parametra impedancije vidljivo je da dodatak inhibitora otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 334 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 30 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti

inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 116 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 258 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u postotku učinkovitosti za oba inhibitor A i B s preko 99 %.



Slika 4.23 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu 1% NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu 1% NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.23a prikazani su odzivi krivulja u 1% otopini NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Graf prikazuje impedancijske spektre dobivene pri povišenoj temperaturi. Analizom prikazanih podataka iz impedancijskog spektra utvrđeno je da neinhibirani uzorak ima manji promjer, dok su promjeri za uzorke s inhibitorima znatno veći. Ovi rezultati ukazuju da je otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno veća nego u neinhibiranoj otopini. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.11), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u

prisutnosti inhibitora B pod utjecajem 1% otopine NaCl na čistoj površini ugljičnog čelika pri povišenoj temperaturi. Podaci prikazani na grafu preneseni su u tablični oblik, uz prikazanu učinkovitost inhibitora za ovaj sustav otopine.

Tablica 4.11 Parametri impedancije za troelektrodni sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	23.66	0.59	1.1	92.14	0.68	2.07	
Inhibitor A	67.47	0.90	5.3	35.01	0.63	216.1	98.57
Inhibitor B	82.36	0.90	7.0	47.10	0.47	175.1	98.81

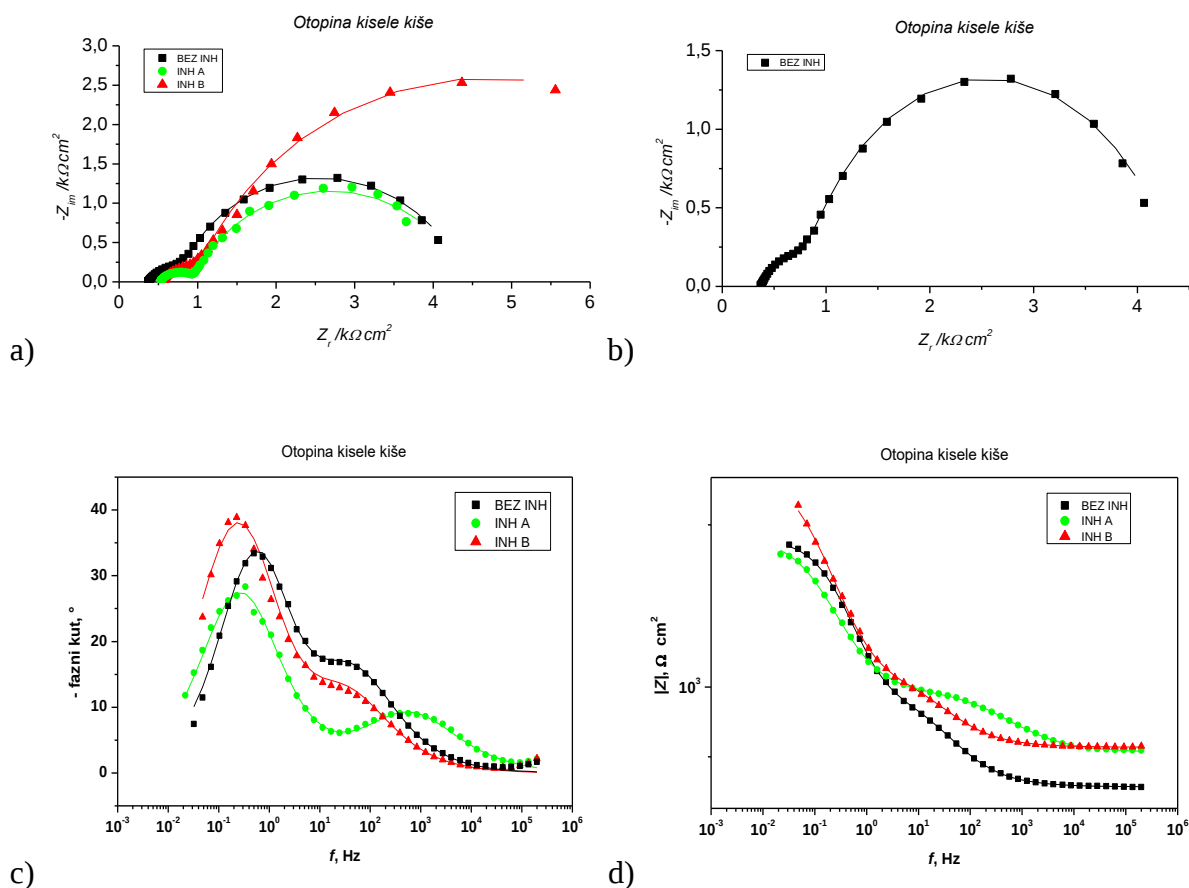
U Tablici 4.11 su prikazane vrijednosti dobivene modeliranjem s odabranim modelom. Iz parametra impedancije vidljivo je da dodatak inhibitora otopini 1% NaCl-a povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 4 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 6 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 104 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 84 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Zbroj otpora inhibitora s obzirom na zbroj otpora neinhibiranog uzorka na kraju se odražava u postotku učinkovitosti, pri čemu postotak učinkovitosti za oba inhibitor A i B ide preko 98 %.

4.1.5 Utjecaj temperature – hlapljenje – troelektrodni sustav s agarom

Kao i s ispitivanjem utjecaja medija na koncentraciju i djelovanje inhibitora, ovdje se po istom principu ispituje ponašanje inhibitora u tankom sloju putem hidrogela. Proces se sastoji od predobrade pločica koje se poliraju (čiste površine) i ispituju tako da 0,2 g praškastog inhibitora A ili B djeluje na površinu čiste ugljične pločice (5 x 5 cm) hlapljenjem u zatvorenoj staklenoj posudi 3 dana pri sobnoj temperaturi (25 °C). Korišteni troelektrodni

sustav se sastoji od dvije elektrode od nehrđajućeg čelika unutar agara i ugljičnog čelika koji tvori radnu elektrodu. Mjerenja se odvijaju u tankom filmu hidrogela s i bez djelovanja inhibitora na površini ugljične pločice.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika (5 x 5 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od nanošenja inhibitora na površinu hlapljenjem.



Slika 4.24 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

Na slici 4.24a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata ispitivanja, koji detaljno prikazuju elektrokemijsko ponašanje inhibitora korozije u tankom sloju kisele kiše pri sobnoj temperaturi. Inhibitor B ima znatno veći promjer impedancijske petlje u odnosu na neinhibirani uzorak i inhibitor A. Ugljični čelik u tankom sloju pod djelovanjem inhibitora B rezultira značajnim povećanjem otpornosti na koroziju u usporedbi s neinhibiranom

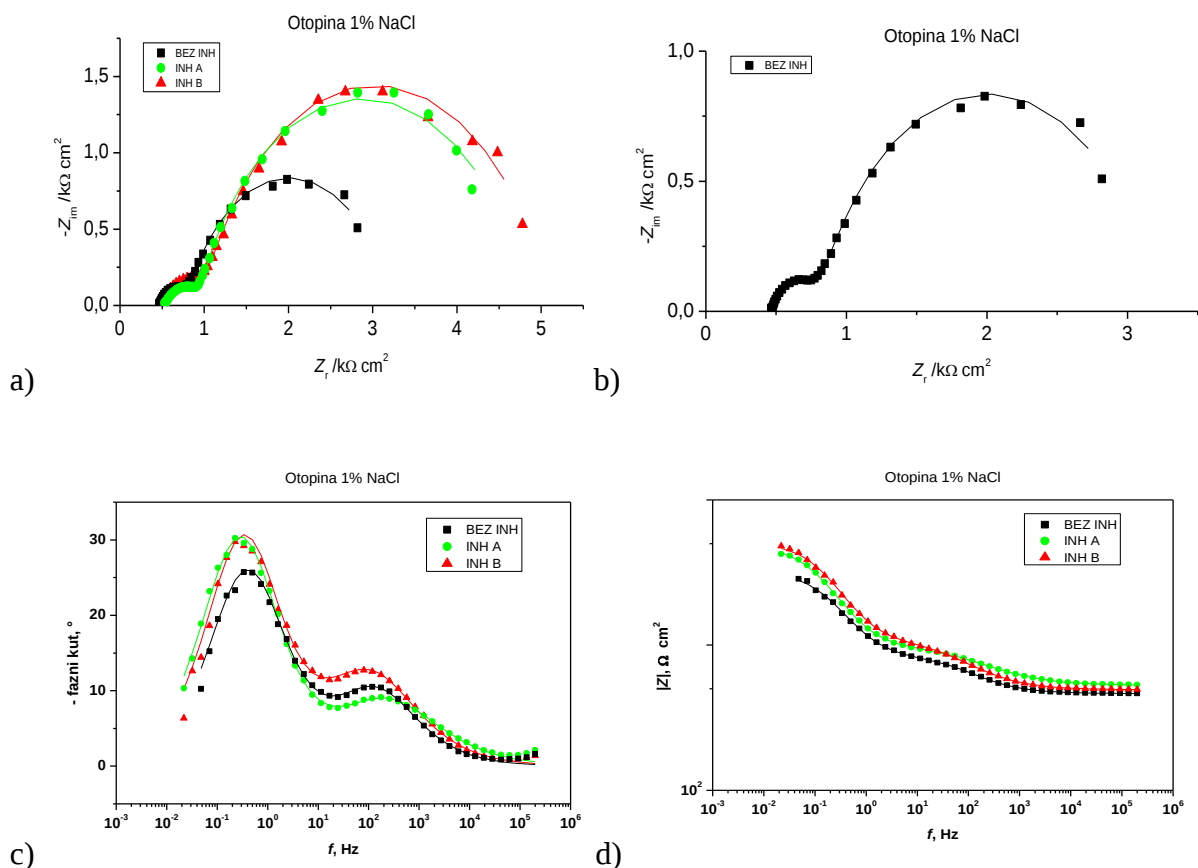
otopinom, odnosno inhibitora A. Odnosno impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A.

Rezultati dobiveni iz Nyquistovih dijagrama pri hlapljenju 0,2 g inhibitora preneseni su u tablici 4.12, koja prikazuje vrijednosti otpora na koroziju u tankom sloju kisele kiše na čistoj površini ugljičnog čelika, uz dodatne podatke o učinkovitosti primijenjenih inhibitora.

Tablica 4.12 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od hlapljenja inhibitora na tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Masa inhibitora (g)	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	65.75	0.66	0.65	185.7	0.85	3.40	
Inhibitor A	20.33	0.61	0.45	408.4	0.73	3.46	-
Inhibitor B	74.58	0.72	0.69	217	0.82	7.32	49.4

Parametri impedancije prikazani u Tablici 4.12 jasno pokazuju da dodatak inhibitora B otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora B, otpornost R_1 povećava se više od 1 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora B približno je 2 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Situacija s inhibitorom A je znatno drukčija, naime s njegovim dodatkom u korozivnu otopinu u ovom slučaju ne dolazi do povećanja otpornosti oksida R_1 s obzirom na neinhibiranu uzorak, dok dolazi do neznatnog povećanja otpora prijenosu naboja R_2 u otopini kisele kiše. Sve navedeno se očituje u visokoj učinkovitosti inhibicije za inhibitor B, koja iznosi više od 49%, a djelovanje inhibitora A u ovom slučaju nije zabilježeno. Lošije djelovanje inhibitora A u ovom slučaju pripisujemo konfiguraciji agar elektrode koja je rađena ručno za svako mjerenje posebno.



Slika 4.25 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu 1% NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu 1% NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.25a prikazani su odzivi krivulja u 1% otopini NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora dobivenih nakon 1 sat mjerenja. Graf prikazuje impedancijske spektre dobivene pri sobnoj temperaturi. Iz prikazanih grafova može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Ovi rezultati ukazuju da je otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno veća nego u neinhiranoj otopini. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.13), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A pod utjecajem 1% otopine NaCl na čistoj površini ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi. Podaci prikazani na grafu preneseni su u tablični oblik, uz prikazanu učinkovitost inhibitora za ovaj sustav otopine.

Tablica 4.13 Parametri impedancije za troelektrodni sustav pri povišenoj temperaturi nakon 1 sat od mjerenja u otopini 1% NaCl u usporedbi s neinhiranim uzorkom

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

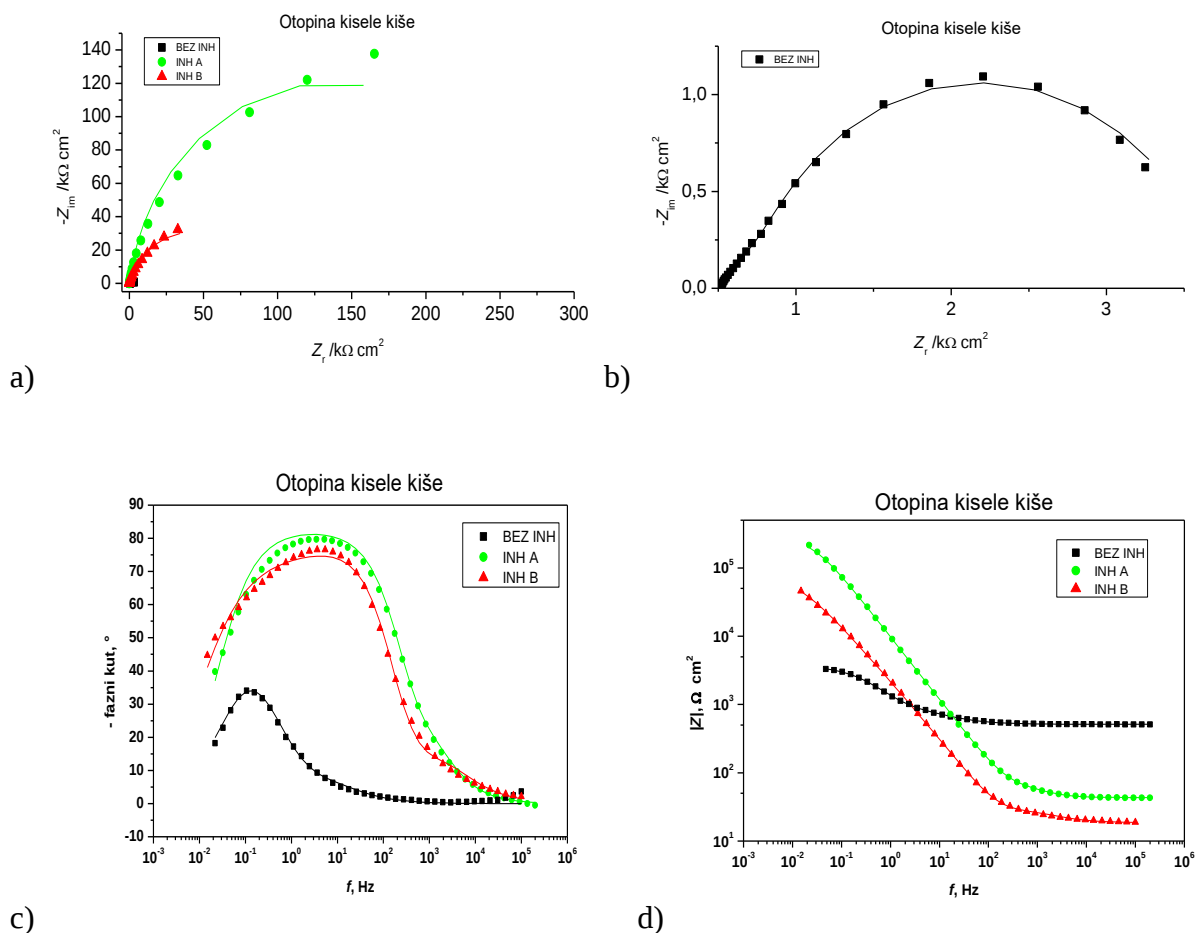
Parametri impedancije prikazani u Tablici 4.13 jasno pokazuju da dodatak inhibitora otopini 1% NaCl-a povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini i otpornosti prijenosu naboja R_2 . U prisutnosti inhibitora A i B, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 1 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu za svaki inhibitor posebno. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se također očituje u visokoj učinkovitosti inhibicije, pri čemu inhibitor A ima učinkovitost od preko 36%, a inhibitor B 40%.

4.2 Mjerenja na različitim vrstama elektroda

Drugi elektrokemijski sustav, korištena za EIS mjerenja, bio je sustav s dvije elektrode u obliku diska s dvije identične ploče od ugljičnog čelika (S235JR). Takve se elektrode često koriste za ispitivanja atmosferske korozije u tankom sloju elektrolita. Rezultati su prikazani pri mjerenju u masi otopine za čiste čelične pločice i kao usporedba mjerenje u tankom sloju otopine inhibitora.

4.2.1 Planarna elektroda – disk pločice – masa otopine

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čistu pločicu ugljičnog čelika disk elektrode (1 x 1 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora. Inhibitor djeluje na površinu kroz masu otopine inhibitora u sustavu koji se sastoji od dvije identične pločice od ugljičnog čelika međusobno udaljene 1 mm gdje jedna pločica tvori radnu elektrodu, a druga pločica protu (kalomel) i referentnu elektrodu.



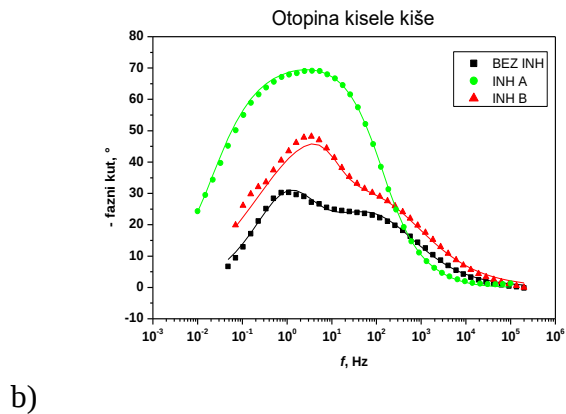
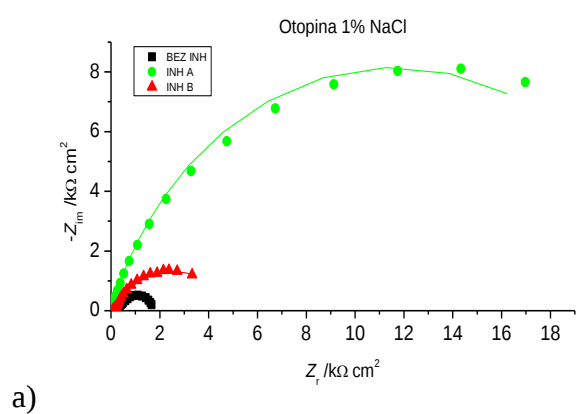
Slika 4.26 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

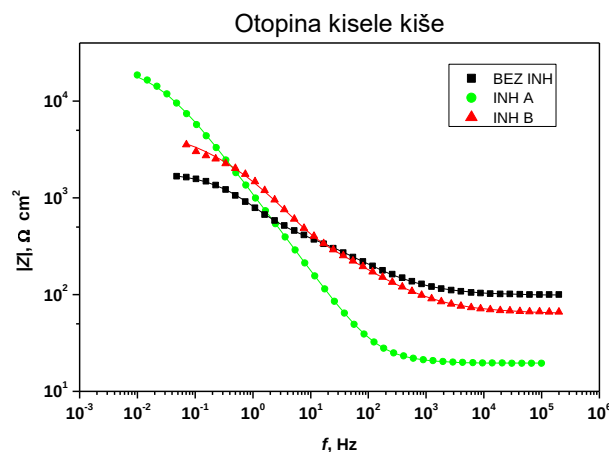
Na slici 4.26a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata mjerenja, koji prikazuju elektrokemijsko ponašanje inhibitora, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora u otopini kisele kiše pri sobnoj temperaturi od 25 °C. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Ugljični čelik pod djelovanjem inhibitora A i B daje znatno bolju otpornost na koroziju u usporedbi s neinhibiranim uzorkom za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.14), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Podaci dobiveni iz dijagrama prikazani su u tablici (Tablica 4.14), koja sadrži vrijednosti otpornosti pod utjecajem otopine kisele kiše na čistoj površini ugljičnog čelika, zajedno s prikazom učinkovitosti inhibitora za taj sustav.

Tablica 4.14 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	139.60	0.70	0.63	127.40	0.85	2.6	
Inhibitor A	12.64	0.89	0.06	6.28	0.96	275.2	98.74
Inhibitor B	82.19	0.87	74.99	104.80	1	91.1	98.10

Usporedbom vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da djelovanje inhibitora u korozivnoj otopinu kisele kiše u konačnici rezultira formiranjem zaštitnog oksidnog sloja na čistoj površini pločice od ugljičnog čelika. U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 85 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 51 puta veća. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u vrlo visokom postotku učinkovitosti inhibicije za oba inhibitor A i B s preko 98 %.





c)

Slika 4.27 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.27a prikazani su odzivi krivulja u 1% otopini NaCl. Impedancijski spektri, prikazani na grafu pri sobnoj temperaturi, ilustriraju ponašanje neinhibiranog čelika, te inhibitora A i B nakon 1 sata uranjanja u otopinu 1% NaCl-a. Detaljnom analizom impedancijskih podataka utvrđeno je da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Ovi rezultati jasno ukazuju na znatno bolju zaštitu od korozije za inhibitor A, nego inhibitor B pri koncentraciji od 20 g/L u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. Grafički podaci dodatno su prikazani u tabličnom obliku. Tablica 4.15 sadrži rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti na koroziju pod utjecajem 1% NaCl otopine na površini ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi, kao i učinkovitost inhibitora unutar ovog sustava.

Tablica 4.15 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	140.10	0.60	0.46	249.10	0.82	1.3	
Inhibitor A	29.04	1	0.005	183.80	0.75	23.4	92.31

Inhibitor B	18.17	0.56	0.72	17.81	1	4.5	65.77
-------------	-------	------	------	-------	---	-----	-------

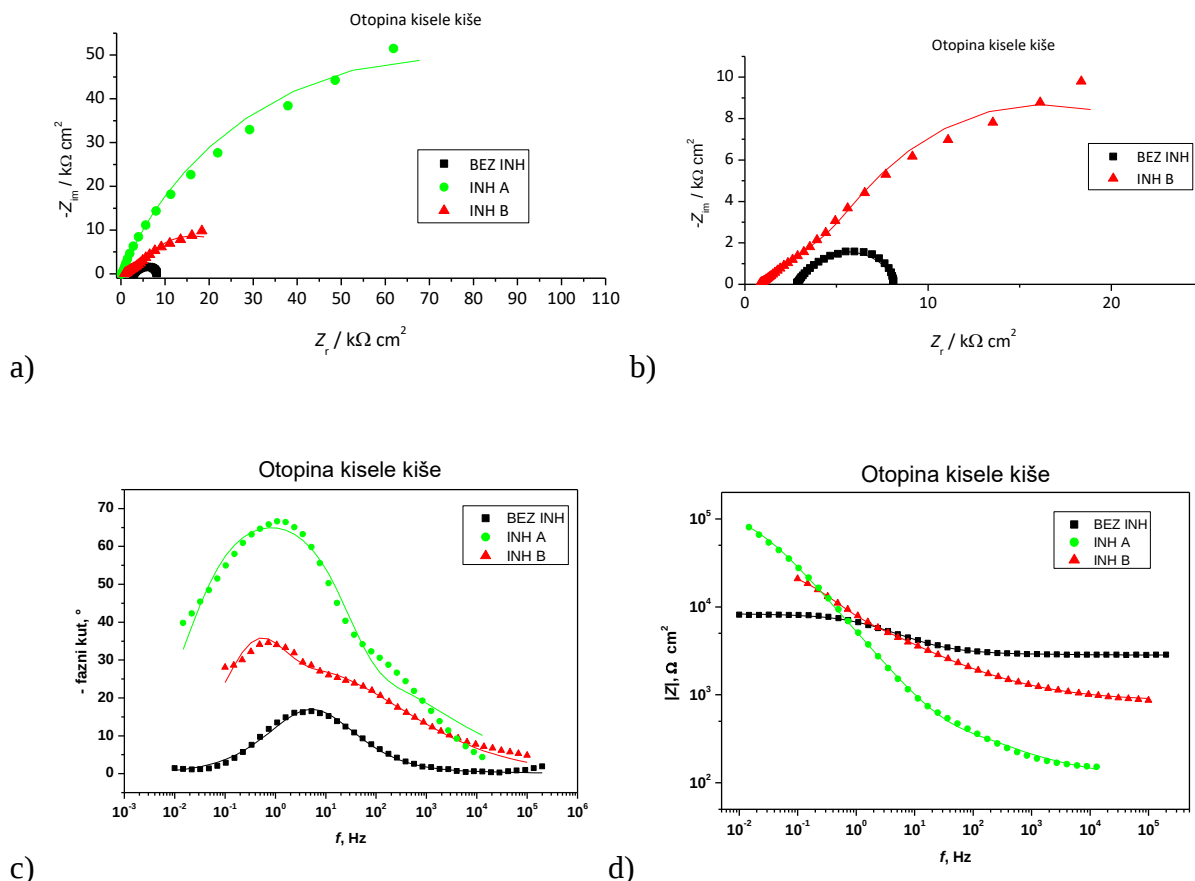
U Tablici 4.15 su prikazane vrijednosti dobivene modeliranjem s odabranim modelom. Usporedba vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom pokazuje da dolazi do stvaranja zaštitnog oksidnog sloja na površini ugljičnog čelika uslijed djelovanja inhibitora u korozivnoj otopini, što rezultira ukupno većim otporom prema oksidima kada se zbroje otpori R_1 i R_2 . Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju se odražava u postotku učinkovitosti, pri čemu inhibitor A ima učinkovitost od preko 92%, a inhibitor B preko 94%.

4.2.2 Planarna elektroda – disk pločice – tanki sloj

Osim ispitivanja u otopini koji je prethodno naveden s dvoelektrodnim disk sustavom radilo se ispitivanje i s tankim slojem elektrolita koji je formiran kapanjem male količine elektrolita (oko 120 μL) na elektrodu. Elektroda je bila prekrivena tankim slojem otopine, s ili bez ispitivanih inhibitora, a EIS mjerenja su provedena nakon jednog sata izloženosti.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čistu pločicu ugljičnog čelika disk elektrode (1 x 1 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora.

Inhibitor djeluje na površinu kroz tanki sloj otopine na filter papiru u sustavu koji se sastoji od dvije identične pločice od ugljičnog čelika međusobno udaljene 1 mm gdje jedna pločica tvori radnu elektrodu, a druga pločica protu (kalomel) i referentnu elektrodu.

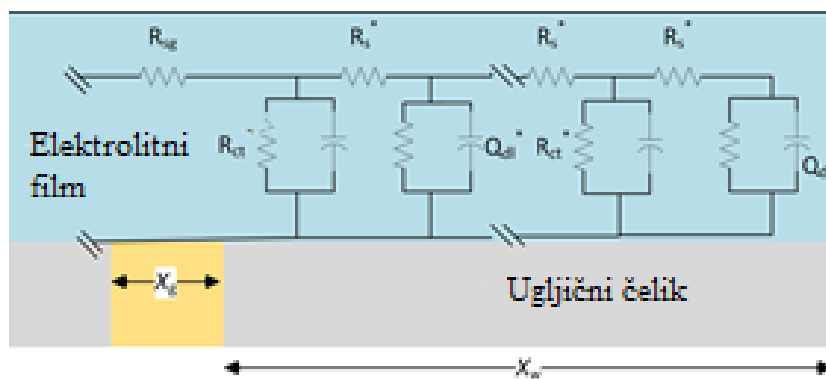


Slika 4.28 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Inhibitor B i ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

Na slici 4.28. a) prikazan je graf spektra impedancije s rezultatima u tankom sloju kisele kiše, koji uspoređuje učinkovitost inhibitora A i B s kontrolnim uzorkom. Iz Nyquistovih dijagrama vidimo da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka.

Analizom dobivenih spektra u tankom sloju, jasno je vidljivo da polukrug kod inhibitora A ima znatno veći promjer, dok su polukrugovi za inhibitor B i neinhibirani uzorak znatno manji. Ovi rezultati ukazuju na superiornu otpornost na koroziju kod inhibitora A. Iako manja impedancija kod inhibitora B sugerira nižu otpornost na koroziju u usporedbi s inhibitorom A, on ipak osigurava vrlo učinkovitu zaštitu površine čelika u cjelini. Korištenjem programa ZSimpWin, eksperimentalni podaci u tankom sloju pokazali su najbolju podudaranost s eksperimentom za model RX namijenjen za disk elektrodu. Nastavno na navedeno valja

spomenuti istraživanje Shi i suradnika⁵⁶ koje je pokazalo da raspodjela struje na takvim elektrodama ispod tankog sloja elektrolita ovisi o omjeru otpornosti otopine po jedinici duljine elektrode i impedancije na sučelju metal - tankoslojni elektrolit po jedinici duljine. Neujednačena raspodjela struje očekuje se kada za $n=1$ vrijednosti faznog kuta ne prelaze -45°, a u takvom je slučaju preporučljivo modelirati EIS spektre pomoću jednodimenzionalno raspodijeljenog konstantnog kruga, tzv. ekvivalentnog kruga tipa transmisijske linije (slika 4.29). U ovom modelu R_{sg}^* predstavlja otpornost otopine u razmaku između elektroda po jedinici duljine, R_s^* otpornost otopine po jedinici duljine, R_{ct}^* otpor prijenosa naboja po jedinici duljine, Q_{dl}^* element konstantne faze koji predstavlja kapacitivnost dvosloja po jedinici duljine, X_g udaljenost između elektroda, a X_w širina elektrode.



Slika 4.29 Jednodimenzionalno raspodijeljeni ekvivalentni krug s konstantnim krugovima

Jednadžbe korištene za izračun navedenih vrijednosti:

$$Z_{ukupno} = Z_w \coth(\gamma X_w) + \frac{R_{sg}}{2} \quad (5)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{R_s^*}{Z^*}} \quad (6)$$

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

EIS spektri prikazani na slici 4.28. prilagođeni su ovom modelu, a dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablici 4.16 Tablica elektrokemijskih ispitivanja prikazuje vrijednosti

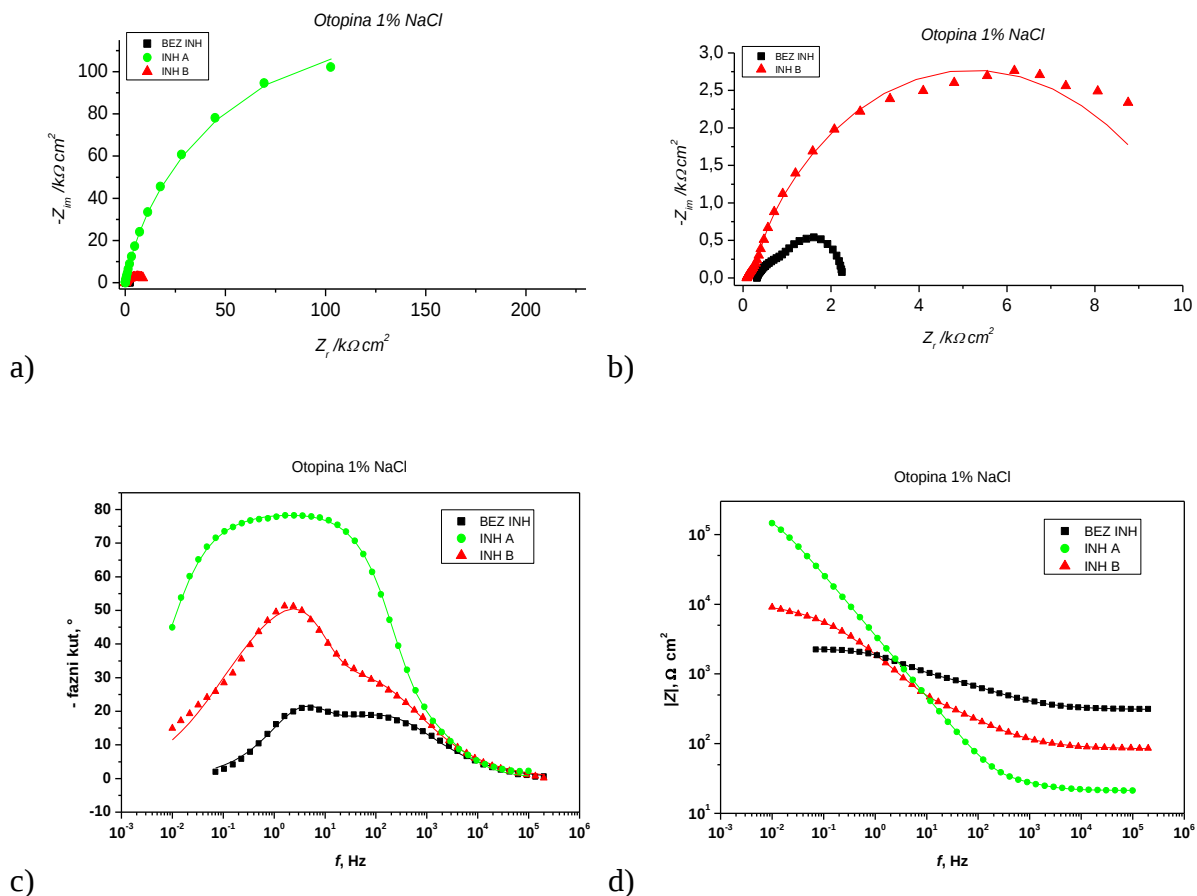
otpora pod utjecajem medija kisele kiše u tankom sloju pri sobnoj temperaturi. Osim toga, tablica prikazuje i učinkovitost inhibitora za sustav tankog sloja, koja je izračunata prema jednadžbi 3.

Tablica 4.16 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

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

Usporedba vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih u inhibiranoj i neinhibiranoj otopini u tankom sloju (Tablica 4.16) pokazuje da dodatak inhibitora u korozivni tanki sloj elektrolita povećava vrijednosti R_{ct} , osobito u slučaju inhibitora A. Zapravo, ovaj je inhibitor pokazao sličan inhibicijski učinak kao i u prethodnim mjerenjima provedenima u masi otopine (Tablica 4.4). S druge strane, učinkovitost inhibitora (IE) za inhibitor B bila je niža. U Tablici 4.16, usporedba vrijednosti inhibitora s neinhibiranim uzorkom pokazuje da dodatak inhibitora u korozivni tanki sloj upućuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. Ove promjene rezultiraju visokom učinkovitošću inhibitora većom od 96% za inhibitor A i preko 80% za inhibitor B.

Impedancijska mjerenja također su provedena u tankom sloju 1% otopine NaCl na elektrodi od ugljičnog čelika u obliku diska (slika 4.30a). Dobiveni EIS spektri u neinhibiranoj otopini prikazuju manji polukrug, dok su polukrugovi za inhibitore znatno veći, osobito za inhibitor A. Suprotan učinak opažen je u mjerenjima u volumenu otopine, gdje je inhibitor B pokazao nešto bolje djelovanje (slika 4.17a). Ovi EIS spektri bili su znatno manje spljošteni u odnosu na one dobivene u tankom sloju kisele kiše, što je posljedica veće električne vodljivosti 1% otopine NaCl. Zbog toga je bilo moguće analizirati spektre pomoću ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 6. Dobiveni impedancijski parametri prikazani su u tablici 4.17.



Slika 4.30 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Inhibitor B i ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Podaci dobiveni iz grafičkog prikaza pretvoreni su u tablični format. Tablica 4.17 prikazuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti pod utjecajem 1% otopine NaCl u tankom sloju na sobnoj temperaturi. Tablica uključuje i učinkovitost inhibitora za sustav tankog sloja.

Tablica 4.17 Parametri impedancije za dvoelektrodni sustav nakon 1 sata od mjerenja u tankom sloju 1% NaCl otopine u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	41.76	0.58	0.89	72.91	0.85	1.2	
Inhibitor A	42.41	0.85	0.03	13.12	0.96	270.3	99.23

Inhibitor B	136.70	0.58	0.82	18.27	1.00	9.84	80.39
-------------	--------	------	------	-------	------	------	-------

U Tablici 4.17, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Usporedbom vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da djelovanje inhibitora u korozivnoj otopini 1% NaCl-a pri sobnoj temperaturi u konačnici rezultira formiranjem zaštitnog oksidnog sloja na čistoj površini pločice od ugljičnog čelika. To je vidljivo iz tablice kroz ukupno veći otpor prema oksidima zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 129 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 5 puta veći. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. To se na kraju odražava u postotku učinkovitosti, koji je veći od 99% za inhibitor A i preko 80% za inhibitor B.

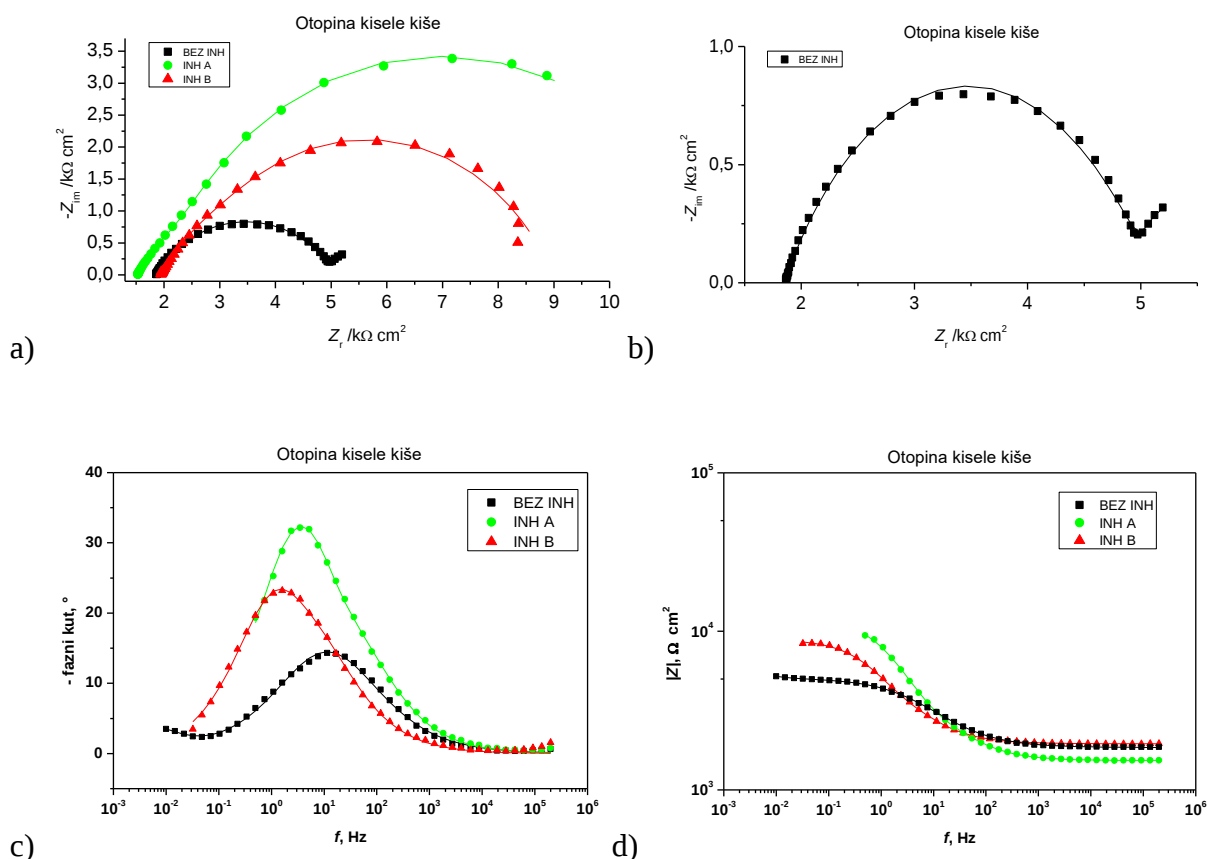
Za neinhibiranu otopinu i otopinu s inhibitorom B u tankom sloju, dobivene su nešto niže vrijednosti otpora prijenosa naboja nego za mjerenja u volumenu (Tablica 4.5). S druge strane, EIS spektar za inhibitor A pokazuje puno veće vrijednosti impedancije. Vrlo visoka vrijednost R_2 za ovaj inhibitor može se objasniti pasivacijom površine. Za metale prekrivene pasivnim slojem, dodjela elemenata ekvivalentnog električnog kruga obično je drugačija nego za slobodno korodirajuće metale prekrivene manje zaštitnim oksidnim slojem. U slučaju površina prekrivenih pasivnim slojem, R_1 i Q_1 opisuju otpornost i dielektrična svojstva poroznog vanjskog oksidnog sloja, dok su R_2 i Q_2 povezani s otporom i kapacitivnošću unutarnjeg kompaktnog sloja. Zbog toga R_1 za ugljični čelik u otopini s inhibitorom A čini se niskim u usporedbi s referentnom i otopinom s inhibitorom B, ali zapravo predstavlja samo otpornost vanjskog oksidnog sloja.

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

Osim ispitivanja u tankom sloju putem filter papira, tanki film smo dobili na način da inhibitor djeluje na površinu kroz tanki sloj elektrolita koji je formiran kapanjem male količine elektrolita (oko 120 μL) na elektrodu uz pomoć mikropipete i hlapljenjem 0,2 g inhibitora nakon 20 sati u peć na povišenoj temperaturi (40 $^{\circ}\text{C}$) u zatvorenom sustavu.

Korištena disk elektroda se sastoji od dvije identične pločice od ugljičnog čelika međusobno udaljene 1 mm gdje jedna pločica tvori radnu elektrodu, a druga pločica protu (kalomel) i referentnu elektrodu.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čistu pločicu ugljičnog čelika disk elektrode (1 x 1 cm) pri povišenoj temperaturi (40°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora.



Slika 4.31 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

Na slici 4.31a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata ispitivanja, koji detaljno prikazuju elektrokemijsko ponašanje inhibitora korozije u simuliranoj otopini kisele kiše pri povišenoj temperaturi. Inhibitori A i B imaju znatno veći promjer impedancijskih petlji u odnosu na neinhibirani uzorak. Ugljični čelik u otopinama pod djelovanjem inhibitora A i B rezultira značajnim povećanjem otpornosti na koroziju u usporedbi s neinhibiranim

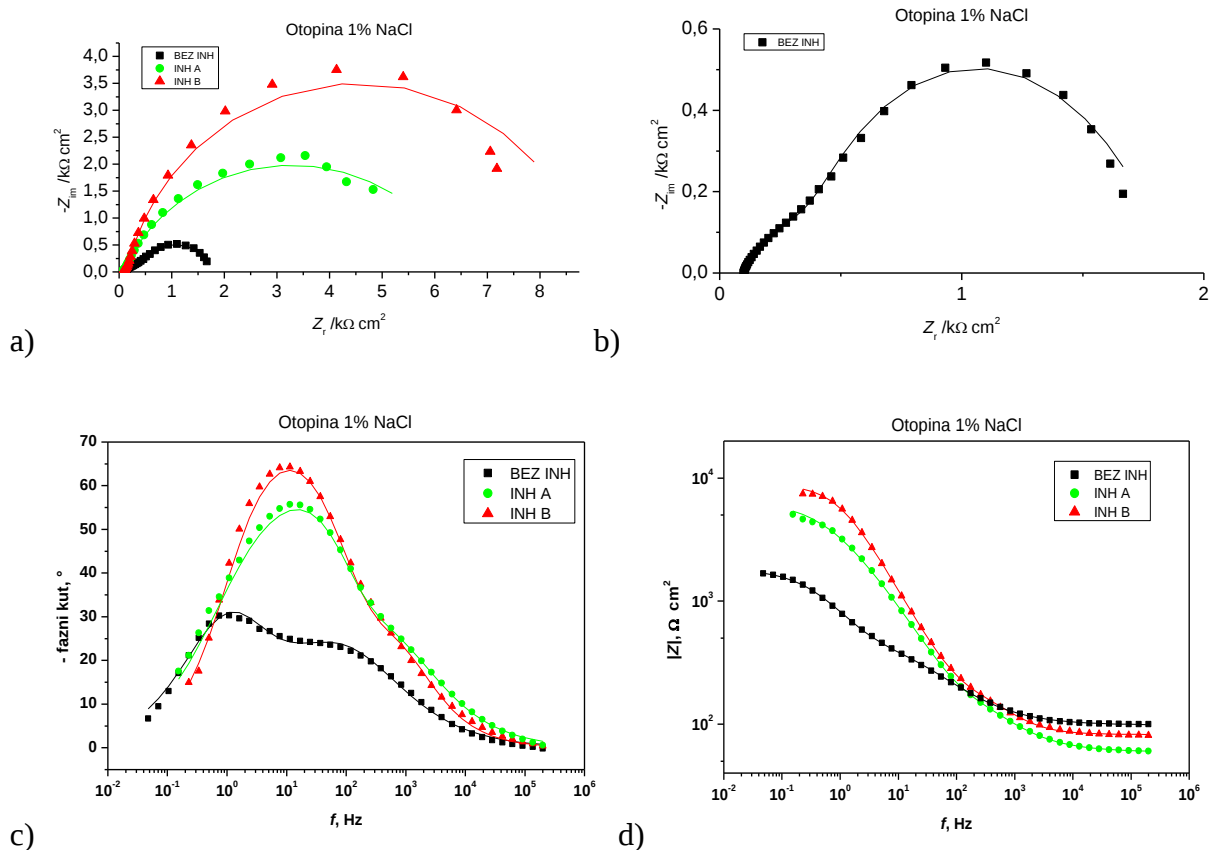
otopinom. Odnosno impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B.

Rezultati dobiveni iz Nyquistovih dijagrama pri koncentraciji od 20 g/L preneseni su u Tablici 4.18, koja prikazuje vrijednosti otpora na koroziju u tankom sloju kisele kiše na čistoj površini ugljičnog čelika, uz dodatne podatke o učinkovitosti primijenjenih inhibitora.

Tablica 4.18 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od hlapljenja inhibitora na tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

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

Usporedba rezultata za inhibitore (A i B) u odnosu na neinhibirani uzorak u Tablici 4.18 jasno pokazuju da prilikom hlapljenja sustav s inhibitorom u otopini kisele kiše povećava R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 4 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 8 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A je viša od 2 puta, dok je za inhibitor B ona 3 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Oba inhibitora smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Ovo poboljšanje otpornosti izravno se odražava u povećanju postotka učinkovitosti inhibicije, pri čemu inhibitor A postiže učinkovitost veću od 64%, dok inhibitor B ostvaruje učinkovitost od 75%.



Slika 4.32 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.32a prikazani su impedancijski spektri u 1% otopini NaCl, koji ilustriraju elektrokemijsko ponašanje ugljičnog čelika s i bez prisutnosti inhibitora pri povišenoj temperaturi. Iz prikaza jasno je vidljivo kako su promjeri impedancijskih petlji inhibitora A i B znatno veći nego kod neinhibiranog uzorka. Odnosno njihova otpornost na koroziju je znatno veća s obzirom na neinhibiranu otopinu. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L (Tablica 4.19), impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Ovi rezultati su dodatno predstavljeni u tabličnom obliku. Tablica 15 prikazuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti na koroziju pod utjecajem 1% otopine NaCl na površini ugljičnog čelika pri povišenoj temperaturi, zajedno s prikazom učinkovitosti inhibitora unutar tog sustava.

Tablica 4.19 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od hlapljenja inhibitora na tankom sloju otopine 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

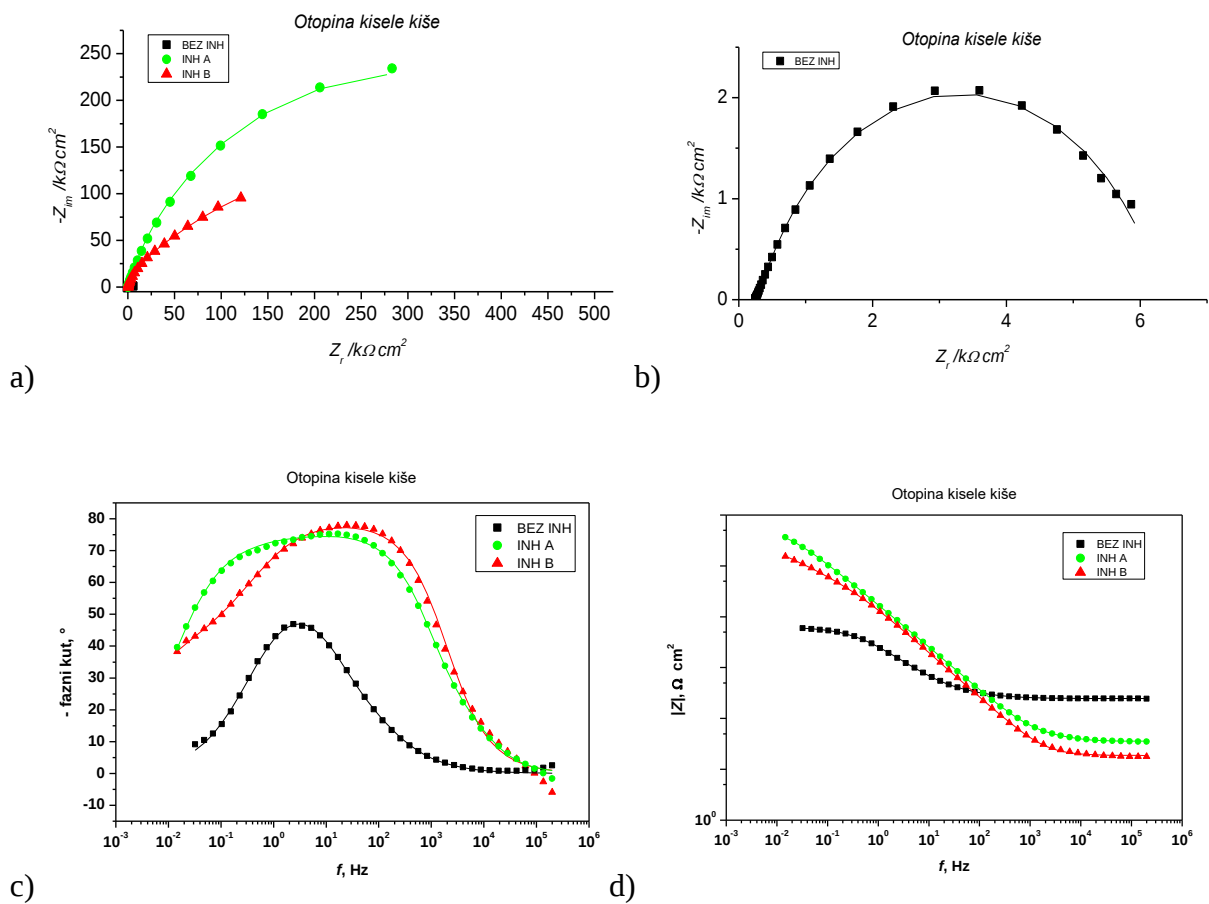
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^{\circ} cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^{\circ} cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	140.1	0.60	0.5	249.1	0.82	1.3	
Inhibitor A	54.68	0.66	0.3	5.98	0.94	6.3	72.73
Inhibitor B	11.79	0.82	0.2	12.43	0.88	8.7	79.78

Vrijednosti prikazane u Tablici 4.19 rezultat su modeliranja korištenjem odabranog modela. Usporedbom vrijednosti inhibitora A i B s neinhibiranim uzorkom u otopini 1% NaCl-a pri povišenoj temperaturi, djeluje na način da prisutnost inhibitora u tankom sloju dovodi do formiranja zaštitnog oksidnog sloja na površini pločice od ugljičnog čelika. Nastajanje zaštite na površini vidljivo je iz tablice kao ukupno veći otpor prema oksidima zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 3 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 4 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Konačni učinak očituje se u postotku učinkovitosti oba inhibitora za A od preko 72 % i B od 79%.

4.2.3 Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – masa otopine

Treći elektrokemijski sustav korišten za EIS mjerenja su češljaste elektrode koje se sastoje od naizmjenično poredanih ugljičnih čelika (S235JR) međusobno odjeljenih s izolacijom. Takve elektrode su zanimljive zbog svoje veće površine i ispitivanja u tankom sloju elektrolita. Rezultati su prikazani pri mjerenju u masi otopine za čiste čelične pločice i kao usporedba mjerenje u tankom sloju otopine inhibitora.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode (2 x 0.1 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora. Inhibitor djeluje na površinu kroz masu otopine inhibitora u sustavu koji se sastoji od 8 identičnih pločica međusobno udaljene 0,5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, a četiri kao radne elektrode.



Slika 4.33 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

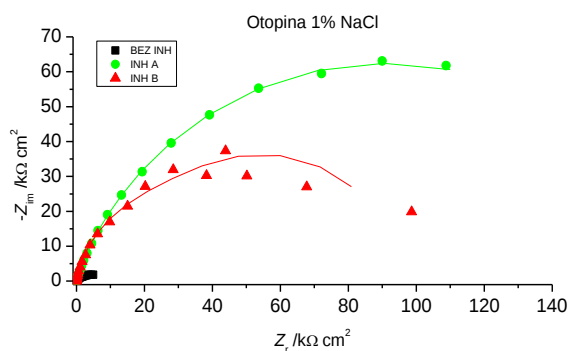
Na slici 4.33a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata ispitivanja, koji detaljno prikazuju elektrokemijsko ponašanje inhibitora korozije u simuliranoj otopini kisele kiše na 25 °C s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Inhibitori A i B značajno povećavaju elektrokemijski odziv u odnosu na neinhibirani uzorak, što se očituje u većim i izraženijim polukružnim dijelovima dijagrama. Ugljični čelik pod djelovanjem inhibitora A i B rezultira značajnim povećanjem otpornosti na koroziju ugljičnog čelika u otopinama u usporedbi s neinhibiranim uzorkom. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B.

Rezultati dobiveni iz Nyquistovih dijagrama preneseni su u Tablici 4.20, koja prikazuje vrijednosti otpora na koroziju u otopini kisele kiše na čistoj površini ugljičnog čelika, uz dodatne podatke o učinkovitosti primijenjenih inhibitora.

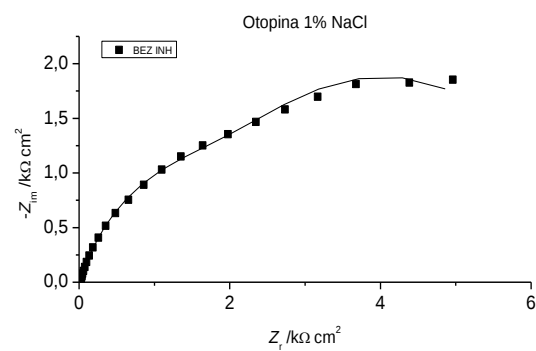
Tablica 4.20 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

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

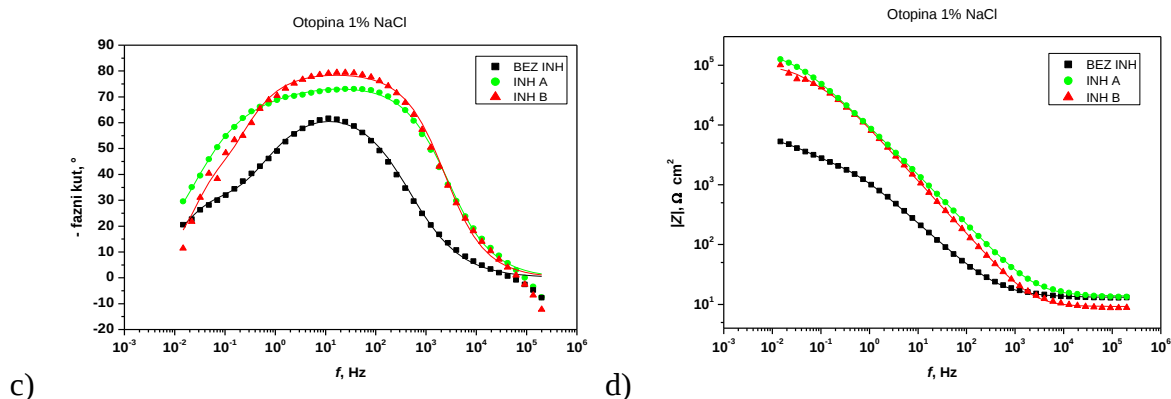
Usporedbom vrijednosti inhibitora A i B s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da prisutnost inhibitora u korozivnoj otopini kisele kiše dovodi do formiranja zaštitnog oksidnog sloja na površini pločice od ugljičnog čelika. Ovaj proces stvaranja zaštitnog sloja jasno je prikazan u tablici kao ukupno veći otpor prema oksidima izražen zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 101 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 94 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Konačni učinak očituje se u izuzetno visokom postotku učinkovitosti oba inhibitora za A od preko 99 % i B od preko 98%.



a)



b)



Slika 4.34 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.34a prikazani su impedancijski spektri nakon 1 sata uranjanja u 1% otopini NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Detaljna analiza impedancijskih podataka pokazuje da je otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno veća nego u neinhibiranoj otopini. Odnosno impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Ovi rezultati su dodatno predstavljeni u tabličnom obliku. Tablica 4.21 prikazuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti na koroziju pod utjecajem 1% otopine NaCl na površini ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi, zajedno s prikazom učinkovitosti inhibitora 20 g/L unutar tog sustava.

Tablica 4.21 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

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

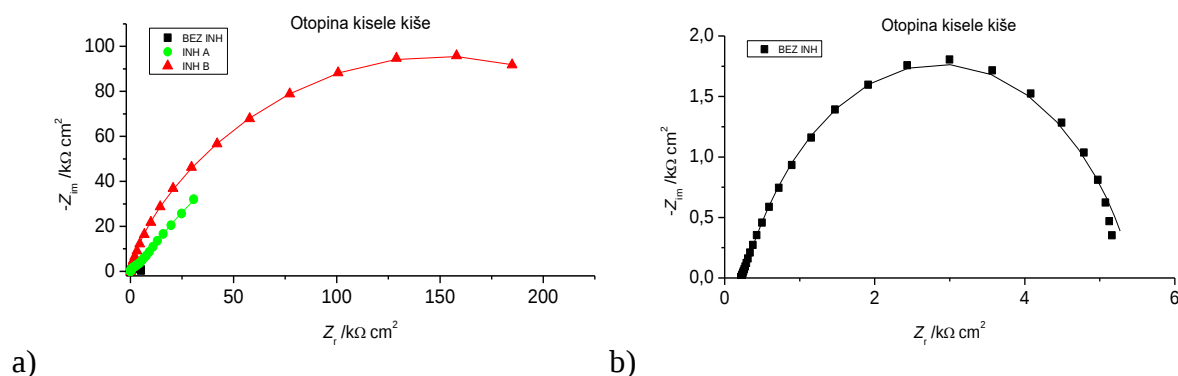
Vrijednosti prikazane u Tablici 4.21 rezultat su modeliranja korištenjem odabranog modela. Usporedba rezultata za inhibitore (A i B) u odnosu na neinhibirani uzorak pokazuje da dodatak inhibitora u korozivnu otopinu povećava R_1 , odnosno otpornost oksidnog sloja, što potiče formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini i povećava R_2 . U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 10 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 11 puta veća. Otpornost prijenosa naboja (R_2) u prisutnosti inhibitora A povećava se više od 41 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 16 puta veća nego u otopini kisele kiše bez inhibitora. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Ovo poboljšanje otpornosti izravno se odražava u povećanju postotka učinkovitosti, pri čemu inhibitor A postiže učinkovitost veću od 96%, dok inhibitor B ostvaruje učinkovitost iznad 92%.

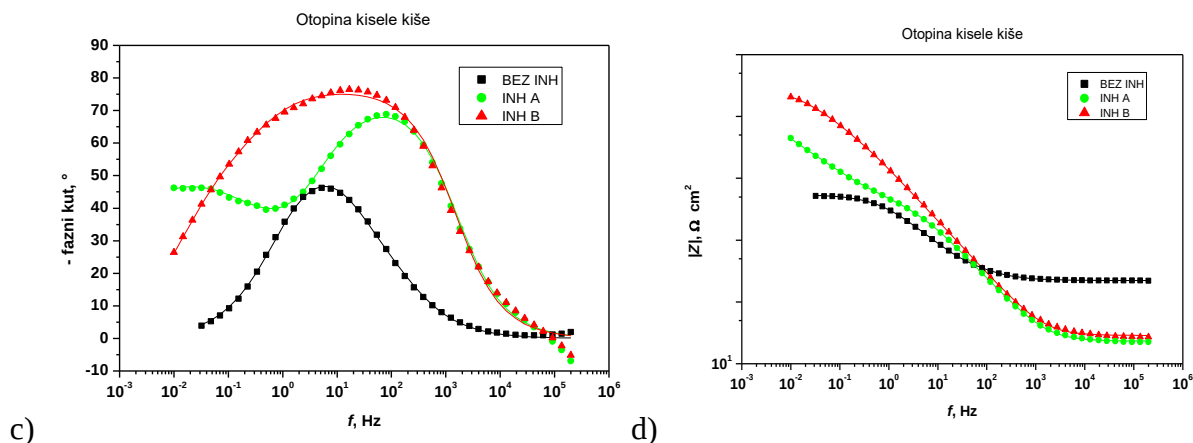
4.2.4 Planarna elektroda – češalj elektroda 8 pločica – tanki sloj

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

Inhibitor djeluje na površinu metodom kapi volumena 120 μL kroz tanki sloj otopine inhibitora u sustavu koji se sastoji od 8 identičnih pločica međusobno udaljene 0,5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, a četiri kao radne elektrode.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode (2 x 0.1 cm) pri sobnoj temperaturi (25 $^{\circ}\text{C}$) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora.





Slika 4.35 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

Slika 4.35a prikazuje graf spektra impedancije koji ilustrira rezultate u tankom sloju kisele kiše, uspoređujući učinkovitost inhibitora A i B s neinhibiranim uzorkom. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Odnosno dobiveni spektri u tankom sloju oba inhibitora A i B pokazuju veću otpornost na koroziju nego u neinhibiranoj otopini. Unatoč vizualno manjem polukrugu, inhibitor A, sa svojom nižom otpornošću na koroziju u usporedbi s inhibitorom B, ipak pruža vrlo dobru zaštitu površini čelika. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Svi EIS spektri dobiveni u ovom eksperimentalnom postavu pokazivali su maksimalne kutove faze iznad 45° , te su se mogli modelirati pomoću električnog ekvivalentnog kruga.

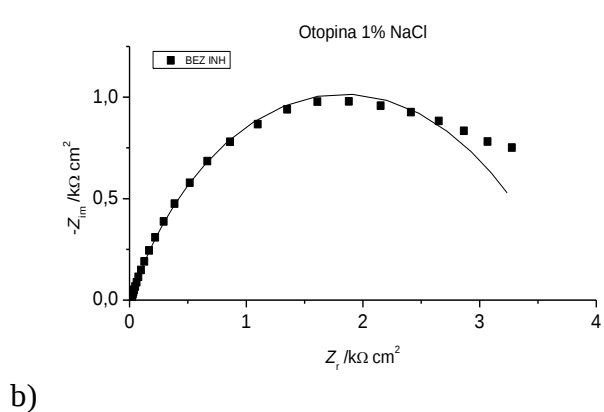
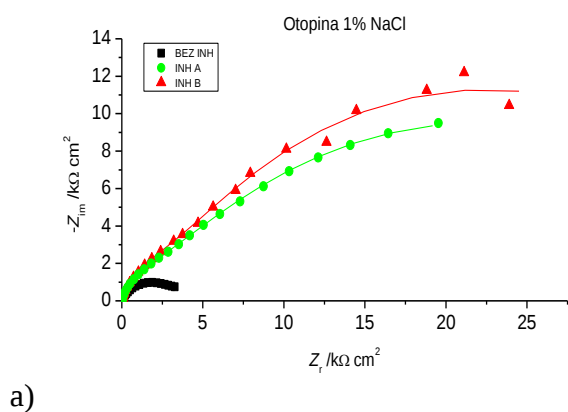
U Tablici 4.22 prikazani su podaci dobiveni iz grafičkog prikaza u tablični oblik. Tablica elektrokemijskih ispitivanja prikazuje vrijednosti otpornosti pod utjecajem medija kisele kiše u tankom sloju na sobnoj temperaturi. Dodatno, u tablici je prikazana učinkovitost inhibitora za sustav tankog sloja.

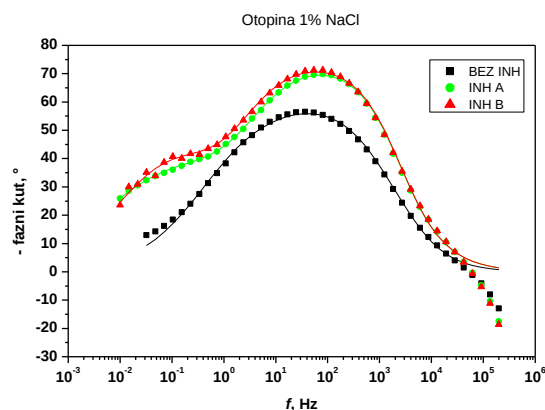
Tablica 4.22 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	39.77	0.76	0.64	19.33	0.76	4.6	
Inhibitor A	18.21	0.84	4.34	11.0	0.59	295.0	98.25
Inhibitor B	13.85	0.86	87.04	13.58	0.62	216.9	98.27

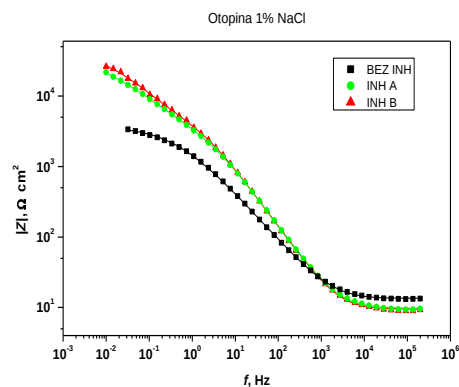
U tablici 4.22, usporedbom vrijednosti inhibitora (A i B) s neinhibiranim uzorkom, uočeno je da dodavanje inhibitora u korozivnom tankom sloju kisele kiše povećava R_1 , tj. otpornost na oksid, što ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini i povećanje R_2 . U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 7 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 136 puta veća. Dok je za R_2 uz prisutnosti inhibitora A vidljivo povećanje od 64 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 47 puta veća. To se na kraju odražava u vrlo visokom postotku učinkovitosti za oba inhibitor A i B s preko 98 %.

Usporedbom impedancijskih rezultata dobivenih u volumenu otopine i u tankom sloju kisele kiše, zanimljivo je uočiti da je djelovanje inhibitora B u ovom eksperimentalnom sustavu bolje nego u masi otopine (Tablica 4.4) ili na elektrodi u obliku diska (Tablica 4.16).





c)



d)

Slika 4.36 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.36a prikazan je impedancijski spektar dobiven u tankom sloju otopine 1% NaCl, s ili bez prisutnosti ispitivanih inhibitora. Promjeri impedancijskih petlji znatno su veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka, što ukazuje na značajno poboljšanu otpornost na koroziju u prisutnosti inhibitora u tankom sloju. U ovom slučaju impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A pri koncentraciji inhibitora od 20 g/L. Uočen je isti trend promjera impedancijskog polukruga kao i kod mjerenja provedenih u volumenu otopine (slika 7a), gdje je inhibitor B pokazao nešto veće vrijednosti impedancije od inhibitora A, što je u suprotnosti s rezultatima dobivenima na elektrodi u obliku diska, gdje je inhibitor A pružio znatno bolju zaštitu od korozije.

Grafički prikaz podataka pretvoren je u tablični format. Tablica 4.23 prikazuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti inhibitora pod utjecajem 1% NaCl u tankom sloju pri sobnoj temperaturi, uz prikaz učinkovitosti inhibitora u sustavu tankog sloja.

Tablica 4.23 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sata od mjerenja u tankom sloju 1% NaCl otopine u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	108.0	0.74	0.28	49.05	0.50	2.64	

Inhibitor A	32.04	0.84	3.25	136.60	0.53	39.67	93.20
Inhibitor B	32.34	0.84	4.68	115.50	0.62	38.33	93.21

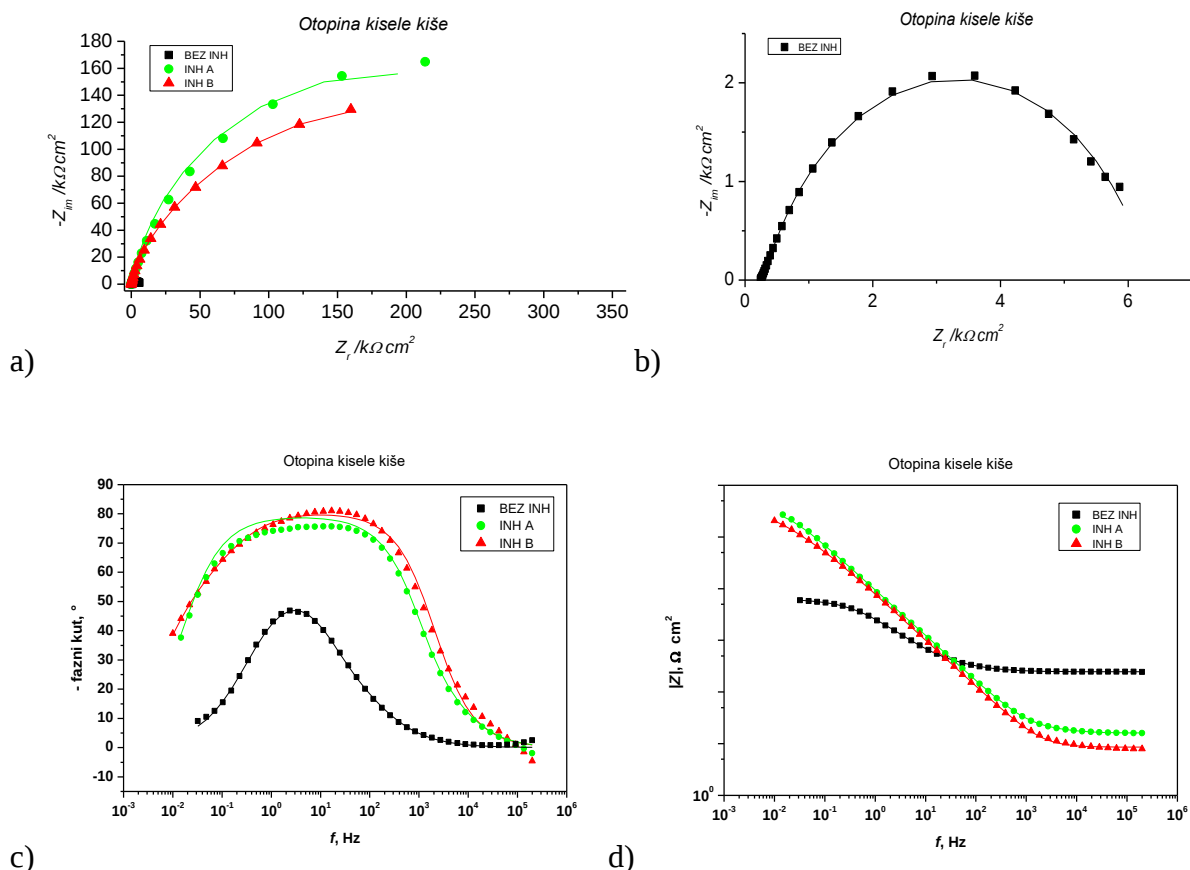
Impedancijski parametri prikazani u Tablici 4.23 dobiveni su prilagodbom EIS spektra prikazanih na slici 21 električnom ekvivalentnom krugu sa slike 4.16. Može se uočiti da dodatak inhibitora u tanki sloj elektrolita povećava i vrijednosti R_1 i R_2 . Otpornost oksidnog filma (R_1) značajno se povećala u prisutnosti oba inhibitora, što ukazuje na stvaranje zaštitnog površinskog filma. Otpornost prijenosa naboja (R_2) povećala se deset puta u obje inhibirane otopine u usporedbi s otpornošću u kloridnoj otopini bez inhibitora. To se u konačnici odrazilo na učinkovitost inhibicije veću od 93% za oba inhibitora.

Zanimljivo je usporediti impedancijske parametre dobivene mjerenjima u klasičnom troelektrodnom sustavu u masi otopine (Tablica 4.5) s onima prikazanim u Tablici 4.23. Dok su vrijednosti R_1 i R_2 za otopinu bez inhibitora slične u oba eksperimentalna postava, one se znatno razlikuju za otopine s inhibitorima. Polarizacijska otpornost ugljičnog čelika (R_1+R_2) uočena u tankom sloju kloridne otopine s inhibitorom A 5 je puta veća od otpornosti u volumenu kloridne otopine s inhibitorom A, dok je otpornost inhibitora B u tankom sloju 3 puta veća nego u volumenu otopine. Kao i u slučaju mjerenja u tankom sloju na elektrodi u obliku diska, ovo povećanje učinkovitosti inhibicije u usporedbi s mjerenjima u volumenu otopine može se pripisati većoj dostupnosti kisika u otopini u tankom sloju.

4.2.5 Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – masa otopine

Četvrti elektrokemijski sustav korišten za EIS mjerenja je elektroda u obliku češlja s unutarnjom pseudo-referentnom elektrodom⁷⁶. Inhibitor djeluje na površinu kroz masu otopine inhibitora u sustavu koji se sastoji od 9 naizmjenično poredanih ugljičnih čelika (S235JR) međusobno udaljenih 0,5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, četiri kao radne elektrode, dok je središnja služila kao referentna elektroda. Rezultati su prikazani pri mjerenju u masi otopine za čiste čelične pločice i kao usporedba mjerenje u tankom sloju otopine inhibitora.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše pH=6.5 i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode (2 x 0.1 cm) pri sobnoj temperaturi (25°C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora.



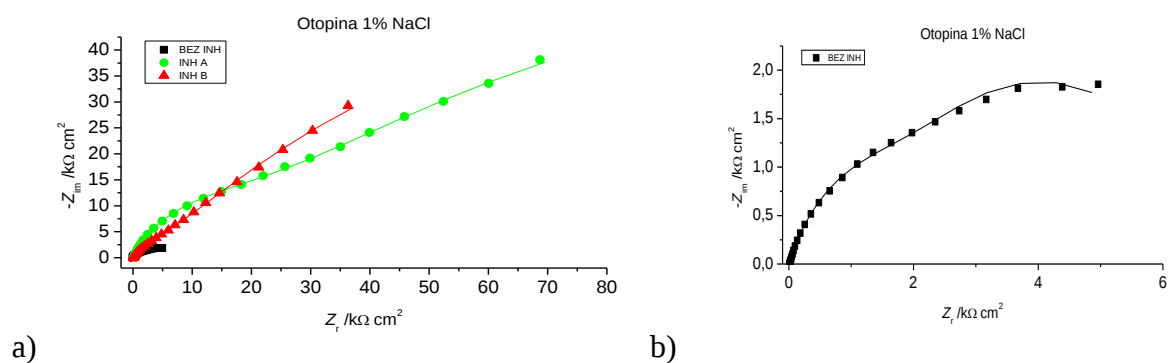
Slika 4.37 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

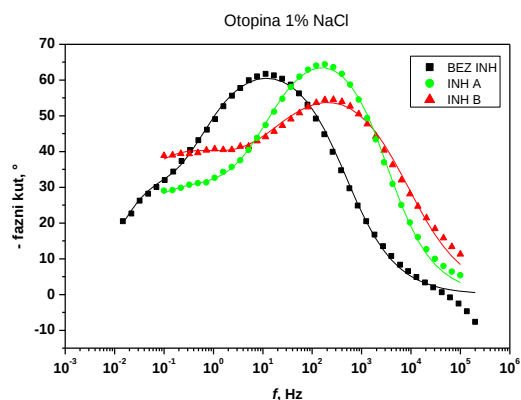
Na slici 4.37a prikazani su Nyquistovi dijagrami nakon jednog sata ispitivanja, pružajući detaljan uvid u elektrokemijsko ponašanje inhibitora korozije u simuliranoj otopini kisele kiše pri 25°C. Inhibitori A i B znatno poboljšavaju elektrokemijski odziv u usporedbi s neinhibiranim uzorkom, što se očituje u većim i izraženijim impedancijskim petljama. Ugljični čelik tretiran inhibitorima A i B pokazuje značajan porast otpornosti na koroziju u odnosu na neinhibirani uzorak, odnosno impedancija je veća u prisutnosti inhibitora A nego u prisutnosti inhibitora B. Podaci dobiveni iz Nyquistovih dijagrama prikazani su u Tablici 4.24, koja sadržava vrijednosti korozijske otpornosti u otopini kisele kiše za čistu površinu ugljičnog čelika, uz informacije o učinkovitosti primijenjenih inhibitora.

Tablica 4.24 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od uranjanja u otopinu kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

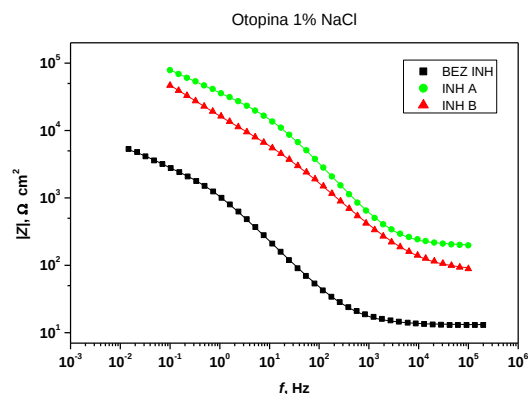
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^{\frac{1}{2}} cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^{\frac{1}{2}} cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	59.65	0.75	0.5	27.43	0.77	5.6	
Inhibitor A	13.65	0.88	0.02	7.20	0.88	376	98.38
Inhibitor B	24.30	0.90	109.9	18.77	0.66	275.5	98.41

Usporedbom vrijednosti inhibitora A i B s neinhibiranim uzorkom, utvrđeno je da prisutnost inhibitora u korozivnoj otopini kisele kiše pri sobnoj temperaturi potiče stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini ugljičnog čelika. Ovaj proces stvaranja zaštitnog sloja jasno je prikazan u tablici kao ukupno veći otpor prema oksidima, izražen zbrojem otpora R_1 i R_2 . U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 61 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 63 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Konačni učinak odražava se u izuzetno visokoj učinkovitosti obaju inhibitora, pri čemu stopa zaštite za inhibitora A i B premašuje 98%.





c)



d)

Slika 4.38 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na Slici 4.38a prikazani su impedancijski spektri u 1%-tnoj otopini NaCl-a, koji prikazuju elektrokemijsko ponašanje neinhibiranog čelika, te inhibitora A i B pri sobnoj temperaturi. Analiza podataka otkriva da neinhibirani uzorak pokazuje manji promjer impedancijske petlje, dok uzorci tretirani inhibitorima pokazuju znatno veće promjere impedancijskih petlji, što ukazuje na veću otpornost prema koroziji koju inhibitori pružaju u odnosu na neinhibirani uzorak. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A.

Ovi rezultati dodatno su prezentirani u tabličnom obliku. Tablica 4.25 sadrži rezultate elektrokemijskih ispitivanja otpornosti na koroziju pod utjecajem 1%-tne otopine NaCl na površini ugljičnog čelika pri sobnoj temperaturi, uključujući i podatke o učinkovitosti inhibitora u danom sustavu.

Tablica 4.25 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sata od uranjanja u otopinu 1% NaCl u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	19.75	0.75	3.10	104.6	0.80	3.7	
Inhibitor A	1.63	1	23.43	15.45	0.50	220.6	97.21

Inhibitor B	6.99	0.69	11.4	20.78	0.56	180.1	96.45
-------------	------	------	------	-------	------	-------	-------

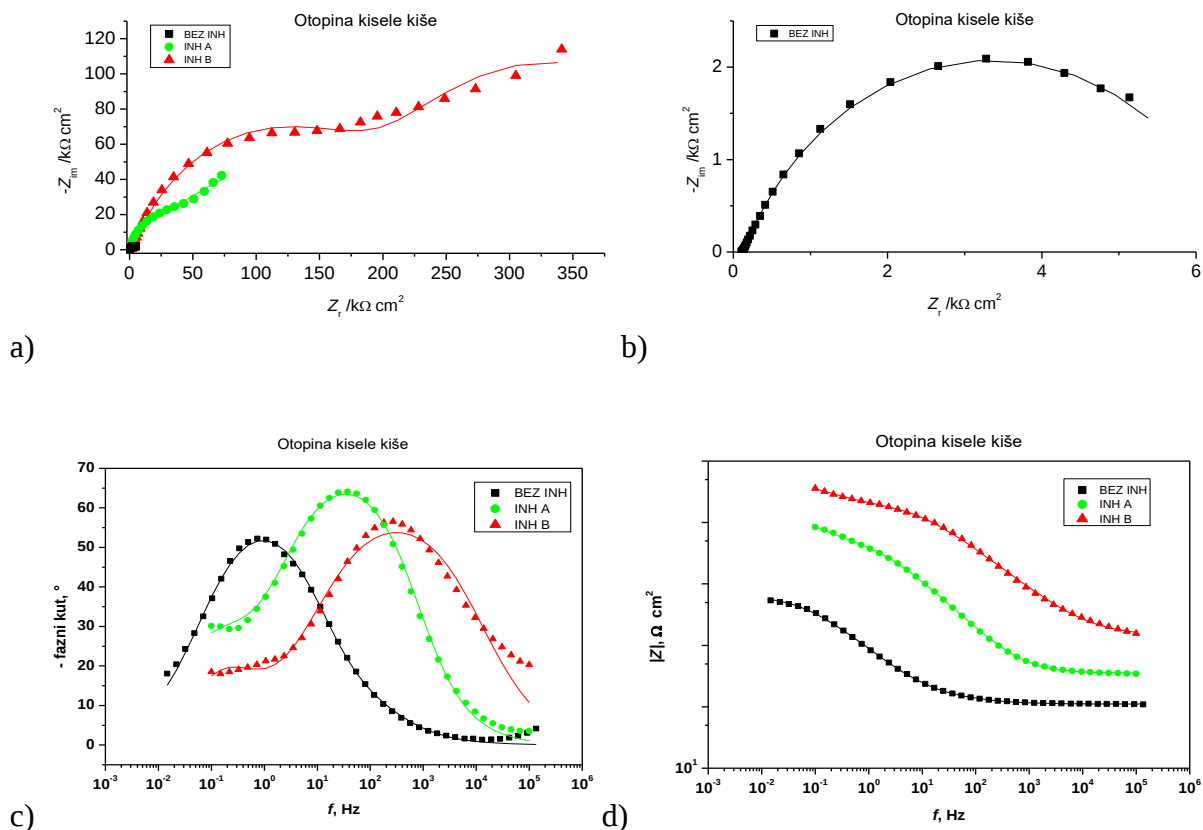
Vrijednosti prikazane u Tablici 4.25 dobivene su modeliranjem odabranog elektrokemijskog modela (slika 4.16). Usporedba rezultata za inhibitore A i B u odnosu na neinhibirani uzorak ukazuje na to da dodatak inhibitora u korozivnu otopinu značajno povećava vrijednost R_1 , tj. otpornost oksidnog sloja, čime se potiče formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini, što dovodi i do porasta R_2 . U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 7 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 3 puta veća. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_2 povećava se više od 59 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 48 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Ovo poboljšanje ukupne otpornosti izravno se odražava u povećanju postotka inhibicijske učinkovitosti, pri čemu inhibitor A postiže učinkovitost veću od 97%, dok inhibitor B pokazuje učinkovitost iznad 96%.

4.2.6 Planarna elektroda – češalj elektroda 9 pločica – tanki sloj

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

Inhibitor djeluje na površinu kroz tanki sloj otopine inhibitora metodom filter papira u sustavu koji se sastoji od 9 identičnih pločica međusobno udaljene 0,5 mm gdje četiri od njih služe kao protuelektrode, četiri kao radne elektrode, dok je središnja služila kao referentna elektroda.

U nastavku je grafički i tablični prikaz utjecaja kisele kiše $\text{pH}=6.5$ i otopine 1% NaCl-a na čiste pločice ugljičnog čelika češalj elektrode (2 x 0.1 cm) pri sobnoj temperaturi (25⁰C) nakon 1 sat od postavljanja inhibitora.



Slika 4.39 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini kisele kiše. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BP); d) EIS podaci za otopinu kisele kiše (Bode BZ)

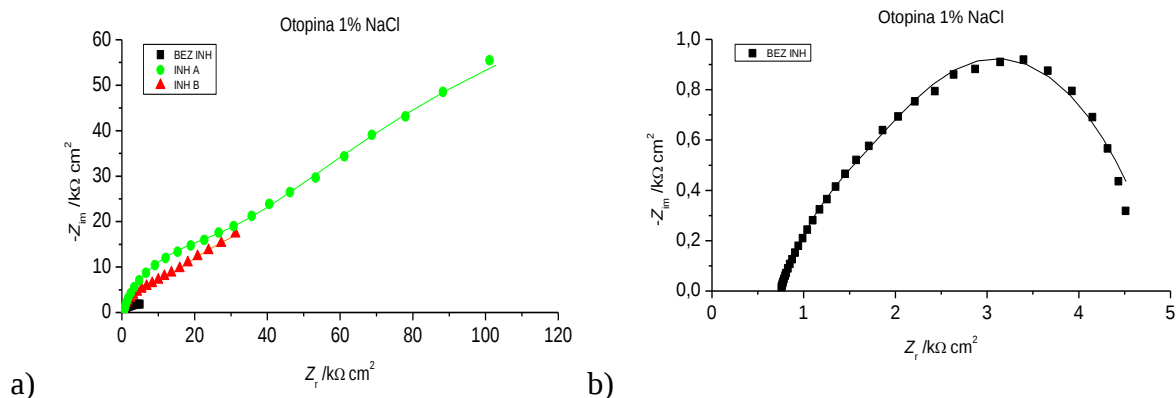
Grafikon prikazan na slici 4.39a predstavlja impedancijski spektar, koji prikazuje rezultate dobivene u tankom sloju kisele kiše na površini elektroda u obliku češlja. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Iz dobivenih spektara u tankom sloju impedancija koja odgovara inhibitoru B je najveća, što upućuje na najviši stupanj otpornosti na koroziju. Impedancija koja odgovara inhibitoru A je nešto manja, no dovoljno velika da u usporedbi s neinhibiranim uzorkom radi visoki stupanj otpornosti na koroziju.

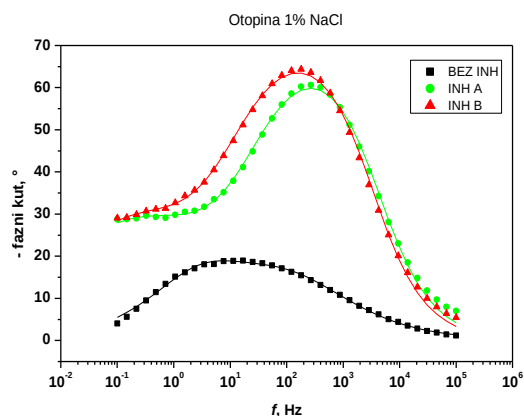
U Tablici 4.26 prikazani su podaci dobiveni iz grafičkog prikaza u tabličnom obliku. Tablica elektrokemijskih ispitivanja za inhibitore koncentracije od 20 g/L prikazuje vrijednosti otpora pod utjecajem medija kisele kiše u tankom sloju na sobnoj temperaturi. Također, tablica prikazuje učinkovitost inhibitora za sustav tankog sloja.

Tablica 4.26 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju kisele kiše u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

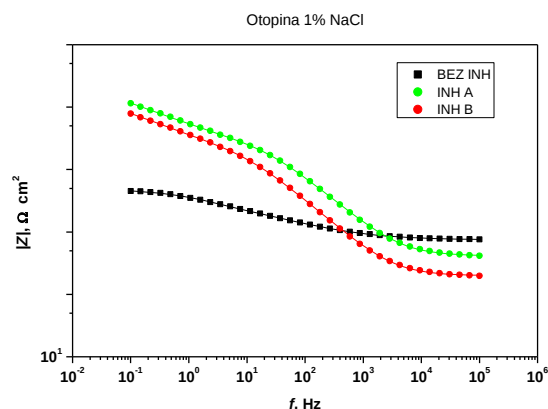
Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	177.0	0.72	0.1	128.10	0.74	6.4	
Inhibitor A	3.09	0.80	52.2	19.90	0.70	123.1	96.29
Inhibitor B	0.31	0.68	224.7	5.09	0.77	263.6	98.67

Usporedba parametara impedancije neinhibiranog uzorka s uzorcima koji sadrže inhibitore, prikazana u Tablici 4.26, pokazuje znatno povećanje vrijednosti R_1 nakon primjene inhibitora u tankom sloju, što ukazuje na poboljšanu otpornost oksida i formiranje stabilnog zaštitnog oksidnog sloja na površini metala. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_1 povećava se više od 522 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 2247 puta veća. Također je zabilježen rast vrijednosti R_2 kod oba inhibitora, čime se dodatno potvrđuje njihov zaštitni učinak. U prisutnosti inhibitora A, otpornost R_2 povećava se više od 19 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je otpornost s inhibitorom B 41 puta veća. Kao rezultat, učinkovitost inhibitora premašuje 96% za inhibitor A, dok za inhibitor B iznosi više od 98%, čime se jasno dokazuje njihova visoka učinkovitost u sprječavanju korozije.





c)



d)

Slika 4.40 a) EIS spektri za ugljični čelik u otopini 1% NaCl. Simboli predstavljaju eksperimentalne odatke, a linije prikazuju prilagođene podatke; b) Ugljični čelik bez inhibitora; c) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BP); d) EIS podaci za 1% otopinu NaCl (Bode BZ)

Na slici 4.40a graf impedancijskog spektra prikazuje rezultate za tanki sloj 1% otopine NaCl, uspoređujući učinkovitost inhibitora A i B s neinhibiranim uzorkom. Može se vidjeti da su promjeri impedancijskih petlji znatno veći u prisutnosti inhibitora nego kod neinhibiranog uzorka. Drugim riječima, otpornost na koroziju ugljičnog čelika u otopinama koje sadrže inhibitore znatno je veća nego u neinhibiranoj otopini u sustavu tankog sloja. U skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja za koncentraciju od 20 g/L, impedancija je veća u prisutnosti inhibitora B nego u prisutnosti inhibitora A. Grafički prikaz podataka je prikazan u tabličnom obliku. Tablica 4.27 prikazuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja, uključujući vrijednosti otpora za inhibitore izložene 1% NaCl u tankom sloju na sobnoj temperaturi. Radi omogućavanja preciznijih zaključaka, tablica također sadržava podatke o učinkovitosti inhibitora unutar sustava tankog sloja.

Tablica 4.27 Parametri impedancije za sustav nakon 1 sat od mjerenja u tankom sloju 1% NaCl otopine u usporedbi s neinhibiranim uzorkom

Uvjeti	$Q_1/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_1	$R_1/$ ($k\Omega cm^2$)	$Q_2/$ ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n_2	$R_2/$ ($k\Omega cm^2$)	IE/ (%)
BEZ INHIBITORA	58.79	0.71	2.0	37.95	0.52	2.2	
Inhibitor A	1.13	0.80	28.4	10.43	0.49	320.4	98.79

Inhibitor B	1.63	0.81	23.4	15.45	0.50	220.6	98.27
-------------	------	------	------	-------	------	-------	-------

U Tablici 4.27, usporedba neinhibiranog uzorka s uzorcima koji sadrže inhibitore pokazuje da dodavanje inhibitora u korozivni tanki sloj povećava vrijednost R_1 , tj. otpornost oksida, što ukazuje na stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. Također, povećava se i vrijednost R_2 , tj. otpornost prijenosu naboja za oba inhibitora u znatnijoj mjeri u odnosu na neinhibirani uzorak, što dodatno ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini. U prisutnosti inhibitora A, zbroj otpora R_1 i R_2 povećava se više od 83 puta u odnosu na neinhibiranu otopinu, dok je zbroj otpora s inhibitorom B 58 puta veća. Oba inhibitora značajno smanjuju vrijednosti Q_2 , koje su povezane s kapacitetom dvostrukog elektrokemijskog sloja, što potvrđuje adsorpciju inhibitora na površinu čelika. Ovo se konačno odražava u postotku učinkovitosti, koji je preko 98% za oba inhibitora A i B.

Usporedba dobivenih impedancijskih rezultata u otopini i tankom sloju za kiselu kišu i 1% NaCl u navedenom sustavu češalj elektroda s 9 pločica pokazuje da su vrijednosti za inhibitor A u otopini kisele kiše nešto više u usporedbi s inhibitorom A u tankom sloju kisele kiše, dok su vrijednosti učinkovitosti za inhibitor B u otopini i tankom sloju podjednake. Usporedba rezultata za 1% NaCl pokazuje da su dobiveni postoci veći u tankom sloju nego u otopini za oba inhibitora A i B. Međutim, općenito, mjerenja u otopini i sustavu tankog sloja za ovaj sustav, bez obzira na korozivnu otopinu, pokazuju iznimne rezultate i pasivaciju površine čelika za navedenu koncentraciju inhibitora.

Sveukupna usporedba rezultata (Tablica 4.28) dobivenih u različitim elektrokemijskim postavkama pokazuje da se općenito veći inhibicijski učinak opaža kod mjerenja u tankom sloju elektrolita, osobito na elektrodi u obliku češlja. To bi se moglo pripisati većem udjelu kisika (O_2) u tankom sloju elektrolita nego u masi otopine, budući da kisik potiče stvaranje pasivnog sloja. Jedina iznimka je inhibitor B u tankom sloju otopine kisele kiše na disk-elektrodi, gdje je zabilježen manji inhibicijski učinak u usporedbi s mjerenjima u masi otopine. Neujednačena raspodjela gustoće struje na disk-elektrodi mogla bi dovesti do neujednačene pasivacije površine. Također treba uzeti u obzir da na stvaranje pasivnog sloja utječe stvarni elektrodni potencijal, koji je teže kontrolirati u dvoelektrodnom sustavu. Budući da EIS spektri dobiveni na elektrodi u obliku češlja, s izmjeničnim radnim i referentnim elektrodama, pokazuju mnogo manje izražene spljoštene spektre nego spektri zabilježeni na disk-elektrodi, može se pretpostaviti da prva omogućuje ujednačeniju raspodjelu struje, što se

zatim odražava u manjim razlikama u postignutoj inhibicijskoj učinkovitosti ispitivanih inhibitora. Valja napomenuti da se ujednačenija raspodjela struje može postići i na disk elektrodi povećanjem debljine sloja elektrolita ili uporabom elektrolita veće vodljivosti⁵⁶. Međutim, naši rezultati pokazuju da se pod sličnim eksperimentalnim uvjetima (tj. debljina elektrolita) ujednačenija raspodjela struje lakše postiže na elektrodi u obliku češlja. Iz tog razloga, ova elektroda je bolji izbor za elektrokemijska mjerenja provedena u tankom sloju elektrolita.

Nakon svih navedenih uvjeta i sustava elektroda te dobivenih rezultata u otopini i tankom sloju otopine inhibitora napravljena je tablica koja objedinjuje sve rezultate na jednom mjestu.

Tablica 4.28 Prikaz rezultata postotka učinkovitosti inhibitora A i B pod specifičnim uvjetima korištenja elektroda u sustavu otopine i tankog sloja kisele kiše te 1% NaCl

Elektroda	Uvjeti	IE/ (%)			
		Kisela kiša		1% NaCl	
		Inh_A	Inh_B	Inh_A	Inh_B
Troelektrodna ćelija (pločica 5 x 5 cm)	Čista površina (otopina)	97.23	96.61	64.71	76.25
	Korodirana površina (otopina)	99.13	68.15	89.62	87.52
	Povišena temperatura (otopina)	99.54	99.48	82.72	80.42
Troelektrodna ćelija (pločica 1,9 x 1,9 cm)	Povišena temperatura (otopina)	99.48	99.61	98.57	98.81
Troelektrodna ćelija (agar hidrogel)	Tanki sloj (hlapljenje)	-	49.4	36.60	40.00
Disk elektroda	Otopina	98.74	98.10	92.31	65.77
	Tanki sloj (filter papir)	96.14	80.08	99.23	80.39
	Povišena temperatura (tanki sloj)	64.55	75.00	72.73	79.78
Češalj 8 pločica	Otopina	99.02	98.95	96.39	92.90
	Tanki sloj	98.25	98.27	93.20	93.21
Češalj 9 pločica	Otopina	98.38	98.41	97.21	96.45
	Tanki sloj	96.29	98.67	98.79	98.27

Tablica 4.28 prikazuje sažete podatke za četiri elektrodna sustava s njihovim postotcima učinkovitosti za svaki inhibitor, A i B. Rezultati su kategorizirani na temelju dvije korozivne otopine (kisela kiša i 1% NaCl), jasno prikazujući doprinos odabrane koncentracije inhibitora od 20 g/L nakon 1 sata od početka mjerenja. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da inhibitori pružaju visoku zaštitu površine čelika u velikoj većini uvjeta u usporedbi s neinhibiranim čelikom. Identični učinci su postignuti za uvjete u otopini kisele kiše za sve sustave elektroda osim za sustav korodirane površine (inhibitor B), sustav s agar hidrogelom i sustav tankog sloja disk elektrode pri povišenoj temperaturi. Dok je u otopini 1% NaCl-a manji postotak u učinkovitosti vidljiv za sustave u masi otopine i agar hidrogela troelektrodne ćelije, disk elektrode u masi otopini (inhibitor B) kao i pri povišenoj temperaturi u tankom sloju. Za tanki sloj korišten za disk elektrodu i elektrode češlja imamo podudaranje u visokom postotku učinkovitosti za otopinu kisele kiše, dok je za tanki sloj otopine 1% NaCl-a manji postotak uočljiv samo kod disk elektrode i inhibitora B.

5 Zaključak

U ovom radu istražena su dva inhibitora korozije na bazi benzoata u tri različita elektrokemijska sustava. Mjerenja polarizacije, provedena u klasičnoj troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, pokazala su da obje smjese inhibitora imaju pasivirajući učinak na ugljični čelik kada su dodane u dovoljnoj koncentraciji. Međutim, ukupni inhibicijski učinak je veći u otopini kisele kiše nego u otopini klorida. Razlika u mjerenjima troelektrodne elektrokemijske ćelije vidljiva je za sustav agar hidrogela koji je imao nemjerljivu učinkovitost za inhibitor A u otopini kisele kiše i nešto lošije rezultate za inhibitore u otopini 1% NaCl-a što sve možemo pripisati lošijem kontaktu agar hidrogela s površinom ugljične pločice i lošijoj adsorpciji hlapivog inhibitora za površinu u zatvorenoj staklenoj posudi.

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

Jedina iznimka uočena je na sustavu s disk elektrodom u otopini kisele kiše koja je sadržavala Inhibitor B. To se pripisuje neujednačenoj raspodjeli struje na elektrodi u tom specifičnom slučaju, što je zaključeno iz jako spljoštenog oblika EIS polukružnice.

Usporedbom mjerenja u tankom sloju za disk i češalj elektrodu pri mjerenju metodom kapi i mjerenja s filter papirom vidljivi su ujednačeniji rezultati inhibicije za filter papir iz razloga što se na površini elektrode ne događa diferencijalna aeracija koja inače stvara na rubovima pločica.

Razlika u učinkovitosti inhibicije među ispitivanim inhibitorima najmanja je u slučaju elektrode u obliku češlja. Za ovu eksperimentalnu postavu EIS spektri pokazuju znatno manje spljoštenu polukružnicu, što upućuje na ujednačeniju raspodjelu struje nego na disk elektrodi pri sličnoj debljini elektrolita. Na temelju ovih opažanja može se zaključiti da je među ispitivanim eksperimentalnim sustavima elektroda u obliku češlja najprikladniji sustav za proučavanje inhibicijskih svojstava hlapivih inhibitora korozije.

6 Popis literature

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

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

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

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

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

- [73] T. Lipiński, Corrosion effect of 20 % NaCl solution on basic carbon structural S235JR steel, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Eng. Rural Dev. (2017) 1069–1074.
- [74] G.E. Tranter, FTIR Spectroscopy of Aqueous Solutions, u J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal (ur.), Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), Academic Press, 2017, 762-769,
- [75] D.-q. Zhang, Z.-x. An, Q.-y. Pan, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel, Corros. Sci. 48 (2006) 1437–1448.
- [76] K. Nasra, M. Fedel, F. Deflorian, N. Bellakhal, N. Souissi, S235JR steel corrosion behavior in neutral chloride media, J. Tunis. Chem. Soc. 19 (2017) 43–51.
- [77] B. Ramírez Barat, E. Cano, P. Letardi, Electrochemical noise technique for monitoring the corrosion of bronze in the presence of volatile inhibitors, Sens. Actuators B Chem. 261 (2018) 572–580.
- [78] H.-L. Zhang, T.-F. Ma, L.-X. Gao, D.-Q. Zhang, G.-A. Wei, H.-B. Yan, S.-L. Wei, Vapor Phase Assembly of Urea–Amine Compounds and Their Protection Against the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel, J. Coat. Technol. Res. 17 (2020) 503–515.
- [79] Q.J.M. Slaiman, D.E. Davies, Mechanism of the corrosion inhibition of Fe by sodium benzoate—II. The inhibitive properties of sodium benzoate in de-aerated and air-saturated solutions, Corros. Sci. 11 (1971) 683–692.
- [80] C.L. Page, J.E.O. Mayne, The Anomalous Effect of Concentration on Inhibition of the Corrosion of Iron by Solutions of Sodium Benzoate, Corros. Sci. 12 (1972) 679–681.
- [81] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Synergistic Effect of Benzoate and Benzotriazole on Passivation of Mild Steel, Corros. Sci. 50 (2008) 1659–1663.

7 Životopis

Antonio Pelesk rođen je 19.11.1990. godine u Zagrebu (Maksimir).

- Osnovnu škola završava u Velikoj Gorici 2004. godine
- Prirodoslovnu školu Vladimir Prelog završava 2008. godine
- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije završava 2016. godine
- Dobitnik je rektorove nagrade 2016. godine na temu “ Porozne pelete kao nosači lijeka za reguliranje srčane aritmije“
- Zaposlen je od 2017. godine u Jadranskom naftovodu kao Tehnolog transporta
- 2018. godine upisuje poslijediplomski studij na FKIT-u
- 2025. godine objavljuje članak u časopisu Coatings MDPI pod nazivom “Comparative study of volatile corrosion inhibitors in various electrochemical setups“ u suradnji s mentoricom Helenom Otmačić Ćurković
- Od 01/2025. godine je Rukovoditelj Službe transporta nafte