



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Tihomir Borko

**CERIJEV(III) KLORID KAO INHIBITOR
KOROZIJE U SUSTAVIMA ZASIĆENIMA
UGLJIKOVIM DIOKSIDOM I NJEGOV
SINERGIJSKI UČINAK S INHIBITORIMA
TEMELJENIMA NA IMIDAZOLINU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Tihomir Borko

**CERIJEV(III) KLORID KAO INHIBITOR
KOROZIJE U SUSTAVIMA ZASIĆENIMA
UGLJIKOVIM DIOKSIDOM I NJEGOV
SINERGIJSKI UČINAK S INHIBITORIMA
TEMELJENIMA NA IMIDAZOLINU**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Prof. dr. sc. Gordana Bilić

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Tihomir Borko

**CERIUM(III) CHLORIDE AS A CORROSION
INHIBITOR IN CARBON DIOXIDE SATURATED
SYSTEMS AND ITS SYNERGIC EFFECT WITH
IMIDAZOLINE BASED INHIBITORS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Prof. dr. sc. Gordana Bilić

Zagreb, 2026.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	3
2.1. CO ₂ korozija	3
2.2. Produkti CO ₂ korozije i njihov utjecaj na koroziju metala	8
2.3. Inhibitori CO ₂ korozije	12
2.3.1. Organski inhibitori CO ₂ korozije	12
2.3.2. Imidazolin i inhibitori korozije na bazi imidazolina	14
2.3.3. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije	16
2.3.4. Elementi rijetkih zemnih metala (REM, engl. <i>rare earth metals</i>)	16
2.3.5. Soli rijetkih zemalja kao inhibitori korozije	17
2.3.6. Sinergija soli metala rijetkih zemalja s organskim spojevima	18
2.4. Sinergizam u inhibiciji korozije	18
2.4.1. Izbor koncentracija inhibitora	19
2.4.2. Sinergizam i izbor modela za izračun granične učinkovitosti inhibicije smjese inhibitora, $\eta^{granična}$ [106]	19
2.4.3. Usporedba sinergijskih modela	24
2.5. Primjena inhibitora korozije u praksi	25
2.5.1. Kontinuirano doziranje inhibitora korozije	25
2.5.2. Šaržni tretmani s uljno-topivim inhibitorima korozije	26
3. Materijali i metode	28
3.1. Mjerenja gubitka mase	30
3.1.1. Kombinacija vodotopivog IOA i CeCl ₃	30
3.1.2. Kombinacija uljno-topivog IFA i CeCl ₃	31
3.2. Elektrokemijska mjerenja	32
3.3. Optička mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija (SEM, engl. <i>scanning electron microscopy</i>) i energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS, engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)	34
3.4. Ramanova spektroskopija	35
3.5. Analiza rendgenskom difrakcijom praha (PXRD, engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)	35
4. REZULTATI I DISKUSIJA	37
4.1. Rezultati ispitivanja vodotopivog IOA i CeCl ₃ pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C	37
4.1.1. Ispitivanja pri temperaturi od 60 °C	38
4.1.1.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 60 °C	38
4.1.1.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 60 °C	50
4.1.1.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 60 °C	70

4.1.2. Ispitivanja pri temperaturi od 80 °C	76
4.1.2.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 80 °C	76
4.1.2.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 80 °C.....	89
4.1.2.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 80 °C	107
4.1.3. Ispitivanja pri temperaturi od 40 °C	113
4.1.3.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 40 °C	113
4.1.3.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 40 °C.....	124
4.1.3.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 40 °C	139
4.1.4. Rasprava i zaključci vezani za rezultate provedenih ispitivanja pri različitim temperaturama	145
4.2. Rezultati ispitivanja učinkovitosti filma uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja, pojedinačno i u smijesi s CeCl_3	162
4.2.1. Rezultati mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 80 °C	162
4.2.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 80 °C.....	164
5. Zaključci	173
6. Literatura.....	176

SAŽETAK

Naftna industrija suočava se sa značajnim problemima uzrokovanim CO₂ korozijom ugljičnog čelika. CO₂ korozija, poznata kao slatka korozija (*sweet corrosion*) uzrokovana je otopljenim CO₂ u vodi i jedan je od najprisutnijih i najopasnijih oblika korozije u naftnoj industriji. Materijal koji se najčešće koristi za transport i skladištenje proizvodnih fluida jest ugljični čelik, a najčešći način rješavanja problema njegove korozije u naftnoj industriji jest uporaba organskih inhibitora korozije. Međutim, u uvjetima povišenog parcijalnog tlaka CO₂ i povišene temperature upotrebom postojećih inhibitora korozije ne postiže se zadovoljavajući stupanj zaštite. Iz tog razloga, u naftnoj industriji postoji konstantna potreba za pronalaženjem novih učinkovitijih tipova inhibitora korozije ili postizanja učinkovitog sinergijskog djelovanja postojećih i novih inhibitora korozije, kako bi se što više smanjila brzina korozije i produljio vijek trajanja opreme. Iz tog razloga cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene cerijeva (III) klorida (CeCl₃) kao novog i do sada vrlo malo istraživanog anorganskog inhibitora slatke korozije ugljičnog čelika AISI 1018. Osim ispitivanja njegovog samostalnog inhibicijskog djelovanja, dodatni cilj je bio istražiti njegovo djelovanje u sinergiji s organskim inhibitorima korozije temeljenima na imidazolinu u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri različitim temperaturama. Inhibitori korozije temeljeni na imidazolinu vrlo često se upotrebljavaju kao inhibitori CO₂ korozije, a cerijevi spojevi se uglavnom upotrebljavaju u inhibiciji korozije u aeriranim kloridnim otopinama i vrlo su malo istraženi u uvjetima CO₂ zasićenja. Istraživanja su provedena elektrokemijskim (elektrokemijska impedancijska spektroskopija, polarizacijska mjerenja), gravimetrijskim, mikroskopskim, spektroskopskim i difrakcijskim metodama (SEM/EDS, FTIR, Ramanova spektroskopija, XRD). Sveobuhvatnom analizom rezultata ispitivanja utvrđena je vrlo dobra učinkovitost cerijeva klorida, bilo kao individualnog inhibitora korozije bilo u kombinaciji s imidazolinom na bazi oleinske kiseline. Ustanovljeno je koje koncentracije i kombinacije inhibitora korozije daju najbolju učinkovitost i postojanost korozijske zaštite pri pojedinoj temperaturi te je utvrđen mehanizam djelovanja ispitanih inhibitora i njihovih kombinacija u zaštiti ugljičnog čelika od CO₂ korozije. Usporedbom dobivenih rezultata i različitih sinergijskih modela utvrđen je raspon koncentracija kod kojih, pri pojedinoj temperaturi, dolazi do pojave sinergijskog djelovanja između CeCl₃ i imidazolina na bazi oleinske kiseline. Dodatno je istraženo i potvrđeno i sinergijsko djelovanje CeCl₃ i imidazolina na bazi masne kiseline „tal“ ulja u uvjetima šaržnog doziranja inhibitora.

Ključne riječi: CO₂ korozija, inhibitor korozije, cerijev (III) klorid, imidazolin, ugljični čelik, sinergizam

ABSTRACT

The petroleum industry faces significant problems caused by CO₂ corrosion of carbon steel. CO₂ corrosion, also known as sweet corrosion (sweet corrosion), is caused by dissolved CO₂ in water and is one of the most common and dangerous forms of corrosion in the petroleum industry. The material most commonly used for the transport and storage of production fluids is carbon steel, and the most common way to solve the problem of its corrosion in the petroleum industry is the use of organic corrosion inhibitors. However, under conditions of increased CO₂ partial pressure and elevated temperatures, the use of existing corrosion inhibitors does not achieve a satisfactory degree of protection. For this reason, there is a constant need in the petroleum industry to find new, more effective types of corrosion inhibitors or to achieve an effective synergistic effect of existing and new corrosion inhibitors, in order to reduce the corrosion rate as much as possible and extend the service life of the equipment. For this reason, the aim of this work was to investigate the possibility of using cerium (III) chloride (CeCl₃) as a new and so far very little investigated inorganic inhibitor of sweet corrosion of carbon steel AISI 1018. In addition to testing its independent inhibitory effect, an additional aim is to investigate its effect in synergy with organic corrosion inhibitors based on imidazoline in synthetic formed water saturated with CO₂ at different temperatures. Corrosion inhibitors based on imidazoline are very often used as CO₂ corrosion inhibitors, while cerium compounds are mainly used in corrosion inhibition in aerated chloride solutions and have been very little investigated under CO₂ saturation conditions. The investigations were carried out using electrochemical (electrochemical impedance spectroscopy, polarization measurements), gravimetric, microscopic, spectroscopic and diffraction methods (SEM/EDS, FTIR, Raman spectroscopy, XRD). A comprehensive analysis of the test results determined the very good effectiveness of cerium chloride, either as an individual corrosion inhibitor or in combination with imidazoline based on oleic acid. It was determined which concentrations and combinations of corrosion inhibitors give the best efficiency and durability of corrosion protection at a particular temperature, and the mechanism of action of the tested inhibitors and their combinations in the protection of carbon steel from CO₂ corrosion was determined. A comparison of the obtained results and different synergistic models determined the range of concentrations at which, at a certain temperature, synergistic action occurs between CeCl₃ and imidazoline. The synergistic action of CeCl₃ and imidazoline based on the fatty acid "tal" oil was additionally investigated and confirmed under conditions of batch dosing of the inhibitor.

Key words: CO₂ corrosion, corrosion inhibitor, cerium chloride, imidazoline, carbon steel

1. Uvod

Hvatanje, korištenje i skladištenje ugljika smatra se učinkovitim načinom smanjenja emisija CO₂ i često se koristi kao tercijarna metoda povećanja proizvodnje nafte u naftnoj industriji (EOR - *Enhanced Oil Recovery*). Poznato je da su proizvodni fluidi korozivni (sadrže vodu, korozivne otopljene plinove, kloride, itd.) te svojim agresivnim djelovanjem narušavaju integritet spremnika, slanovoda, naftovoda i ostale opreme koja se koristi u naftnoj industriji. Pri tome prisutnost CO₂ značajno doprinosi njihovoj korozivnosti [8-9].

CO₂ korozija, odnosno korozija materijala uzrokovana otopljenim CO₂ u vodi, također poznata kao slatka korozija (*sweet corrosion*), je jedan od najprisutnijih i najopasnijih oblika korozije u naftnoj industriji i najčešći je uzrok šteta uzrokovanih oštećenjem materijala, što rezultira propuštanjem cjevovoda, gubitkom fluida, ekonomskim gubicima i ekološkim katastrofama. Situacije su mnogo gore kada su prisutne visoke koncentracije klorida, kao i turbulentni hidrodinamički uvjeti [8-12].

Većina cjevovoda i spremnika u proizvodnji nafte i plina u pravilu je izrađena od ugljičnog čelika. Iako je ugljični čelik materijal podložan koroziji u proizvodnim fluidima naftne industrije koji sadrže otopljeni CO₂, razlog njegove široke primjene su njegova povoljna metalurška svojstva i ekonomska isplativost [13-18].

Cilj istraživanja u ovom radu jest istražiti utjecaj ekološki prihvatljivog spoja cerijeva klorida (CeCl₃), kao individualnog inhibitora korozije i u sinergiji s organskim inhibitorima korozije temeljenima na imidazolinu, na korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u 3,5 % otopini NaCl zasićenoj s CO₂ pri različitim temperaturama. Hipoteze istraživanja jest da CeCl₃ individualno može smanjiti brzinu korozije ugljičnog čelika u simuliranim uvjetima CO₂ korozije i pospješiti inhibitorsko djelovanje imidazolinskih inhibitora korozije. Također, hipoteza istraživanja jest i da je mehanizam samostalnog djelovanja CeCl₃ kao i njegova zajedničkog inhibitorskog djelovanja u kombinaciji s imidazolinskim inhibitorom korozije moguće utvrditi na temelju istraživanja elektrokemijskim, spektroskopskim i mikroskopskim metodama.

U ovom radu istražila se prvenstveno mogućnost primjene cerijeva klorida (CeCl₃) kao ekološki prihvatljivog anorganskog inhibitora slatke korozije ugljičnog čelika. Ispitalo se njegovo samostalno inhibitorsko djelovanje te djelovanje u sinergiji s organskim inhibitorom korozije temeljenim na bazi imidazolina oleinske kiseline (IOA – *Imidazoline based on Oleic acid*) koji se kroz kontinuirani tretman vrlo često upotrebljava kao inhibitor CO₂ korozije u

naftnoj industriji, dok je cerijev klorid (CeCl_3) do sad uglavnom nalazio primjenu u inhibiciji korozije u aeriranim kloridnim sustavima [19-21].

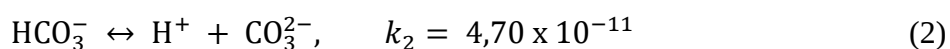
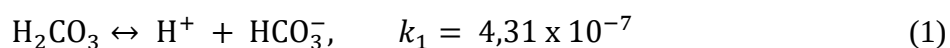
Ispitivanje sinergijskog učinka spojeva provodilo se uz pretpostavku povećanja učinkovitosti inhibitora u zaštiti od korozije, kao i zbog smanjenja doziranja kemikalija. Sinergijsko djelovanje koje uključuje soli rijetkih zemnih metala kao inhibitore korozije slabo je istraženo područje te se upravo iz tog razloga i istraživao utjecaj ekološki prihvatljivog spoja CeCl_3 na korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri temperaturama od 40 °C, 60 °C i 80 °C.

Općenito kad se govori o inhibitorima korozije te kada se iznose vrijednosti njihovih učinkovitosti, pretpostavlja se da se radi o kemikalijama koje se u praksi kontinuirano doziraju. Međutim kod izbora inhibitora korozije u naftnoj industriji vrlo je važno znati i mogućnosti njegove primijene na terenu. U određenim situacijama nije moguće sprovesti kontinuirani tretman inhibitorom korozije i u tom slučaju potrebno je primjeni šaržni (eng. batch) tretman. Iz tog su razloga, kroz jedan manji dio istraživanja u ovom radu, provedena ispitivanja učinkovitosti djelovanja i postojanosti filma uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja (IFA – *Imidazoline based on tall oil fatty acid*) koji se upotrebljavaju za šaržne tretmane na terenu, te njegovo moguće sinergijsko djelovanje s cerijevim kloridom (CeCl_3). Ispitivanja su se provodila s šaržom koja se sastoji od 40 % koncentriranog inhibitora i 60 % dizela, a koja se standardno koristi u praksi na naftnim poljima prilikom šaržnih tretmana naftnih bušotina [22].

2. Teorijski dio

2.1. CO₂ korozija

Suhi ugljikov dioksid bez vode nije korozivan, međutim postaje vrlo korozivan jednom kad se otopi u vodi. U naftnom rudarstvu korozija uzrokovana ugljikovim dioksidom otopljenim u vodi naziva se „slatka korozija“ (*sweet corrosion*) [27]. CO₂ korozija je dakle korozija metala vezana uz otapanje CO₂ u vodi pri čemu nastaje karbonatna kiselina. Karbonatna kiselina je slaba kiselina i na sobnoj temperaturi samo je 0,1% njenih molekula disocirano u vodi [23-29].



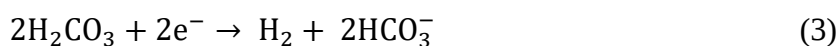
U tablici 1. prikazana je topljivost CO₂ u vodi pri parcijalnom tlaku od 101325 Pa, na različitim temperaturama, u odnosu na puno slabiju topljivost kisika u vodi.

Tablica 1. Topljivosti CO₂ i O₂ u vodi pri parcijalnom tlaka plina istih od 101325 Pa, na različitim temperaturama [30]

Temperatura (°C)	CO ₂ (g dm ⁻³)	O ₂ (g dm ⁻³)
0	3,36	0,070
10	2,35	0,054
20	1,72	0,044
30	1,31	0,037
40	1,04	0,033
50	0,86	0,030
60	0,71	0,028
70		0,026
80		0,025

S obzirom da je karbonatna kiselina slaba i slabo disocirana, te kad se uzme u obzir da je katodna reakcija korozije redukcija kationa vodika kojih prema jednadžbama (1) i (2) nema u visokim koncentracijama, CO₂ korozija bi trebala biti niskog intenziteta. Međutim realna korozivnost karbonatne kiseline je puno veća nego nam to sugeriraju gornje dvije jednadžbe.

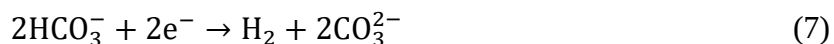
Sada već dobro znani fenomen kojeg je prvi put 1924 g. otkrio Whitman [31], je taj da na određenoj pH vrijednosti, otopljeni CO₂ brže nagriza materijal od kloridne kiseline. Ta eksperimentalna činjenica sugerira da vodikov kation nije glavni uzrok CO₂ korozije i da redukcija vodika nije glavna katodna reakcija koja se odvija kod korozije metala u CO₂ sredini. Razlog visoke korozivnosti karbonatne kiseline nije otkriven do 1970 g., kad je prvi put objašnjen mehanizam CO₂ korozije, a 1975 g. Waard i Milliams [32], te 1977 g. Schmitt i Rothmann [33] potvrdili su taj mehanizam djelovanja i reakciju koja određuje kojom će se brzinom odvijati ukupna CO₂ korozija. Taj mehanizam je i danas prihvaćen kao objašnjenje visoke korozivnosti karbonatne kiseline, gdje karbonatna kiselina direktno sudjeluje u redukciji prema reakciji:



(korak koji određuje brzinu reakcije)



Također s obzirom na tu glavnu reakciju odvijaju se istovremeno i reakcija redukcije vodikovog kationa i daljnja redukcija vodika u hidrogen karbonatnom anionu:

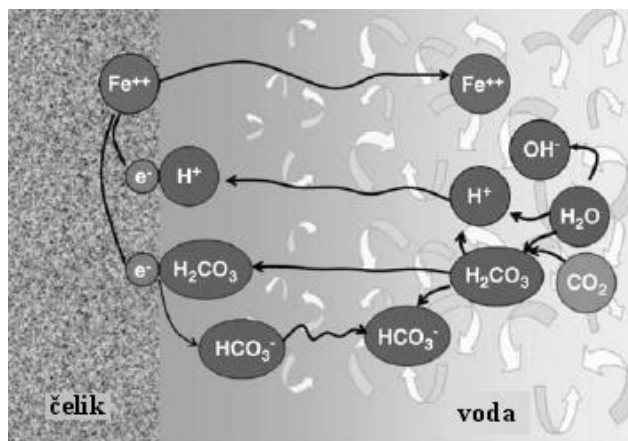


Dakle, prisutnost CO₂ uzrokuje znatno veće brzine korozije u odnosu na brzine korozije u vodenim otopinama jakih kiselina iste pH vrijednosti, razlog leži u izravnoj redukciji H⁺ iona iz molekula H₂CO₃ adsorbiranih na površini čelika prema jednadžbi 4.

Nadalje i sama disocijacija H₂CO₃ osigurava dodatne H⁺ ione koji se reduciraju na površini čelika prema jednadžbi (5). Redukcija H⁺ iona iz molekula H₂CO₃ adsorbiranih na površini čelika (3) je termodinamički ekvivalentna reakciji izlučivanja vodika (5), međutim razlika među reakcijama je u putu reakcije i konačno u kinetici. Izlučivanje vodika iz H₂CO₃ je mnogo brže nego iz vode. Zbog velike količine otopljenog CO₂ u vodenim otopinama zasićenim s CO₂ prisutna je dovoljna količina H₂CO₃ i H⁺ iona, što uzrokuje velike brzine korozije.

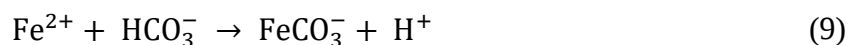
U CO₂ zasićenim vodenim otopinama, s porastom pH vrijednosti, raste koncentracija hidrogenkarbonata, HCO₃⁻. Budući da je HCO₃⁻ slaba kiselina (samo djelomično disocira do CO₃²⁻), također predstavlja još jedan put izlučivanja vodika prema reakciji (7). I ta reakcija je termodinamički ekvivalentna reakciji izlučivanja vodika s razlikom u kinetici. Eksperimentalno je utvrđeno da je izlučivanje vodika redukcijom HCO₃⁻ sporije nego izravnom redukcijom H₂CO₃. U području pH vrijednosti (4 < pH < 6), obje koncentracije su približne, ali zbog kinetičkih prepreka, izravna redukcija HCO₃⁻ može se zanemariti [23,30-33].

Iz svega navedenog, preostaju samo dvije mogućnosti za izlučivanje vodika u vodenim otopinama zasićenim s CO₂, a to su: redukcija otopljenih (slobodnih) H⁺ iona (5) i izravna redukcija molekula H₂CO₃ adsorbiranih na površinu čelika (3). Prva je funkcija pH vrijednosti, dok druga ovisi o koncentraciji H₂CO₃, koja je pak linearna funkcija parcijalnog tlaka CO₂ u plinovitoj fazi. Brzina reakcije (5) ograničena je difuzijom H⁺ iona iz otopine do površine čelika, a reakcija (3) sporom hidratacijom CO₂. Cjelokupni korozijski proces shematski je pojednostavljeno prikazan na slici 1.



Slika 1. Pojednostavljeni shematski prikaz osnovnih reakcija koje se odvijaju prilikom CO₂ korozije ugljičnog čelika [30]

Reakcije koje se odvijaju na anodnim dijelovima površine su:



Anodne reakcije i brzina aktivnog otapanja željeza ne ovisi značajno o pH vrijednosti ili o parcijalnom tlaku CO₂, pa ni o protoku i prijenosu tvari, ali bitno ovisi o temperaturi. Međutim brzine korozije su pod kontrolom katodnih reakcija.

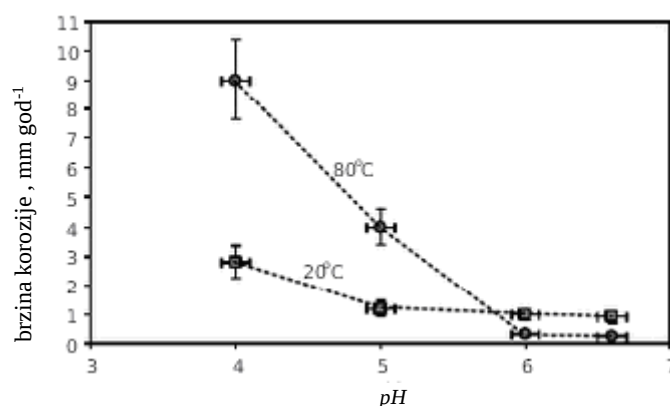
Parametri koji utječu na brzinu CO₂ korozije u vodi jesu:

- pH i parcijalni tlak CO₂
- temperatura
- uvjeti protoka
- sastav i stanje površine metala
- mehanička naprezanja
- prisutnost čvrstih čestica u struji proizvodnog plina

Najvažniji parametri su svakako pH vrijednost, parcijalni tlak CO₂ i temperatura [23,30-33].

Utjecaj pH

U pH području ($4 < \text{pH} < 6$) sniženje pH vrijednosti dovodi do većih korozijskih brzina što prikazuje slika 2. Takav utjecaj pH vrijednosti je za očekivati budući da je redukcija slobodnih H⁺ iona jedna od značajnih katodnih reakcija CO₂ korozije.

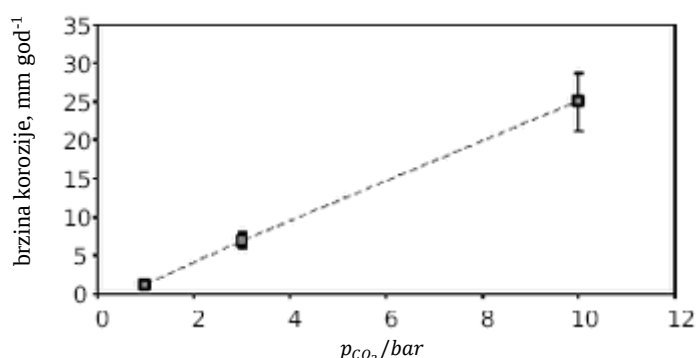


Slika 2. Utjecaj pH vrijednosti na CO₂ koroziju ugljičnog čelika pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}/80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 0,5\text{ bar}$ u 3 % NaCl, uz primjenu rotirajućeg cilindra na 1000 okr/min [30]

Utjecaj pH vrijednosti na brzinu korozije je također i indirektan i odnosi se na način na koji pH vrijednost mijenja uvjete za stvaranje naslaga željezova karbonata. Visoke pH vrijednosti rezultiraju smanjenjem njegove topljivosti, odnosno porastom brzine precipitacije i vjerojatnosti nastanka kamenca. Taj utjecaj izraženiji je pri višim temperaturama uslijed bržeg otapanja čelika [30,34-35].

Utjecaj parcijalnog tlaka CO₂

Porastom parcijalnog tlaka CO₂ raste koncentracija H₂CO₃, čime se povećavaju brzine drugih značajnih katodnih reakcija što dovodi do povećavanja sveukupne brzine korozije, čak i pri konstantnoj pH vrijednosti i nepromijenjenim ostalim parametrima. Taj utjecaj p_{CO_2} pri konstantnoj pH vrijednosti prikazuje slika 3. [36-37].



Slika 3. Utjecaj p_{CO_2} na CO₂ koroziju ugljičnog čelika pri $T = 60$ °C, pH = 5, protoku brzine od 1 m s^{-1} i cijevi promjera 100 mm, u 1 % NaCl, uz primjenu rotirajućeg cilindra na 1000 okr/min [30]

Dakle korozivnost slojne vode u kontaktu s plinom kao što je npr. proizvodni plin u naftnoj industriji, ponajviše ovisi o parcijalnom tlaku CO₂ u smjesi plina. U tablici 2. prikazane su pH vrijednosti vode u kontaktu s CO₂, pri parcijalnom tlaku od 1 bar i 10 bar, te topljivost u vodi pri 0 °C, usporedno s vrijednostima za H₂S, plin koji se također vrlo često nalazi u proizvodnom plinu naftne industrije, samo u dosta nižim koncentracijama [30,36-37].

Tablica 2. pH vrijednosti vode u kontaktu s plinom CO₂ i H₂S pri parcijalnom tlaku od 1 bar i 10 bar, te topljivost istih u vodi pri 0 °C [30]

Plin	H ₂ S	CO ₂
Topljivost u vodi pri 0 °C, (mol dm ⁻³ bar)	0,208	0,076
pH vode pri parcijalnom tlaku 1 bar	3,94	3,76
pH vode pri parcijalnom tlaku 10 bar	3,44	3,26

Utjecaj temperature

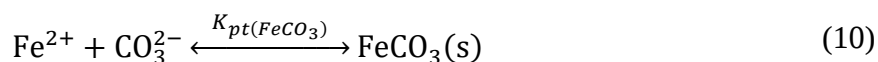
Porastom temperature rastu i brzine svih kemijskih reakcija uključenih u korozijski proces. Međutim utjecaj temperature na brzinu korozije je dvojak, temperatura indirektno utječe na svojstva filma korozijskih produkata i samim time na brzine korozije, što će detaljnije biti razloženo u poglavlju u kojem se objašnjava stvaranje produkata korozije na površini metala i njihova zaštitna svojstva.

Ostali parametri su od manjeg značaja, ali utječu na postojanost zaštitnog filma, sloja produkta korozije - FeCO_3 , a upravo film produkata korozije koji se stvara na površini metala jest vrlo bitan faktor i značajno utječe na CO_2 mehanizam korozijskog djelovanja [34-36].

2.2. Produkti CO_2 korozije i njihov utjecaj na koroziju metala

Formiranje filma korozijskih produkata na površini metala može značajno smanjiti brzine korozije, a istraživanja pokazuju da formirani film produkata mijenja i kinetiku CO_2 korozije. Kada su na površini metala prisutni korozijski produkti sa dobrim zaštitnim svojstvima, transport iona sa i od površine postaje proces koji kontrolira brzinu korozije. Sloj željezova karbonata, FeCO_3 , koji se taloži prilikom CO_2 korozije može smanjiti brzinu korozije čelika na dva načina; predstavljanjem difuzijske barijere za vrste uključene u korozijski proces i prekrivanjem (inhibiranjem) dijela površine čelika [38-39].

Do taloženja željezova karbonata, FeCO_3 , dolazi uslijed visoke lokalne koncentracije Fe^{2+} i CO_3^{2-} iona u vodenoj otopini. Većina Fe^{2+} iona nastaje anodnim otapanjem željeza, a CO_3^{2-} ioni otapanjem CO_2 (posljedica visokog parcijalnog tlaka CO_2 iznad vodene otopine) Kada umnožak koncentracija iona prijeđe njihovu granicu topljivosti, dolazi do taloženja čvrstog željezova karbonata, FeCO_3 :



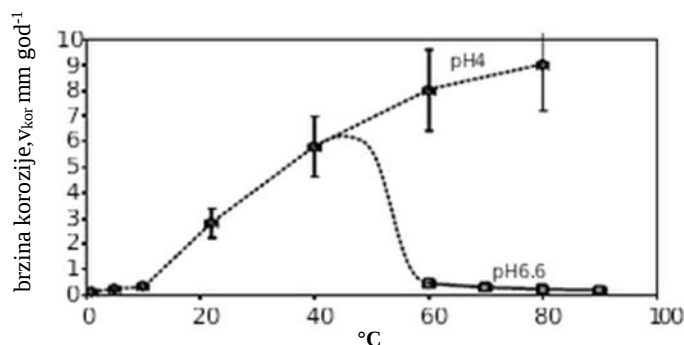
pri čemu je konstanta produkta topljivosti za željezov karbonat, $K_{pt}(\text{FeCO}_3)$, funkcija temperature i ionske jakosti.

Kroz uznapredovalo i brzo korozijsko djelovanje lako dolazi do nakupljanja visokih koncentracija Fe^{2+} iona na površini čelika, pa produkt koncentracija Fe^{2+} i CO_3^{2-} prelazi vrijednost granice topljivosti, reakcija (10) nije u ravnoteži i pomaknuta je u desnu stranu stvaranja čvrstog željezova karbonata, $\text{FeCO}_3(\text{s})$, što se definira kao prezasićenost. Što je viši stupanj prezasićenosti, proces precipitacije odvija se brže, budući da je neravnoteža u reakciji veća [30,38-39]. Kada su pH vrijednost, temperatura, fizikalno-kemijske karakteristike slojne

vode itd. povoljni za stvaranje zaštitnog filma željezova karbonata, visoke vrijednosti parcijalnog tlaka CO_2 iznad vodene otopine više nemaju značajan utjecaj na porast brzine korozije. Pri višim pH vrijednostima, viši parcijalni tlak CO_2 vodi k porastu koncentracije hidrogenkarbonatnih i karbonatnih iona i većoj prezasićenosti, koji opet pospješuju precipitaciju i formiranje zaštitnog filma željezova karbonata.

Na brzinu precipitacije željezova karbonata, a samim time i na brzinu korozije značajno utječe i temperatura. Pri višim pH vrijednostima brzina korozije i brzina precipitacije rastu s porastom temperature, te u nekom trenutku s porastom temperature precipitacija filma željezova karbonata postaje toliko brza da dolazi do stvaranja kompaktnog samo-zaštitnog filma na površini metala, a brzine korozije počinju padati [40-42]. Vezano za pH / T ovisnost, pri niskim pH vrijednostima, na kojima ne dolazi do stvaranja FeCO_3 slojeva, porastom temperature raste i brzina korozije. S druge strane, pri $\text{pH} > 5$, prelaskom granice topljivosti FeCO_3 i stvaranjem zaštitnog sloja FeCO_3 , porast temperature ubrzava njegovu precipitaciju što vodi formiranju filmova s boljim zaštitnih svojstava i nižim brzinama korozije (slika 4.). Maksimalne brzine korozije obično se uočavaju između $60\text{ }^\circ\text{C}$ i $80\text{ }^\circ\text{C}$ ovisno o parcijalnom tlaku CO_2 , fizikalno kemijskim karakteristikama vode i uvjetima protoka [30].

Na slici 4. je prikazan utjecaj temperature na brzinu CO_2 korozije ugljičnog čelika pri različitim pH vrijednostima. Kod niskih temperatura uočava se preklapanje krivulja budući da pH vrijednost ne utječe značajno na brzinu korozije pri niskim temperaturama [30,40-42].



Slika 4. Utjecaj temperature na CO_2 koroziju ugljičnog čelika pri $\text{pH} = 4 / 6,6$ u 1 % NaCl , uz primjenu rotirajućeg cilindra na 1000 okr/min [30]

Korozijski produkti formiraju zaštitni film i na višim i na nižim temperaturama, samo što je taj film na nižim temperaturama manje kompaktan, više amorfan i manje prianja uz površinu pa samim time i slabije štiti metal od korozije. Brzo stvaranje slojeva FeCO_3 , što je preduvjet za njegova dobra zaštitna svojstva, odvija se samo pri povišenim temperaturama (iznad $50\text{ }^\circ\text{C}$) i višim pH vrijednostima ($\text{pH} > 5$, rezultiraju smanjenjem topljivosti željezova karbonata i porastom brzine precipitacije), dok se pri temperaturama iznad $60\text{ }^\circ\text{C}$ precipitacija

odvija rapidno te se stvaraju gusti i zaštitni slojevi čak i pri niskoj prezasićenosti. Visoki stupanj prezasićenosti ionima na površini metala ne može se održati dugo pri visokim temperaturama, budući da se zbog ubrzanog procesa precipitacije otopina nastoji vratiti u termodinamičku ravnotežu. Na taj način film željezova karbonata na površini metala usporava proces korozije predstavljajući difuzijsku barijeru za vrste koje sudjeluju u procesu korozije, mijenjajući na taj način uvjete na površini metala [30,38-39]. S vremenom izloženosti čelika CO₂ sredini filmovi željezova karbonata postaju gušći, a samim time imaju i bolja zaštitna svojstva.

Ugljični i niskolegirani čelici podložni su općoj ili jednolikoj CO₂ koroziji u temperaturnom području od 20 °C do 50 °C, pri čemu granica temperaturnog područja može varirati i prvenstveno ovisno o parcijalnom tlaku CO₂, fizikalno kemijskim karakteristikama vode i uvjetima protoka [43-44]. Ugljični čelik može se zaštititi stvaranjem kompaktnog filma željezova karbonata, FeCO₃, na svojoj površini u uvjetima viših temperatura (>60 °C), alkalne pH vrijednosti i visoke koncentracije Fe²⁺ kationa, uz visoku dostupnost otopljenog CO₂. Međutim visoka koncentracija Fe²⁺ kationa podrazumijeva uznapredovali proces korozije prije nego dođe do samozaštite površine čelika, odnosno do stvaranja kompaktnog samozaštitnog filma korozijskih produkata. Kako u velikoj većini realnih slučajeva uvjeti za stvaranje samozaštitnog karbonatnog filma na unutrašnjim stjenkama cjevovoda u naftnim bušotinama nisu prisutni, dolazi do pojave CO₂ korozije koja je vrlo intenzivna i lokalnog karaktera, osobito u temperaturnom području od 50 °C do 70 °C, kada se javlja takozvana „*mesa*“ korozija ili korozija u obliku visoravni. „*Mesa*“ korozija je uobičajeni oblik korozije lokalnog tipa u CO₂ sredini na ugljičnim čelicima pri blago povišenim temperaturama [43-44].

U spomenutom temperaturnom području u bušotini čelik se nalazi u prijelaznom području gdje dolazi do stvaranja neravnomjerno raspoređenog samozaštitnog filma željezova karbonata koji samo mjestimice štiti metal, dok je na dijelu površine na kojem još nije došlo do stvaranja samozaštitnog filma korozija vrlo visokog intenziteta. Brzine korozije kreću se čak do 5-10 mm g⁻¹, a kako je oblik korozije lokalnog karaktera, brzine korozije lokalno su i znatno više. To je ujedno i korozija koju je u naftnoj industriji najteže inhibirati, zbog njezina izrazito visokog intenziteta i činjenice što se uglavnom javlja u bušotinama na velikim dubinama što opet otežava provođenje vizualnog pregleda i tretman inhibitorima korozije [45-46]. Na slici 5. prikazan je tubing proizvodne naftne bušotine oštećen djelovanjem tipične „*mesa*“ korozije.



Slika 5. Proizvodna cijev (*engl. tubing*) iz naftne bušotine polja Ivanić oštećena djelovanjem tipične „mesa“ korozije

Bez obzira na to što se većina znanstvenika slaže da je FeCO_3 glavni produkt korozije u CO_2 sredini, dio znanstvenika smatra da je uz FeCO_3 , neophodna prisutnost i $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, kao ključne sastavnice koja film čini čvrstim, adherentnim (bolje prijanja) i zaštitnim. Željezov karbid, Fe_3C , se također često nalazi u filmu produkata korozije, najvjerojatnije kao ostatak korodiranog metala, nakon što korozijski procesi prodru u masu metala, jer pod normalnim uvjetima nastajanje Fe_3C je termodinamički nemoguće. [32,40].

U filmu produkata korozije nalaze se i spojevi kao što su željezovi oksidi i željezov hidroksid. Prisutnošću tih spojeva se možda može objasniti smeđa ili crna boja filma, pošto su FeCO_3 i $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ u prirodi bijele ili blijedo žućkaste boje. Međutim do danas nije donesen konačan zaključak vezan za korelaciju između sastava filma i njegovih zaštitnih svojstava [32,40,47-49].

2.3. Inhibitori CO₂ korozije

Danas se u naftnoj industriji koristi pregršt tehnika za zaštitu od CO₂ korozije, a one uključuju inhibitore korozije, metale i legure metala s dobrim korozijskim svojstvima, premaze, katodnu zaštitu, nemetalne materijale te monitoring i dizajn sustava. Od svih tehnika inhibitori korozije imaju ključnu ulogu, kao najpraktičniji i najekonomičniji način borbe protiv CO₂ korozije u naftnoj industriji. Primjena inhibitora korozije je jedna od najstarijih i najčešćih metoda zaštite metala od korozije, a definirani su kao tvari koje će kada se dodaju u malim količinama u okolinu u kojoj bi metal korodirao, značajno smanjiti ili spriječiti koroziju metala. Prema sastavu i svojstvima korozijski inhibitori mogu biti anorganski i organski, alkalni i neutralni, hlapljivi i nehlapljivi, oksidirajući i neoksidirajući i dr. Postoji podjela korozijskih inhibitora na “sigurne” i “opasne”. Ova podjela odnosi se na vrstu korozije koja će nastati kada je koncentracija korozijskih inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. “Sigurni” korozijski inhibitor u nedovoljnoj količini omogućit će nastavak ravnomjernog tipa korozije s brzinom korozije ne većom nego što bi bila bez inhibitora. “Opasni” korozijski inhibitor prisutan u nedovoljnoj koncentraciji uzrokuje pojačanu lokalnu koroziju, tako da je stanje štćene metalne površine gore nego što bi bilo bez dodavanja inhibitora. Korozijski inhibitori klasificirani su i prema mehanizmu djelovanja s obzirom na elektrokemijsku prirodu procesa korozije, tako mogu biti anodni (usporavaju anodnu reakciju), katodni (usporavaju katodnu reakciju) i mješoviti korozijski inhibitori (usporavaju oba procesa, i anodni i katodni) [50-51].

Danas na važnosti sve više dobivaju ekološki prihvatljivi korozijski inhibitori. Njihov razvoj zahtijeva poznavanje zakonske regulative određene zemlje, ispitivanje utjecaja na okoliš i izvrsnu korozijsku zaštitu u uvjetima ispitivanja. Također, važan zahtjev postavljen za ekološki prihvatljive inhibitore je taj da se nakon djelovanja ne zadržavaju u okolišu i raspadaju na neškodljive i razgradive produkte. Jedan takav ekološki prihvatljiv anorganski spoj je i cerijev klorid, čija inhibicijska svojstva su predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

2.3.1. Organski inhibitori CO₂ korozije

Inhibitori CO₂ korozije koji se najčešće koriste u naftnoj industriji jesu organski spojevi koji djeluju kao adsorpcijski inhibitori, a čija je struktura slična strukturi molekula površinski aktivnih tvari. Ti inhibitori općenito se klasificiraju u amide/imidazoline, dušikove soli s karboksilnim kiselinama, polioksialkilirani amini/amidi/imidazolini, dušikovi heteociklični spojevi, te ostali nedušični spojevi koji sadrže atome fosfora/sumpora/kisika. Kemijski sastav komercijalnih korozijskih inhibitora predstavlja jedan od navedenih spojeva ili njihovu

kombinaciju s ugrađenim drugim komponentama (surfaktantima, otapalom, deemulgatorom itd.). To su polarne ili ionizirane soli s nabojem centriranim na dušičnoj, kisikovoj ili fosfornoj grupi [52-53].

Molekula inhibitora svojim polarnim krajem usmjerava se i veže za katodna i anodna područja korodirajuće površine. Hidrofobni rep molekule usmjeren je prema otopini i postaje pogodan za koadsorpciju masnoća te stvara hidrofobnu barijeru koja će usporiti daljnju koroziju čelika. Dakle, organske molekule pokazuju dobru učinkovitost inhibicije kada sadrže polarne funkcionalne skupine poput $-OH$, $-OR$, $-SH$, $-SR$, $-CONH_2$, $-COOH$, $-COOR$, $-COR$, $-COCl$, $-COBr$, $-COI$, $-S-S-$, $-SOR$, $-PO_3$, $-PO_4$, jer omogućuju snažno vezanje s metalnom površinom. Adsorpcija molekula inhibitora na metalnu površinu može se objasniti mehanizmom donor-akceptor, u kojem heteroatomi i inhibitorne molekule koje sadrže π elektrone doniraju nesparene elektrone praznim d orbitalama metala. Organski spojevi koji sadrže heteroatome (N, P, S, O) obično djeluju kao nukleofili u kemijskim reakcijama. Zbog svoje sklonosti doniranja elektrona, oni se općenito ponašaju kao Lewisove baze. Učinkovita interakcija između molekula inhibitora i metala ovisi o kemijskim svojstvima kao što su polaritet, π veze u inhibitorima i prazna mjesta na metalnoj površini. Molekule inhibitora mogu se adsorbirati na metalnu površinu preko polarnih funkcionalnih skupina i π elektrona. Obično anion elektrolita u korozivnom mediju formira zaštitni sloj na metalnoj površini, na koji se protonizirani organski spojevi povežu elektrostatski kako bi formirali zaštitni sloj i time zaštitili metalnu površinu. Adsorpcija inhibitora na površinu može biti fizikalna (posljedica elektrostatskih interakcija metala i molekula inhibitora) ili kemijska (stvaranje kemijske veze između metala i inhibitora). Iz literature je poznato da organski spojevi u kojima je dušik prisutan unutar aromatskog prstena pokazuju visoku učinkovitost kao inhibitori korozije. Jedan takav organski spoj jest imidazolin, koji se često upotrebljava u inhibiciji CO_2 korozije u naftnoj industriji i iz tog razloga i on je izabran kao predmet istraživanja ove doktorske disertacije, zajedno s cerijevim kloridom koji spada u anorganske inhibitore korozije [54-55].

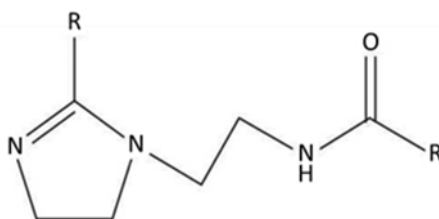
Temperatura je značajan parametar koji utječe na ponašanje inhibitora, odnosno kemijsku strukturu inhibitora, fizikalna svojstva inhibitorskog filma i kemisorpciju na površini metala. Topljivost nekih inhibitora smanjuje se s porastom temperature. U nekim slučajevima porast temperature može izazvati polimerizaciju inhibitora što se ponekad ne tolerira zbog mogućnosti začepjenja. Povišene temperature također utječu na procese na metalnoj površini, konkretno u sustavima zasićenima s CO_2 , gdje se na površini metala stvara film produkata korozije $FeCO_3$, na kojem pojedini inhibitori ne ostvaruju dostatnu učinkovitost [56-57]. Sve

navedeno vezano za povećanje temperature je također jedan od razloga zašto su se u sklopu doktorske disertacije i provodila ispitivanja utjecaja imidazolina i CeCl_3 individualno i u sinergiji, na korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri temperaturama 40 °C, 60 °C i 80 °C.

2.3.2. Imidazolin i inhibitori korozije na bazi imidazolina

Imidazolin nastaje reakcijom dietilentriamina i oleinske kiseline ili masne kiseline „tal“ ulja uz hidratizirano vapno kao katalizator. Na taj način dobije se imidazolin na bazi oleinske kiseline (IOA – *Imidazoline based on Oleic acid*) ili imidazolin na bazi masne kiseline „tal“ ulja (IFA – *Imidazoline based on tall oil fatty acid*) [58-59]. Oba imidazolina slabo su topljiva u vodi. Imidazolin na bazi masne kiseline „tal“ ulja se zbog dobre topivosti u nafti u pravilu koristi kao inhibitor korozije u uljno-topivim sustavima, u naftnoj industriji to su sustavi u kojima je uz slanu vodu prisutna i nafta ili kondenzat. Imidazolin na bazi oleinske kiseline pokazao se boljim za vodne sustave. Međutim kako je slabo topljiv u vodi potrebno mu je prethodno povećati topljivost, što se postiže reakcijom neutralizacije pomoću octene kiseline, pri čemu nastaje acetat imidazolina na bazi oleinske kiseline. Imidazolin u takvom obliku ima dobru topljivost u vodi i može se koristiti kao inhibitor korozije u vodenim sustavima.

Imidazolini se široko koriste kao učinkoviti inhibitori korozije zbog njihove niske toksičnosti, niske cijene i ekološke prihvatljivosti. Kako bi se dodatno poboljšala njihova učinkovitost, komercijalni oblici imidazolina najčešće su mješavine imidazolina i drugih spojeva, tj. to su derivati imidazolina. Derivati imidazolina su organski spojevi na bazi dušika koji djeluju kao kationski surfaktanti, ovisno o prirodi ugljikovodične supstituirajuće skupine vezane na atom ugljika ili dušika imidazolnog prstena. Njihova kemijska struktura sastoji se od peteročlanog heterocikličkog prstena ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$) s dva atoma dušika koja se lako adsorbiraju na površinu metala. Modifikacija strukture imidazolina može biti jako učinkovita u poboljšanju njegove učinkovitosti u inhibiciji korozije. Kemijska struktura imidazolina na bazi oleinske kiseline prikazana je na slici 6. [58-60].



Slika 6. Kemijska struktura imidazolina na bazi oleinske kiseline

Općenito, organski inhibitori korozije koji formiraju zaštitne filmove su površinski aktivni spojevi koji sadrže hidrofilnu polarnu glavu na jednom kraju molekule i nepolarni hidrofobni rep na drugom. U ovom slučaju imidazolinska glava (sa slobodnim elektronskim parovima na atomima dušika i delokaliziranim π -elektronima) veže se na metalnu površinu, dok je hidrofobni rep usmjeren od površine i formira hidrofobni film na površini metala koji predstavlja svojevrsnu barijeru difuziji vode. Učinkovitost ovih inhibitora uvelike ovisi o pokrivenosti površine zaštitnim filmom. Također, bočni lanac ili alkilaminski supstituent djeluje kao sidro koje pomaže u održavanju adsorpcije na površinama čelika [61-62].

Inhibicijski učinak pripisuje se fizičkoj (elektrostatska interakcija molekule inhibitora i metala) ili kemijskoj adsorpciji (dijeljenje ili prijenos elektrona između inhibitora i metala) na metalnoj površini, što rezultira stvaranjem zaštitnog filma. Obično postoji izravna povezanost između koncentracije doziranog inhibitora i učinkovitosti zaštite, tj. učinkovitost zaštite povećava se s porastom koncentracije inhibitora do postizanja maksimuma. Međutim, ova optimalna vrijednost uvelike ovisi o uvjetima ispitivanja, posebno o temperaturi. Spomenute molekularne strukture čine imidazolin vrlo atraktivnim kao polaznu točku za istraživanje sinergizma u kombinaciji s drugim anorganskim inhibitorima korozije pa samim time i sa solima metala rijetkih zemalja kao što je cerijev klorid, sve kako bi se postigla poboljšanja u inhibiciji CO_2 korozije. Shodno tome, u doktorskoj disertaciji je i istraživano sinergijsko djelovanje imidazolina i CeCl_3 .

Inhibitori korozije na bazi imidazolina vrlo često se upotrebljavaju u inhibiciji korozije u naftnoj industriji, gdje se pokazalo da su vrlo učinkoviti u zaštiti od korozije uzrokovane otopljenim CO_2 u slojnoj vodi. Osim što su vrlo učinkoviti također su lako dostupni i ekološki prihvatljivi. Inhibitori korozije temeljeni na imidazolinu mogu smanjiti koroziju metala i za više od 90 % kada se dodaju u niskim dozama od desetak ppm u korozivni medij ili elektrolit, međutim njihova učinkovitost znatno opada u uvjetima povišenog parcijalnog tlaka CO_2 i povišene temperature, odnosno s povećanjem korozivnosti medija [63-71]. Stoga, u naftnoj industriji postoji stalna potreba za pronalaženjem novih i učinkovitijih tipova inhibitora korozije ili učinkovitog sinergijskog djelovanja već postojećih inhibitora korozije s novim tipom inhibitora korozije, kako bi se što više smanjila brzina korozije i produljio vijek trajanja opreme koja se upotrebljava u proizvodnji. U skupinu potencijalno djelotvornih spojeva kao inhibitora korozije spadaju i soli rijetkih zemnih metala.

2.3.3. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Sve donedavno, ključni čimbenik pri odabiru inhibitora korozije bila je njihova učinkovitost, bez ikakve brige o njihovom mogućem učinku na okoliš. Smatralo se da se učinkoviti i ekološki prihvatljivi inhibitori međusobno isključuju, te da učinkoviti inhibitori korozije ne mogu biti ekološki prihvatljivi, odnosno da ekološki prihvatljivi inhibitori ne mogu biti učinkoviti. Srećom, danas se odabir i primjena inhibitora korozije s isključivo ekonomskog aspekta proširio na razmatranje njihovog utjecaja na okoliš i ljude, tj. inhibitor mora zadovoljiti takozvani E3 koncept (efikasnost, ekonomičnost i ekologičnost). Novi zakoni o kemijskim tvarima zahtijevaju da te tvari budu prihvatljive za okoliš s niskom toksičnošću za ljude, te iz tog razloga više nije dozvoljena uporaba ekološki neprihvatljivih inhibitora korozije [72-77].

Osamdesetih godina prošlog stoljeća započelo je istraživanje nove skupine inhibitora korozije, soli rijetkih zemnih metala (REM, engl. *rare earth metals*). Njihov je razvoj bio spor i nisu dosegli važnost organskih inhibitora unatoč njihovoj značajnoj učinkovitosti, međutim posljednjih godina obnovljen je interes za njihovo korištenje u inhibiciji korozije u agresivnim okruženjima.

2.3.4. Elementi rijetkih zemnih metala (REM, engl. *rare earth metals*)

Elementi rijetkih zemnih metala uključuju skandij, itrij i elemente lantanoida od lantana do lutecija. Svi ovi elementi dijele mnogo zajedničkih karakteristika, posebice dominaciju oksidacijskog stanja 3^+ , no postoji razlika u elektronskoj konfiguraciji između skandija, itrija, lantana i ostatka lantanoida (Ce-Lu). Kod lantanoida dolazi do postupnog popunjavanja $4f$ ljuske od $Ce^{3+} (4f^1)$ do $Lu^{3+} (4f^{14})$ i shodno tome ionski radijusi lantanoida smanjuju se za oko 20 % od La^{3+} do Lu^{3+} zbog nedovoljnog zaklanjanja nuklearnog naboja od strane f -elektrona. Kako broj f -elektrona raste, povećava se efektivni nuklearni naboj, što vodi do progresivnog smanjenja veličine Ln^{3+} iona. To smanjenje je toliko izraženo da su radijusi Ho^{3+} i Er^{3+} gotovo jednaki onima Y^{3+} , zbog čega je itrij sličan teškim lantanoidima. Posljedica ove kontrakcije je povećanje stabilnosti kompleksa s određenim ligandima od La^{3+} do Lu^{3+} . Lantanoidna kontrakcija također utječe na koordinacijske brojeve i strukture kompleksa rijetkih zemalja, dovodeći do promjena u strukturi i koordinacijskom broju unutar serije lantanoida. Oksidacijska stanja za molekularne spojeve rijetkih zemnih metala su 3^+ , s iznimkom Sm, Eu i Yb koji tvore 2^+ spojeve, te Ce, Pr i Tb koji tvore i 4^+ spojeve. Od metala koji tvore spojeve s 4^+ stanjem, jedino je Ce^{4+} stabilan u vodenoj otopini. Strukture inhibitora korozije na bazi

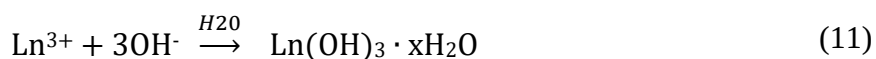
rijetkih zemalja i njihovo ponašanje u vodenim medijima te priroda zaštitnih filmova na metalnim površinama ovise o koordinacijskim svojstvima ovih elemenata [78-87].

2.3.5. Soli rijetkih zemalja kao inhibitori korozije

Trovalentne soli rijetkih zemnih metala (Ln^{3+}) topive u vodi jesu: nitrati, perklorati, bromati, trifluorometansulfonati, acetati, tozilati, kloridi, bromidi i jodidi, dok su: fluoridi, oksalati, karbonati, hidroksidi, kromati i fosfati netopivi ili vrlo slabo topivi u vodi. S aspekta zaštite od korozije posebno je bitna netopljivost karbonata i hidroksida, s obzirom da bi upravo karbonati ili hidroksidi mogli na površini metala stvarati zaštitnu film.

U tetra-valentnom stanju, neki cerijevi spojevi su topivi, dok su drugi poput CeO_2 netopivi u vodi, što je opet bitno za svojstva zaštitnog filma na površini metala, obzirom na prisustvo kisika u velikoj većini realnih sustava koji uzrokuju koroziju metala [88-89].

Hidroksidi rijetkih zemalja poput $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, talože se iz otopina njihovih soli prema reakciji:



Ovi spojevi imaju ulogu u katodnoj inhibiciji korozije koju pružaju soli lantanoida. Njihove topljivosti i bazičnost, kao i pH vrijednosti pri kojima se talože, smanjuju se s povećanjem atomskog broja. Lantanoid 3^+ soli djelomično hidroliziraju u vodenim otopinama djelujući kao kiseline, dok cerijeve 4^+ soli jače hidroliziraju i ponašaju se kao jake kiseline. Niska topljivost njihovih oksida i hidroksida, čine ih posebno pogodnima za inhibiciju korozije. U istraživanjima je dokazano stvaranje zaštitnog filma i inhibicija katodne reakcije korozije, gdje tijekom procesa elektrokemijske korozije u aeriranim uvjetima, katodna reakcija redukcije O_2 uzrokuje povećanje pH vrijednosti na katodnim mjestima što pogoduje taloženju hidroksida rijetkih zemalja na površini metala, stvarajući zaštitni film koji smanjuje brzinu katodne reakcije, a time i gustoću korozijske struje. Dakle među solima rijetkih zemalja upravo lantanoidi se ističu kao najučinkovitiji inhibitori korozije. U početku su ioni cerija, praseodimija, neodimija, lantana i iterija pokazali vrlo visoku učinkovitost inhibicije na legure aluminija u aeriranim NaCl otopinama, a naknadno su istraživanja proširena na druge metale. Lantanidi su ekonomski konkurentni proizvodi, a relativna rasprostranjenost nekih od njih (prvenstveno cerija) čini ih dodatno prihvatljivima [90-93].

Također, vrlo je bitno naglasiti da su gotovo sva istraživanja rađena u aerobnim uvjetima, dok su istraživanja elemenata rijetkih zemalja kao inhibitora korozije u anaerobnim uvjetima CO_2 zasićenja izrazito malo istražena, a dosadašnja istraživanja pokazuju veliki

potencijal kada je u pitanju individualna učinkovitost istih ili poboljšanje već postojećih inhibitora korozije kroz sinergizam s metalima rijetkih zemalja.

2.3.6. Sinergija soli metala rijetkih zemalja s organskim spojevima

U posljednje vrijeme sve se više istražuje djelovanje soli metala rijetkih zemalja u sinergiji s različitim organskim spojevima radi povećanja učinkovitosti inhibicije korozije pri čemu se takvi sustavi ponašaju kao mješoviti inhibitori korozije [94-96].

Primjerice, cistein i cerijeve soli pokazali su se kao dobri zeleni inhibitori korozije za aluminijske legure, zatim sinergijski učinak cerijevih iona i serina na ugljičnom čeliku u 3 % otopini NaCl te sinergijski učinak cerijeva klorida i natrijeva glukonata u inhibiciji korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi. Mješavina soli rijetkih zemnih metala s karboksilatnim inhibitorima također pokazuju potencijalnu sinergiju u zaštiti od korozije. Studije su pokazale da određeni karboksilatni spojevi kao što su salicilat i cinamat poboljšavaju učinkovitost inhibicije korozije cerijevih soli [97-101].

2.4. Sinergizam u inhibiciji korozije

Sinergizam je pojava povećanja učinkovitosti inhibicije korozijskog djelovanja miješanjem inhibitora korozije. Postiže se jači zaštitni učinak od onog koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku koncentraciju. Upotreba dvaju ili više inhibitora odnosno njihovo miješanje zajedno daje veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja i ta pojava naziva se sinergijskim efektom. Različite studije istražile su upotrebu različitih spojeva, poput organskih inhibitora, polimera i metalnih iona, pokazujući da njihova kombinacija često pruža bolje inhibicijske učinke u usporedbi s individualnom upotrebom. Ove kombinacije često ciljaju različite korake u mehanizmu korozije, što rezultira učinkovitijom zaštitom metalne površine ili ometanjem elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju koroziju [102-105].

Interpretacija sinergije u inhibiciji korozije obično se procjenjuje korištenjem gravimetrijskih i elektrokemijskih metoda, posebno elektrokemijske impedancijske spektroskopije. U suvremenoj primjeni inhibitori se rijetko upotrebljavaju kao pojedinačni spojevi, najčešće se kombiniraju dva, tri ili više inhibitora i to zbog više razloga. Jedan od njih je taj što su pojedinačni inhibitori djelotvorni samo za ograničen broj metala, pa zaštita više metalnih sustava zahtijeva prisutnost više inhibitora. Drugi razlog su individualne prednosti pojedinačnih katodnih i anodnih inhibitora zadržane u smjesi inhibitora, pri čemu se postiže efekt mješovitog inhibitora korozije koji usporava oba procesa, i anodni i katodni. Poznati su

mnogi primjeri sinergijskih smjesa, od organskih do anorganskih spojeva, kao i kombinacija organskih spojeva s halidima, drugim anionima, solima rijetkih zemalja i metalnim kationima.

2.4.1. Izbor koncentracija inhibitora

Kada se razmatra sinergijski efekt smjese dva ili više inhibitora korozije, izbor koncentracija inhibitora zahtjeva određenu pozornost. U radu „Considering the concept of synergism in corrosion inhibition”, Anton Kokalj objašnjava izbor koncentracija inhibitora koji se najčešće koristi u istraživanjima [106]:

1. Fiksna ukupna koncentracija:

Eksperimenti se izvode na fiksnoj ukupnoj koncentraciji inhibitora, c_0 . U ovom slučaju zbroj koncentracija inhibitora (1) i (2) je konstantan za smjese i čiste spojeve, $c_1 + c_2 = c_0$. Stoga je za čiste spojeve jedna koncentracija postavljena na c_0 , a druga na nula.

2. Parcijalne ili djelomične koncentracije:

Koncentracije inhibitora (1) i (2) u smjesi su c_1 i c_2 , a čisti spojevi se analiziraju pri parcijalnoj koncentraciji c_1 za inhibitor (1) i c_2 za inhibitor (2). S ovim izborom, ukupna koncentracija inhibitora ($c_1 + c_2$) obično se ne održava konstantnom, već se mijenja od smjese do smjese, a obično se odabiru dva skupa koncentracija. Djelomične ili parcijalne koncentracije se najčešće koriste u praksi, a isto tako korištene su i u ovoj doktorskoj disertaciji.

3. Optimalne koncentracije:

Za svaki individualni inhibitor korozije, koncentracija pri kojoj pokazuje najveću izmjerenu učinkovitost inhibicije koristi se pri procjeni sinergizma razmatranih smjesa.

2.4.2. Sinergizam i izbor modela za izračun granične učinkovitosti inhibicije smjese inhibitora, $\eta^{granična}$ [106]

U istraživanjima sinergizam se obično definira pomoću sinergijskog parametra (S) koji su izveli Aramaki i Hackerman i koji se definira kao:

$$S = \frac{1 - \eta^{granična}}{1 - \eta^{mjerena}} \quad (12)$$

gdje je $\eta^{granična}$ granična inhibitorska učinkovitost smjese, a $\eta^{mjerena}$ izmjerena ili stvarna inhibitorska učinkovitost smjese. Ako je izmjerena inhibitorska učinkovitost smjese veća od granične, sinergijski parametar je veći od jedan, ($S > 1$) i potvrđen je sinergijski učinak.

Granična inhibitorska učinkovitost smjese je ustvari učinkovitost određena iz učinkovitosti čistih spojeva, a njen izbor nije uvijek jedinstven i jednostavan.

U istraživanjima se najčešće koristi Aramaki–Hackermanova jednadžba za graničnu prihvatljivu inhibitorsku učinkovitost smjese $\eta^{granična}$, međutim A. Kokalj [106] objašnjava da pod nekim okolnostima Aramaki–Hackermanov jednadžba nije najbolje rješenje, te je unutar znanstvene zajednice razvijeno još nekoliko drugih izračuna za vrijednosti $\eta^{granična}$, i one će također biti predstavljene u disertaciji i korištene prilikom izračuna sinergijskih parametara. Radi se o izračunima koji se temelje na Langmuir-ovom adsorpcijskom modelu ili na zahtjevu da je učinkovitost inhibicije smjese veća od najveće učinkovitosti inhibicije čistih spojeva, ili da korozijski otpor metala kada je prisutna smjesa inhibitora bude veći od zbroja korozijskih otpora metala u prisutnosti pojedinačnih inhibitora. Tako su na primjer drugačiji pristup kvalificiranju sinergizma slijedili Chambers i suradnici [107], koji su sinergizam definirali kao pojavu kada smjesa ima bolju učinkovitost od najboljeg inhibitora prisutnog u smjesi, a anti-účinkovitost kao pojavu kada mješavina ima lošiju učinkovitost od najlošijeg inhibitora prisutnog u smjesi.

1. Aramaki-Hackerman model

Aramaki i Hackerman definirali su graničnu prihvatljivu učinkovitost inhibicije smjese kao:

$$\eta_{Aramaki}^{granična} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1\eta_2 \quad (13)$$

Tako postavljena jednadžba u suprotnosti je s jednostavnim zbrojem učinkovitosti ($\eta_1 + \eta_2$) koji u tom slučaju može biti veći od 1, kao što je zabilježeno u nekim ranijim studijama. Vrijednost $\eta_{Aramaki}^{granična}$ je uvijek manja ili jednaka 1, što je u skladu s inherentnim svojstvima inhibitora korozije. Vrijednost sinergijskog parametra računa se dalje preko jednadžbe (12).

Model Aramaki-Hackerman može se proširiti na smjese više inhibitora (n), gdje za graničnu vrijednost učinkovitosti inhibicije vrijedi:

$$\eta_{Aramaki}^{granična} = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - \eta_i) \quad (14)$$

2. Langmuirov model

Langmuirov model pretpostavlja nepostojanje bočnih interakcija između adsorbiranih molekula inhibitora, i taj kriterij se može koristiti za definiranje granične inhibitorske učinkovitosti smjese inhibitora, $\eta^{granična}$. Kada dva inhibitora pojedinačno slijede Langmuirov model adsorpcije, pokrivenost površine trebala bi biti veća ili manja u odnosu na pokrivenost kada je prisutan samo jedan inhibitor. Ako su interakcije između njih privlačne one ukazuje na sinergizam, ako su odbojne onda ukazuju na protu-učinkovitost. Za jedan inhibitor, Langmuirova adsorpcijska izoterma glasi:

$$\theta_i = \frac{k_i c_i}{1 + k_i c_i} \quad (15)$$

Za binarnu smjesu, ukupna pokrivenost površine dana je Langmuirovim modelom:

$$\theta_{Langmuir} = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2} \quad (16)$$

gdje je k_i konstanta ravnoteže adsorpcije inhibitora, a c_i koncentracija inhibitora i . Koristeći hipotezu savršene adsorpcije ($\eta = \theta$), ova jednadžba definira Langmuirovu graničnu vrijednost za učinkovitost inhibicije smjese inhibitora. Na temelju hipoteze savršene adsorpcije ($\eta = \theta$), jednadžba (15) može se koristiti za definiranje Langmuirove vrijednosti granične učinkovitosti inhibicije smjese inhibitora:

$$\eta_{Langmuir}^{granična} = \theta_{Langmuir} \quad (17)$$

Langmuirov model pri fiksnoj ukupnoj koncentraciji inhibitora:

Za fiksne ukupne koncentraciju pogodno je koristiti frakcijske koncentracije, x_i . Za čisti spoj pri koncentraciji c_0 , frakcijska koncentracije, $x_i = 1$, dok za dva inhibitora vrijedi:

$$(c_1 + c_2 = c_0) \quad (18)$$

$$x_1 = \frac{c_1}{c_0} \text{ i } x_2 = \frac{c_2}{c_0}, \text{ pri čemu je: } x_1 + x_2 = 1 \quad (19)$$

Nakon korištenja jednakosti $\eta_{Langmuir}^{granična} = \theta_{Langmuir}$, dobivamo sljedeću jednadžbu za Langmuirovu graničnu učinkovitost inhibicije smjese za ukupnu fiksnu koncentraciju:

$$\eta_{f-Lang}^{granična}(x_1) = \frac{\eta_1^0 x_1 + \eta_2^0 x_2 - \eta_1^0 \eta_2^0}{1 - \eta_1^0 \eta_2^0 - \eta_2^0 x_1} \quad (20)$$

Treba imati na umu da je vrijednosti $\eta_{f-Lang}^{granična}$ funkcija fraksijskih koncentracija inhibitora, što implicira da svaka razmatrana smjesa ima vlastitu vrijednost granične učinkovitosti smjese inhibitora. Odgovarajući Langmuirov sinergistički parametar se stoga može definirati kao:

$$S_{fix}^{Langmuir}(x_1) = \frac{1 - \eta_{f-Lang}^{granična}(x_1)}{1 - \eta^{mjerena}(x_1)} \quad (21)$$

Langmuirov model pri parcijalnim koncentracijama inhibitora:

Ovaj model uzima u obzir inhibitore pri parcijalnim koncentracijama c_1 i c_2 koje se koriste u smjesi. Prefiks „*p-Lang*“ označava parcijalni Langmuir i ukazuje da promatramo parcijalne koncentracije inhibitora. Uspoređujući ovaj izraz s Aramaki i Hackerman-ovom jednadžbom dobiju se vrijednosti:

$$\eta_{p-Lang}^{granična}(x_1) = \frac{\eta_1 + \eta_2 - 2\eta_1\eta_2}{1 - \eta_1\eta_2} \quad (22)$$

$$S_{p-Lang} = \frac{1}{1 - \eta_1\eta_2} S^{Aramaki} \quad (23)$$

3. Apsolutni sinergijski parametar

Mogući pristup određivanju granične učinkovitosti smjese jest i da je dovoljno da ona bude veća od maksimalne inhibitorske učinkovitosti inhibicije bilo kojeg pojedinačnog inhibitora korozije u smjesi. Granična učinkovitost smjese u tom slučaju definirana je kao:

$$\eta_{aps}^{granična} = \max(\eta_1^{opt}, \eta_2^{opt}) \quad (24)$$

gdje su $\eta_1^{opt}, \eta_2^{opt}$ vrijednosti optimalne učinkovitost čistih inhibitora korozije (1) i (2), a odgovarajući sinergijski parametar je:

$$S_{aps} = \frac{1 - \eta_{aps}^{granična}}{1 - \eta^{mjerena}} = \frac{1 - \max(\eta_1^{opt}, \eta_2^{opt})}{1 - \eta^{mjerena}} \quad (25)$$

gdje je S_{aps} apsolutni sinergijski parametar jer ukazuje na sinergizam ako smjesa inhibitora ima veću učinkovitost inhibicije od bilo koje pojedinačne učinkovitosti inhibicije bilo kojeg pojedinačnog inhibitora korozije, pri njihovim optimalnim koncentracijama.

Ovaj pristup može se primijeniti i na smjese s n inhibitora korozije:

$$\eta_{aps}^{granična} = \max(\eta_1^{opt}, \eta_2^{opt} \dots \eta_n^{opt}) \quad (26)$$

4. 1+1 > 2 sinergijski parametar

Sinergija se često izražava izrazom „jedan plus jedan je više od dva“, što znači da je kombinirani učinak veći od zbroja pojedinačnih učinaka. Međutim, u kontekstu učinkovitosti, učinkovitost smjese ne može se izraziti kroz uvjet: $\eta_{12} > \eta_1 + \eta_2$, zato što vrijednost $(\eta_1 + \eta_2)$ ne može biti veća od jedan, što je fizički besmisleno. Iz tog razloga prikladnija fizička veličina za korištenje je korozijski otpor, R . Za sinergiju u tom slučaju se postavlja uvjet: $R_{12} > R_1 + R_2$, gdje je R_{12} izmjereni korozijski otpor u binarnoj smjesi inhibitora, dok su otpori čistih inhibitora, R_1 i R_2 . U tom slučaju granični korozijski otpor je:

$$R^{granični} = R_1 + R_2 \quad (27)$$

Korištenjem odnosa $R \propto v^{-1}$ (v je brzina korozije), sinergijski parametar može se izraziti kao:

$$S = \frac{R^{mjereni}}{R^{granični}} \quad (28)$$

Sinergijski parametar za model „1 + 1 > 2“ je u tom slučaju definiran kao:

$$S^{1+1>2} = \frac{R^{mjereni}}{R_1 + R_2} \quad (29)$$

Za n inhibitora vrijedi:

$$R_{12} > \sum_{i=1}^n R_i \quad ; \quad S^{1+1>2} = \frac{R_{12\dots n}}{\sum_i R_i} \quad (30)$$

Ovaj model ima nedostatak jer ne konvergira prema očekivanim vrijednostima u ekstremnim koncentracijama, kada koncentracija jednog spoja teži nuli ili jedan, što dovodi do netočnih rezultata (tj. sinergijski parametar $S < 1$ za čisti spoj, iako bi trebao biti $S = 1$). Kako bi se to ispravilo model je prilagođen oduzimanjem otpora izmjenjenog u sustavu bez inhibitora korozije, R_2 od otpora izmjenjenog u sustavu sa smjesom inhibitora korozije, i takva prilagodba dovodi do novog sinergijskog parametra:

$$S^{pri.1+1>2} = \frac{R^{mjereni}}{R_1 + R_2 - R_0} \quad (31)$$

Ovaj prilagođeni model ispravlja problem konvergencije i pokazalo se da je ekvivalentan parcijalnom Langmuirovom modelu. Prilagođeni model se također može proširiti na smjese s n inhibitora, što ga čini praktičnijim za procjenu sinergijskog učinka.

2.4.3. Usporedba sinergijskih modela

Kako bi se olakšalo razumijevanje različitih sinergijskih modela koji su gore definirani, u tablici 3. prikazane su jednačbe za granične vrijednosti učinkovitost smjesa inhibitora svih modela, te se navodi koji je izbor koncentracije najprikladniji za određeni model, i je li model primjenljiv i za druge izbore koncentracija.

Tablica 3. Prikaz različitih sinergijskih modela, zajedno s njihovim jednačbama graničnih učinkovitosti inhibicije za binarne smjese [106]

Sinergijski model	$\eta^{granična}$ jednačba (za binarnu smjesu)	Najprikladniji za koncentracije	Primjenjivo na druge koncentracije
Aramaki-Hackerman	$\eta_{Aramaki}^{granična} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1\eta_2$	Sve	Da
f -Langmuir	$\eta_{f-Lang}^{granična}(x_1) = \frac{\eta_1^0 x_1 + \eta_2^0 x_2 - \eta_1^0 \eta_2^0}{1 - \eta_1^0 \eta_2 - \eta_2^0 x_1}$	Fiksne	Ne
p -Langmuir prilagođeni $1+1>2$	$\eta_{p-Lang}^{granična} = \frac{\eta_1 \eta_2 - 2\eta_1 \eta_2}{1 - \eta_1 \eta_2}$	Parcijalne	Da
Apsolutni	$\eta_{abs}^{granična} = \max(\eta_1^{opt}, \eta_2^{opt})$	Optimalne	Da
$1+1>2$	$\eta_{1+1>2}^{granična} = \frac{1 - \eta_1 \eta_1}{2 - \eta_1 \eta_2}$	Parcijalne	Da

2.5. Primjena inhibitora korozije u praksi

2.5.1. Kontinuirano doziranje inhibitora korozije

Kontinuirano doziranje inhibitora korozije je učinkovitije i pouzdanije u odnosu na šaržne tretmane inhibitorima korozije. Ako je negdje u procesu potrebna zaštita od korozije i ako tehničke mogućnosti to dozvoljavaju, za zaštitu od korozije trebao bi se koristiti kontinuirani tretman inhibitorom korozije. Proces stvaranja filma inhibitora na površini čelika je u pravilu reverzibilan, što znači da koncentracija adsorbiranog inhibitora pada uslijed lokalnog iscrpljivanja inhibitora, iz tog razloga glavna prednost kontinuiranih tretmana u odnosu na šaržne jest u tome što je inhibitor korozije konstantno prisutan u fluidu koji uzrokuje koroziju. Na taj način omogućeno je kontinuirano nadograđivanje filma inhibitora korozije na površini metala. Ako je negdje u procesu potrebna zaštita od korozije, prvo je potrebno pokušati pronaći rješenja u kontinuiranom doziranju inhibitora korozije [27,49,55,72].

Dakle, kad se jednom inhibitor počinje dozirati u sustav vrlo je važno da se on dozira kontinuirano bez prestanka, to je vrlo važno iz razloga što bilo kakvi zastoji u doziranju inhibitora mogu napraviti više štete nego što je korist od samog doziranja inhibitora. U slučaju diskontinuiranog doziranja može doći do napredovanja korozije lokalnog tipa, mjesta gdje film inhibitora korozije neće biti na vrijeme nadograđen inhibitorom iz proizvodnog fluida i biti će izložena korozijskom djelovanju. U takvim slučajevima korozija će se odvijati na nezaštićenim površinama i brzine korozije na takvim mjestima biti će izrazito visoke, više od brzina korozija izmjerenih u neinhibiranim sustavima. To isto vrijedi za sva područja na površini materijala koja bi mogla trajno ili na duže vrijeme ostati nezaštićena filmom inhibitora, zbog na primjer grebanja šipke pumpe o proizvodnu cijev, kavitacije proizvodnog plina po površini koja se štiti inhibitorom, ili možebitnih drugih razloga zbog kojih bi moglo doći do skidanja filma inhibitora korozije s površine metala. Doziranje inhibitora treba shvatiti vrlo ozbiljno zbog ozbiljnih korozijskih oštećenja koja mogu nastati, ako se inhibitor ne dozira kontinuirano, te ako ga se ne dozira na točno propisan način u točno propisanoj koncentraciji.

Prilikom doziranja inhibitor korozije ne smije se miješati sa drugim kemikalijama koje se doziraju u proizvodni sustav, kako ne bi došlo do međureakcije i samim time do gubitka učinkovitosti inhibitora korozije. Inhibitori korozije ispitani u laboratoriju u pravilu nisu ispitani u kombinaciji s drugim kemikalijama i ne zna se utjecaj istih kemikalija na učinkovitost inhibitora korozije, iz tog razloga najbolje ih je dozirati odvojeno.

Na kraju treba napomenuti da se izbor inhibitora za kontinuirani tretman bazira na laboratorijskim ispitivanjima u kojima se na najbolje mogući način pokušalo simulirati uvjete s terena. Međutim simuliranje uvjeta na terenu nije moguće provesti na način da uvjeti ispitivanja u laboratoriju i na terenu budu 100 % identični. Primjerice nije moguće ispitati utjecaj određene koncentracije otopljenog plina H_2S na CO_2 korozijsko djelovanje, jer je takve uvjete nemoguće postići u laboratoriju, tu se također misli i na strujanja i turbulencije, kavitacije plinova, strujanje plinova kroz tekuću fazu, prisutnost drugih plinova u vodi i plinu, prekorođirano stanje površine metala, itd. Iz tog razloga postoji mogućnost da se djelotvornost inhibitora korozije dobivena u laboratoriju može razlikovati od djelotvornosti istog inhibitora korozije na terenu, međutim taj nedostatak ne može se eliminirati i treba ga uzeti u obzir.

2.5.2. Šaržni tretmani s uljno-topivim inhibitorima korozije

U slučajevima kada je nemoguće adekvatno provesti kontinuirano doziranje inhibitora treba ga aplicirati šaržno, s uljno-topivim inhibitorima korozije. Treba naglasiti da se šaržni oblik inhibiranja u pravilu u praksi izbjegava ako postoji mogućnost kontinuiranog doziranja. Kontinuirani tretmani su pouzdaniji u odnosu na šaržne tretmane koji sa sobom nose određene rizike. Najveći nedostatak šaržnih tretmana u odnosu na kontinuirane jest u tome je što inhibitor korozije nije prisutan u fluidu koji uzrokuje koroziju i na taj način ne dolazi do površine metala, već se inhibitor nalazi samo na površini metala. Inhibitori korozije koji se koriste za šaržne tretmane u pravilu su uljnotopivi jer za razliku od vodotopivih inhibitora korozije koji se koriste za kontinuirana doziranja, stvaraju deblje i postojanije filmove na površini metala [27,49,55,72].

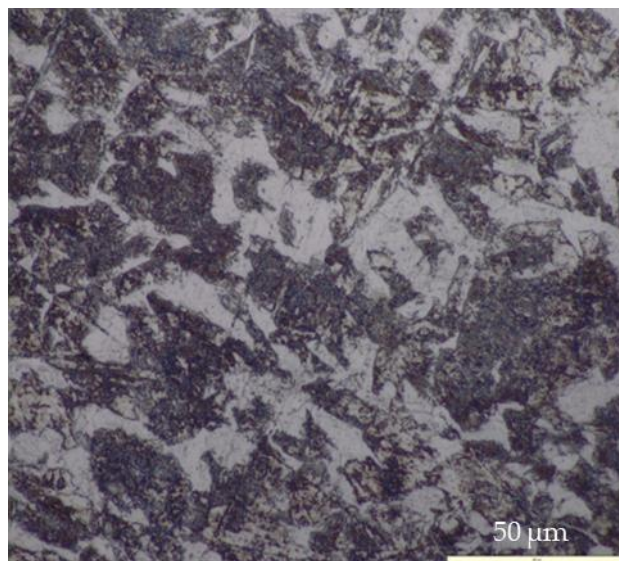
Kod šaržnih tretmana ne postoji mogućnost nadograđivanja filma inhibitora korozije na površini metala s inhibitorom iz fluida, tako da u slučaju bilo kakvog oštećenja filma inhibitora sva korozija bude fokusirana na nezaštićena mjesta i postoji mogućnost pojave uznapredovale lokalne korozije. Također postojanost filma šaržnog inhibitora korozije na površini metala ima svoj vijek trajanja te se nakon određenog vremena šaržni tretman mora ponoviti kako bi se obnovio film inhibitora na površini metala. Da bi se izbjegli problemi povezani s općom i lokalnom korozijom uzrokovanom nedovoljnom postojanošću ili oštećenjem filma inhibitora potrebno je što češće ponavljati šaržne tretmane. Kao i kod inhibitora za kontinuirani tretman, ispitivanje šaržnih inhibitora u laboratoriju ne mora dati potpunu sliku njihovog ponašanja na terenu. Iz tog razloga potrebno je i uz laboratorijska ispitivanja provesti i određena terenska ispitivanja brzine korozije i postojanosti filma inhibitora korozije, kako bi se s određenom sigurnošću moglo utvrditi da šaržni tretman djeluje, tako da učinci primjene šaržnog tretmana

budu pozitivni usprkos nedostacima u odnosu na kontinuirani tretman. Također, jako je bitan i adekvatan način primjene šaržnog tretmana na terenu, ponajviše u pogledu da se osigura dovoljno vrijeme kontakta šarže inhibitora korozije i površine metala koja se štiti od korozije.

Laboratorijska ispitivanja inhibitora korozije pokazala su odličnu učinkovitost za sustave u kojima se inhibitor koristi šaržno. Što se INA d.d. tiče, na određenim proizvodnim bušotinama zbog nemogućnosti izvedbe adekvatnog kontinuiranog tretmana s inhibitorom korozije bilo je potrebno je primijeniti šaržno inhibiranje s uljno-topivim inhibitorom korozije. To se prvenstveno odnosilo na bušotine s dubinskim sisaljka, čiji je prstenasti prostor između proizvodnog i zaštitnog niza bušotina do određenog nivoa popunjen proizvodnim fluidom, a popunjeni dio prstenastog prostora nemoguće je tretirati kontinuiranim doziranjem inhibitora korozije. U tom slučaju da bi se zaštitila vanjska stjenka proizvodnog niza (*eng. tubing*) i unutrašnja stjenka zaštitnog (*eng. casing*) niza proizvodnih bušotina potreban je nekontinuirani šaržni (*eng. batch*) tretman s uljno-topivim inhibitorom korozije, s naglaskom na prioritet integriteta zaštitnog niza bušotina. U tu svrhu u sklopu doktorskog rada rađena su i laboratorijska ispitivanja učinkovitosti uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina, individualno i u kombinaciji sa CeCl_3 , kako bi se ispitala mogućnost njihovog sinergijskog djelovanja na smanjenje brzine korozije, odnosno na povećanje postojanosti filma inhibitora na površini metala koji se šaržno tretira. Laboratorijskim ispitivanjima utvrđeno je sinergijsko djelovanje na povećanje postojanosti filma inhibitora na površini metala.

3. Materijali i metode

U ovom radu istraživanja su provedena na ugljičnom čeliku AISI 1018 s kemijskim sastavom određenim optičkom emisijskom spektrometrijom na GDS 850 Leco spektrofotometru, Michigan, SAD. Kemijski sastav ugljičnog čelika AISI 1018 (mas. %): 0,35 C, 0,35 Si, 1,09 Mn, 0,007 P, 0,024 S, 0,09 Cr, 0,07 Ni, 0,01 Mo, 0,10 Cu, <0,01 V i ostatak Fe. Čelik ima feritno-perlitnu mikrostrukturu, kao što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Feritno-perlitna mikrostruktura ispitanog ugljičnog čelika AISI 1018 snimljena svjetlosnim mikroskopom Olympus GX51, Tokio, Japan, pri povećanju od 1000×

Površina kupona ugljičnog čelika kod ispitivanja metodom gubitka mase iznosila je 38,21 cm², dok je kod elektrokemijskih ispitivanja površina kupona izložena djelovanju sintetske slojne vode iznosila 1 cm². Prije elektrokemijskih ispitivanja, uzorci ugljičnog čelika su mokro brušeni brusnim papirom od silicijevog karbida do granulacije 1200, isprani redestiliranom vodom, odmašćeni u 96 % etanolu i osušeni strujom zraka.

Ispitivani elektrolit se sastojao od 800 do 1700 mL otopine klorida i karbonata (sintetska slojna vode, SBS) zasićene s CO₂, sa i bez inhibitora korozije (pojedinačno i u smjesi). Sintetska slojna voda pripremljena je otapanjem 30,0 g dm⁻³ NaCl, 0,1 g dm⁻³ NaHCO₃ i 0,1 g dm⁻³ CaCO₃ u destiliranoj vodi. Prije svakog ispitivanja kroz sintetsku slojnu vodu propuštao se minimalno pola sata CO₂, kako bi se istisnuo kisik iz vode, odnosno stvorili anaerobni uvjeti, te kako bi se voda zasitila s CO₂ i stvorili uvjeti za izazivanje CO₂ korozije. Propuštanje CO₂ kroz sintetsku slojnu vodu održavalo se i tijekom ispitivanja.

Sastav simulirane sintetske slojne vode odgovara sastavu prirodnih, stratificiranih voda naftnih ležišta u Hrvatskoj, s izuzetkom povećanog sadržaja klorida kako bi se provela ispitivanja korozije u oštrijim uvjetima. *pH* vrijednost pripremljene otopine iznosila je 5,3. *pH* vrijednost je mjerena prijenosnim vodootpornim *pH* metrom HI991300, Hanna Instruments, Bedfordshire, Ujedinjeno Kraljevstvo (točnost $\text{pH} \pm 0,1$ *pH*, raspon *pH* 0,0–14,0).

Kemikalije korištene za pripremu simulirane otopine slane vode bile su analitičke čistoće i proizvedene od strane Sigma Aldrich, Darmstadt, Njemačka. U eksperimentu su korišteni imidazolin na bazi oleinske kiseline (vodo-topivi inhibitor za kontinuirane tretmane: IOA) i imidazolin na bazi masne kiseline „tal“ ulja (uljno-topivi inhibitor za šaržne tretmane: IFA) proizvedeni od strane Sigma Aldrich, Darmstadt, Njemačka, te cerijev (III) klorid, također proizveden od strane Sigma Aldrich, Darmstadt, Njemačka, kao inhibitori korozije.

Kod kombinacije IOA i cerijeva klorida, oba ispitivana spoja ispitana su pojedinačno u koncentracijama od 5 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} , 15 mg dm^{-3} i 20 mg dm^{-3} , dok se smjesa inhibitora sastojala od 5 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} , 15 mg dm^{-3} ili 20 mg dm^{-3} IOA uz dodatak 5 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} ili 15 mg dm^{-3} CeCl_3 svakoj od ovih koncentracija. Koncentracije pojedinačnih komponenti korištene u ovom radu su proizvoljne i niže od onih navedenih u literaturi za slične ispitne sustave. Cilj odabira koncentracija bio je postići zadovoljavajuću učinkovitost pri što nižoj koncentraciji pojedinačnih komponenti i što nižoj koncentraciji njihovih smjesa, tj. koristiti najniže moguće doze kemikalija.

Sva mjerenja su provedena pri temperaturi od 40 ± 1 °C, 60 ± 1 °C i 80 ± 1 °C uz miješanje brzinom od 300 okretaja u minuti; ponovljena su najmanje tri puta, a postignuta je vrlo dobra ponovljivost rezultata (relativna standardna devijacija bila je manja od 5 %).

Kod ispitivanja uljno-topivog inhibitora korozije IFA s i bez CeCl_3 , korišten je nešto drukčiji princip ispitivanja. Sva korozijska ispitivanja učinkovitosti uljno topivih inhibitora korozije rađena su na način da se pokušao simulirati šaržni tretman koji se već koristi na naftnim poljima na terenu radi zaštite bušotina od korozijskog djelovanja. Princip svih ispitivanja jest uroniti ispitni metalni kupon u otopinu koncentriranog uljno-topivog inhibitora i dizela (40:60), s i bez prisutnosti 10 mg dm^{-3} cerijeva klorida, te nakon toga uroniti taj isti metalni kupon u sintetsku slojnu vodu zasićenu s CO_2 i pratiti postojanost filma na površini metala preko vrijednosti brzina korozije. Cilj je postići bolju učinkovitost i postojanost filma uljno-topivog inhibitora na površini metala kroz sinergijski učinak s cerijevim kloridom.

3.1. Mjerenja gubitka mase

3.1.1 Kombinacija vodotopivog IOA i CeCl_3

Ispitivanja metodom gubitka mase provedena su u skladu sa standardnom metodom ASTM G-1 [108]. Korišteni su standardni metalni kuponi s tvornički definiranim stanjem površine [GB1, izvagani na analitičkoj vagi s točnošću od $\pm 0,1$ mg. Volumen slojne vode u staklenim cilindrima prikazanima na slici 8, iznosio je 1100 ml. Nakon izlaganja od 24 do 336 sata u zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi, kuponi su izvađeni, a njihove površine su očišćene Clarkeovom otopinom (otopina za kiseljenje prema standardnoj metodi ASTM G 1-03 sastoji se od 5 % kositrovog klorida i 2 % antimonovog trioksida u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini), isprani destiliranom vodom, odmašćeni s 96 % etanolom, osušeni strujom zraka i ponovno izvagani na analitičkoj vagi. Prilikom ispitivanja korištena su po dva metalna kupona. Temperatura u cilindrima održavala se strujanjem zagrijane vode iz vodene kupelji kroz plašt cilindra, a miješanje se provodilo magnetskom miješalicom. Kemikalije korištene za pripremu Clarkeove otopine i etanol korišten za odmašćivanje bili su analitičke čistoće i proizvedeni od strane Sigma Aldrich, Darmstadt, Njemačka. Sva ispitivanja su provedena najmanje četiri puta, a postignuta je vrlo dobra ponovljivost dobivenih rezultata mjerenja.

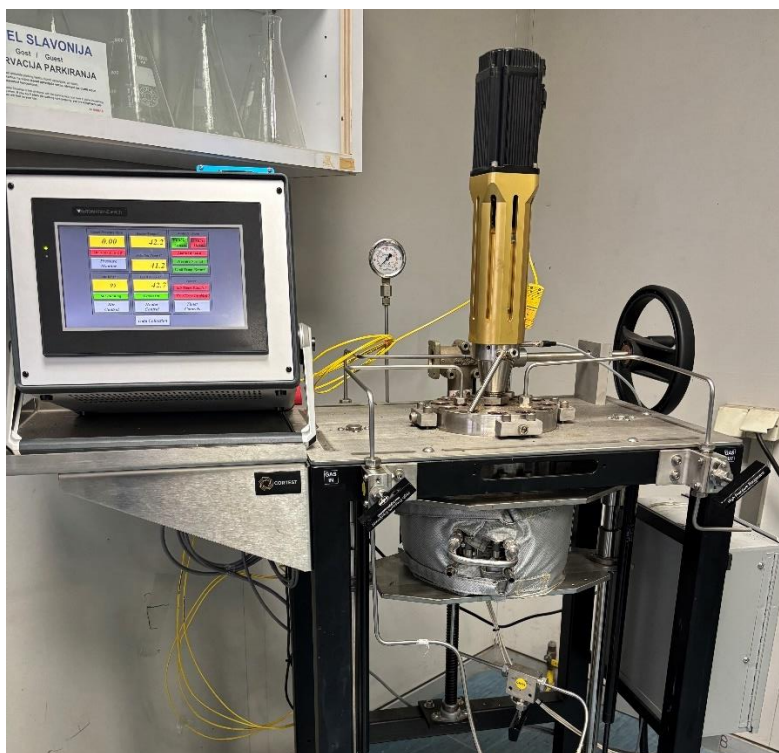


Slika 8. Stakleni cilindri korišteni za gravimetrijska ispitivanja

3.1.2 Kombinacija uljno-topivog IFA i CeCl_3

Ispitivanja metodom gubitka mase provedena su u skladu sa standardnom metodom ASTM G-111 [109]. Korišteni su standardni metalni kuponi s tvornički definiranim stanjem površine [GB1], izvagani na analitičkoj vagi s točnošću od $\pm 0,1$ mg. Gravimetrijska ispitivanja su provedena u autoklavu proizvođača Cortest prikazanom na slici 9, u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 , pri tlaku od 100 bar (60 bar CO_2 /100 bar N_2) i temperaturi od 80 °C. Ispitivanje je rađeno na način da su metalni kuponi prvo prije postavljanja u autoklav bili uronjeni na sat vremena u otopinu koncentriranog uljno-topivog inhibitora i dizela (40:60), sa i bez prisutnosti 10 mg dm^{-3} cerijeva klorida, što je dovoljno vremena za stvaranje filma inhibitora na površini metala. Tlak u autoklavu dignut je pomoću CO_2 na 60 bar, te je nakon toga pomoću N_2 namješten ispitni tlak od 100 bar. Volumen slojne vode u autoklavu iznosio je 1700 ml.

Temperatura u autoklavu održavala se strujnim grijačem, a miješanje se provodilo pri 300 rpm. Nakon 72 sata izlaganja zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi u autoklavu, kuponi su izvađeni, površine očišćene Clarkeovom otopinom, isprani destiliranom vodom, odmašćeni s 96 % etanolom, osušeni strujom zraka i ponovno izvagani na analitičkoj vagi. Prilikom ispitivanja korištena su po dva metalna kupona. Sva ispitivanja su provedena najmanje tri puta, a postignuta je vrlo dobra ponovljivost dobivenih rezultata mjerenja.



Slika 9. Autoklav proizvođača Cortest korišten za gravimetrijska ispitivanja u uvjetima povišenog tlaka i temperature

Brzina korozije, v_{kor} , u gravimetrijskim ispitivanjima izračunata je prema jednadžbi:

$$v_{kor} \left(\frac{mm}{god} \right) = \frac{(m_1 - m_2)}{t \rho A} \quad (32)$$

gdje su m_1 i m_2 prosječna masa uzoraka prije i poslije izlaganja, redom; A je površina ugljičnog čelika izložena elektrolitu; t je vrijeme izlaganja, a ρ je gustoća željeza.

3.2 Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska ispitivanja korozije provedena su na EG&G PAR 378 potencijostatu/galvanostatu, Illinois, u kombinaciji s Power Suite softverom 2.41, slika 10. Elektrokemijska ćelija s tr-elektrodnim sustavom bila je spojena na potencijostat. Radna elektroda bio je uzorak ispitanog ugljičnog čelika AISI 1018, s kružnim poprečnim presjekom, umetnut u držač radne elektrode, tako da je površina čelika izložena djelovanju elektrolita bila 1 cm². Zasićena kalomel elektroda korištena je kao referentna elektroda, a dvije grafitne šipke korištene su kao protuelektrode.

Elektrokemijska mjerenja provedena su nakon 1 do 24 sata stabilizacije radne elektrode pri potencijalu otvorenog kruga. Snimljene su krivulje linearne polarizacije u uskom rasponu potencijala, ± 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga s brzinom polarizacije od 0,166 mV s⁻¹, iz kojih su određene vrijednosti polarizacijskog otpora. Potenciodinamička polarizacija provodila se su u rasponu potencijala od ± 250 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga s brzinom polarizacije od 0,166 mVs⁻¹. Brzine korozije izračunate su metodom Tafelove ekstrapolacije. Metoda uključuje ekstrapolaciju linearnih katodnih i anodnih dijelova polarizacijske krivulje do njihovog sjecišta, što odgovara korozijskoj struji i korozijskom potencijalu iz kojih se izračunava brzina korozije.

Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri potencijalu otvorenog kruga, u frekvencijskom rasponu od 100 kHz do ~ 10 mHz i pobudnom signalu od 5 mV. ZSimpWin softver 3.21 korišten je za analizu dobivenih impedancijskih spektara.

Za razliku od kombinacije IOA/CeCl₃ inhibitora korozije, kod ispitivanja IFA/CeCl₃ kombinacije, prije elektrokemijskih ispitivanja radna elektroda s ispitnim kuponom bila je uronjena na sat vremena u otopinu koncentriranog uljno-topivog inhibitora i dizela (40:60), sa i bez prisutnosti 10 mg dm⁻³ cerijeva klorida, zbog stvaranja filma inhibitora na površini metala. Nakon sat vremena elektroda je isprana u destiliranoj vodi i ponovno postavljena u sintetsku slojnu vodu u elektrokemijsku ćeliju. Od tog trenutka, kroz šest radnih dana pratila se brzina korozije i postojanost filma inhibitora korozije na površini metala radne elektrode.



Slika 10. EG&G PAR 378 potencijostat/galvanostat korišten za elektrokemijska ispitivanja

Učinkovitost inhibitora izračunata je iz brzina korozije prema jednadžbi:

$$\eta(\%) = \left(\frac{v_{kor}^0 - v_{kor}^{inh}}{v_{kor}^0} \right) \times 100 \quad (33)$$

gdje je v_{kor}^0 brzina korozije ugljičnog čelika u sustavu bez inhibitora, a v_{kor}^{inh} je brzina korozije ugljičnog čelika u sustavu s pojedinačnim inhibitorom ili u prisutnosti smjese pojedinačnih inhibitora

Sinergijski učinak smjese dvaju spojeva, IOA i CeCl_3 , kao inhibitora korozije izražen za različite sinergijske modele pomoću sinergijskih parametara, S , zajedno s njihovim pripadajućim jednadžbama graničnih učinkovitosti inhibicije za binarne smjese, koji su prikazane u tablici 3. Vrijednosti sinergijskog parametra veće od jedan ukazuju na sinergijski učinak spojeva, dok vrijednosti manje od jedan ukazuju na njihovo nedovoljno učinkovito djelovanje [106].

3.3 Optička mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija (SEM, engl. *scanning electron microscopy*) i energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*)

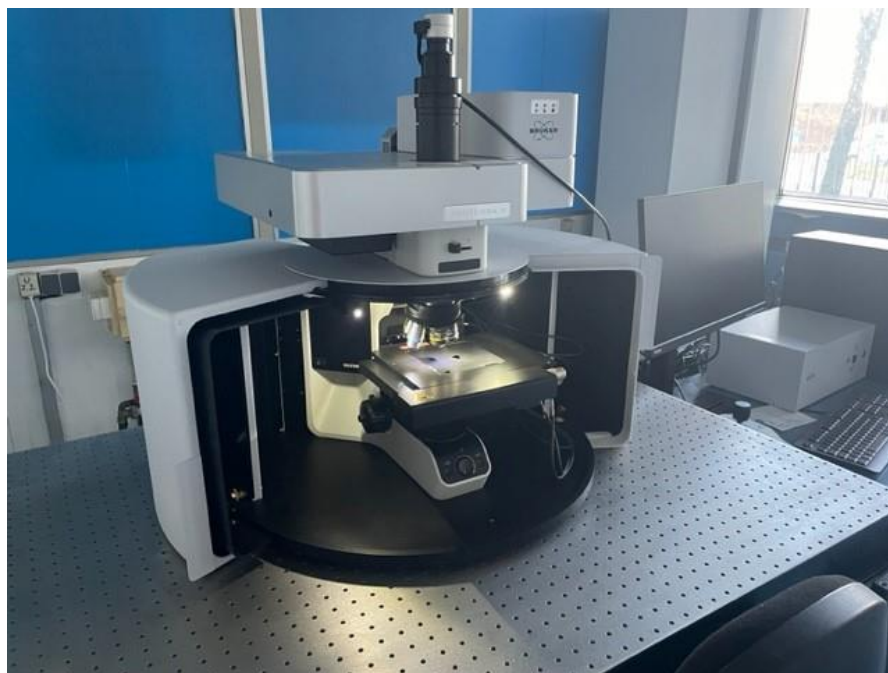
Morfologija površinskih produkata ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sustavima s pojedinačnim komponentama i njihovim smjesama ispitana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) JEOL JSM6510LV, Tokio, Japan, dok su kemijska svojstva površinskih produkata određena energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS), slika 11. Analize ugljičnog čelika provedene su nakon izlaganja sustavu u prisutnosti pojedinačnih komponenti zasebno u koncentracijama od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA te u prisutnosti smjese od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA. Ova kombinacija spojeva odabrana je jer je većina metoda ispitivanja pokazala najveću inhibitornu učinkovitost upravo pri ovoj koncentraciji smjese. Analizirani uzorci prethodno su bili napareni zlatom.



Slika 11. Optički mikroskop i povezani pretražni elektronski mikroskop s modulom za energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom

3.4 Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri produkata korozije na površini ugljičnog čelika dobiveni su korištenjem Bruker Senterra II konfokalnog Ramanovog mikroskopa, Karlsruhe (slika 12.), s objektivom s $50\times$ dugom radnom udaljenošću. Ramanova ekscitacija provedena je s Torus jednostrukom frekvencijom od 532 nm, kontinuiranim laserom snage 25 mW i promjerom laserske točke od 2–3 μm . Spektri su prikupljeni u rasponu valnih brojeva od 50–4250 cm^{-1} korištenjem rešetke s 1200 linija/mm, s vremenom akvizicije od 30 s. Kalibracija je bila automatska korištenjem SureCAL tehnologije, Bruker, Karlsruhe. Položaji vrhova dobiveni su korištenjem prilagodbe krivulje u Opus softveru. Uzorci su analizirani u izvornom obliku, bez prethodne pripreme, nakon 72 sata izlaganja sustavima s pojedinačnim komponentama (15 mg dm^{-3} CeCl_3 ; 15 mg dm^{-3} IOA) i njihovim smjesama (od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA).



Slika 12. Konfokalni Ramanov mikroskop, Bruker Senterra II

3.5 Analiza rendgenskom difrakcijom praha (PXRD, engl. *powder X-ray diffraction*)

Uzorci ugljičnog čelika AISI 1018 koji nije bio podvrgnut ispitivanju i oni ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja simuliranoj otopini slojne vode zasićene s CO_2 uz dodatak 15 mg dm^{-3} CeCl_3 analizirani su metodom praha na Panalytical Empyrean difraktometru, Malvern, Ujedinjeno Kraljevstvo, prikazanom na slici 13. Za analizu je korišteno bakreno zračenje ($K\alpha$

1,541874 Å) sa sljedećim uvjetima snimanja: $U = 45 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, područje skeniranja $3\text{--}70^\circ 2\theta$, visina koraka $0,0131^\circ$, brzina skeniranja $0,041683^\circ/\text{s}$, divergencija primarne zrake $1/2^\circ$ i PIXcel3D-Medipix3 1×1 linijski detektor. Snimljeni difraktogrami interpretirani su korištenjem računalnog programa High Score Plus 4.9 (2020), koji koristi PDF-2 bazu podataka.



Slika 13. XRD, Panalytical Empyrean difraktometar, Malvern

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati ispitivanja vodotopivog IOA i CeCl_3 pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C

U ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja individualnog inhibicijskog djelovanja cerijeva klorida (CeCl_3) te njegovog djelovanje u sinergiji s organskim inhibitorom korozije imidazolinom na bazi oleinske kiseline (IOA), kao inhibitorom CO_2 korozije koji je predviđen za kontinuirana doziranja i upotrebljava se za inhibiciju korozijskog djelovanja u sustavima slojnih voda naftne industrije. Ispitivanja inhibitora korozije za kontinuirane tretmane kao što je spomenuto u uvodu rađena su na atmosferskom tlaku pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C. Temperatura slojne vode i općenito proizvodnih fluida u naftnoj industriji se u praksi u velikoj većini slučajeva kreće oko temperature od 60 °C, iz tog razloga prvo će se prikazati i interpretirati rezultati pri temperaturi od 60 °C, nakon toga rezultati pri 80 °C i 40 °C. Na kraju poglavlja usporediti će se dobiveni rezultati ispitivanja na različitim temperaturama kroz različite tablične i grafičke prikaze.

4.1.1. Ispitivanja pri temperaturi od 60 °C

4.1.1.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 60 °C

Rezultati ispitivanja metodom gubitka mase u sintetskoj slojnoj vodi u periodu od tri dana prikazani su u tablici 4. (vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , učinkovitosti inhibitora, η , za neinhibirani sustav i sustave u prisutnosti pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa pri različitim koncentracijama, γ).

Tablica 4. Rezultati dobiveni metodom gubitka mase u periodu od tri dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
Sintetska slojna voda	0	1,57	/
IOA	5	1,02	35,03
	10	0,68	56,68
	15	0,49	68,79
	20	0,17	89,17
CeCl ₃	5	0,53	66,24
	10	0,52	66,88
	15	0,53	66,24
	20	0,56	64,33
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	0,29	81,53
	(5 + 10)	0,22	85,99
	(5 + 15)	0,26	83,43
	(5 + 20)	0,14	91,08
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,13	91,72
	(10 + 10)	0,14	91,08
	(10 + 15)	0,13	91,72
	(10 + 20)	0,12	92,36
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,11	92,99
	(15 + 10)	0,08	94,90
	(15 + 15)	0,05	96,82
	(15 + 20)	0,06	96,18

U tablici 5. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom mjerenja gubitka mase, za četiri najčešće korištena modela za izračun granične učinkovitosti inhibicije smjese, $\eta^{granična}$.

Tablica 5. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunati iz rezultata dobivenih metodom mjerenja gubitka mase, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,18	1,54	1,84	1,20
	(5 + 10)	1,04	1,67	2,42	1,35
	(5 + 15)	0,63	1,16	1,93	0,97
	(5 + 20)	0,40	1,00	1,23	0,91
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	2,59	3,39	4,10	2,63
	(10 + 10)	1,60	2,59	3,81	2,10
	(10 + 15)	1,24	2,31	3,86	1,94
	(10 + 20)	0,46	1,16	1,43	1,06
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	3,13	4,07	4,85	3,17
	(15 + 10)	2,86	4,59	6,67	3,72
	(15 + 15)	3,30	6,07	10,04	5,09
	(15 + 20)	0,95	2,33	2,87	2,14

U tablici 6. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase za periode od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za određene koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa. Brzine korozije izračunate su na isti način kao i brzine korozije izračunate za vremenski period od 3 dana izlaganja.

U tablici 7. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije, pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.

Tablica 6. Prosječne brzine korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase, u periodu od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

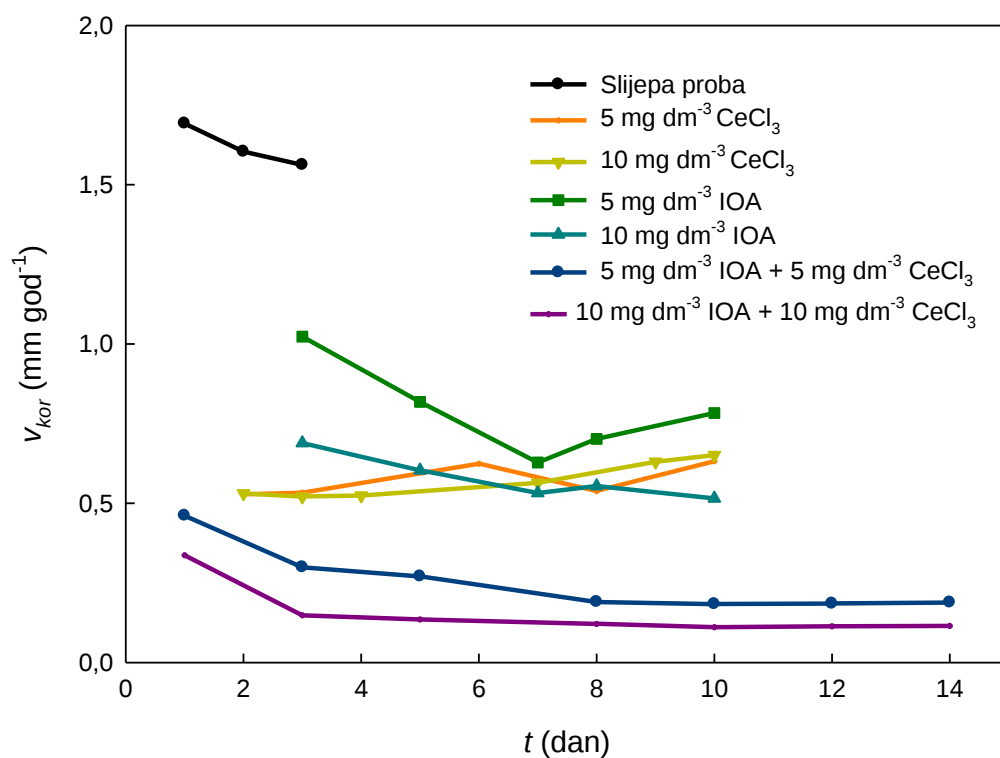
Sustav :	SP	CeCl ₃	CeCl ₃	IOA	IOA	CeCl ₃ / IOA	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	0	5	10	5	10	5 / 5	10 / 10
Brzina korozije / mm god ⁻¹							
1. dan	1,692					0,461	0,337
2. dan	1,604	0,528	0,531				
3. dan	1,562	0,533	0,521	1,023	0,689	0,299	0,148
4. dan			0,524				
5. dan				0,818	0,603	0,270	0,135
6. dan		0,624					
7. dan			0,564	0,628	0,532		
8. dan		0,538		0,702	0,554	0,190	0,121
9. dan			0,630				
10. dan		0,632	0,651	0,783	0,515	0,183	0,111
12. dan						0,185	0,114
14. dan						0,188	0,115

Tablica 7. Rezultati vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atm. tlaku i temperaturi od 60 °C

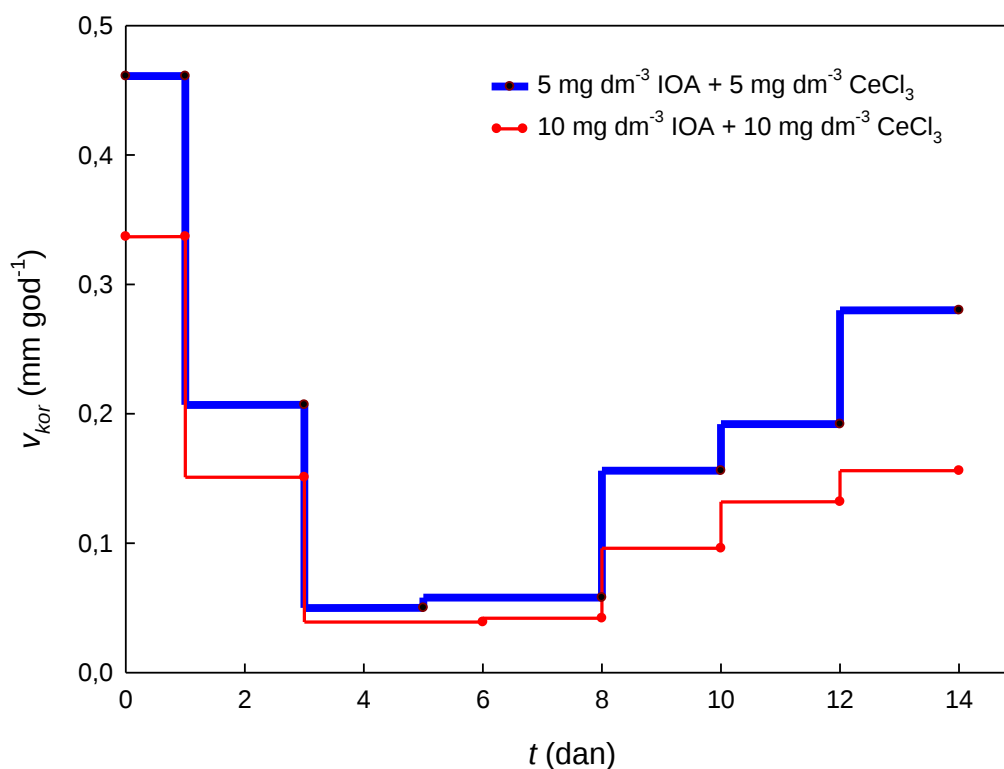
Sustav :	CeCl ₃ / IOA	Sustav :	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	5 / 5 (mm god ⁻¹)	γ (mg L ⁻¹) :	10 / 10 (mm god ⁻¹)
1. dan	0,461	1. dan	0,337
1. do 3. dan	0,207	1. do 3. dan	0,151
3. do 5. dan	0,050	3. do 6. dan	0,039
5. do 8. dan	0,058	6. do 8. dan	0,042
8. do 10. dan	0,156	8. do 10. dan	0,096
10. do 12. dan	0,192	10. do 12. dan	0,132
12. do 14. dan	0,280	12. do 14. dan	0,156

Slika 14. prikazuje vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase u periodu od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa.

Slika 15. prikazuje vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.



Slika 14. Vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, u periodu od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

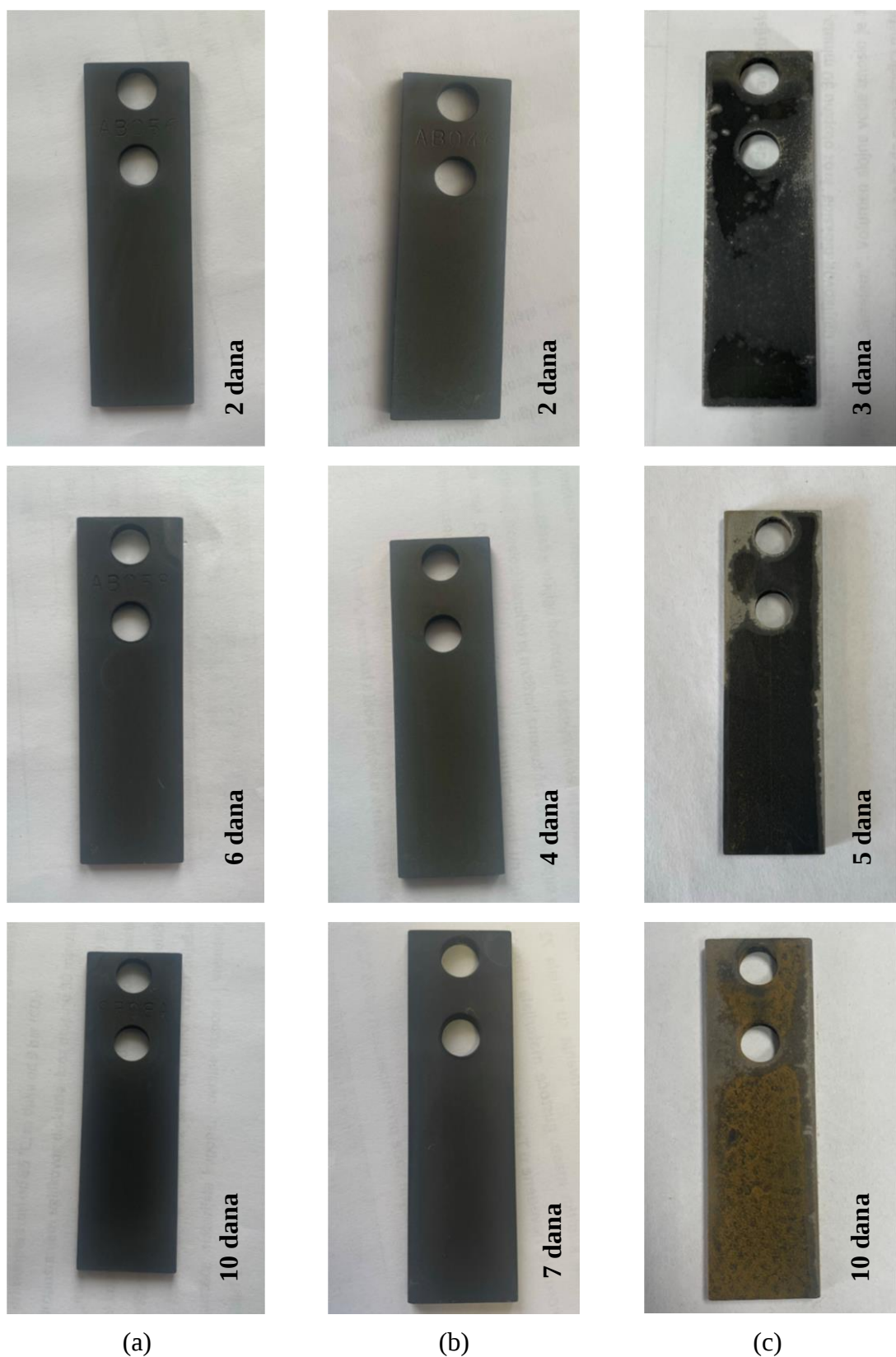


Slika 15. Prosječne brzine korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C



Slika 16. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez prisutnosti inhibitora korozije pri 60°C iznosi $1,57 \text{ mm god}^{-1}$. Izmjereni gubitak mase, tj. izračunata brzina korozije ugljičnog čelika u skladu je s literaturnim podacima [30-32]. Ispitivanja pri duljim periodima izlaganja ugljičnog čelika sintetskoj slojnoj vodi nisu rađena jer je intenzitet korozijskog djelovanja u prva tri dana toliko visok da dolazi do znatnog povećanja koncentracije Fe^{2+} iona u sintetskoj slojnoj vodi, narušava se ravnotežno stanje na površini čelika i voda poprima intenzivnu žutu boju od količine otopljenog željeza. Visoki stupanj prezasićenosti ionima na površini metala ne može se održati dugo jer se elektrolit nastoji vratiti u termodinamičku ravnotežu i na taj način počinje se usporavati proces korozije. Na slici 16. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez prisutnosti inhibitora korozije. Kroz tri dana ugljični čelik je u potpunosti izgubio metalni sjaj i prekriven je ravnomjerno raspoređenim tamnim slojem produkata korozije sa slabim zaštitnim svojstvima.



Slika 17. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 5 mg dm^{-3} CeCl_3 (b) 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i (c) 5 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C

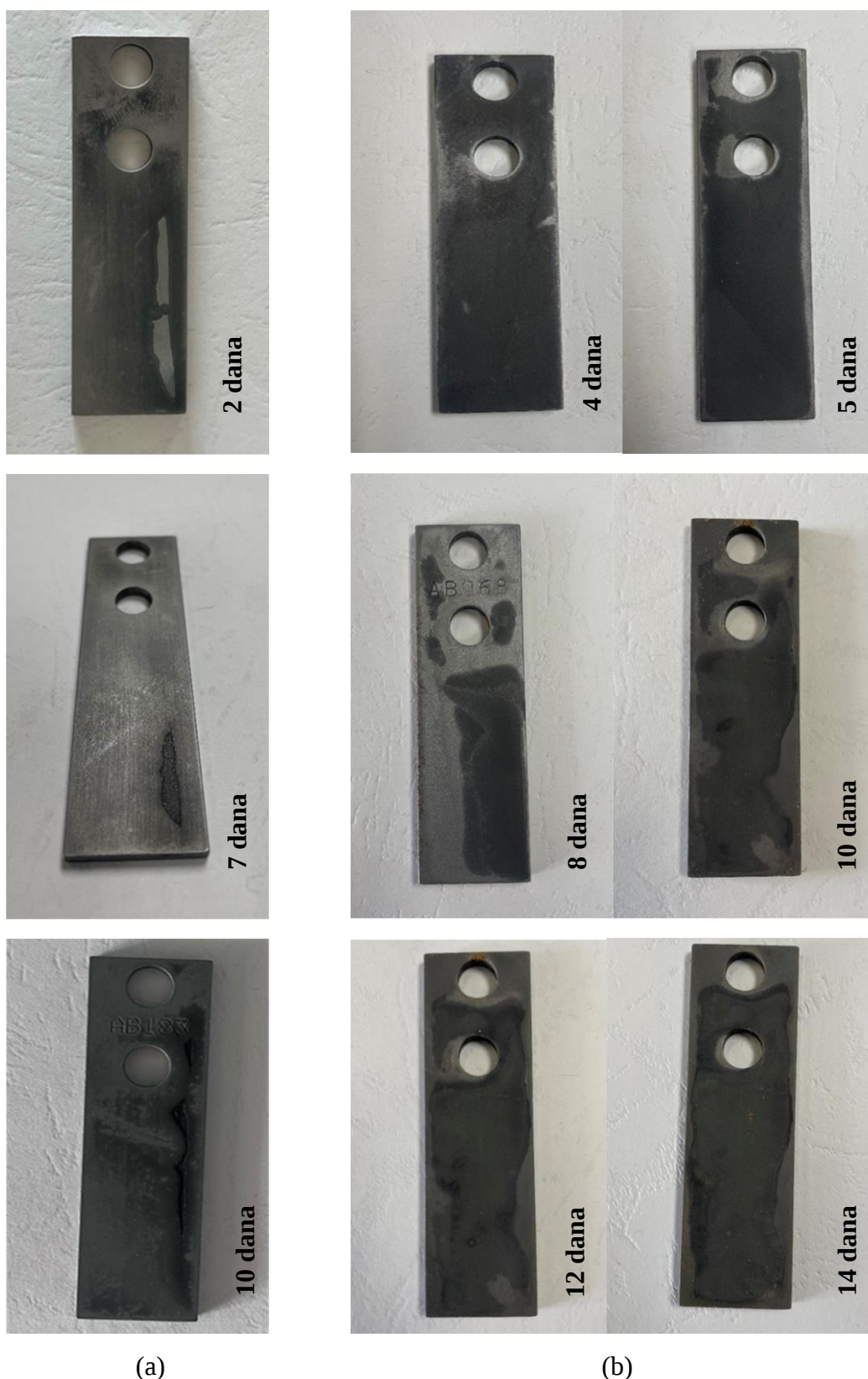
Brzina korozije ugljičnog čelika za period od 3 dana izlaganja sustavu sa CeCl_3 je niža (od $0,52 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,56 \text{ mm god}^{-1}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($1,57 \text{ mm god}^{-1}$), a brzine korozije i učinkovitost inhibitora ne mijenjaju se značajno s povećanjem koncentracije CeCl_3 (od 64,33 % do 66,88 %). Najniža brzina korozije ugljičnog čelika, tj. najveća učinkovitost uz dodatak CeCl_3 , postignuta je pri koncentraciji od 10 mg dm^{-3} ($v_{kor} = 0,52 \text{ mm god}^{-1}$, $\eta = 66,88 \%$).

Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 10 dana) brzina korozije blago raste do maksimalnih $0,651 \text{ mm god}^{-1}$ (tablica 6., slika 14.), što ukazuje na dobru postojanost filma inhibitora na površini ugljičnog čelika. Za očekivati je da s povećanjem vremena izlaganja zaštitna svojstva filma inhibitora slabe, međutim što su zaštitna svojstva postojanija kroz duži vremenski period to je inhibitor bolji.

Na slici 17. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 10 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i (b) 10 mg dm^{-3} CeCl_3 . Izgled površina ugljičnog čelika je bez obzira na koncentraciju CeCl_3 i vrijeme izlaganja jednak za sve sustave, a površina čelika je kao i u slučaju neinhibiranog sustava također izgubila metalni sjaj i za razliku od neinhibiranog sustava prekrivena je ravnomjerno raspoređenih tamnim filmom produkata korozije sa boljim zaštitnim svojstvima u odnosu na neinhibirani sustav. Odstranjivanjem nastalog filma s površine čelika i vizualnim pregledom površine (slika 19.) nije primijećen nikakav oblik lokalne korozije i u svim slučajevima korozija je ravnomjerno raspoređena po površini čelika.

U sustavu koji sadrži samo IOA dolazi do smanjenja brzine korozije (od $1,02 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,17 \text{ mm god}^{-1}$) i povećanja učinkovitosti (od 35,03 % do 89,17 %) s povećanjem koncentracije inhibitora IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}). Najveća učinkovitost inhibitora, $\eta = 89,17 \%$, postignuta je pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} .

Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 10 dana) brzina korozije nastavlja blago padati do prvih 7 dana izlaganja i nakon toga se stabilizira (tablica 6., slika 14.). Dakle IOA stvara postojan zaštitni film inhibitora na površini ugljičnog čelika. Na slici 17. i 18. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 10 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 5 mg dm^{-3} IOA (slika 17.(c)) i 10 mg dm^{-3} IOA (slika 18.(a)). Pri koncentraciji od 5 mg dm^{-3} IOA površina čelika je izgubila metalni sjaj i prekrivena je neravnomjerno raspoređenih tamnim slojem produkata korozije, dok je pri koncentraciji od 10 mg dm^{-3} IOA površina čelika na većem djelu površine zadržala metalni sjaj i samo je mjestimice prekrivena tamnim slojevima produkata korozije.



Slika 18. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 10 mg dm^{-3} IOA i (b) smjese 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C



(a)

(b)

Slika 19. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C



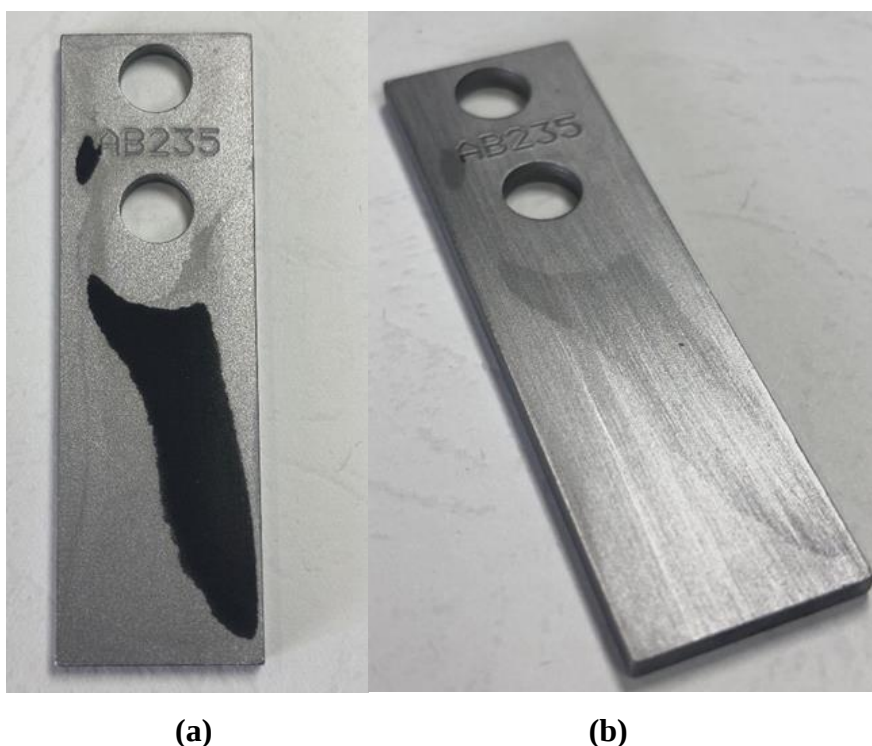
(a)

(b)

Slika 20. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 20 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C

S povećanjem koncentracije IOA dakle ne dolazi do stvaranja tamnog sloja produkata korozije, već se na površini čelika stvara tanki film inhibitora korozije koji čelik štiti od korozijskog djelovanja i površina čelika iz tog razloga na velikom djelu površine zadržava metalni sjaj.

Na manjim dijelovima površine gdje metal nije zadržao metalni sjaj (Slika 20.(a)), površina čelika prekrivena je slojem produkata korozije i tamne je boje. Odstranjivanjem sloja produkata korozije s tih površina može se vidjeti intenzitet korozijskog djelovanja na nezaštićenoj površini čelika. Na slici 20.(b) jasno se vidi dosta duboko prodiranje korozije u masu čelika, u odnosu na površinu koja je bila zaštićena filmom inhibitora korozije IOA. Ovaj oblik lokalnog korozijskog djelovanja moguće je detektirati samo vizualnim pregledom, budući da iz gravimetrijskih mjerenja dobiva brzina korozije raspoređena kroz cijelu površinu kupona čelika. Na taj način dobivene niske vrijednosti brzina korozije mogu zavarati da je sustav s određenom koncentracijom inhibitora korozije djelotvoran i siguran za upotrebu, a korozija je u stvarnosti koncentrirana na jedan manji dio površine. Zato je nakon gravimetrijskih mjerenja uvijek potrebno i vizualno pregledati kupon kako bi se eliminirala prisutnost lokaliziranog oblika korozijskog djelovanja.



Slika 21. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60°C

U slučaju prisutnosti lokalnog oblika korozijskog djelovanja prvo je potrebno obratiti pozornost na omjer između površine čelika i volumena ispitnog fluida, koji može utjecati na prekrivenost površine inhibitorom korozije i posljedično na pojavu lokalnog oblika korozije prilikom gravimetrijskog ispitivanja. Ne postoji jedan "dopušteni omjer" površine i tekućine u gravimetrijskim ispitivanjima korozije, britanski standard ISO 17245:2015 predlaže barem 20 ml tekućine na 1 cm² površine uzorka kao smjernicu za takva ispitivanja [64], što je u ovom radu zadovoljeno. Spomenuti "dopušteni omjer" ovisi i o korozivnom okruženju, vrsti uzorka i ciljevima ispitivanja, pri čemu se veći volumeni tekućine koriste kod ispitivanja u većim vremenskim intervalima, kako bi se spriječilo da se otopina zasiti produktima korozije. S obzirom da je za gravimetrijska ispitivanja u ovom radu "dopušteni omjer" iznad 20 ml na 1 cm² površine uzorka onda svakako nije dobro što u inhibiranom sustavu dolazi do mjestimične pojave lokalnog oblika korozije. U sustavu samo s IOA dolazi do mjestimične pojave lokalnog oblika korozije, i na niskim koncentracijama do 10 mg dm⁻³ IOA i pri višoj koncentraciji od 20 mg dm⁻³ IOA. Ovaj problem moguće je riješiti povećanjem koncentracije inhibitora korozije, što dovodi do visoke potrošnje inhibitora korozije i visokih troškova, a treba reći da se u praksi na naftnim poljima inhibitori korozije vrlo rijetko doziraju u većim koncentracijama od 20 mg dm⁻³. Prema provedenim gravimetrijskim ispitivanjima čisti imidazolin na bazi oleinske kiseline nije dovoljno dobar jer ostavlja mjesta za pojavu mjestimične lokalne korozije na površini ugljičnog čelika, za "dopušteni omjer" površine i tekućine, prema standardu ISO 17245:2015. Komercijalni inhibitori korozije koji koriste imidazolin na bazi oleinske kiseline kao aktivnu komponentu nemaju taj nedostatak jer u svojoj recepturi sadrže komponente koje taj tip inhibitora čine sigurnim, jer se u suprotno ne bi ni mogli koristiti u realnom uvjetima. Nešto slično želi se postići i u ovoj doktorskoj disertaciji kroz sinergijski učinak IOA s CeCl₃.

Sustav u prisutnosti smjese inhibitora pokazao je znatno smanjenje brzine korozije u većini kombinacija (od 0,29 mm god⁻¹ do 0,05 mm god⁻¹) i povećanje učinkovitosti (od 81,53 % do 96,82 %) s povećanjem koncentracija inhibitora. Najveća učinkovitost smjese inhibitora, $\eta = 96,82 \%$, postignuta je pri koncentraciji od 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA.

Što se tiče sinergije, već kod najnižih koncentracija, u smjesi s 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA za većinu sinergijskih modela potvrđeno je sinergetsko djelovanje ($S > 1$). Smjese spojeva IOA i CeCl₃, u većini kombinacija, pokazuju sinergijski učinak i veću učinkovitost smjese inhibitora (od 81,53 % do 96,82 %) u usporedbi s pojedinačnim komponentama, (od 64,24 % do 66,88 %) za CeCl₃ i (od 35,03 % do 89,17 %) za IOA.

Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 14 dana) brzina korozije također nastavlja blago padati i period blagog pada traje duže u odnosu na sustave s pojedinačnim inhibitorima korozije (tablica 6., slika 14.), što ukazuje na znatno bolju postojanost filma smjese inhibitora u odnosu na pojedinačne filmove inhibitora.

S obzirom da su s aspekta učinkovitosti zaštite najinteresantnije smjese s najnižim koncentracijama, za sustav smjese inhibitora pri koncentraciji od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA (5/5), te za sustav smjese pri koncentraciji od 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i 10 mg dm^{-3} IOA (10/10), izračunate su vrijednosti brzina korozije za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi. Za spomenute smjese ustanovljeno je da film smjese inhibitora ima najbolja zaštitna svojstva u periodu od 4. do 5. dana (tablica 7., slika 15.). Prema vrijednostima brzine korozije koje se smanjuju u prva 4 dana, može se pretpostaviti da se film smjese inhibitora formira na površini čelika kroz prva 4 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 , nakon čega film ima maksimalnu učinkovitost kroz period od 4 do 8 dana. Tek u periodu 8 do 14 dana izlaganja brzina korozije počinje rasti i film smjese inhibitora polako i postepeno počinje gubiti zaštitna svojstva.

Na slici 17.(b) prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 14 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA. Pri spomenutoj koncentraciji smjese inhibitora površina čelika je do određene mjere izgubila metalni sjaj i prekrivena je neravnomjerno raspoređenih tamnim slojem produkata korozije. Povećanjem koncentracije smjese inhibitora na 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i 10 mg dm^{-3} IOA, površina čelika na većem djelu površine zadržava metalni sjaj i samo je mjestimice prekrivena tamnim slojevima produkata korozije (slika 21.(a)). Na dijelovima površine gdje je zadržan metalni sjaj kao i u sustavu individualne prisutnosti IOA tanki film smjese inhibitora korozije čelik štiti od korozijskog djelovanja.

Na manjim dijelovima površine gdje čelik nije zadržao metalni sjaj površina je prekrivena slojem produkata korozije i tamne je boje, a odstranjivanjem sloja produkata korozije s tih površina može se vidjeti intenzitet korozijskog djelovanja. Na slici 21.(b) jasno se vidi da je razina korozijskog djelovanja u masu čelika dosta plitka i gotovo u istoj razini s površinom čelika koja je zadržala metalni sjaj i zaštićena je filmom smjese inhibitora korozije. Dakle i u ovom sustavu dolazi do lokalne korozije kao i u sustavu koji sadrži samo IOA, međutim razina korozijskog djelovanja u dubinu materijala je znatno niža ili gotovo nikakva.

U svim sustavima koji sadrže smjese inhibitora dobivaju se niže vrijednosti brzina korozije, odnosno poboljšano djelovanje i postojanost zaštitnog površinskog filma u odnosu na

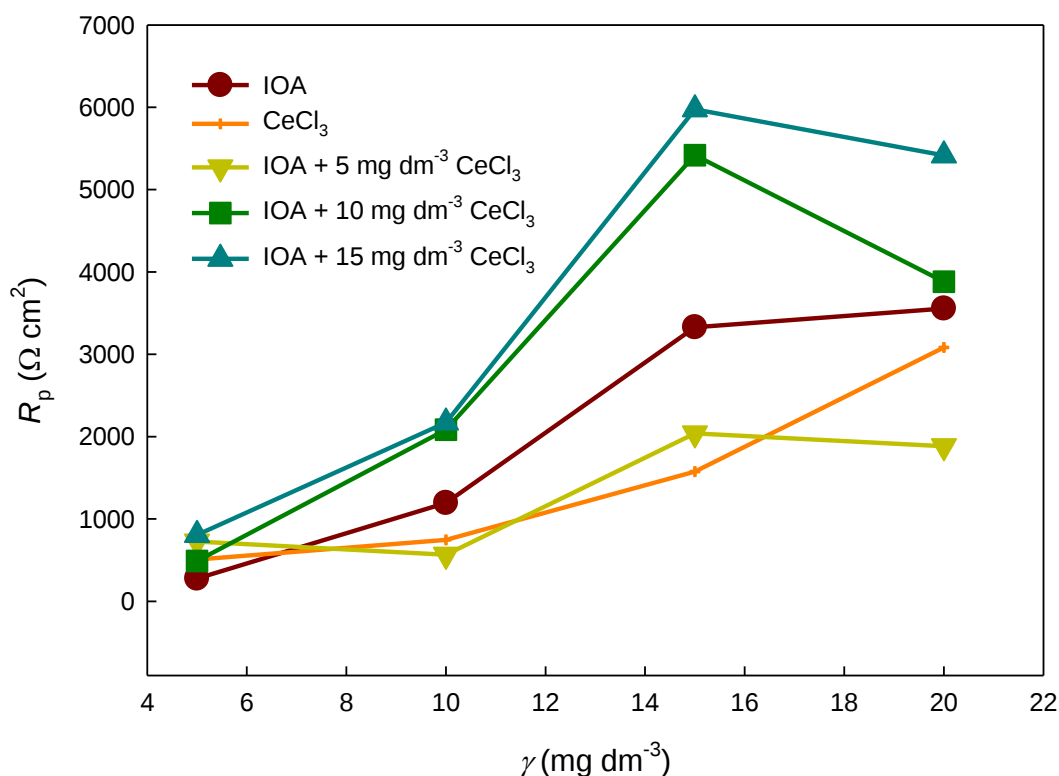
film koji nastaje kada je prisutan samo jedan od inhibitora. Također u sustavu smjese inhibitora na manjim dijelovima površina čelika koji nisu zadržali metalni sjaj i na kojima nije došlo do stvaranja filma smjese inhibitora, ne dolazi do pojave intenzivnog lokalnog oblika korozije, kao što je to slučaj u slojnoj vodi koja sadrži samo IOA.

Iz navedenog se može zaključiti da CeCl_3 ima dvostruko djelovanje, prvo je da poboljšava postojanost površinskog filma i njegova zaštitna svojstva, a drugo jednako bitno je da sprječava pojavu ili znatno smanjuje intenzitet lokalne korozije na površini čelika. Ovo drugo svojstvo je posebno važno iz razloga što je CO_2 korozija ugljičnog čelika upravo specifična po svojem lokalnom karakteru djelovanja, što ju čini vrlo zahtjevnom za inhibiranje.

4.1.1.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 60 °C

Linearna polarizacija pri temperaturi od 60 °C

Slika 22. prikazuje vrijednosti polarizacijskih otpora, R_p , određenih iz snimljenih krivulja linearne polarizacije u uskom rasponu potencijala, $E_{\text{kor}} \pm 10$ mV, za različite koncentracije pojedinačnih komponenti (CeCl_3 i IOA) i njihovih smjesa, nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri 60 °C.



Slika 22. Vrijednosti polarizacijskog otpora, R_p , za različite koncentracije pojedinačnih komponenti (CeCl_3 i IOA) i njihovih smjesa

U tablici 8. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih kinetičkih parametara (j_{kor} - gustoća korozijske struje, v_{kor} - brzina korozije, R_p - polarizacijski otpor i η - učinkovitost inhibitora) određene iz krivulja linearne polarizacije i snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u uskom rasponu potencijala, $E_{kor} \pm 10$ mV, nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 60 °C.

Tablica 8. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz krivulja linearne polarizacije snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	j_{kor} (μA cm ⁻²)	R_p (Ω cm ⁻²)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
SBS	0	-718	109,0	252,9	1,375	/
IOA	5	-709	98,86	275,1	1,115	18,90
	10	-672	24,28	1195,2	0,282	79,49
	15	-645	8,23	3329,8	0,096	93,01
	20	-644	6,34	3555,1	0,077	94,40
CeCl ₃	5	-685	18,00	508,4	0,232	83,12
	10	-679	15,78	745,9	0,183	86,69
	15	-690	10,10	1577,2	0,117	91,49
	20	-669	6,76	1633,9	0,086	93,74
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	-662	12,40	727,1	0,144	89,52
	(5 + 10)	-675	17,78	565,9	0,206	85,01
	(5 + 15)	-657	7,33	2040,9	0,085	93,81
	(5 + 20)	-656	7,10	1883,1	0,082	94,03
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	-669	22,76	490,1	0,264	80,08
	(10 + 10)	-639	7,37	2085,1	0,085	93,81
	(10 + 15)	-636	3,17	5417,4	0,037	97,30
	(10 + 20)	-642	3,89	3880,9	0,045	96,72
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	-658	9,29	807,4	0,108	92,14
	(15 + 10)	-648	4,73	2171,5	0,055	96,00
	(15 + 15)	-634	2,24	5975,3	0,026	98,10
	(15 + 20)	-635	3,40	5415,5	0,039	97,16

U tablici 9. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije, za četiri najčešće korištena modela za izračun sinergijskog parametra.

Tablica 9. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,30	1,55	1,62	1,33
	(5 + 10)	0,23	0,68	1,13	0,61
	(5 + 15)	0,19	0,84	1,13	0,79
	(5 + 20)	0,15	0,73	1,00	0,70
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,56	0,67	0,72	0,59
	(10 + 10)	0,44	1,42	2,26	1,30
	(10 + 15)	0,34	1,78	2,60	1,70
	(10 + 20)	0,22	1,25	2,13	1,20
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,87	1,06	1,14	0,98
	(15 + 10)	0,43	1,59	2,25	1,50
	(15 + 15)	0,31	2,10	3,70	2,02
	(15 + 20)	0,17	1,23	1,97	1,19

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 izmjerena metodom linearne polarizacije nakon 24h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 60 °C, iznosi 1,375 mm god⁻¹.

U svim ispitanim sustavima, u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa, uočen je pomak korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru, povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje brzina korozije u usporedbi s neinhibiranim sustavom. Učinkovitost ispitanih spojeva kao inhibitora korozije, pojedinačno i u njihovoj smjesi, izračunata je iz vrijednosti brzine korozije prema jednadžbi (33). Sinergijski učinak smjesa inhibitora izračunat je prema jednadžbama prikazanima u tablici 3.

Kada je u slojnoj vodi prisutan samo IOA uočeno je povećanje polarizacijskog otpora s 275,1 Ω cm² na 3555,1 Ω cm², s povećanjem koncentracija od 5 mg dm⁻³ do 20 mg dm⁻³ IOA. Brzina korozije se smanjuje s 1,115 mm god⁻¹ na 0,077 mm god⁻¹, a učinkovitost IOA kao

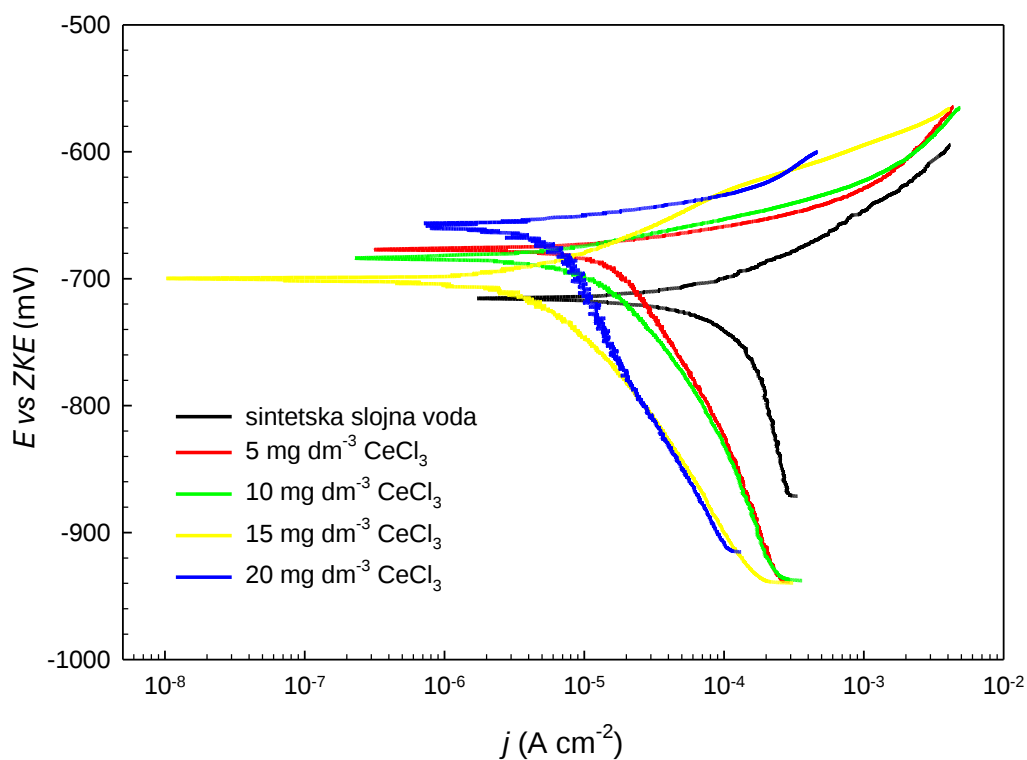
inhibitora korozije raste s 18,90 % na 94,40 %. IOA je postigao svoju najveću učinkovitost od 94,40 % pri koncentraciji od 20 mg dm⁻³.

Kod inhibicije s CeCl₃ vrijednosti polarizacijskog otpora pokazuju rast od 508,4 Ω cm² do 1633,9 Ω cm² s povećanjem koncentracije od 5 mg dm⁻³ do 20 mg dm⁻³. Brzine korozije se kreću od 0,232 mm god⁻¹ do 0,086 mm god⁻¹, a učinkovitost CeCl₃ raste s 83,12 % na 93,74 %. Najveća učinkovitost od 93,74 % postignuta je pri najvećoj koncentraciji od 20 mg dm⁻³. U usporedbi s djelovanjem IOA, CeCl₃ pri nižim koncentracijama pokazuje nešto veću učinkovitost, dok pri nižim koncentracijama ima nešto nižu učinkovitost zaštite ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije u ispitivanim uvjetima.

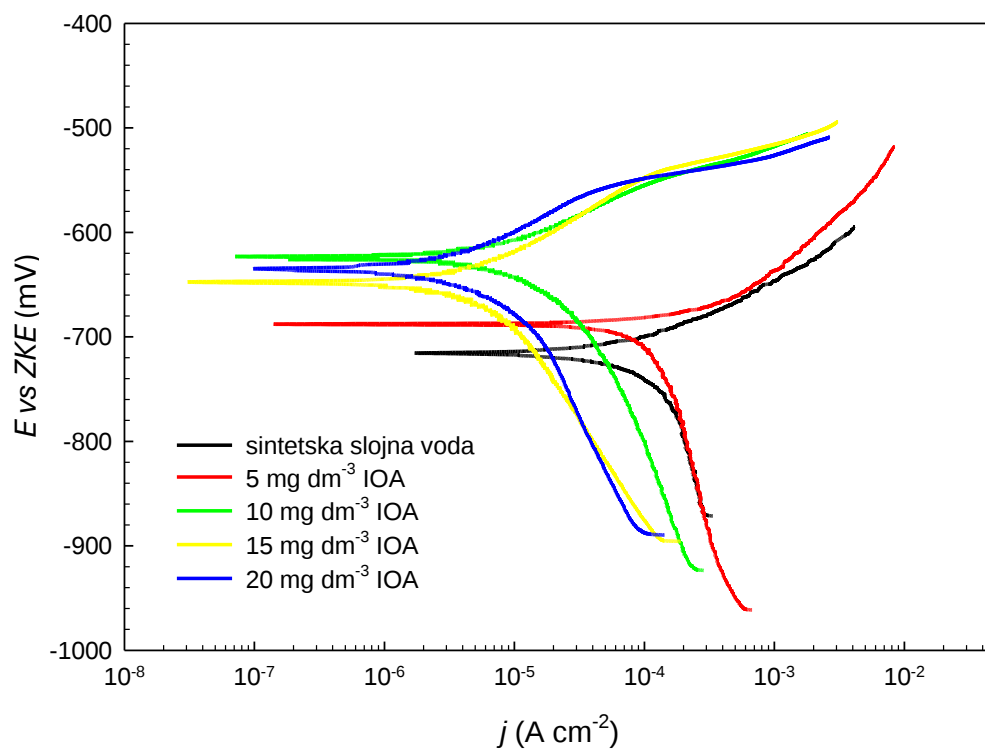
Smjese 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i IOA (od 5 mg dm⁻³ do 20 mg dm⁻³) ne pokazuju povećanje polarizacijskog otpora u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Međutim pri višim koncentracijama CeCl₃ (10 mg dm⁻³ i 15 mg dm⁻³) u smjesama s IOA (od 5 mg dm⁻³ do 20 mg dm⁻³) uočeno je povećanje R_p u usporedbi s pojedinačnim komponentama. U smjesi s 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i IOA postignuta je najveća vrijednost otpora polarizacije, odnosno najniža brzina korozije od 0,026 mm god⁻¹ i najveća učinkovitost (98,10 %). Ispitivanja pri najvišim koncentracijama (20 mg dm⁻³ IOA u smjesi s 5 mg dm⁻³, 10 mg dm⁻³ i 15 mg dm⁻³ CeCl₃) pokazuju smanjenje otpora u odnosu na niže koncentracije. Moguće objašnjenje je da je za IOA dosegnuta kritična micelarna koncentracija [8,16]. Iako većina kombinacija smjesa CeCl₃ i IOA pokazuje bolju učinkovitost u zaštiti ugljičnog čelika AISI 1018 u usporedbi s pojedinačnim komponentama, sinergijski parametar ($S > 1$) prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazan je samo za kombinaciju 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA. Prema sinergijskim modelima s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, sinergijski parametar ($S > 1$) dokazan je i za sve smjesa s koncentracijama CeCl₃ i IOA od 10 mg dm⁻³ i više (tablica 9.).

Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom pri temperaturi od 60 °C

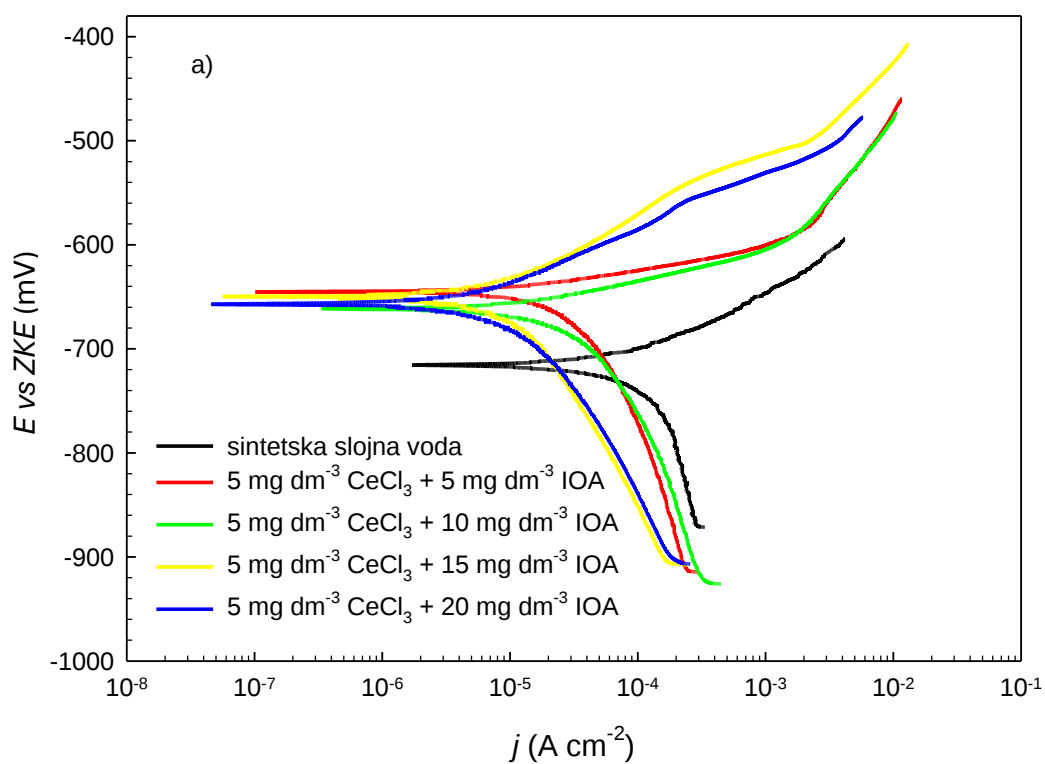
Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 60 °C bez dodatka inhibitora, u prisutnosti pojedinačnih komponenti i njihovih smjesa prikazane su na slikama 23. i 24.

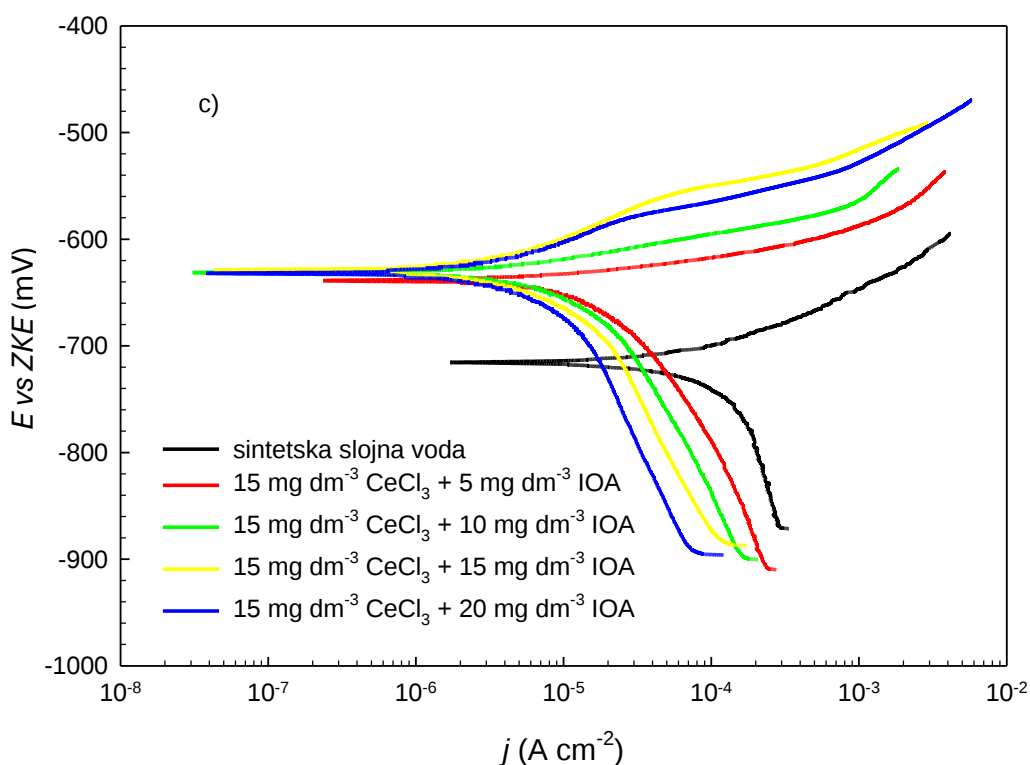
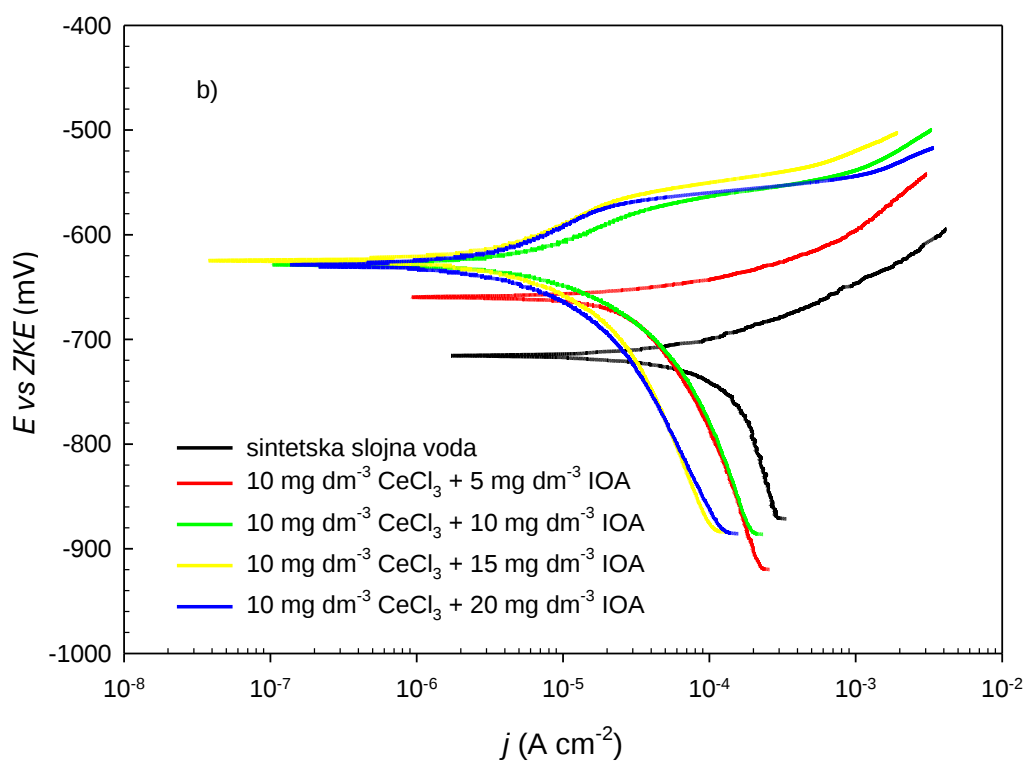


Slika 23. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 60 °C bez inhibitora i u prisutnosti različitih koncentracija CeCl₃, nakon 24 sata izlaganja.



Slika 24. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri 60°C bez dodataka inhibitora i u prisutnosti različitih koncentracija IOA, nakon 24 sata izlaganja





Slika 25. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj CO₂ nakon 24 sata izlaganja, pri 60 °C bez dodataka inhibitora i u prisutnosti različitih smjesa spojeva: (a) 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA, (b) 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA i (c) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA

U tablici 10. prikazani su elektrokemijski kinetički parametri (j_{kor} - gustoća korozijske struje, v_{kor} - brzina korozije, β_k i β_a - katodni i anodni Tafelov nagib i η - učinkovitost inhibitora) određeni iz polarizacijskih krivulja. Učinkovitost ispitanih spojeva kao inhibitora korozije, pojedinačno i u njihovoj smjesi, izračunata je iz vrijednosti brzine korozije prema jednadžbi (33). Sinergijski učinak smjesa inhibitora izračunat je prema prikazanima u tablici 3.

Tablica 10. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja snimljenih u rasponu potencijala od $E_{kor} \pm 250$ mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	j_{kor} (μA cm ⁻²)	$-\beta_k$ (mV dek ⁻¹)	β_a (mV dek ⁻¹)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
slojna voda	0	-713	124,6	410,6	75,0	1,446	/
IOA	5	-689	117,0	406,0	68,3	1,358	6,09
	10	-623	15,75	229,4	94,0	0,183	87,34
	15	-625	6,72	200,7	91,9	0,078	94,61
	20	-582	11,42	152,8	91,6	0,133	90,80
CeCl ₃	5	-677	17,87	211,9	23,3	0,207	85,68
	10	-684	14,55	171,3	32,1	0,169	88,31
	15	-700	4,67	144,1	49,1	0,054	96,27
	20	-669	6,76	209,5	27,3	0,075	94,81
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	-641	15,62	133,1	24,5	0,181	87,48
	(5 + 10)	-658	13,78	112,0	29,1	0,159	89,00
	(5 + 15)	-650	3,54	83,6	58,3	0,041	97,17
	(5 + 20)	-654	3,54	78,1	50,7	0,041	97,17
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	-660	29,91	245,8	28,6	0,347	76,00
	(10 + 10)	-625	5,08	76,0	65,9	0,059	95,91
	(10 + 15)	-626	3,70	96,9	66,7	0,043	97,03
	(10 + 20)	-625	3,70	92,4	78,3	0,043	97,03
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	-639	6,87	77,6	22,1	0,080	94,47
	(15 + 10)	-630	5,83	101,3	30,7	0,067	95,37
	(15 + 15)	-625	2,74	63,4	59,5	0,032	97,78
	(15 + 20)	-629	3,21	84,6	58,8	0,037	97,44

U tablici 11. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata prikazanih u tablici 10.

Tablica 11. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunatih iz rezultata dobivenih metodom potentiodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,07	1,13	1,19	1,01
	(5 + 10)	0,16	0,65	1,18	0,61
	(5 + 15)	0,27	1,53	2,11	1,38
	(5 + 20)	0,46	2,09	3,52	1,97
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,45	0,43	0,50	0,43
	(10 + 10)	0,36	1,58	2,94	1,48
	(10 + 15)	0,21	1,28	2,01	1,24
	(10 + 20)	0,36	1,82	3,36	1,73
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,88	0,93	1,08	0,88
	(15 + 10)	0,14	0,82	1,29	0,79
	(15 + 15)	0,12	1,22	2,71	1,19
	(15 + 20)	0,18	1,34	2,34	1,29

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 izmjerena metodom Tafelove ekstrapolacije nakon 24h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 60 °C iznosi 1,446 mm god⁻¹.

Polarizacijska krivulja snimljena na ugljičnom čeliku nakon 24 sata izlaganja u neinhibiranom sustavu pokazuje da je katodni dio krivulje djelomično pod utjecajem prijenosa tvari, dok anodne polarizacijske krivulje pokazuju linearnu ovisnost logaritma struje i potencijala, što ukazuje na područje aktivnog otapanja, tj. oksidacije željeza [110-111].

U sustavu koji sadrži samo IOA uočen je učinak na katodni i anodni proces, tj. pomak katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje, a time i nižim brzinama korozije. Takav učinak inhibitora izraženiji je s porastom koncentracije IOA, što je vidljivo iz polarizacijskih krivulja (slika 24.), kao i iz kinetičkih parametara sadržanih u tablici 10. Nagibi anodnih Tafelovih pravaca u prisutnosti IOA se neznatno mijenjaju (68 mV dek⁻¹ – 94 mV dek⁻¹) u usporedbi s vrijednošću nagiba u

neinhibiranom sustavu (75 mV dek^{-1}), što ukazuje na utjecaj IOA i način na koji se IOA adsorbira na metalnu površinu, blokira aktivna mjesta i sprječava odvijanje anodne reakcije, a ne na promjenu mehanizma anodne reakcije [60,65]. Dominantna katodna reakcija u uvjetima ispitivanja (CO_2 -zasićena otopina slane vode, $\text{pH} \approx 5$) je redukcija vodikovih iona nastalih disocijacijom ugljične kiseline. Nagib katodnog Tafelovog pravca neinhibiranog sustava je visok (410 mV dek^{-1}) zbog utjecaja difuzije H^+ iona na katodnu reakciju. U prisutnosti IOA uočeno je smanjenje nagiba katodnog Tafelovog pravca (406 mV dek^{-1} - 152 mV dek^{-1}), ali je on i dalje visok, što ukazuje na utjecaj difuzije na katodni proces [68-69,82]. U prisutnosti IOA, korozijski potencijal pomaknut je prema pozitivnijim vrijednostima (od -689 mV do -582 mV), što ukazuje na preferenciju inhibicije anodne reakcije i povezano je s formiranjem zaštitnog filma. Pri višim koncentracijama IOA (od 10 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}), pomak korozijskog potencijala u anodnom smjeru veći je od 85 mV u usporedbi s sustavom bez inhibitora, što ga klasificira kao anodni tip inhibitora korozije u ispitanim uvjetima [68-69,82]. Vrijednosti učinkovitosti prikazane u tablici 10. povećavaju se s povećanjem koncentracije IOA i dosežu maksimalnu vrijednost od $96,27 \%$ pri koncentraciji od 15 mg dm^{-3} , što je posljedica adsorpcije molekula imidazolina na površinu čelika. Struktura IOA (slika 7.(a)) pokazuje postojanje delokaliziranih elektrona u imidazolskom prstenu kao i slobodni elektronski par na atomima dušika. Adsorpcija IOA na površini ugljičnog čelika AISI 1018 može se objasniti na način da IOA donira svoje π -elektrone i slobodne elektronske parove na prazne d -orbitale željeza [59-60,65].

U sustavu s CeCl_3 imamo pomak korozijskog potencijala neznatno u pozitivnom smjeru (od -677 mV do -670 mV) u usporedbi s neinhibiranim sustavom (-713 mV). Pri svim ispitanim koncentracijama CeCl_3 uočeno je pomicanje katodnih i anodnih grana polarizacijskih krivulja prema nižim korozijskim strujama. Gustoće korozijske struje (od $17,87 \mu\text{A cm}^{-2}$ do $4,67 \mu\text{A cm}^{-2}$) i brzine korozije (od $0,207 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,054 \text{ mm god}^{-1}$) niže su u usporedbi s vrijednostima zabilježenim za iste koncentracije u prisutnosti IOA (od $117,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ do $6,72 \mu\text{A cm}^{-2}$ i brzine korozije (od $1,358 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,078 \text{ mm god}^{-1}$), te isto tako u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($124,6 \mu\text{A cm}^{-2}$, $1,446 \text{ mm god}^{-1}$). CeCl_3 značajno smanjuje nagib katodnog Tafelovog pravca (od 211 mV dek^{-1} do 144 mV dek^{-1}) u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($410,69 \text{ mV god}^{-1}$) (slika 23., tablica 10.), što ukazuje na utjecaj CeCl_3 na katodnu reakciju. Visoki nagibi katodnih Tafelovih pravaca ukazuju na utjecaj difuzije na katodni proces. Nagibi anodnih Tafelovih pravaca su značajno niži (od 49 mV dek^{-1} do 23 mV dek^{-1})

u usporedbi s neinhibiranim sustavom (75 mV dek^{-1}), što opet ukazuje na utjecaj CeCl_3 na anodnu reakciju korozije čelika.

Učinkovitost CeCl_3 u zaštiti ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije povećava se s povećanjem koncentracije (od 5 mg dm^{-3} do 15 mg dm^{-3}). Međutim, uočeno je odstupanje od ovog trenda pri najvišoj ispitanoj koncentraciji (20 mg dm^{-3}), gdje je zabilježeno blago povećanje brzine korozije i smanjenje učinkovitosti inhibitora u usporedbi s vrijednostima pri 15 mg dm^{-3} CeCl_3 , što se može objasniti povećanjem koncentracije klorida s porastom koncentracije CeCl_3 [74,102]. CeCl_3 pokazuje ponašanje mješovitog inhibitora korozije s prevladavajućim utjecajem na anodni proces. Najveća učinkovitost inhibitora od 96,27 %, utvrđena je pri koncentraciji od 15 mg dm^{-3} , što se pripisuje stvaranju filma kombinacije $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ i produkata korozije u ispitanim uvjetima [79,112-114].

Vrijednosti korozijskog potencijala za sve ispitane smjese spojeva pokazuju pomak u anodnom smjeru u usporedbi s neinhibiranim sustavom (-713 mV). Raspon korozijskog potencijala za smjese spojeva kreće se od -660 mV do -625 mV ; u nekim smjesama uočeno je samo neznatno povećanje potencijala (nešto više od 85 mV) u usporedbi s neinhibiranim sustavom. Vrijednosti korozijskih struja i brzina korozije su vrlo niske u prisutnosti smjesa inhibitora već pri niskim koncentracijama inhibitora. Nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca u prisutnosti smjesa inhibitora su usporedivi ili niži od onih određenih u sustavima s pojedinačnim inhibitorima, što ukazuje na utjecaj smjesa inhibitora na katodne i anodne reakcije korozije. Smjesa inhibitora korozije blokira metalnu površinu i smanjuje površine dostupne za odvijanje katodnih i anodnih reakcija [106]. Iz navedenih rezultata, smjesa inhibitora CeCl_3 i IOA ponaša se kao mješoviti inhibitor korozije sa značajnim učinkom na anodnu reakciju oksidacije željeza. Najveća učinkovitost inhibitora od 97,78 % ustanovljena je u smjesi koja se sastoji od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA.

Slično kao i kod rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije, većina kombinacija smjesa CeCl_3 i IOA pokazuje bolju učinkovitost u usporedbi s pojedinačnim inhibitorima, međutim i u ovom slučaju sinergijski parametar ($S > 1$) prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazan je samo za kombinaciju 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA. Jedan od razloga je taj što i pojedinačni inhibitori korozije imaju dosta visoke učinkovitosti i samim time već se nalaze u domeni niskih brzina korozije. Bez obzira na niske brzine korozije dobivene u individualnim sustavima, smjese inhibitora dodatno snižavaju brzinu korozije, međutim smjesi inhibitora je u ovom slučaju teško zadovoljiti dosta rigorozne kriterije za prisutnost sinergijskog učinka prema „Aramaki-Hackerman“ modelu, koji je pogodniji za

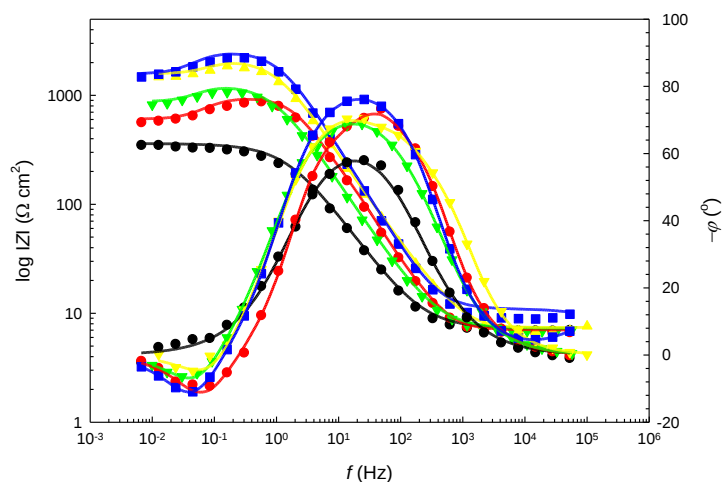
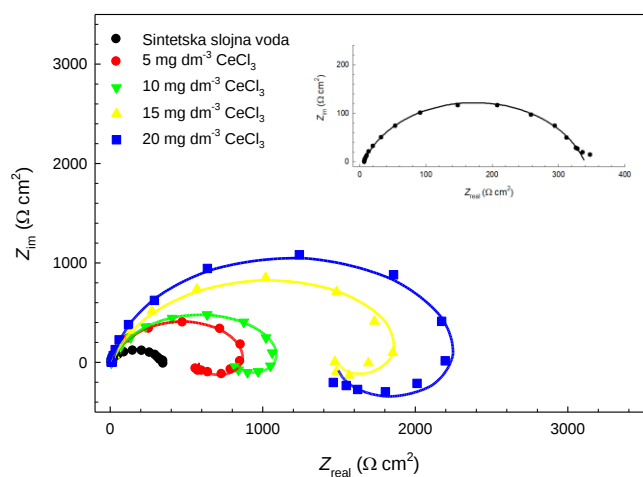
izračun sinergijskih parametara u sustavima gdje individualno inhibitori korozije imaju niže učinkovitosti [124]. Međutim prema ostalim sinergijskim modelima prikazanim u tablici 3. sinergijski parametar ($S > 1$) dokazan je za većinu kombinacija smjesa inhibitora korozije (tablica 11.).

Pri višim koncentracijama pojedinačnih komponenti i njihovih smjesa uočeno je povećanje nagiba anodnih polarizacijskih krivulja, neposredno nakon E_{kor} , što se pripisuje adsorpciji inhibitora na površinu čelika. Za tim slijedi naglo povećanje gustoće korozijske struje s porastom potencijala, što ukazuje na desorpciju inhibitora. Pokrivenost površine adsorbiranim inhibitorom obično se smanjuje s porastom potencijala jer adsorbirani spojevi postaju nestabilni pri visokim potencijalima polarizacije [115].

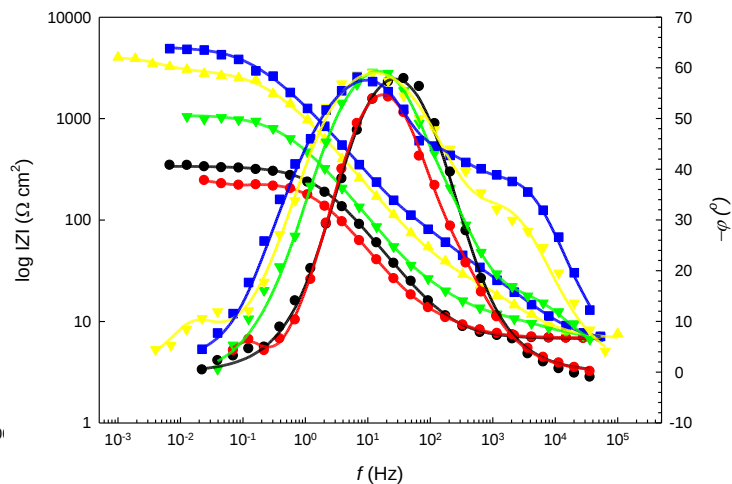
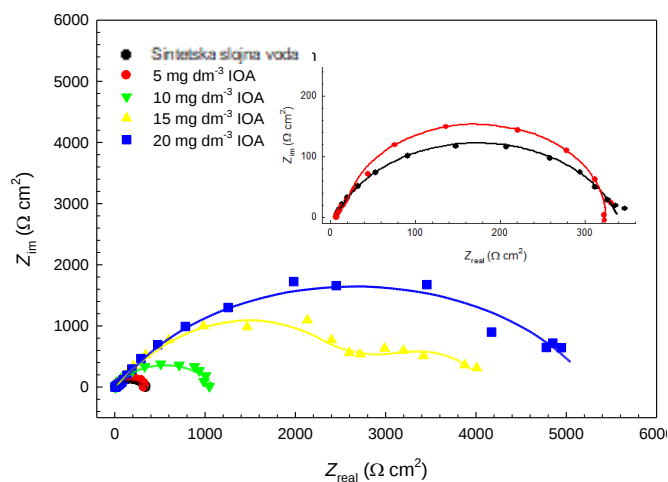
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) pri temperaturi od 60 °C

Reakcijski mehanizmi na granici faze elektrolit/ugljični čelik istraživani su korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Nyquistovi i Bodeovi impedancijski spektri snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, prikazani su na slici 26, dok su spektri snimljeni u prisutnosti smjesa spojeva prikazani na slikama 27. i 28. Snimljeni impedancijski spektri za sve ispitane sustave usklađeni su s ekvivalentnim modelima električnih krugova, kao što je prikazano na slici 29. EIS parametri određeni tim usklađivanjem prikazani su u tablici 12.

Na prikazanim Nyquistovim i Bodeovim dijagramima točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju vrijednosti pretpostavljenog teoretskog modela ekvivalentnog električnog kruga. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti pokazuju vrlo dobro slaganje, s odstupanjem manjim od 5 % za svaki spektar. Odabrani teoretski modeli ekvivalentnih električnih krugova, prema literaturi, koriste se za interpretaciju impedancijskih spektara snimljenih u sličnim uvjetima kao što su navedeni u ovom radu [116-119].

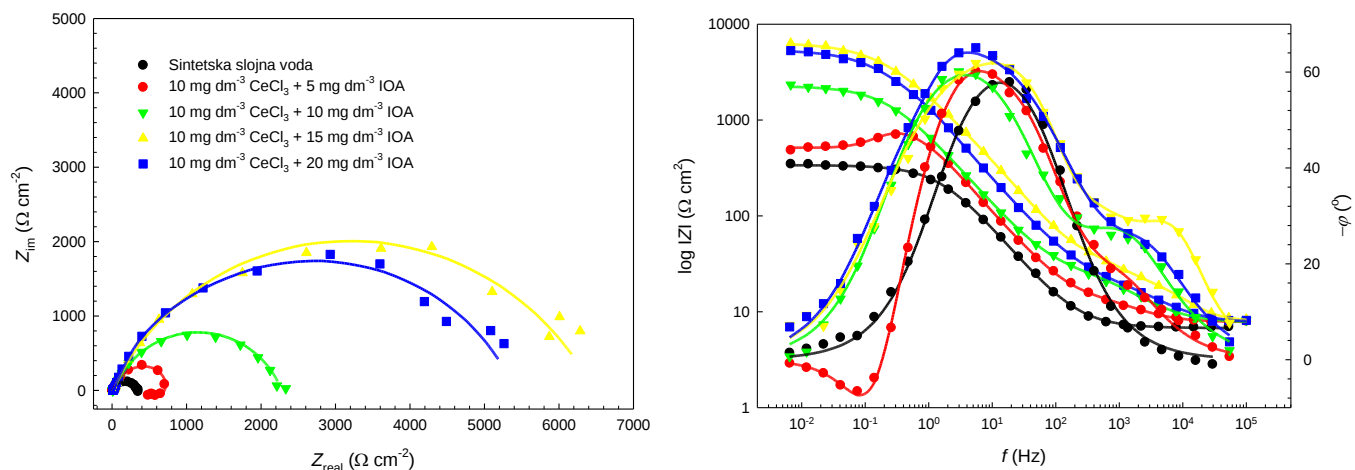


(a)

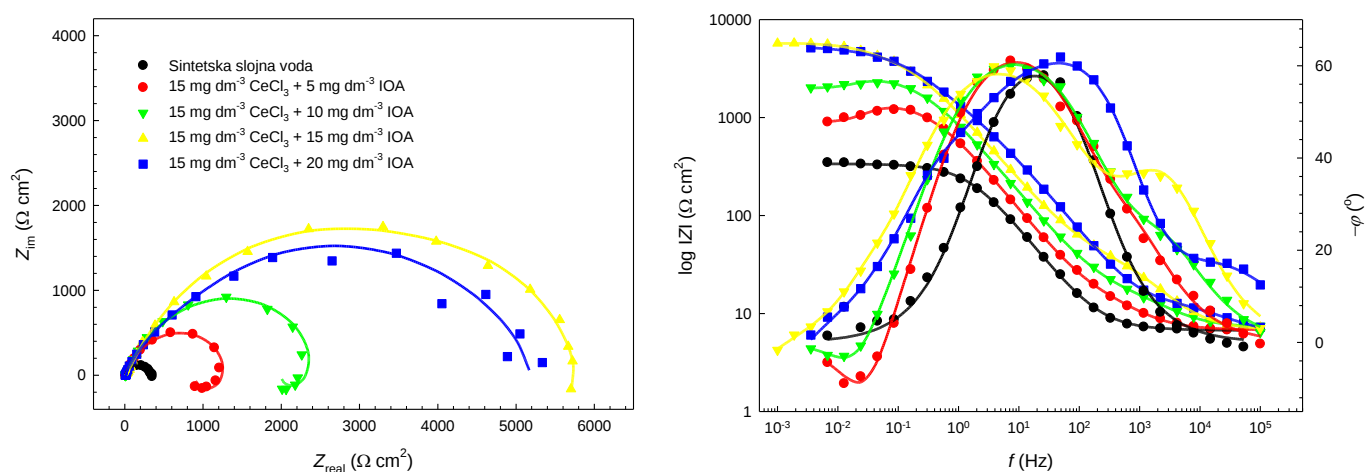


(b)

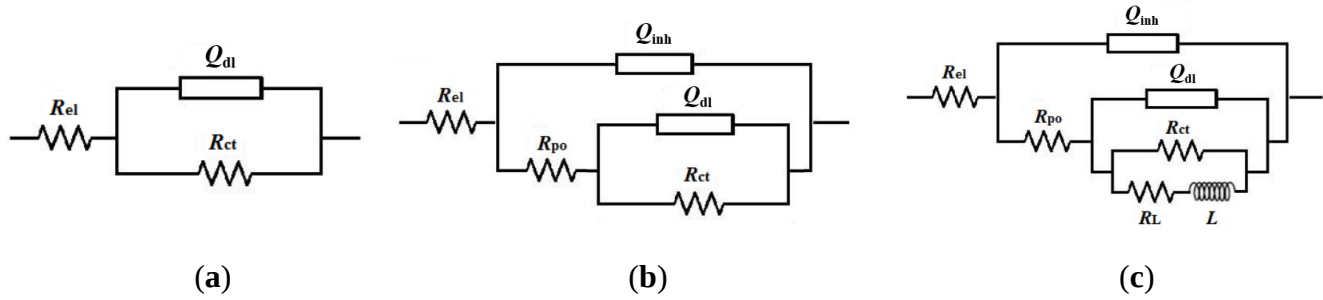
Slika 26. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih spojeva, CeCl₃ (a) i IOA (b) nakon 24 sata izlaganja



Slika 27. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti smjese IOA (u koncentracijama od 5 mg dm⁻³, 10 mg dm⁻³, 15 mg dm⁻³ i 20 mg dm⁻³) i 10 mg dm⁻³ CeCl₃.



Slika 28. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti smjese IOA (u koncentracijama od 5 mg dm⁻³, 10 mg dm⁻³, 15 mg dm⁻³ i 20 mg dm⁻³) i 15 mg dm⁻³ CeCl₃.



Slika 29. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu snimljenih impedancijskih spektara ugljičnog čelika AISI 1018 u (a) sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez inhibitora i (b,c) u prisutnosti pojedinačnih komponenti (CeCl₃ i IOA) i njihovih smjesa

Tri ekvivalentna električna kruga korištena su u analizi impedancijskih spektara. Krug prikazan na slici 29.(a) korišten je u analizi spektara snimljenih u neinhibiranom sustavu, dok su krugovi prikazani na slici 29.(b,c) korišteni za spektre snimljene u sustavima koji sadrže pojedinačne komponente CeCl₃ i IOA, te u prisutnosti njihovih smjesa. Krug prikazan na slici 29.(c) korišten je u analizi snimljenih spektara koji pokazuju induktivnu petlju, a krug prikazan na slici 29.(b) korišten je u odsutnosti induktivne petlje. Elementi odabranih ekvivalentnih električnih krugova su sljedeći: otpor elektrolita, R_{el} , otpor prijenosu naboja, R_{ct} , otpor pora filma inhibitora, R_{po} , induktivnost, L , otpor induktivnosti, R_L , konstantno-fazni element koji opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja, Q_{dl} , i konstantno-fazni element koji opisuje kapacitet filma inhibitora, Q_{inh} . U električnom ekvivalentnom krugu korišteni su konstantno-fazni elementi umjesto idealnog kondenzatora jer oni bolje opisuju neidealno kapacitivno ponašanje koje je posljedica površinske nehomogenosti, geometrijske nepravilnosti, hrapavosti, poroznosti elektrode itd. [110,116-119].

Impedancija konstantno-faznog elementa izračunava se prema jednadžbi:

$$Z = \frac{1}{Q}(j\omega)^{-n} \quad (34)$$

gdje je Q faktor proporcionalnosti; $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ a n su disperzijski koeficijenti povezani s površinskom nehomogenošću. Ovisno o vrijednosti koeficijenta n , element konstantne faze može biti predstavljen otpornikom (za $n = 0$, $R = Q^{-1}$) ili kondenzatorom (za $n = 1$, $C = Q$). Fizičko značenje koeficijenta n nije u potpunosti razjašnjeno. Inhibitorska učinkovitost, η , pojedinačnih spojeva, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\eta = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \quad (35)$$

gdje R_{ct}^{inh} predstavlja otpor prijenosu naboja ugljičnog čelika za sustav u prisutnosti pojedinačnih spojeva $CeCl_3$ i IOA te njihovih smjesa, dok R_{ct}^0 predstavlja otpor prijenosu naboja za neinhibirani sustav.

Tablica 12. EIS parametri određeni usklađivanjem impedancijskih spektara na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C, s pretpostavljenim modelom ekvivalentnog električnog kruga

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	R_{el} (Ω cm ²)	Q_{inh} (μ Ss ⁿ cm ⁻²)	R_{po} (Ω cm ²)	n_{inh}	Q_{dl} (μ Ss ⁿ cm ⁻²)	R_{ct} (Ω cm ²)	n	L (H)	R_L (Ω cm ²)	η (%)
slojna voda	0	6,742	/	/	/	1463,7	332,5	0,806	/	/	/
IOA	5	6,889	395,8	15,54	0,826	244,8	344,3	0,826	/	/	3,43
	10	6,632	104,9	8,467	0,811	286,4	1086,0	0,779	/	/	69,38
	15	6,364	287,6	119,7	0,749	167,9	3257,0	0,718	/	/	89,79
	20	6,101	95,39	92,81	0,822	86,48	5203,0	0,765	/	/	93,61
$CeCl_3$	5	6,593	62,64	102,5	0,892	143,5	783,89	0,968	558,5	330,9	57,58
	10	6,832	132,4	64,07	0,857	59,81	1159,7	0,794	862,8	327,8	71,33
	15	6,867	24,77	27,89	0,848	68,70	2035,0	0,908	803,9	314,3	83,66
	20	6,593	5,60	25,90	0,858	65,06	1466,6	0,947	2354,1	870,5	77,46
$CeCl_3$	(5 + 5)	6,657	179,7	23,91	0,763	189,2	935,2	0,738	944,9	364,5	64,45
+	(5 + 10)	6,202	169,9	22,63	0,737	172,3	1050,1	0,831	877,5	355,2	68,34
	(5 + 15)	6,688	38,06	21,98	0,747	168,1	1836,9	0,837	/	/	81,90
IOA	(5 + 20)	6,776	13,86	22,38	0,763	225,9	1829,3	0,905	/	/	81,82
$CeCl_3$	(10 + 5)	6,785	91,96	9,78	0,798	191,3	893,2	0,826	952,6	372,1	62,77
+	(10 + 10)	6,620	80,12	24,52	0,748	237,0	2245,1	0,782	/	/	85,19
	(10 + 15)	6,618	62,67	12,99	0,735	124,6	6539,5	0,788	/	/	94,92
IOA	(10 + 20)	6,654	37,02	17,35	0,709	153,0	5836,1	0,739	/	/	94,30
$CeCl_3$	(15 + 5)	6,798	169,0	18,84	0,782	178,4	1424,0	0,776	970,0	354,5	76,65
+	(15 + 10)	6,986	75,95	15,40	0,765	180,9	2711,5	0,747	860,0	228,7	87,74
	(15 + 15)	6,811	33,61	40,06	0,802	180,3	5831,4	0,722	857,7	209,6	94,30
IOA	(15 + 20)	6,359	147,8	12,22	0,703	29,32	5435,0	0,785	/	/	93,88

Nyquistov dijagram snimljen na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez inhibitora pokazuje postojanje jednog kapacitivnog polukruga, kao što je prikazano na slici 26. Bodeov dijagram pokazuje postojanje jedne vremenske konstante, što

ukazuje na aktivni proces korozije i stvaranje produkata korozije koji nemaju dobra zaštitna svojstva [25,40]. U analizi snimljenog impedancijskog spektra za neinhibirani sustav korišten je ekvivalentni električni krug prikazan na slici 29.(a). Za slične uvjete ispitivanja, prema literaturi koristi se isti ekvivalentni krug, a usklađivanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim modelom postignuto je vrlo dobro slaganje. Iako polarizacijske krivulje za neinhibirani sustav (slika 23.) pokazuju utjecaj difuzije na katodnu reakciju, to se ne opaža u snimljenom impedancijskom spektru. Stoga bi primjena modela koji uključuje Warburg element rezultirala velikom pogreškom [110,116-119]. Visoka vrijednost faktora proporcionalnosti $Q_{dl} = 1463,7 \mu S s^n cm^{-2}$ u skladu je s podacima iz literature i s visokom vrijednošću kapaciteta elektrokemijskog dvosloja u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, a rezultat je velike površine dostupne za taloženje korozijskih produkata. To se može objasniti feritno-perlitnom mikrostrukturom ugljičnog čelika AISI 1018, gdje se ferit preferencijalno otapa tijekom aktivnih procesa korozije dok cementit ostaje izbočen iz površine čelika [40,118].

U tablici 13. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom impedancijske spektroskopije.

Tablica 13. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom impedancijske spektroskopije, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S		
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,15	1,17	1,19
	(5 + 10)	0,41	0,68	0,96
	(5 + 15)	0,26	0,53	0,61
	(5 + 20)	0,16	0,35	0,38
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,74	0,75	0,76
	(10 + 10)	0,59	1,17	1,93
	(10 + 15)	0,62	1,69	2,15
	(10 + 20)	0,35	1,04	1,22
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,68	0,70	0,70
	(15 + 10)	0,40	0,94	1,30
	(15 + 15)	0,32	1,25	1,92
	(15 + 20)	0,19	0,84	1,12

U sustavu s CeCl_3 , u usporedbi s neinhibiranim sustavom uočeno je povećanje realnih i imaginarnih komponenti impedancije na Nyquistovom dijagramu, slika 26.(a). Ovo povećanje u je izraženije kod većih koncentracija CeCl_3 , što se može pripisati stvaranju zaštitnog filma. EIS spektri pokazuju postojanje male induktivne petlje u niskofrekventnom području. Induktivna petlja ukazuje da adsorbirani sloj inhibitora postaje nestabilan i desorbira se s metalne površine, što pojačava procese relaksacije adsorpcije-desorpcije inhibitora. Kao rezultat destabilizacije adsorbiranog sloja inhibitora, anodno otapanje metala se povećava [115-119]. Na Bodeovim dijagramima prisutan je jedan vrh faznog kuta čiji se maksimum širi i povećava s povećanjem koncentracije CeCl_3 , što se može pripisati stvaranju filma inhibitora na površini ugljičnog čelika [57,122]. Impedancijski modul također se povećava s povećanjem koncentracije CeCl_3 . Budući da snimljeni impedancijski spektri u prisutnosti CeCl_3 pokazuju postojanje induktivne petlje, u analizi je korišten ekvivalentni električni krug prikazan na slici 29.(c). Utjecaj difuzije koji je vidljiv u snimljenim polarizacijskim krivuljama u prisutnosti CeCl_3 , nije vidljiv u impedancijskim spektrima, i stoga ekvivalentni krug s Warburg-ovim elementom nije korišten. Prema vrijednostima u tablici 12., otpori prijenosu naboja, R_{ct} , u prisutnosti CeCl_3 su viši od otpora prijenosa naboja za neinhibirani sustav ($332,5 \Omega \text{ cm}^2$), a rastu (od $783,9 \Omega \text{ cm}^2$ do $2035,0 \Omega \text{ cm}^2$) s povećanjem koncentracije CeCl_3 (od 5 mg dm^{-3} do 15 mg dm^{-3}). Vrijednosti konstantno-faznog elementa, Q_{dl} , pokazuju niže vrijednosti (od $143,5 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ do $59,81 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($1463,7 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$), što ukazuje na adsorpciju CeCl_3 na površini čelika. Učinkovitost inhibitora korozije izračunata prema jednadžbi (35) povećava se od 57,58 % do 83,66 % s povećanjem koncentracije CeCl_3 i postiže najvišu vrijednost pri $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$.

U sustavu koji sadrži samo IOA s porastom njegove koncentracije u sintetskoj slojnoj vodi na snimljenim Nyquistovim dijagramima (Slika 26.(b)) vidi se povećanje kapacitivnih polukrugova. Pri koncentracijama iznad 5 mg dm^{-3} na Nyquistovim dijagramima, a posebno Bodeovom dijagramu, uz vremensku konstantu u niskofrekventnom području, uočava se pojava vremenske konstante u visokofrekventnom području. Maksimumi vrhova faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju se s porastom koncentracije, kao i impedancijski moduli. Sve navedeno ukazuje na stvaranje filma IOA na površini čelika. U analizi snimljenih impedancijskih spektara korišten je ekvivalentni električni krug prikazan na slici 29.(b), a postignuto je vrlo dobro slaganje. Rezultati analize sadržani u tablici 12. pokazuju povećanje otpora prijenosa naboja (od $344,3 \Omega \text{ cm}^2$ do $5203,0 \Omega \text{ cm}^2$) s porastom koncentracije IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}), što ukazuje na zaštitni učinak filma inhibitora. Niže vrijednosti

Q_{dl} (od $286,4 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ do $86,48 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($1463,7 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) ukazuju na adsorpciju IOA na površinu ugljičnog čelika. Smanjenje kapaciteta elektrokemijskog dvosloja tj. Q_{dl} , može se objasniti (prema Helmholtzovom modelu) zamjenom molekula vode (visoka dielektrična konstanta) na površini čelika molekulama inhibitora (niska dielektrična konstanta). Drugo objašnjenje je povećanje debljine dvosloja zbog adsorpcije većih organskih molekula inhibitora na površini čelika, što rezultira smanjenjem njegova kapaciteta [50,69]. Učinkovitost IOA kao inhibitora korozije povećava se s porastom koncentracije (od 3,43 % do 93,61 %) i pokazuje najveću učinkovitost od 93,61 % pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} .

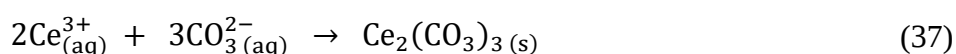
Impedancijski spektri snimljeni za smjese spojeva CeCl_3 i IOA prikazani su na slikama 27. i 29., dok su rezultati usklađivanja s ekvivalentnim električnim krugovima sadržani u tablici 12. Snimljeni impedancijski spektri u prisutnosti smjesa spojeva u nekim kombinacijama koncentracija pokazuju postojanje induktivne petlje. Za njih se najbolje usklađivanje postiže s modelom prikazanim na slici 29.(c). Za one kombinacije smjesa spojeva čiji spektri ne pokazuju postojanje induktivne petlje, najbolje usklađivanje postiže se s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanim na slici 29.(b). Za sve ispitane kombinacije smjesa CeCl_3 i IOA, na Nyquistovim dijagramima u visokofrekventnom i srednjefrekventnom području uočava se jedan kapacitivni polukrug, a za neke ispitane smjese uočava se induktivna petlja u niskofrekventnom području. Nepravilan oblik polukruga je indikator nehomogenosti površine ugljičnog čelika, ali može ukazivati i na postojanje dva kapacitivna polukruga koji se međusobno preklapaju [110,115-119]. U prisutnosti smjesa spojeva Bodeovi dijagrami pokazuju pojavu vrhova faznog kuta u niskofrekventnom i visokofrekventnom području. Maksimumi faznog kuta u niskofrekventnom području su viši i širi u usporedbi s neinhibiranim sustavom, dok se maksimumi faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju i pomiču prema višem frekventnom području s porastom koncentracija smjesa spojeva. Sve ovo ukazuje na to da ispitane smjese spojeva tvore film inhibitora na površini čelika [102,106]. Snimljeni impedancijski spektri za smjese spojeva slični su onima za IOA, ali s izraženijim učinkom inhibicije, posebno s dodatkom 10 mg dm^{-3} i 15 mg dm^{-3} CeCl_3 u IOA. Utjecaj CeCl_3 na poboljšano inhibicijsko djelovanje IOA izraženiji je pri dodavanju CeCl_3 u višim koncentracijama, posebno pri 10 mg dm^{-3} i 15 mg dm^{-3} . Tablica 12. pokazuje da s porastom koncentracije dodanog CeCl_3 (od 5 mg dm^{-3} do 15 mg dm^{-3}) i IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}) postižu više vrijednosti otpora prijenosu naboja (od $893,2 \Omega \text{ cm}^2$ do $6539,5 \Omega \text{ cm}^2$). Smjesa od 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA pokazala je najviši otpor prijenosu naboja od

6539,5 $\Omega \text{ cm}^2$ i najveću učinkovitost smjese inhibitora od 94,92 %. Vrijednosti Q_{dl} u prisutnosti smjese inhibitora su niže od vrijednosti Q_{dl} za neinhibirani sustav i usporedive ili u nekim slučajevima čak niže od vrijednosti Q_{dl} za sustav u prisutnosti IOA. Dakle na površini ugljičnog čelika stvara se zaštitni film koji ima bolja zaštitna svojstva u usporedbi s sustavom koji sadrži samo IOA. Iako je sinergijski učinak spojeva CeCl_3 i IOA ($S > 1$) prema najčešće korištenom Aramaki-Hackerman modelu dokazan samo u slučaju najnižih koncentracija spojeva, 5 mg dm^{-3} i 5 mg dm^{-3} , pri višim koncentracijama CeCl_3 (10 mg dm^{-3} i 15 mg dm^{-3}) učinak smjese spojeva u zaštiti od korozije je također znatno poboljšán što potvrđuju druga dva sinergijska modela.

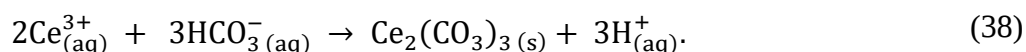
4.1.1.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 60 °C

Većina metoda pokazala je najvišu učinkovitost za smjesu od 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA, stoga je površina čelika izložena sustavu te smjesa spojeva odabrana za analizu površine, kao i pri istim koncentracijama pojedinačnih spojeva. Slika 30. prikazuje SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (a), 15 mg dm⁻³ IOA (b) i njihove smjese (c), a odgovarajuće EDS analize mapiranja elemenata na površinama ugljičnog čelika prikazane su na slici 31.

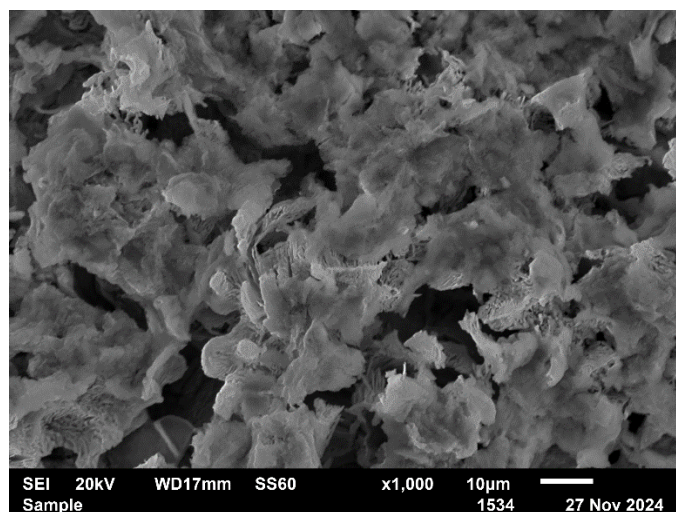
SEM slika površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (slika 30.(a)) pokazuje porozni površinski film. Takva površina je u skladu s rezultatima dobivenim metodom gubitka mase (gdje izlaganje ispitnom elektrolitu također traje 72 sata), pri čemu se u prisutnosti CeCl₃ postiže učinkovitost inhibicije od 66,24 %. EDS mapiranje elemenata (slika 31.(a)) sugerira da se formirani film sastoji od Ce-O-C spoja, što prema XRD analizi (slika 32.) odgovara cerijevom karbonatu, Ce₂(CO₃)₃. Također Ramanov spektar za sustav s 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (slika 33.(a)) pokazuje vrh na 454 cm⁻¹, što je vrlo blizu vrijednosti od 464 cm⁻¹ koja se u literaturi navodi kao karakteristična za Ce-O vezu koja je prisutna i u Ce₂(CO₃)₃. [120]. Stvaranje karbonata s metalima rijetkih zemalja u CO₂ zasićenim vodenim sustavima, s dostupnim CO₃²⁻ ionima, termodinamički je povoljno, mehanizam odgovara reakciji otopljenog CO₂ s kationima metala rijetkih zemalja u blizini metalne površine i stvaranju filma karbonata na površini ugljičnog čelika.[42,98]. Stvaranje cerijevog karbonata, Ce₂(CO₃)₃, može se objasniti sljedećim reakcijama:



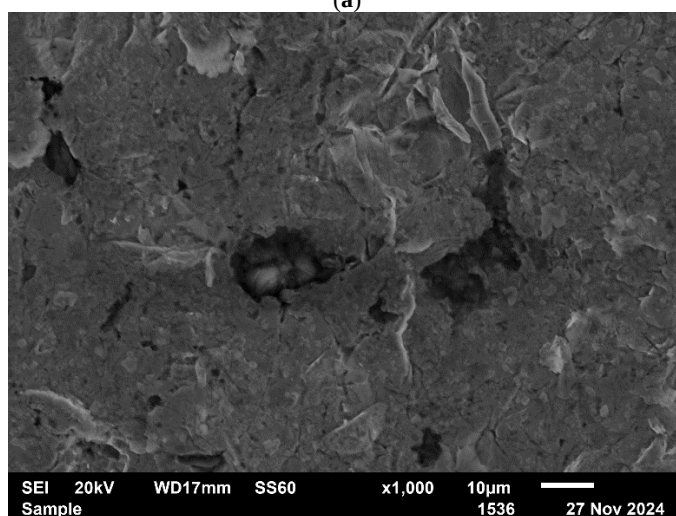
Karbonatni anion potječe od disocijacije ugljične kiseline nastale otapanjem CO₂, a disocijacija ugljične kiseline odvija se u dva koraka. Prvi korak (jednadžba 1) je brz, dok je drugi korak (jednadžba 2) sporiji i odvija se pri približno neutralnom pH. Stoga se pretpostavlja da je taloženje cerijevog karbonata analogno taloženju željezova karbonata u kiselom mediju prema sljedećoj reakciji [9,81].



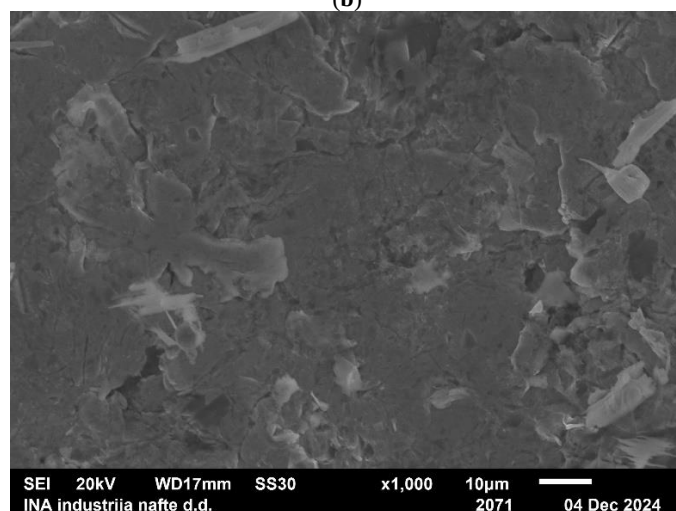
U radu „Sweet Corrosion Inhibition by CO₂ Capture”, J. Porcayo-Calderon i suradnici na jednak način objašnjavaju nastajanje La₂(CO₃)₃ u CO₂ sredini [121].



(a)

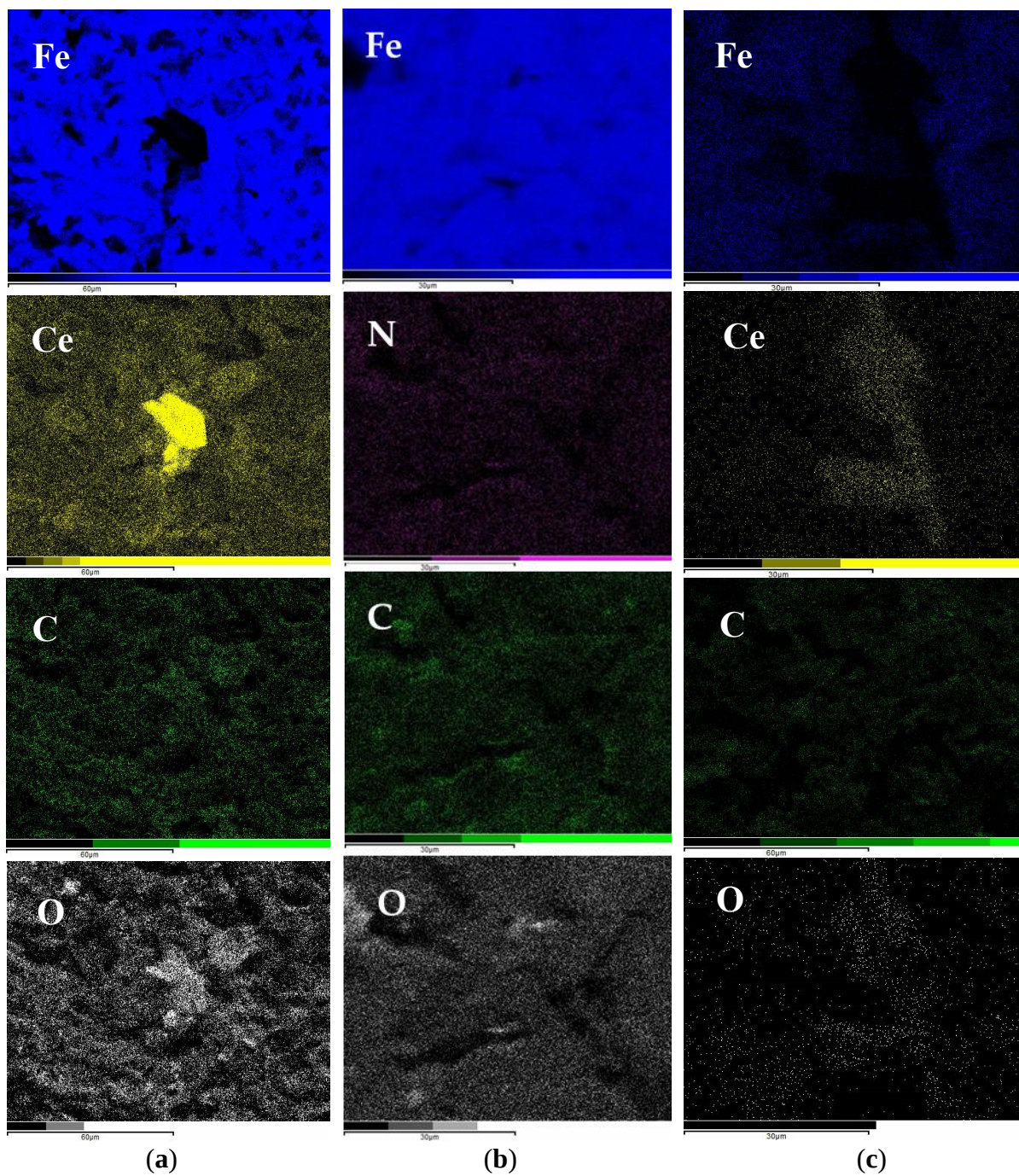


(b)

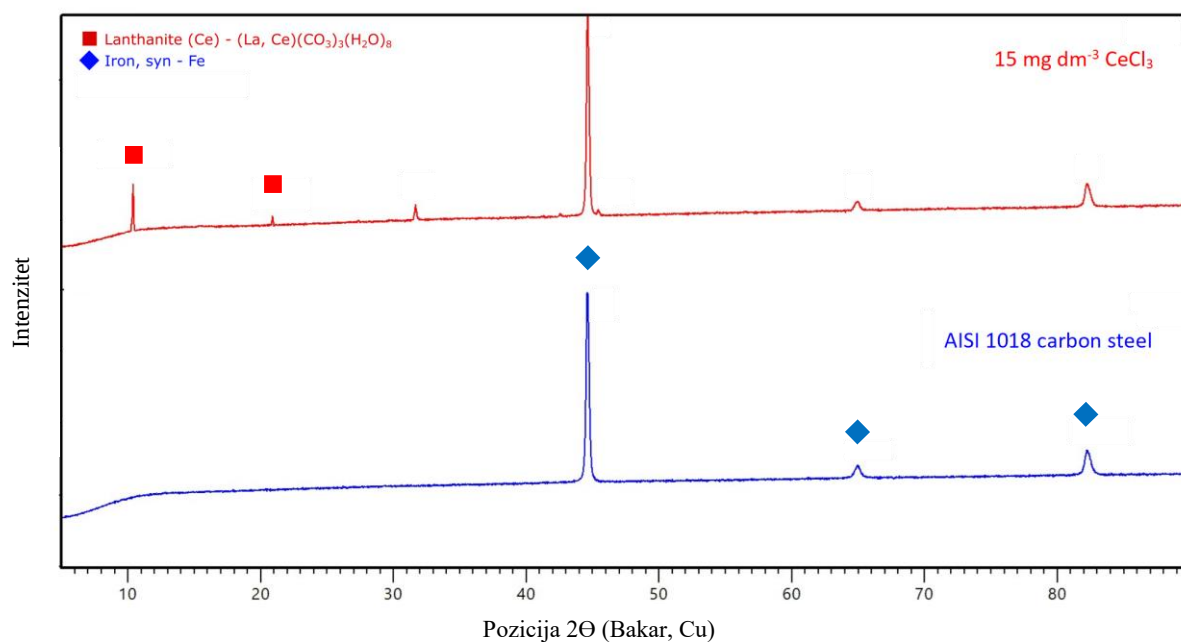


(c)

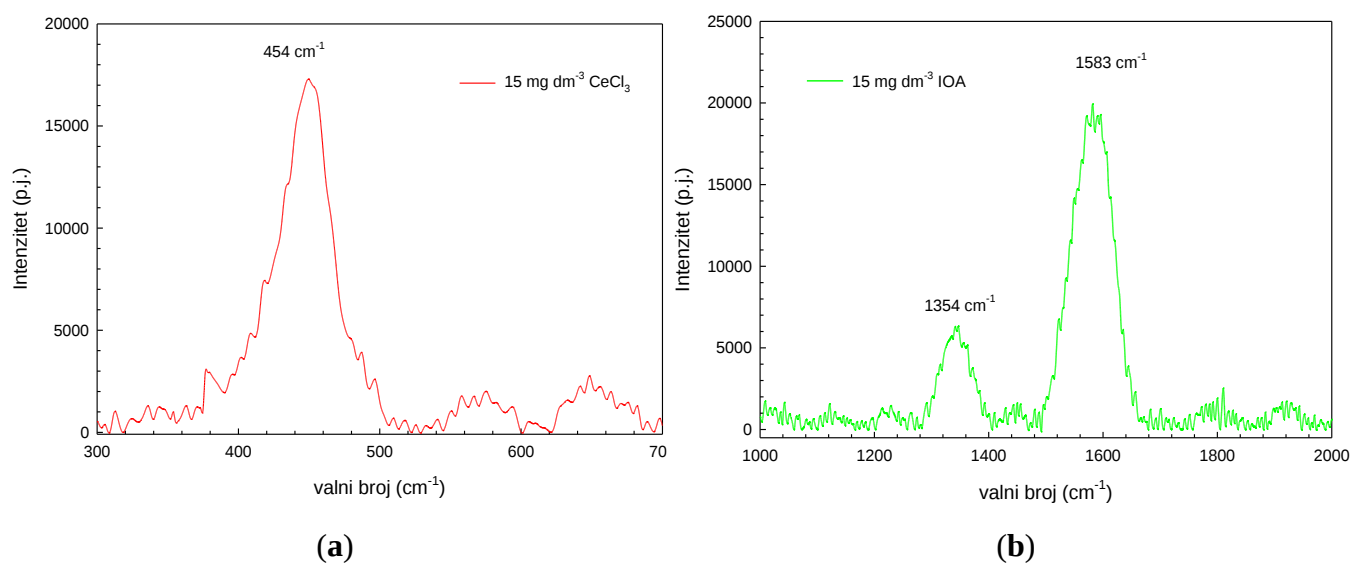
Slika 30. SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$, (b) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$ i pod (c) SEM slika inhibirane površine koja je zadržala metalni sjaj za smjesu $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$



Slika 31. EDS analiza mapiranje elemenata na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti (a) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (b) 15 mg dm⁻³ IOA i (c) smjese 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA



Slika 32. Difraktogram rendgenskih zraka površine ugljičnog čelika AISI 1018 prije i nakon 72 izlaganja sata sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u sustavu s $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$.



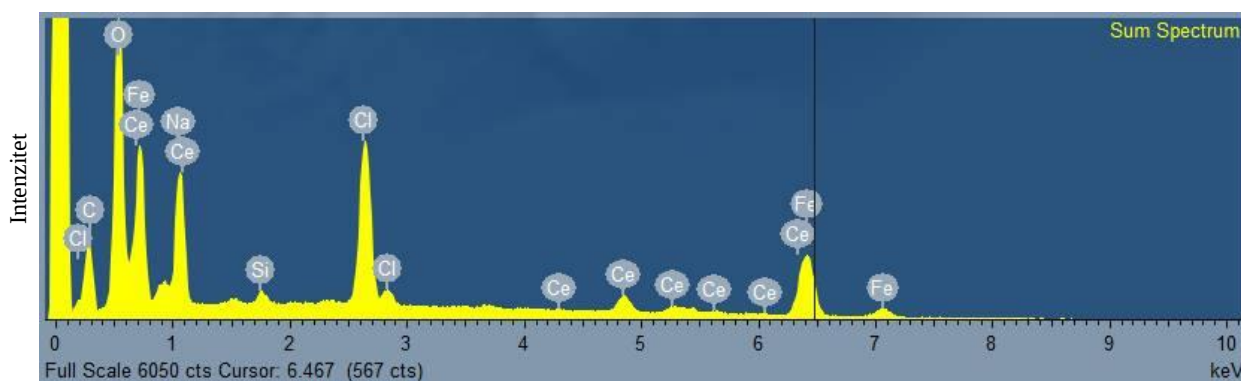
Slika 33. Ramanovi spektri snimljeni na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i (b) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$.

SEM slika površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$ (slika 30.(b)) pokazuje gušći film u usporedbi s površinskim slojem u prisutnosti CeCl_3 . Međutim, uočavaju se šupljine, što ukazuje na to da sloj nema dobra zaštitna korozivna svojstva. Adsorpcija imidazolina na površini čelika može

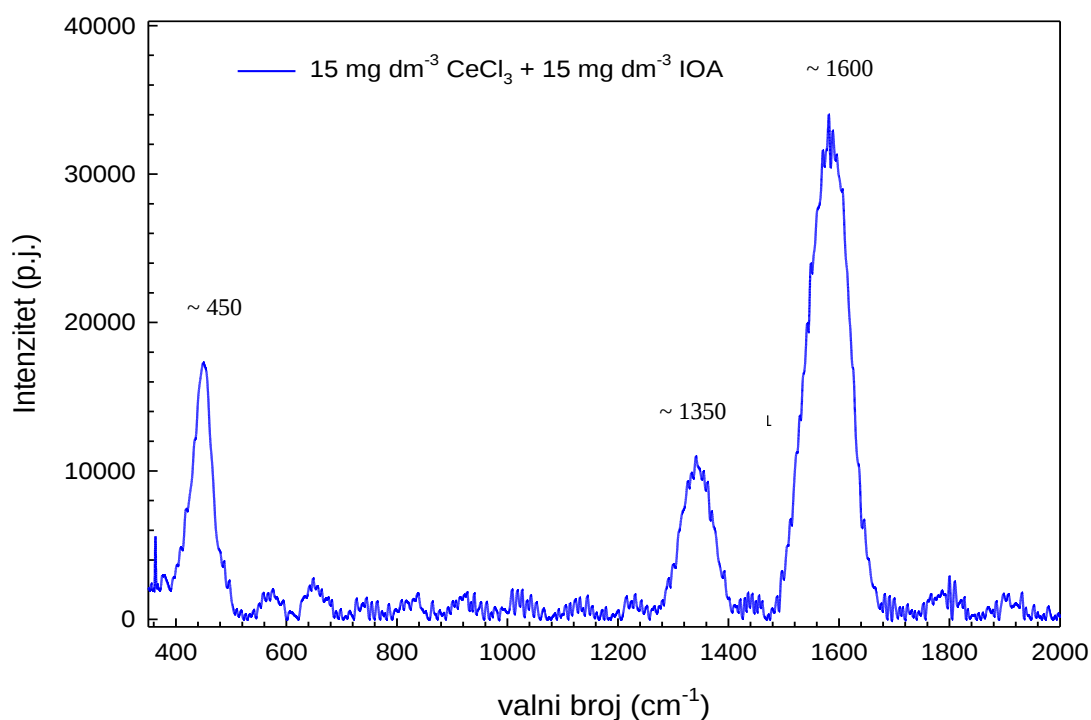
biti fizička ili kemijska. U svojoj molekularnoj strukturi imidazolin ima heterociklički prsten s dvostrukom kovalentnom vezom (π -delokalizirani elektroni), kao i slobodne elektronske parove na atomima dušika. To su također aktivna mjesta preko kojih se IOA može vezati na površinu čelika. U slučaju kemisorpcije, postiže se koordinativni tip kovalentne veze u kojoj on popunjava prazne d -orbitale željeza svojim elektronima, dok se u fizičkoj adsorpciji postiže elektrostatička interakcija između negativno nabijenog dijela molekule IOA (π -elektroni ili slobodni elektronski parovi na dušiku) i pozitivno nabijene površine metala. Također, hidrofobni ugljikovodični lanac na prstenu molekule IOA ometa interakciju molekula vode s površinom čelika [59-65]. Adsorpcija preko aktivnih mjesta molekule IOA potvrđena je EDS mapiranjem elemenata (slika 31.(b)) i snimljenim Ramanovim spektrom. Ramanov spektar za čisti IOA prikazan je na slici 33.(b), vrpca na 1354 cm^{-1} odgovara (C-N) rastezanju jednostruke veze, dok vrpca na 1583 cm^{-1} odgovara (N=C) rastezanju dvostruke veze u heteroatomskom prstenu. Jednostruka veza (C-N) karakteristična je za zasićeni dio prstena i njezino rastezanje javlja se na nižim valnim brojevima, najčešće u području od 1300 do 1450 cm^{-1} , što vrlo dobro odgovara vrpci na 1354 cm^{-1} na slici 33.(b). Dvostruka veza (N=C) dio je nezasićenog (iminskog) dijela prstena i zbog veće jačine dvostruke veze za njezino rastezanje potrebna je veća energija, pa se javlja na višim valnim brojevima, obično između 1550 i 1660 cm^{-1} , što također vrlo dobro odgovara vrpci na 1583 cm^{-1} na slici 33.(b) [122-124].

SEM slika površine čelika nakon izlaganja smjese CeCl_3 i IOA (slika 30.(c)) pokazuje prisutnost gustog i kompaktnog površinskog filma. Niske brzine korozije i visoka učinkovitost smjese inhibitora određene metodom gubitka mase nakon 72 sata izlaganja smjese 15 mg dm^{-3} IOA i 15 mg dm^{-3} CeCl_3 dokazuju da film stvoren u tom vremenskom razdoblju ima dobra zaštitna svojstva. Zbirni EDS spektar, spektar koji nije snimljen u jednoj točki uzorka nego na određenoj površini uzorka, i mapiranje elemenata (slika 31.(c) i 34.) sugeriraju da se formirani film također sastoji od Ce-O-C spoja, a za pretpostaviti je da se radi o cerijevom karbonatu, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$. Ramanov spektar površine čelika nakon izlaganja smjese inhibitora pokazuje postojanje vrpce koje odgovaraju i (C-N/N=C) rastezanju (1350 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}) i Ce-O rastezanju (454 cm^{-1}), što nam govori da se na površini čelika stvorio film koji se sastoji i od imidazolina i od cerijeva karbonata, a s obzirom da su vrpce ostale na relativno istim mjestima u spektru znači da adsorbirani imidazolin i nataloženi cerijev karbonat međusobno ne reagiraju već se samo nadopunjuju [120-124]. Mali pomak u načinima rastezanja u usporedbi s pojedinačnim komponentama posljedica je interakcije komponenti adsorbiranih na površini čelika. Poboljšani/sinergijski učinak smjese spojeva na površini ugljičnog čelika može se

objasniti učinkom začepjenja pora cerijevog karbonata. Cerijev karbonat popunjava pore adsorbiranog filma IOA i čini površinski film kompaktnijim i s boljim zaštitnim svojstvima.



Slika 34. Zbirni EDS spektar površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$.



Slika 35. Ramanovi spektri snimljeni na površini ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$.

Sve u svemu površinske analize pokazale su postojanje zaštitnih filmova na površini ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sustavu u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl_3 i IOA, kao i njihovih smjesa.

4.1.2. Ispitivanja pri temperaturi od 80 °C

4.1.2.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 80 °C

Rezultati ispitivanja metodom gubitka mase u periodu od tri dana prikazani su u tablici 14 (vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , učinkovitosti inhibitora, η , za neinhbirani sustav i sustave u prisutnosti pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa pri različitim koncentracijama, γ).

Tablica 14. Rezultati dobiveni metodom gubitka mase u periodu od tri dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
Sintetska slojna voda	0	1,77	/
IOA	5	1,15	35,02
	10	0,69	61,01
	15	0,44	75,14
	20	0,37	79,09
CeCl ₃	5	0,93	47,45
	10	0,79	55,36
	15	0,69	61,01
	20	0,66	64,40
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	0,44	75,14
	(5 + 10)	0,34	80,79
	(5 + 15)	0,27	84,74
	(5 + 20)	0,25	85,87
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,37	79,09
	(10 + 10)	0,33	81,35
	(10 + 15)	0,22	87,57
	(10 + 20)	0,21	88,13
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,33	81,35
	(15 + 10)	0,23	87,00
	(15 + 15)	0,15	91,52
	(15 + 20)	0,13	92,65

U tablici 15. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata u tablici 14.

Tablica 15. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom mjerenja gubitka mase, za smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri temperaturi od 80 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , pri 80 °C, (S , pri 60 °C)			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,37 (1,18)	1,64 (1,54)	2,13 (1,84)	1,16 (1,20)
	(5 + 10)	1,06 (1,04)	1,50 (1,67)	2,03 (2,42)	1,16 (1,35)
	(5 + 15)	0,85 (0,63)	1,33 (1,16)	1,63 (1,93)	1,10 (0,97)
	(5 + 20)	0,77 (0,40)	1,24 (1,00)	1,48 (1,23)	1,05 (0,91)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	1,38 (2,59)	1,72 (3,39)	2,15 (4,10)	1,26 (2,63)
	(10 + 10)	0,93 (1,60)	1,40 (2,59)	2,09 (3,81)	1,11 (2,10)
	(10 + 15)	0,89 (1,24)	1,52 (2,31)	2,01 (3,86)	1,28 (1,94)
	(10 + 20)	0,78 (0,46)	1,39 (1,16)	1,77 (1,43)	1,19 (1,06)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	1,35 (3,13)	1,72 (4,07)	2,09 (4,85)	1,30 (3,17)
	(15 + 10)	1,16 (2,86)	1,86 (4,59)	3,00 (6,67)	1,50 (3,72)
	(15 + 15)	1,14 (3,30)	2,11 (6,07)	2,95 (10,04)	1,79 (5,09)
	(15 + 20)	1,10 (0,95)	2,14 (2,33)	2,85 (2,87)	1,85 (2,14)

Tablica 16. Prosječne brzina korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase, u periodu od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Sustav :	SP	CeCl ₃	CeCl ₃	IOA	IOA	CeCl ₃ / IOA	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	0	5	10	5	10	5 / 5	10 / 10
Brzina korozije / mm god ⁻¹							
1. dan	2,414						
2. dan	1,938	1,132	0,993	1,434	0,819	0,600	0,483
3. dan	1,771	0,934	0,792	1,157	0,692	0,446	0,331
4. dan						0,356	0,212
5. dan		0,727		0,609	0,383		
6. dan			0,517				
7. dan				0,406		0,208	0,133
8. dan		0,528	0,401		0,302		
9. dan							
10. dan		0,498	0,343	0,364	0,267	0,147	0,085
12. dan						0,129	0,067
14. dan						0,119	0,056

U tablici 16. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase u periodu od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa.

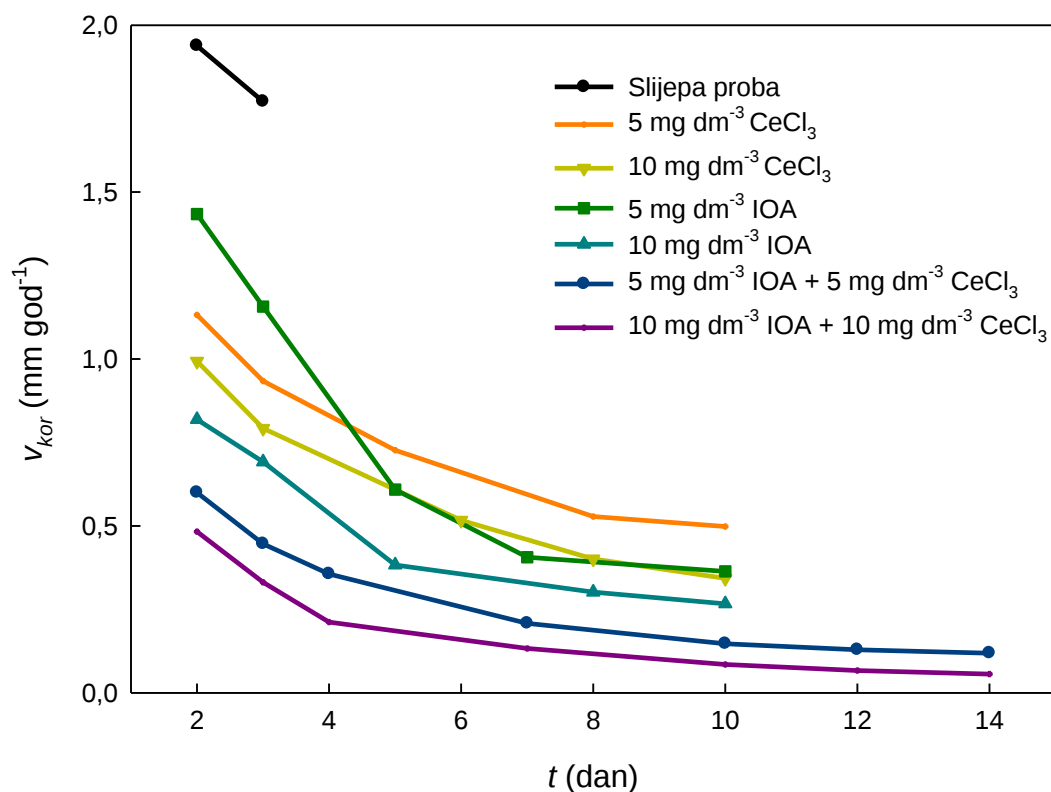
U tablici 17. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije, pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.

Tablica 17. Brzine korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

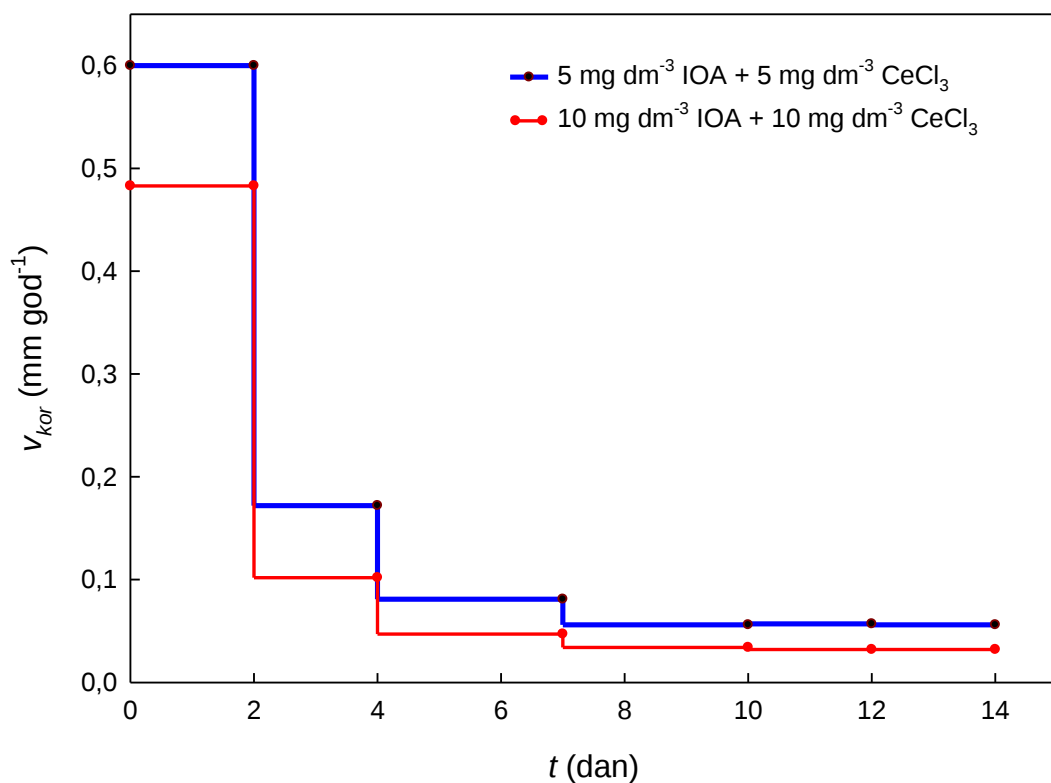
Sustav :	CeCl ₃ / IOA	Sustav :	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	5 / 5	γ (mg dm ⁻³) :	10 / 10
0. do 2. dan	0,600	1. do 2. dan	0,483
2. do 4. dan	0,172	2. do 4. dan	0,102
4. do 7. dan	0,081	4. do 7. dan	0,047
7. do 10. dan	0,056	7. do 10. dan	0,034
10. do 12. dan	0,057	10. do 12. dan	0,032
12. do 14. dan	0,056	12. do 14. dan	0,032

Slika 36. prikazuje vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase u periodu od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa.

Slika 37. prikazuje vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.



Slika 36. Vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za period od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C



Slika 37. Vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C



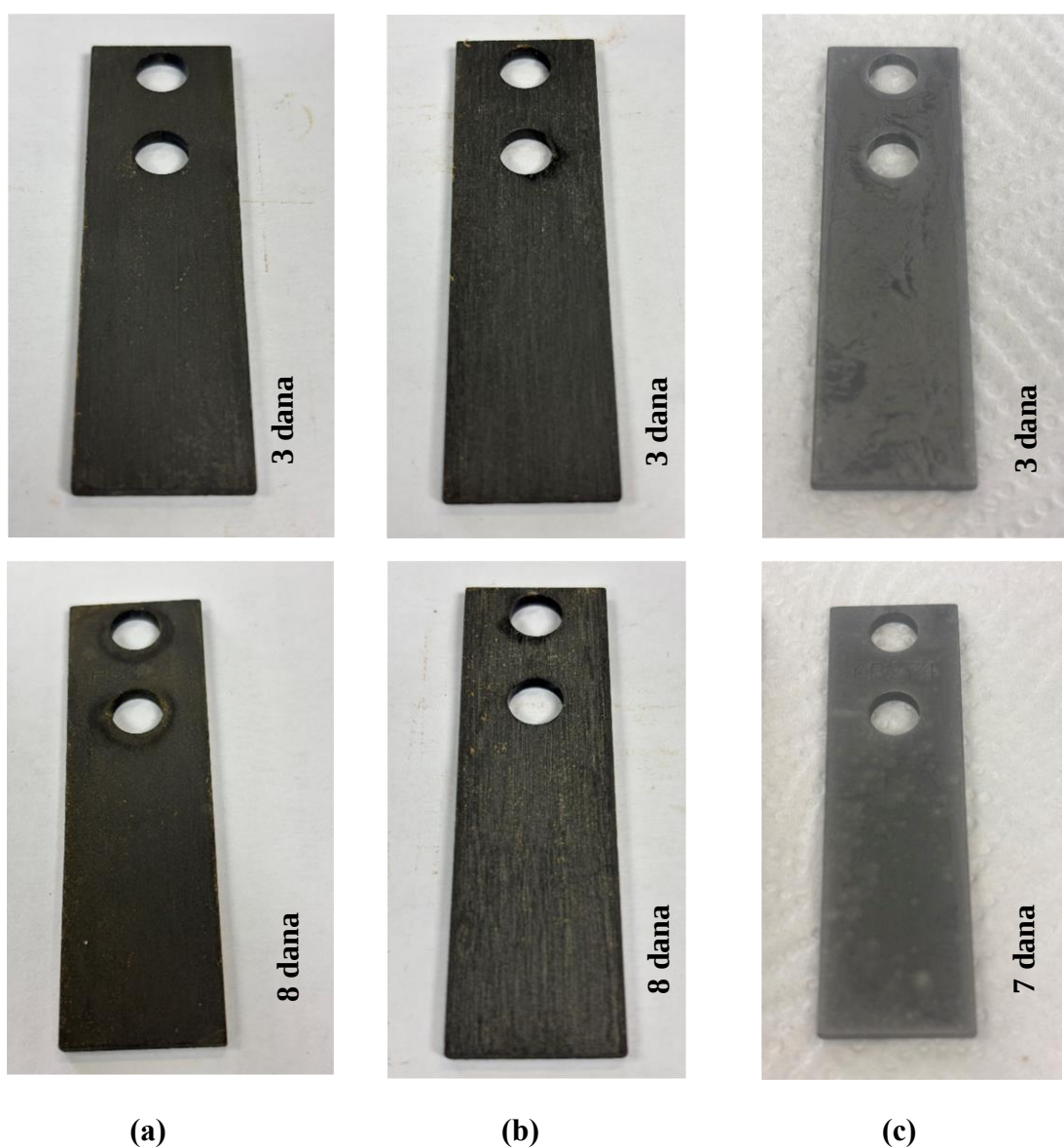
Slika 38. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez prisutnosti inhibitora korozije pri 80°C iznosi $1,77 \text{ mm god}^{-1}$ i viša je od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 60°C ($1,57 \text{ mm god}^{-1}$). Ispitivanja pri duljim periodima izlaganja ugljičnog čelika sintetskoj slojnoj vodi nisu rađena jer je intenzitet korozijskog djelovanja u prva tri dana toliko visok da dolazi do znatnog povećanja koncentracije Fe^{2+} iona u sintetskoj slojnoj vodi, narušava se ravnotežno stanje na površini čelika i voda poprima intenzivnu žutu boju od količine otopljenog željeza. Na slici 38.(a) prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez prisutnosti inhibitora korozije. Već prvi dan ugljični čelik je u potpunosti izgubio metalni sjaj i prekriven je ravnomjerno raspoređenih tamnim slojem produkata korozije sa slabim zaštitnim svojstvima.

U sustavu koji sadrži CeCl_3 brzina korozije ugljičnog čelika za period od 3 dana kreće se od $0,93 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,66 \text{ mm god}^{-1}$, snižava se s povećanjem koncentracije CeCl_3 i viša je u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri temperaturi od 60°C (od $0,52 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,56 \text{ mm god}^{-1}$). Učinkovitost inhibitora η raste s početnih 47,45 % do krajnjih 64,40 %. Tek na najvišoj koncentraciji CeCl_3 od 20 mg dm^{-3} učinkovitosti pri 80°C približno je jednaka

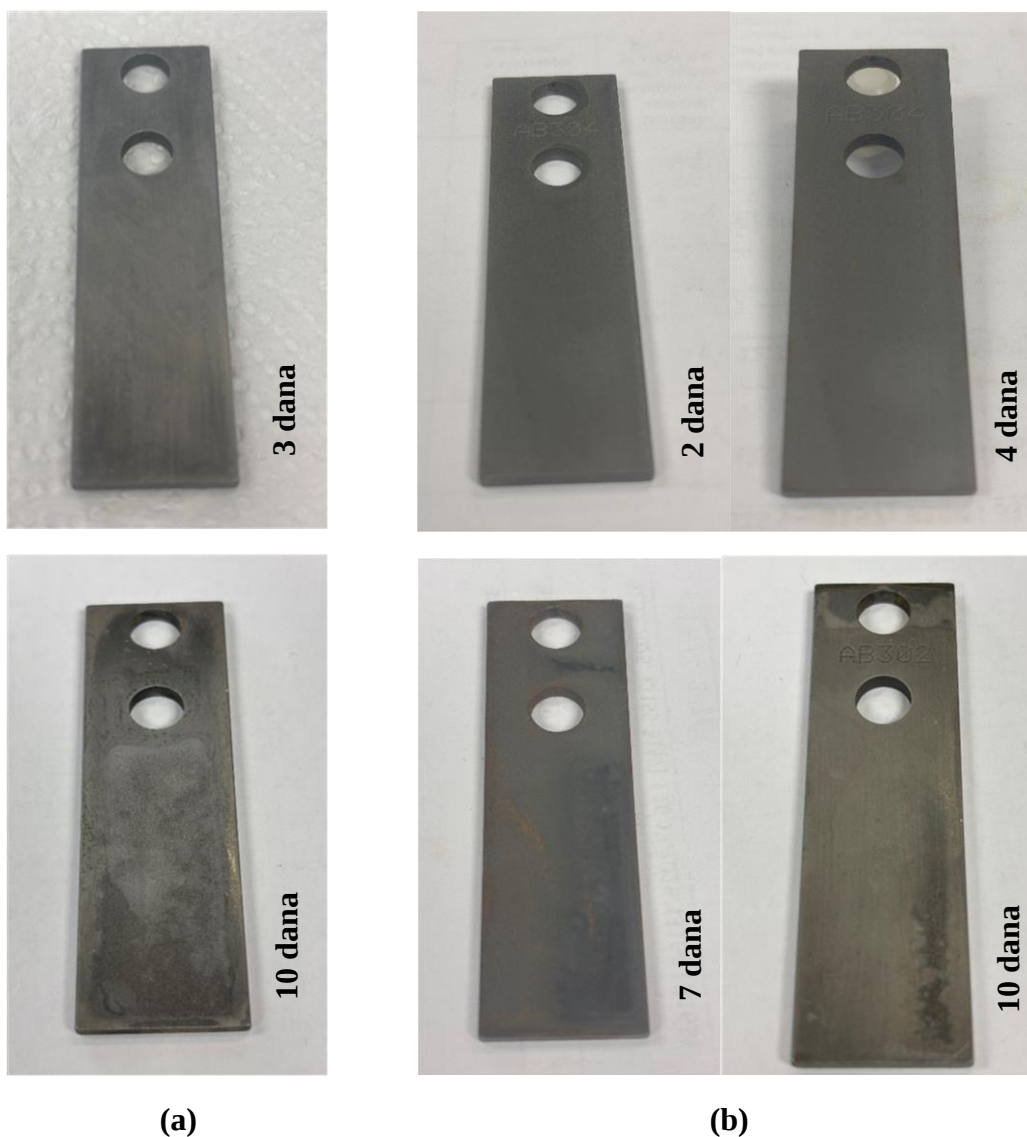
učinkovitosti koju ima pri temperaturi 60 °C. Na nižim koncentracijama učinkovitosti CeCl_3 pri 80 °C (od 47,45 % do krajnjih 64,40 %) niže su u odnosu na učinkovitosti pri 60 °C (od 64,33 % do 66,88 %).

Kod duljeg izlaganja (od 4 do 10 dana) u sustavu s CeCl_3 brzina korozije opada s vremenom s početnih 0,934/0,792 mm god⁻¹ na krajnjih 0,498/0,343 mm god⁻¹ (tablica 16., slika 36.). Ovo je u suprotnosti u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri temperaturi od 60 °C, gdje su one nakon početne stagnacije blago rasle s vremenom izlaganja s početnih 0,533/0,521 mm god⁻¹ (tablica 6., slika 14.) na krajnjih 0,632/0,651 mm god⁻¹.



Slika 39. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 5 mg dm⁻³ CeCl_3 , (b) 10 mg dm⁻³ CeCl_3 i (c) 5 mg dm⁻³ IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Ovakav dosta intenzivan pad brzine korozije ukazuje na to da se s vremenom izlaganja zasićenoj slojnoj vodi pri temperaturi od 80 °C, postojanost i zaštitna svojstva filma inhibitora produkata korozije znatno poboljšavaju u odnosu na iste takve sustave pri 60 °C. Dakle kod kraćih vremena izlaganja sustavi s CeCl_3 pokazuju bolja zaštitna svojstva pri 60 °C, međutim s povećanjem vremena izlaganja isti ti sustavu pokazuju bolja zaštitna svojstva pri temperaturi od 80 °C. Prema tablicama 6. i 16., i slikama 14. i 36., otprilike nakon pet do šest dana izlaganja brzina korozije pri 80 °C je niža nego pri 60 °C.



Slika 40. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 10 mg dm^{-3} IOA i (b) smjese 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i 10 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Na slici 39. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 8 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i (b) 10 mg dm^{-3} CeCl_3 . Izgled površina ugljičnog čelika je bez obzira na koncentraciju CeCl_3 i vrijeme izlaganja jednak za sve sustave, površina čelika je kao i u slučaju neinhibiranog sustava također izgubila metalni sjaj i prekrivena je ravnomjerno raspoređenih tamnim filmom za koji se može pretpostaviti da je kombinacija $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ i produkata korozije. Odstranjivanjem ovog filma i vizualnim pregledom površine (slika 41.) nije primijećen nikakav oblik lokalne korozije, već je u svim slučajevima korozija je ravnomjerno raspoređena po površini čelika.

Kod individualne inhibicije s IOA pri temperaturi od 80°C brzina korozije ugljičnog čelika za period od 3 dana izlaganja kreće se od $1,15 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,37 \text{ mm god}^{-1}$, snižava se s povećanjem koncentracije IOA i viša je u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri temperaturi od 60°C (od $1,02 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,17 \text{ mm god}^{-1}$). Učinkovitost inhibitora η raste s početnih 35,02 % do krajnjih 79,09 %. Pri svim koncentracijama učinkovitosti IOA pri 80°C približno su jednake učinkovitostima pri 60°C .

Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 10 dana), sustav s OA ponaša se slično kao sustav s CeCl_3 . Brzina korozije opada s vremenom izlaganja s početnih $1,157/0,692 \text{ mm god}^{-1}$ na krajnjih $0,364/0,267 \text{ mm god}^{-1}$ (tablica 16., slika 36.). Ovo kretanje brzina korozije razlikuje se u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri 60°C , gdje brzine korozije s vremenom izlaganja bilježe dosta blaži pad vrijednosti, s početnih $1,023/0,689 \text{ mm god}^{-1}$ (tablica 6., slika 14.) na krajnjih $0,783/0,515 \text{ mm god}^{-1}$. Intenzivniji pad brzina korozije pri 80°C ukazuje na to da se s vremenom izlaganja zasićenoj slojnoj vodi, postojanost i zaštitna svojstva filma inhibitora IOA i produkata CO_2 korozije znatno poboljšavaju u odnosu na iste takve sustave pri 60°C .

U individualno inhibiranom sustavu s IOA utvrđeno je da su kod kraćih vremena izlaganja podjednaka zaštitna svojstva pri 60°C i 80°C , međutim s povećanjem vremena izlaganja zaštitna svojstva su bolja pri temperaturi od 80°C . Otprilike nakon pet dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi, sustavi s IOA pri 80°C prelaze u domenu nižih brzina korozije i boljih zaštitnih svojstava u odnosu na sustave pri 60°C . Na slici 39. i 40. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz dulji period izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 5 mg dm^{-3} IOA (slika 39.(c)) i 10 mg dm^{-3} IOA (slika 40.(a)). Pri obje koncentracije površina čelika zadržala je metalni sjaj, slično kao i kod 60°C ne dolazi do stvaranja tamnog sloja produkata korozije, već se na površini čelika stvara tanki film inhibitora i produkata korozije koji čelik štiti od korozijskog djelovanja.



(a)

(b)

Slika 41. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C



(a)

(b)

Slika 42. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C



(a)

(b)

Slika 43. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 10 izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i 10 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C

U sustavu s IOA pri temperaturi od 80°C nije detektiran lokani oblik korozije koji prodire duboko u masu čelika, u odnosu na ispitivanje pri temperaturi od 60°C . Dakle, za razliku od ispitivanja pri 60°C gdje čisti imidazolin na bazi oleinske kiseline ima dobra zaštitna svojstva protiv opće ali ne i lokalizirane korozije, pri 80°C IOA uz dobra zaštitna svojstva protiv ravnomjernog korozijskog djelovanja pokazuje i dobra zaštitna svojstva protiv lokalnog korozijskog djelovanja.

Za period od 3 izlaganja sintetskoj slojnoj vodi, sustav u prisutnosti smjese inhibitora pri temperaturi od 80°C pokazao je znatno smanjenje brzine korozije u većini kombinacija (od $0,44 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,13 \text{ mm god}^{-1}$) u odnosu na sustave s pojedinačnim inhibitorima korozije (CeCl_3 : od $0,93 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,66 \text{ mm god}^{-1}$, IOA: od $1,16 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,37 \text{ mm god}^{-1}$). Brzina korozije ugljičnog čelika snižava se s povećanjem koncentracije smjese inhibitora i nešto je viša u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri temperaturi od 60°C (od $0,29 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,05 \text{ mm god}^{-1}$). Kako je brzina korozije neinhibiranog sustava pri 80°C također nešto viša, samim time bez obzira na nešto više brzine korozije pri 80°C , učinkovitosti inhibitora pri obje temperature su podjednake. Pri 80°C učinkovitost smjese raste s početnih $75,14\%$ do krajnjih $95,65\%$, u odnosu na učinkovitosti pri 60°C s početnih $81,53\%$ do krajnjih $96,82\%$.

Učinkovitost dakle raste s povećanjem koncentracija u kombinaciji smjese inhibitora, a najveća učinkovitost $\eta = 96,82 \%$, postignuta je pri koncentraciji od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 20 mg dm^{-3} IOA.

Što se tiče sinergije, već kod najnižih koncentracija, u smjesi s 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA za sve sinergijske modele zabilježena je vrijednost sinergijskog parametra ($S > 1$), i smjese spojeva IOA i CeCl_3 , u većini kombinacija, pokazuju sinergijski učinak ($S > 1$) i veću učinkovitost smjese inhibitora (od $75,14 \%$ do krajnjih $95,65 \%$) u usporedbi s pojedinačnim komponentama, (od $47,45 \%$ do $64,40 \%$) za CeCl_3 i (od $35,02 \%$ do $79,09 \%$) za IOA. Vrijednosti sinergijskih parametra za smjese inhibitora pri 80°C podjednake su vrijednostima za smjese inhibitora pri 60°C .

Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 14 dana) brzine korozija u sustavu smjesa inhibitora (5/5 i 10/10) nastavljaju padati, slično kao i u sustavu s pojedinačnim inhibitorima korozije (tablica 16., slika 36.). Treba napomenuti da bi se s vremenom izlaganja vjerojatno i vrijednosti brzina korozije neinhibiranog sustava snižavale, što bi do određene mjere utjecalo na smanjenje intenziteta rasta učinkovitosti i pojedinačnih i sustava s smjesom inhibitora korozije. Međutim indikativno i vrlo važno za istaknuti je da vrijednosti brzina korozija s povećanjem vremena izlaganja za sustav smjese inhibitora brže padaju i nakon 10 dana izlaganja budu tri puta niže u odnosu na brzine korozije izmjerene u sustavu s pojedinačnim inhibitorima korozije, što ukazuje na znatno bolja zaštitna svojstva i postojanost filma smjese inhibitora u dužem vremenskom razdoblju izlaganja sintetskoj slojnoj vodi. Shodno tome učinkovitosti i sinergijski parametri za sustav smjese inhibitora rastu s vremenom izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri 80°C .

Taj efekt je kod ispitivanja na 60°C dosta slabiji ili zanemariv jer brzine korozije s vremenom izlaganja u smjesi inhibitora korozije pri 60°C padaju približno istom brzinom kao i u sustavima s pojedinačnim inhibitorima korozije. Zbog toga razlika u vrijednosti brzina korozije za različite sustave u odnosu na brzinu korozije neinhibiranog sustava raste jednakom brzinom za sve sustave i nema efekta povećanja učinkovitosti smjese i samim time sinergijskog parametra S .

Nadalje, usporedbom ispitivanja u sustavu smjesa inhibitora kod većih vremenskih intervala pri temperaturi od 60°C i 80°C , ustanovljeno je da su brzine korozije pri 80°C u prvih 5 dana izlaganja više ili jednake onima pri 60°C , a nakon prvih pet dana postupno prelaze u područje dvostruko nižih brzina korozije. Kako su brzine korozije za sustav smjese inhibitora pri 80°C u odnosu na sustav smjesa pri 60°C u startu više nego dvostruko više, a nakon 10

dana izlaganja više nego dvostruko niže, samim time su vrijednosti učinkovitosti i sinergijskih parametara za duža vremenska izlaganja za sustav smjese inhibitora pri 80 °C više od onih pri 60 °C.

S obzirom da su nama s aspekta učinkovitosti zaštite najinteresantnije smjese s najnižim koncentracijama, za sustav smjese inhibitora pri koncentraciji od 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA (5/5), te za sustav smjese pri koncentraciji od 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i 10 mg dm⁻³ IOA (10/10), izračunate su vrijednosti brzina korozije za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi. (tablica 17., slika 37.). Vrijednosti brzina korozije padaju kroz cijeli period izlaganja čelika zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi. U prva 3 do 4 dana pad brzine korozije je značajan i može se pretpostaviti da dolazi do formiranja zaštitnog filma kroz prva 4 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, nakon čega dolazi do stabilizacije brzina korozije na niskim vrijednostima kroz cijeli period izlaganja od 14 dana. Film smjese inhibitora pri 80 °C ima izvrsnu postojanost i svaki sljedeći period izlaganja čelika slojnoj vodi unutar 14 dana praktički ima nižu brzinu korozije što ukazuje na bolju postojanost i učinkovitost filma smjese inhibitora korozije. Ovo se dosta razlikuje od ispitivanja provedenih na 60 °C za iste sustave, gdje se također vrijednosti brzina korozije smanjuju u prva 3 do 4 dana, zatim stagniraju, a u periodu 8 do 14 dana izlaganja vrijednosti brzina korozije počinju rasti i film smjese inhibitora postepeno počinje gubiti zaštitna svojstva. Zaključno, u periodu od 10 do 14 dana izlaganja brzine korozije za sustav smjesa inhibitora pri temperaturi od 80 °C su otprilike 5 puta niža (od 0,032 mm god⁻¹ do 0,057 mm god⁻¹) u odnosu na brzine korozije pri 60 °C (od 0,156 mm god⁻¹ do 0,280 mm god⁻¹).

Što se tiče vizualnog pregleda ispitanih kupona (slika 43.), ovdje su površine kupona cijele zadržale metalni sjaj, tj. nisu mjestimice prekrivene tamnim slojevima produkata korozije kao što je to bio slučaj pri 60 °C (slika 18). Dakle i u sustavu smjese inhibitora pri 80 °C nije detektiran i ne dolazi do pojave lokalnog oblika korozije, ni sa plitkom, ni sa dubokom razinom korozijskog djelovanja u masu čelika. Smjesa inhibitora korozije pri 80 °C ima dobra zaštitna svojstva protiv ravnomjernog korozijskog djelovanja i dobra zaštitna svojstva protiv lokalnog korozijskog djelovanja.

Na slici 40.(b) prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 14 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i 10 mg dm⁻³ IOA. Pri spomenutoj koncentraciji smjese inhibitora površina čelika je tek nakon 10 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi do određene mjere izgubila metalni sjaj i prekrivena je ravnomjerno raspoređenih tamnim slojem filma inhibitora i produkata korozije. Promjena boje

proizlazi od produkata korozije koji u većoj mjeri prekrivaju površinu nego što je to u početku izlaganja. Međutim produkti korozije pozitivno utječu na korozijsku zaštitu čelika.

U svim sustavima smjese inhibitora korozije pri 80 °C imamo niže vrijednosti brzina korozije, odnosno poboljšano djelovanje i postojanost samog filma smjese inhibitora korozije u odnosu na filmove koji nastaju na površini čelika kod pojedinačnih inhibitora korozije.

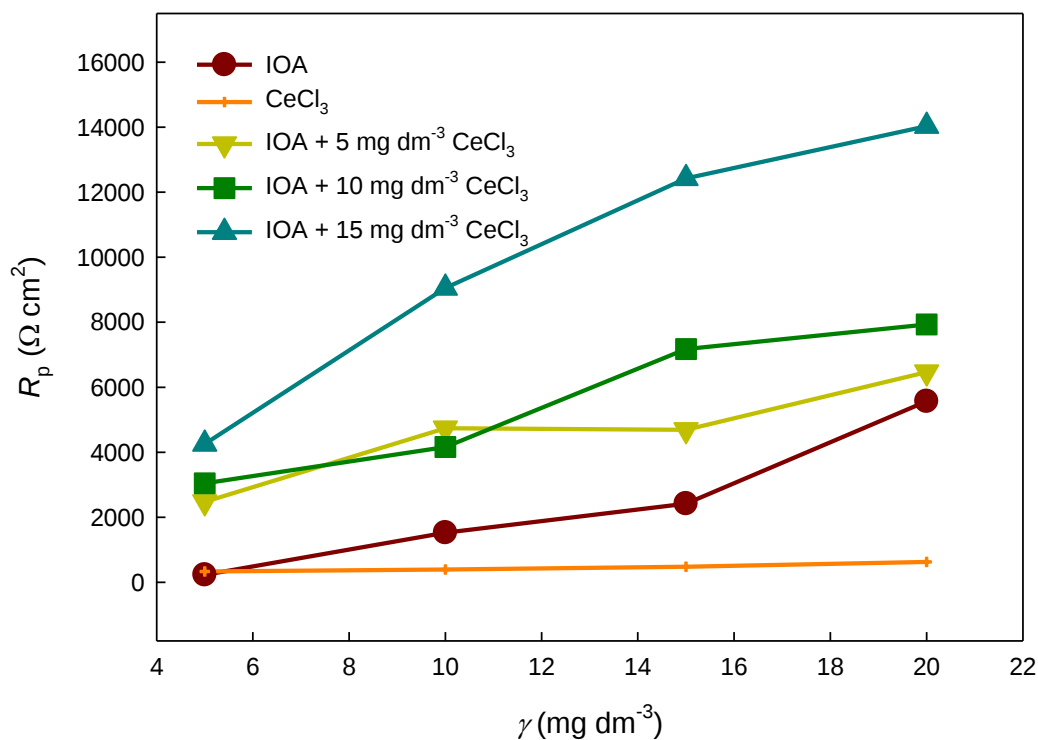
4.1.2.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 80 °C

Linearna polarizacija pri temperaturi od 80 °C

Tablica 18. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz krivulja linearne polarizacije snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	j_{kor} (μ A cm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
SBS	0	-703	188,9	130,3	2,192	/
IOA	5	-702	69,21	231,3	0,803	63,36
	10	-672	14,01	1525,8	0,167	92,38
	15	-679	7,19	2421,6	0,083	96,21
	20	-657	2,81	5566,3	0,039	98,22
CeCl ₃	5	-696	46,17	331,6	0,535	75,59
	10	-694	35,48	395,7	0,411	81,25
	15	-691	30,73	480,6	0,356	83,75
	20	-686	21,39	628,1	0,248	88,68
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	-683	5,98	2474,8	0,071	96,76
	(5 + 10)	-659	3,50	4741,2	0,040	98,17
	(5 + 15)	-655	3,51	4691,8	0,040	98,17
	(5 + 20)	-657	2,48	6464,8	0,028	98,72
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	-662	5,10	3045,6	0,060	97,26
	(10 + 10)	-668	3,78	4163,7	0,044	97,99
	(10 + 15)	-654	2,10	7173,9	0,024	98,90
	(10 + 20)	-656	1,79	7931,4	0,021	99,04
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	-650	3,66	4253,2	0,042	98,08
	(15 + 10)	-651	1,69	9254,6	0,020	99,08
	(15 + 15)	-650	1,23	12928,6	0,014	99,36
	(15 + 20)	-650	1,15	14035,7	0,013	99,36

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 određena iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije nakon 24h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 80 °C iznosi 2,192 mm god⁻¹ i dosta je viša od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 60 °C (1,375 mm god⁻¹).



Slika 44. Vrijednosti polarizacijskog otpora, R_p , za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora (CeCl_3 i IOA) i njihovih smjesa, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Tablica 19. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , pri 80 °C, (S , pri 60 °C)			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	2,76 (1,30)	5,29 (1,55)	7,71 (1,62)	4,52 (1,33)
	(5 + 10)	1,01 (0,23)	3,37 (0,68)	4,38 (1,13)	3,18 (0,61)
	(5 + 15)	0,84 (0,19)	3,09 (0,84)	3,65 (1,13)	2,99 (0,79)
	(5 + 20)	0,45 (0,15)	1,76 (0,73)	2,08 (1,00)	1,73 (0,70)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	2,15 (0,56)	5,17 (0,67)	6,94 (0,72)	4,53 (0,59)
	(10 + 10)	0,71 (0,44)	2,85 (1,42)	3,98 (2,26)	2,69 (1,30)
	(10 + 15)	0,64 (0,34)	2,97 (1,78)	3,65 (2,60)	2,87 (1,70)
	(10 + 20)	0,34 (0,22)	1,72 (1,25)	2,08 (2,13)	1,69 (1,20)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	3,10 (0,87)	6,61 (1,06)	8,87 (1,14)	5,87 (0,98)
	(15 + 10)	1,35 (0,43)	5,99 (1,59)	8,76 (2,25)	5,68 (1,50)
	(15 + 15)	0,96 (0,31)	4,95 (2,10)	6,26 (3,70)	4,80 (2,02)
	(15 + 20)	0,48 (0,17)	2,74 (1,23)	3,37 (1,97)	2,70 (1,19)

U svim ispitanim sustavima, u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl_3 i IOA, kao i njihovih smjesa, uočen je pomak korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru, povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje brzina korozije u usporedbi s neinhibiranim sustavom.

IOA je pokazao inhibitorско djelovanje pri svim koncentracijama, dok je najveću učinkovitost od 98,22 %, postigao pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} . Bez obzira na višu brzinu korozije neinhibiranog sustava pri 80°C u odnosu na brzinu pri 60°C , pri svim koncentracijama IOA brzine korozije pri 80°C nešto su niže (od $0,803 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,039 \text{ mm god}^{-1}$) nego za isti sustav pri temperaturi od 60°C (od $1,115 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,077 \text{ mm god}^{-1}$), samim time i vrijednosti učinkovitosti pri 80°C su više nego pri 60°C . Ustanovljeno je da IOA ima bolja zaštitna svojstva pri temperaturi od 80°C , u odnosu na 60°C .

U sustavu s CeCl_3 vrijednosti R_p pokazuju porast od $331,6 \Omega \text{ cm}^{-2}$ do $628,1 \Omega \text{ cm}^{-2}$, s povećanjem koncentracije. Najveća učinkovitost od 88,68 % postignuta je pri najvećoj koncentraciji od 20 mg dm^{-3} . U usporedbi s djelovanjem IOA, CeCl_3 osim pri najnižoj koncentraciji od 5 mg dm^{-3} pokazuje nižu inhibitorску učinkovitost (tablica 18.). Kod CeCl_3 pri 80°C brzine korozije pri svim koncentracijama (od $0,535 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,248 \text{ mm god}^{-1}$) više su u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri temperaturi od 60°C ($0,232 \text{ mm god}^{-1}$ na $0,086 \text{ mm god}^{-1}$), samim time i vrijednosti učinkovitosti za sve pojedinačne koncentracije CeCl_3 pri 80°C niže su u odnosu na učinkovitosti pri 60°C . Ustanovljeno je da CeCl_3 ima lošija zaštitna svojstva pri temperaturi od 80°C , u odnosu na zaštitna svojstva koja ima pri 60°C .

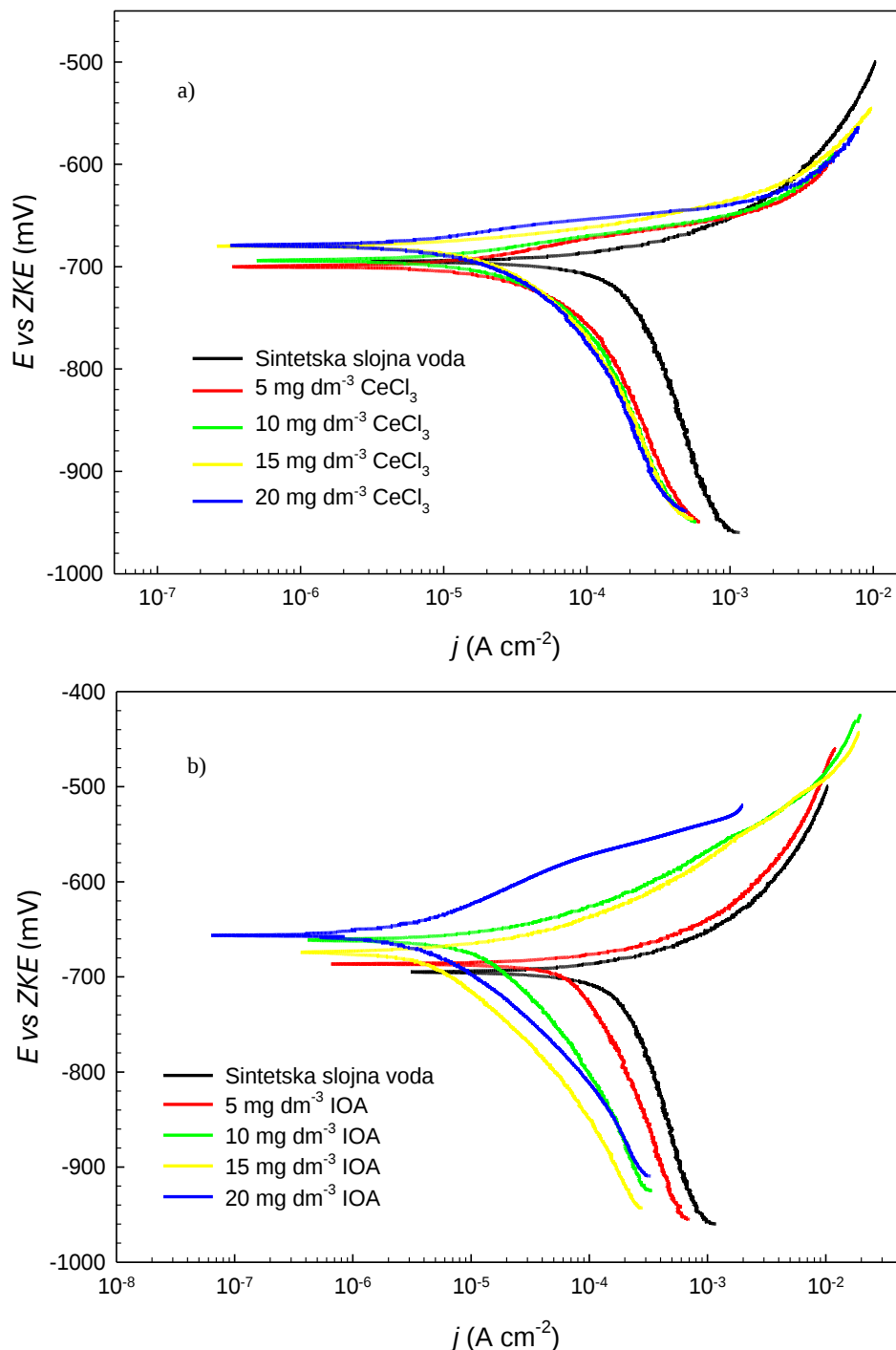
Sustav smjesa inhibitora CeCl_3 i IOA u svim kombinacijama pokazuje povećanje otpora polarizacije u usporedbi s pojedinačnim komponentama. U smjesi s 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 20 mg dm^{-3} IOA postignute su najveće vrijednosti polarizacijskog otpora od $14035,7 \Omega \text{ cm}^2$, najniža brzina korozije od $0,013 \text{ mm god}^{-1}$ i najveća učinkovitost smjese inhibitora od 99,36 %.

Sinergija prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazana je za više kombinacija smjesa inhibitora (tablica 19), dok pri temperaturi od 60°C vrijednost $S > 1$ ima samo za smjesu od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA.

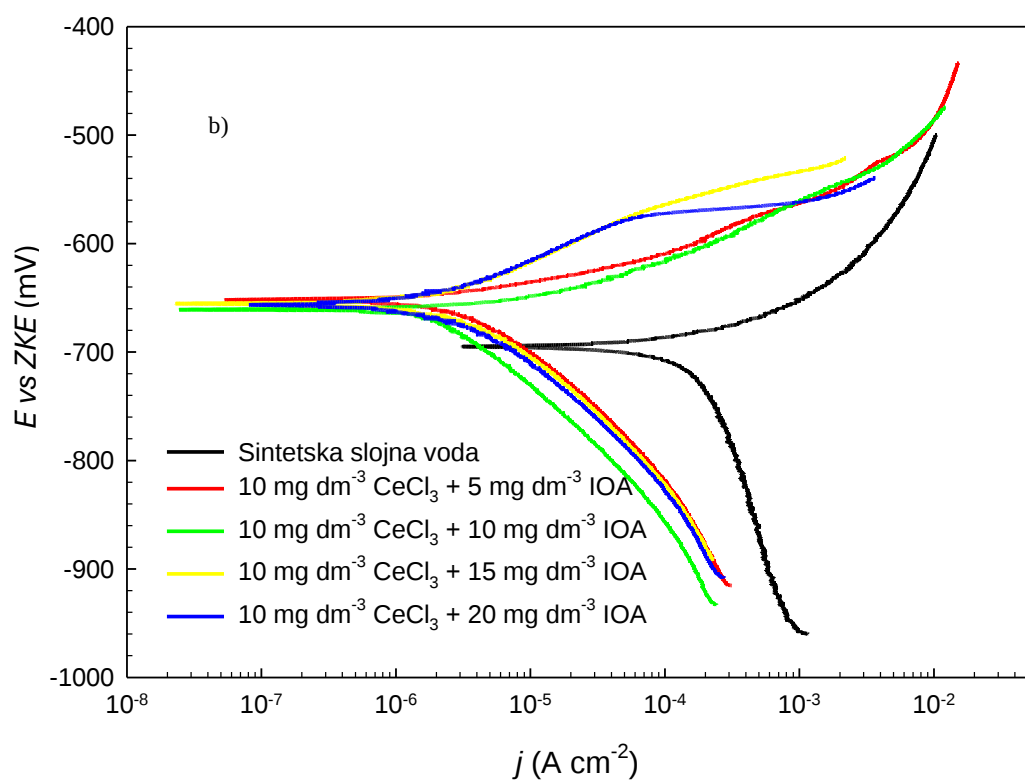
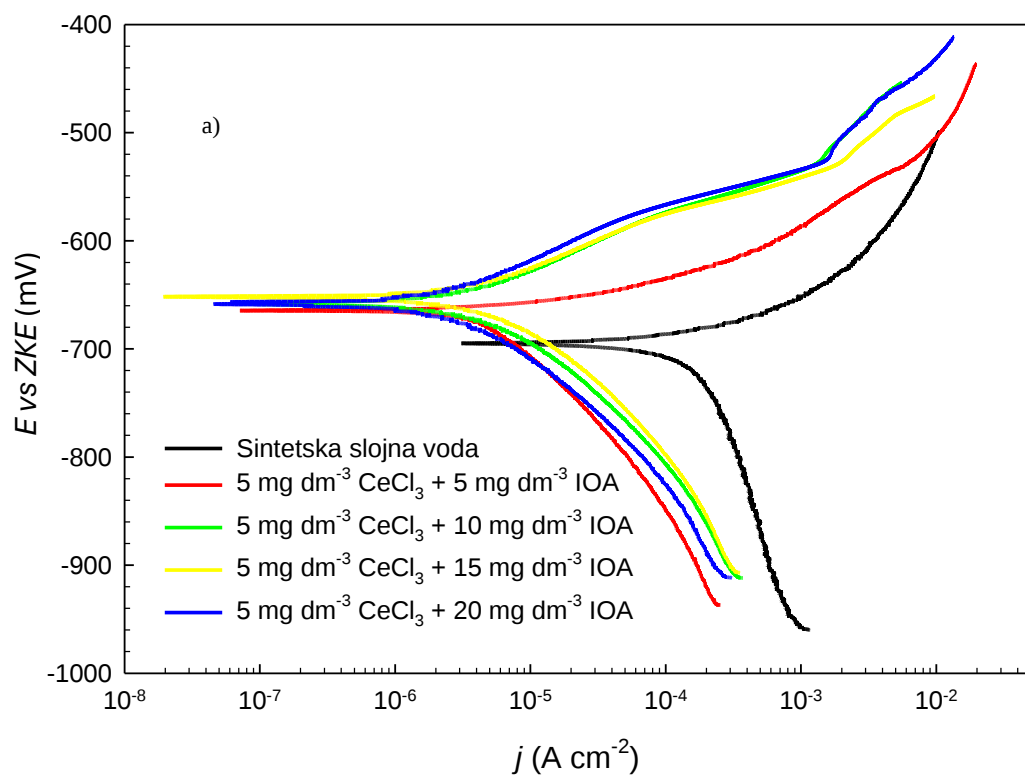
Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, pokazuju više vrijednosti S za sve kombinacije smjesa ispitane pri temperaturi od 80°C , u odnosu na one izračunate pri 60°C .

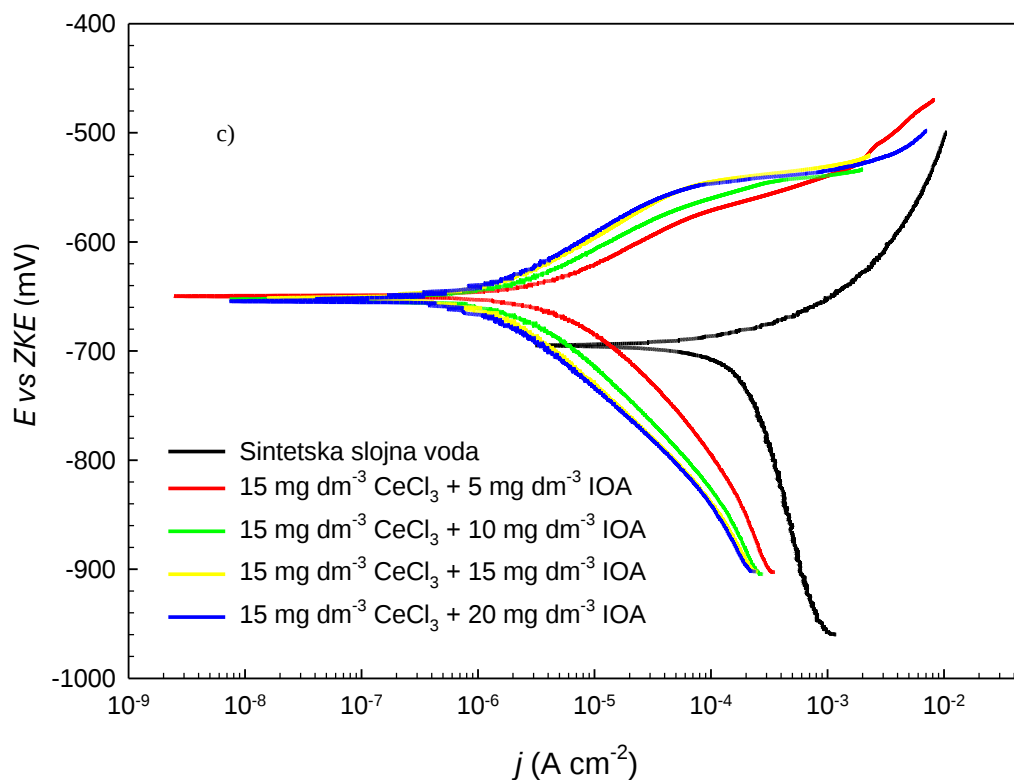
Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom pri temperaturi od 80 °C

Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 60 °C bez dodataka inhibitora, u prisutnosti pojedinačnih komponenti i njihovih smjesa prikazane su na slikama 44.a) i 44.b).



Slika 45. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 80 °C bez dodataka inhibitora i u prisutnosti različitih koncentracija a) CeCl₃, i b) IOA, nakon 24 sata izlaganja





Slika 45. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 nakon 24 sata izlaganja, pri 80°C bez dodataka inhibitora i u prisutnosti različitih smjesa spojeva: a) $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA, b) $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA i c) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA

U tablici 20. prikazani su elektrokemijski kinetički parametri (j_{kor} - gustoća korozijske struje, v_{kor} - brzina korozije, β_k i β_a - katodni i anodni Tafelov nagib i η – učinkovitost inhibitora) određeni iz polarizacijskih krivulja.

Tablica 20. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja snimljenih pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	j_{kor} (μ A cm ⁻²)	$-\beta_k$ (mV dek ⁻¹)	β_a (mV dek ⁻¹)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
SBS	0	-699	202,13	417,6	68,77	2,345	/
IOA	5	-694	84,47	296,0	42,0	0,980	58,20
	10	-678	20,89	197,0	67,9	0,242	89,68
	15	-672	12,39	202,5	50,3	0,143	93,90
	20	-651	3,50	113,3	53,1	0,040	97,95
	5	-699	70,02	290,2	40,1	0,812	65,37
CeCl ₃	10	-692	66,02	313,7	36,6	0,766	67,33
	15	-683	58,98	319,8	38,7	0,684	70,83
	20	-681	42,31	284,5	35,7	0,490	79,10
	5	-699	70,02	290,2	40,1	0,812	65,37
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	-675	7,33	173,3	36,3	0,105	95,52
	(5 + 10)	-653	4,50	115,6	57,0	0,052	97,78
	(5 + 15)	-652	4,22	104,7	53,7	0,051	97,82
	(5 + 20)	-653	2,93	103,3	57,3	0,034	98,55
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	-656	9,07	161,1	44,6	0,105	95,52
	(10 + 10)	-667	6,75	169,0	46,8	0,078	96,67
	(10 + 15)	-652	2,46	100,0	53,4	0,028	98,80
	(10 + 20)	-653	1,89	94,8	53,2	0,022	99,06
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	-650	3,89	100,2	56,7	0,045	98,08
	(15 + 10)	-649	2,25	106,8	54,6	0,026	98,89
	(15 + 15)	-648	1,38	101,3	57,3	0,016	99,31
	(15 + 20)	-650	1,25	99,8	60,2	0,014	99,40

U tablici 21. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom potentiodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom.

Tablica 21. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunatih iz rezultata dobivenih metodom potentiodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , (S , pri 60 °C)			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	3,23 (1,07)	5,21 (1,13)	7,81 (1,19)	4,22 (1,01)
	(5 + 10)	1,61 (0,16)	3,89 (0,65)	4,96 (1,18)	3,58 (0,61)
	(5 + 15)	0,97 (0,27)	2,51 (1,53)	3,21 (2,11)	2,38 (1,38)
	(5 + 20)	0,40 (0,46)	1,13 (2,09)	1,37 (3,53)	1,12 (1,97)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	3,03 (0,45)	5,01 (0,43)	7,37 (0,50)	4,09 (0,43)
	(10 + 10)	1,01 (0,36)	2,55 (1,58)	3,30 (2,94)	2,35 (1,48)
	(10 + 15)	1,66 (0,21)	4,53 (1,28)	5,86 (2,01)	4,30 (1,24)
	(10 + 20)	0,59 (0,36)	1,75 (1,82)	2,13 3,36)	1,72 (1,73)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	6,35 (0,88)	10,80 (0,93)	15,63 (1,08)	8,95 (0,88)
	(15 + 10)	2,71 (0,14)	7,44 (0,82)	9,92 (1,29)	6,87 (0,79)
	(15 + 15)	2,60 (0,12)	7,78 (1,22)	10,25 (2,71)	7,39 (1,19)
	(15 + 20)	0,83 (0,18)	2,74 (1,34)	3,35 (2,34)	2,69 (1,29)

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 dobivena metodom Tafelove ekstrapolacije nakon 24h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 80 °C, iznosi 2,345 mm god⁻¹ i dosta je viša od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 60 °C, gdje je brzina korozije iznosila 1,446 mm god⁻¹. Isto kao i kod ispitivanja pri 60 °C, polarizacijska krivulja dobivena pri 80 °C (crna krivulja -slika 45., i 46.) pokazuje katodne struje korozije djelomično pod utjecajem prijenosa tvari, dok anodne polarizacijske krivulje pokazuju linearnu ovisnost logaritma struje i potencijala, što ukazuje na područje po aktivacijskom kontrolom, tj. oksidacije željeza [110-111]. U svim ispitanim sustavima u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa, uočen je pomak korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru i smanjenje brzina korozije u usporedbi s neinhibiranim sustavom.

U sustavu koji sadrži samo IOA s porastom njegove koncentracije uočen je sve veći učinak inhibitora na katodni i anodni proces, tj. pomak katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoće struje, a time i nižim brzinama korozije, što je vidljivo iz polarizacijskih krivulja (slika 45.) i kinetičkih parametara sadržanih u tablici 21. Nagibi anodnih Tafelovih pravaca u prisutnosti IOA se neznatno mijenjaju ($42,0 \text{ mV dek}^{-1}$ – $67,9 \text{ mV dek}^{-1}$) u usporedbi s vrijednošću nagiba u neinhibiranom sustavu ($68,7 \text{ mV dek}^{-1}$). To nam jednako kao i kod ispitivanja pri 60°C ukazuje na način kako se IOA adsorbira na metalnu površinu, odnosno da blokira aktivna mjesta i sprječava odvijanje anodne reakcije, te da se mehanizma anodne reakcije nije promijenio [110-111]. U prisutnosti IOA uočeno je smanjenje nagiba katodnog Tafelovog pravca ($296,0 \text{ mV dek}^{-1}$ – $113,3 \text{ mV dek}^{-1}$), ali je on i dalje visok, što ukazuje na utjecaj difuzije na katodni proces. Korozijski potencijal pomaknut je prema pozitivnijim vrijednostima (od -694 mV do -651 mV), što ukazuje na preferenciju inhibicije anodne reakcije i povezano je s formiranjem zaštitnog filma [60-65]. Za razliku od ispitivanja pri 60°C , pomak korozijskog potencijala pri 80°C u anodnom smjeru manji je od 85 mV , u usporedbi s sustavom bez inhibitora, što ga klasificira kao mješoviti tip inhibitora korozije u ispitanim uvjetima [59-65]. Usporava koroziju smanjivanjem brzine anodnog procesa otapanja metala i katodnog procesa stvaranjem produkata korozije na površini, što nam govori da produkti korozije imaju značajniju ulogu u zaštitnim svojstvima filma na površini čelika. Brzina korozije se s povećanjem koncentracije snižava s $0,980 \text{ mm god}^{-1}$ na $0,040 \text{ mm god}^{-1}$, a učinkovitost IOA kao inhibitora korozije raste s $58,20 \%$ na $97,95 \%$. Vrijednosti učinkovitosti prikazane u tablici 20. povećavaju se s povećanjem koncentracije IOA i dosežu maksimalnu vrijednost od $97,95 \%$ pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} , što je posljedica adsorpcije molekula imidazolina na površinu čelika. Jednako kao i kod metode linearne polarizacije, bez obzira na višu brzinu korozije neinhibiranog sustava pri 80°C u odnosu na brzinu neinhibiranog sustava pri 60°C , pri svim koncentracijama vrijednosti brzina korozije kod prisutnosti IOA pri 80°C ($0,980 \text{ mm god}^{-1}$ na $0,040 \text{ mm god}^{-1}$) niže su ili podjednake u odnosu na brzine korozije izmjerene za isti sustav pri 60°C ($1,358 \text{ mm god}^{-1}$ na $0,133 \text{ mm god}^{-1}$), samim time i vrijednosti učinkovitosti za sve pojedinačne koncentracije IOA pri 80°C više su u odnosu na učinkovitosti IOA pri 60°C . I metodom Tafelove ekstrapolacije ustanovljeno je da IOA ima bolja zaštitna svojstva pri temperaturi od 80°C u odnosu na zaštitna svojstva koja ima pri 60°C .

U sustavu koji sadrži CeCl_3 pri 80 °C, pomak korozijskog potencijala u pozitivnom smjeru s povećanjem koncentracije je neznatan (-681 mV) u usporedbi s neinhibiranim sustavom (-699 mV). Pri svim ispitanim koncentracijama CeCl_3 uočeno je pomicanje katodnih i anodnih grana polarizacijskih krivulja prema nižim korozijskim strujama, međutim pomicanje je znatno manje u odnosu na isti sustav pri 60 °C. Bez obzira na slabija zaštitna svojstva CeCl_3 , ona se pripisuju stvaranju cerijevog karbonata u ispitanim uvjetima [79,112-114]. CeCl_3 pokazuje ponašanje mješovitog inhibitora korozije s prevladavajućim utjecajem na anodni proces. U prisutnosti CeCl_3 nagib katodnog Tafelovog pravca je podjednak za sve koncentracije (od 290,2 mV dek⁻¹ do 319,8 mV dek⁻¹), a CeCl_3 umjereno smanjuje nagib katodnog pravca u usporedbi s neinhibiranim sustavom (417,6 mV dek⁻¹), što ukazuje na dosta slabiji utjecaj CeCl_3 na katodnu reakciju u odnosu na isti sustav pri 60 °C, gdje je smanjenje nagiba značajnije. Isto vrijedi i za nagib anodnih Tafelovih pravaca koji su pri 80 °C također neznatno niži, što opet ukazuje na slabiji utjecaj CeCl_3 na anodnu reakciju korozije željeza, usporedno s istim sustavom pri 60 °C. Ako se izuzmu koncentracije od 5 mg dm⁻³ pri kojima CeCl_3 i IOA imaju podjednako slaba zaštitna svojstva, kod individualne prisutnosti CeCl_3 gustoće korozijskih struje (od 70,02 $\mu\text{A cm}^{-2}$ do 42,31 $\mu\text{A cm}^{-2}$) značajno su više u usporedbi s zabilježenima za iste koncentracije u prisutnosti IOA, gdje se vrijednost gustoća struje kreće od 2,89 $\mu\text{A cm}^{-2}$ do 3,50 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Usporedno s istim sustavima pri 60 °C imamo suprotnu situaciju, pri 60 °C CeCl_3 je imao bolja zaštitna svojstva od IOA, dok pri 80 °C ima znatno lošija, odnosno zaštitna svojstva IOA pri 80 °C su ostala podjednaka, a zaštitna svojstva CeCl_3 znatno su se pogoršala.

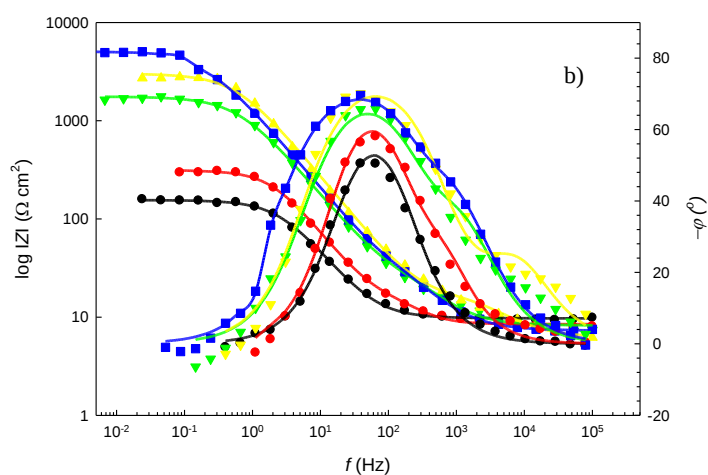
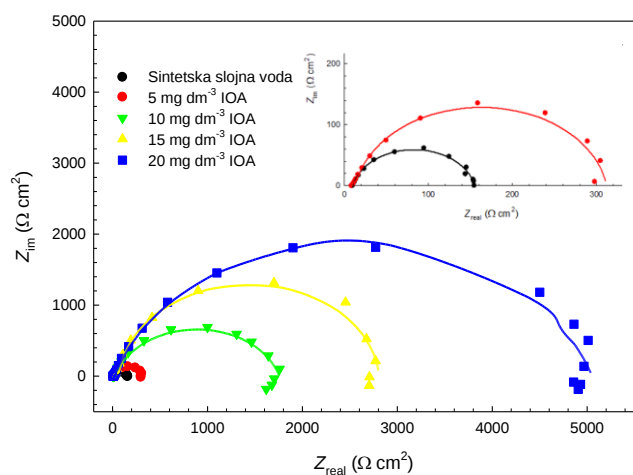
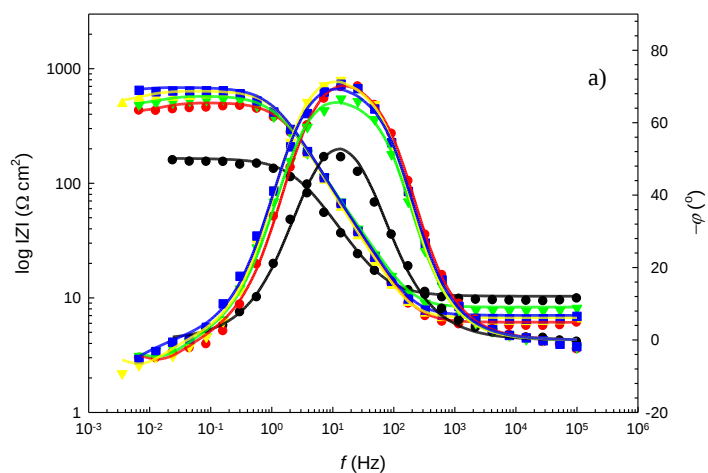
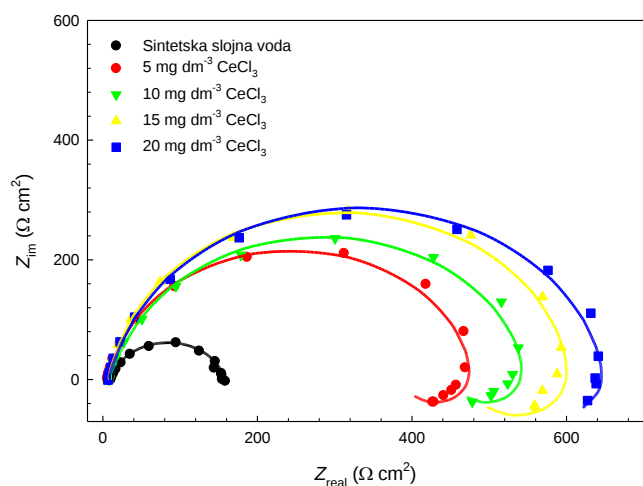
U sustavu koji sadrži smjesu inhibitora korozije vrijednosti korozijskog potencijala pokazuju pomak u anodnom smjeru u usporedbi s neinhibiranim sustavom (-699 mV). Raspon korozijskog potencijala za smjese spojeva kreće se od -675 mV do -648 mV, što smjesu inhibitora klasificira kao mješoviti tip inhibitora korozije sa značajnim učinkom na anodnu reakciju oksidacije željeza u ispitanim uvjetima. Isto kao i kod individualne prisutnosti IOA, sustav smjese inhibitora usporava koroziju smanjivanjem brzine anodnog procesa otapanja metala i katodnog procesa stvaranjem produkata korozije na površini, što nam i u ovom slučaju govori da produkti korozije imaju ulogu u zaštitnim svojstvima filma na površini čelika. Vrijednosti korozijskih struja i brzina korozije su vrlo niske u prisutnosti smjese inhibitora, već pri niskim koncentracijama inhibitora. Nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca u prisutnosti smjese inhibitora su usporedivi ili niži od onih određenih u sustavima s pojedinačnim inhibitorima, što ukazuje na utjecaj smjese inhibitora na katodne i anodne reakcije korozije (tablica 20.). Smjesa inhibitora korozije blokira metalnu površinu i smanjuje

površine dostupne za odvijanje katodnih i anodnih reakcija. Slično kao i kod rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije, sustav smjesa inhibitora CeCl_3 i IOA u svim kombinacijama pokazuje bolja zaštitna svojstva u usporedbi s pojedinačnim komponentama. U smjesi s 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 20 mg dm^{-3} IOA postignuta je najniža brzina korozije od $0,014 \text{ mm god}^{-1}$ i najveća učinkovitost smjese inhibitora od 99,40 %.

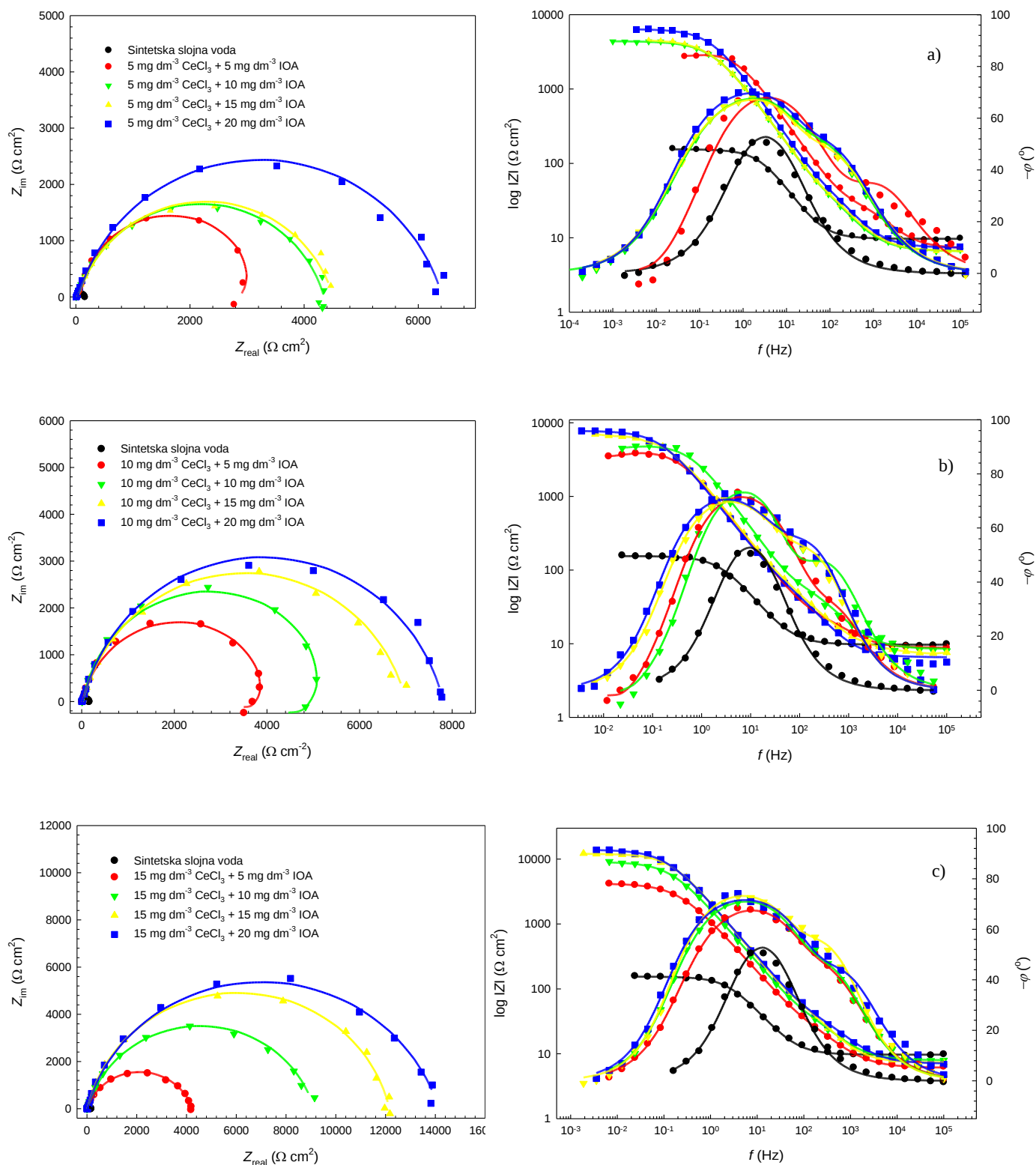
Isto kao i za metodu linearne polarizacije, sinergijski parametar ($S > 1$) prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazan je za više kombinacija smjesa inhibitora (tablica 21) u odnosu na sinergijske parametre za isti sustav pri temperaturi od 60°C , gdje je taj model ima vrijednost $S > 1$ samo za smjesu od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA. Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, pokazuju više vrijednosti sinergijskog parametra za sve kombinacije smjesa ispitane pri temperaturi od 80°C , u odnosu na one izračunate pri 60°C .

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) pri temperaturi od 80°C

Reakcijski mehanizmi na granici faze elektrolit/ugljični čelik istraživani su korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Nyquistovi i Bodeovi impedancijski spektri snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 u otopini klorida i karbonata zasićenoj s CO_2 u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih komponenti, CeCl_3 i IOA, prikazani su na slici 46., dok su spektri snimljeni u prisutnosti smjesa spojeva prikazani na slici 47. Snimljeni impedancijski spektri za sve ispitane sustave usklađeni su s istim ekvivalentnim modelima električnih krugova kao i pri temperaturi od 60°C (slika 29.). EIS parametri određeni tim usklađivanjem prikazani su u tablici 22. Na prikazanim Nyquistovim i Bodeovim dijagramima točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju vrijednosti pretpostavljenog teoretskog modela ekvivalentnog električnog kruga. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti pokazuju vrlo dobro slaganje, s odstupanjem manjim od 5 % za svaki spektar.



Slika 46. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih spojeva, a) CeCl_3 i b) IOA, nakon 24 sata izlaganja pri 80°C



Slika 47. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami impedancijskih spektara snimljenih na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti različitih smjesa spojeva: a) 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i različite koncentracije IOA, b) 10 mg dm^{-3} CeCl_3 i različite koncentracije IOA i c) 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i različite koncentracije IOA

Tablica 22. EIS parametri određeni usklađivanjem impedancijskih spektara na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, s pretpostavljenim modelom ekvivalentnog električnog kruga, nakon 24 sata izlaganja pri 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	R_{el} (Ω cm ²)	Q_{inh} (μ Ss ⁿ cm ⁻²)	R_{po} (Ω cm ²)	n_{inh}	Q_{dl} (μ Ss ⁿ cm ⁻²)	R_{ct} (Ω cm ²)	n	L (H)	R_L (Ω cm ²)	η (%)
SBS	0	9,71	/	/	/	579,7	145,7	0,880	/	/	/
IOA	5	6,26	117,5	16,2	0,955	221,8	287,6	0,886	/	/	49,33
	10	6,19	82,9	38,8	0,847	96,1	1712,6	0,845	/	/	91,49
	15	6,22	35,3	125,6	0,912	59,9	2793,2	0,921	/	/	94,80
	20	6,25	66,7	131,1	0,894	91,1	4824,0	0,819	/	/	96,99
CeCl ₃	5	6,56	174,3	93,3	0,973	111,2	290,5	0,854	862,6	89,53	49,84
	10	6,80	151,5	95,2	0,977	168,6	352,6	0,855	941,5	93,7	58,67
	15	6,54	159,8	96,4	0,971	134,4	393,9	0,874	1622,7	130,8	63,01
	20	6,61	161,8	101,4	0,978	138,6	435,4	0,851	3673,8	133,9	66,53
CeCl ₃	(5 + 5)	6,72	104,7	113,2	0,945	48,7	2742,4	0,933	1859,4	402,9	94,71
+	(5 + 10)	6,83	128,2	118,7	0,820	51,8	4153,1	0,866	887,9	97,5	96,50
	(5 + 15)	6,93	112,5	127,5	0,828	75,2	4346,0	0,845	/	/	96,65
IOA	(5 + 20)	6,36	120,0	132,2	0,836	45,2	6253,4	0,842	/	/	97,68
CeCl ₃	(10 + 5)	6,80	100,6	86,2	0,846	61,6	3074,5	0,884	3930,1	1010,6	95,21
+	(10 + 10)	6,43	64,3	99,4	0,832	57,6	4347,9	0,871	2343,8	679,5	96,61
	(10 + 15)	6,52	69,6	104,4	0,852	58,9	6994,0	0,842	/	/	97,91
IOA	(10 + 20)	6,53	77,5	115,2	0,857	59,4	7685,6	0,848	/	/	98,11
CeCl ₃	(15 + 5)	6,06	91,3	94,6	0,843	46,7	4288,6	0,895	1136,7	63,1	96,59
+	(15 + 10)	6,94	66,4	117,7	0,832	51,1	8808,7	0,861	/	/	98,34
	(15 + 15)	6,45	64,3	144,6	0,844	28,2	12002,5	0,902	/	/	98,77
IOA	(15 + 20)	6,28	73,2	149,2	0,807	26,81	13950,7	0,911	/	/	98,87

Tablica 23. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunati iz rezultata dobivenih metodom impedancijske spektroskopije, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, nakon 24 sata izlaganja pri 80 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , (S pri 60 °C)		
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	4,91 (1,15)	6,47 (1,17)	9,64 (1,19)
	(5 + 10)	1,31 (0,41)	2,36 (0,68)	2,57 (0,96)
	(5 + 15)	0,91 (0,26)	1,69 (0,53)	1,79 (0,61)
	(5 + 20)	0,65 (0,16)	1,25 (0,35)	1,29 (0,38)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	4,46 (0,74)	6,23 (0,75)	8,75 (0,76)
	(10 + 10)	1,08 (0,59)	2,28 (1,17)	2,57 (1,93)
	(10 + 15)	1,20 (0,62)	2,65 (1,69)	2,87 (2,15)
	(10 + 20)	0,66 (0,35)	1,52 (1,04)	1,58 (1,22)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	5,55 (0,68)	8,02 (0,70)	10,88 (0,70)
	(15 + 10)	2,00 (0,40)	4,70 (0,94)	5,42 (1,30)
	(15 + 15)	1,56 (0,32)	3,88 (1,25)	4,22 (1,92)
	(15 + 20)	0,98 (0,19)	2,53 (0,84)	2,65 (1,12)

Nyquistov dijagram snimljen na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez inhibitora pokazuje postojanje jednog kapacitivnog polukruga, kao što je prikazano na slici 46. Bodeov dijagram također pokazuje postojanje jedne vremenske konstante, što ukazuje na aktivni proces korozije i stvaranje produkata korozije koji nemaju dobra zaštitna svojstva [20,40]. U analizi EIS spektra za neinhibirani sustav korišten je ekvivalentni električni krug prikazan na slici 29.a. Podjednako kao i kod ispitivanja pri 60 °C, polarizacijske krivulje za neinhibirani sustav pri 80 °C (slika 46.) pokazuju utjecaj difuzije na katodnu reakciju, međutim to se ne opaža u snimljenom impedancijskom spektru. Viša vrijednost faktora proporcionalnosti u odnosu na inhibirane sustave $Q_{dl} = 579,7 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ u skladu je s podacima iz literature i s visokom vrijednošću kapaciteta elektrokemijskog dvosloja u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, a rezultat je velike površine dostupne za taloženje produktima korozije. Kod ispitivanja u neinhibiranom sustavu pri 60 °C vrijednost faktora proporcionalnosti bila je skoro tri puta viša ($14637 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) no vrijednosti R_{ct} su niže pri 80 °C jer je kinetika anodne reakcije otapanja metala dosta brža pri višoj temperaturi, a produkti

korozije očito nedovoljno dobro prekrivaju površinu čelika i nisu dovoljno kompaktni da bi imali dobra zaštitna svojstva.

U sustavu s CeCl_3 , također je uočeno povećanje realnih i imaginarnih komponenti impedancije na Nyquistovom dijagramu (slika 46.a) povećanjem koncentracije CeCl_3 , što se može pripisati stvaranju zaštitnog filma. U odnosu na isti sustav pri temperaturi od 60 °C vrijednosti su dosta manje, što znači da CeCl_3 ima slabija zaštitna svojstva pri 80 °C. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u principu prati rezultate dobivene metodama linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije dobivene pri temperaturi od 80 °C, odnosno potvrđuje slabija zaštitna svojstva u sustavu s CeCl_3 u odnosu na sustav s IOA, što se vidi po nižim vrijednostima realnih i imaginarnih komponenti impedancije na Nyquistovim dijagramima i impedancijskim parametrima (slika 46., tablica 22.). Snimljeni spektri pri 80 °C isto kao i kod 60 °C pokazuju postojanje male induktivne petlje u niskofrekventnom području što nam ukazuje da adsorbirani sloj inhibitora postaje nestabilan i desorbira se s metalne površine, te pojačava procese relaksacije adsorpcije-desorpcije inhibitora.. Kao rezultat destabilizacije adsorbiranog sloja inhibitora, anodno otapanje metala se povećava [102,106]. Na Bodeovim dijagramima prisutan je jedan vrh faznog kuta čiji se maksimum širi i povećava s povećanjem koncentracije CeCl_3 , što se može pripisati stvaranju filma inhibitora na površini ugljičnog čelika [115-119]. Impedancijski modul također se povećava s povećanjem koncentracije CeCl_3 . Budući da snimljeni impedancijski spektri u prisutnosti CeCl_3 pokazuju postojanje induktivne petlje, u analizi je korišten ekvivalentni električni krug prikazan na slici 29.c. Prema vrijednostima u tablici 22. otpori prijenosu naboja, R_{ct} , u prisutnosti CeCl_3 su viši od otpora prijenosa naboja za neinhibirani sustav, a rastu s povećanjem koncentracije CeCl_3 . Vrijednosti otpora su dosta niže u odnosu na isti sustav pri 60 °C, međutim treba napomenuti i da je vrijednost otpora prijenosa naboja neinhibiranog sustava također više nego duplo niža u odnosu na vrijednost otpora prijenosa naboja neinhibiranog sustava pri 60 °C. Iz tog razloga se učinkovitosti CeCl_3 pri 80 °C (od 49,84 % do 66,53 %) ne razlikuju previše u odnosu na učinkovitosti za CeCl_3 izračunate pri 60 °C (od 57,50 % do 77,46 %). I kod ispitivanja pri 80 °C vrijednosti konstantno-faznog elementa, Q_{dl} , pokazuju niže vrijednosti (od 111,2 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ do 168,6 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom (579,7 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$), što ukazuje na adsorpciju CeCl_3 odnosno $(\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ na površini čelika. Pri 60 °C CeCl_3 je imao bolja zaštitna svojstva od IOA, dok pri 80 °C ima lošija, odnosno zaštitna svojstva IOA pri 80° C su ostala podjednaka, a zaštitna svojstva CeCl_3 su se pogoršala.

Utjecaj IOA pri 80 °C na Nyquistovim dijagramima (slika 46.b) očituje se kroz povećanje promjera kapacitivnih polukrugova s porastom koncentracije IOA. Pri koncentracijama iznad 5 mg dm⁻³ na Nyquistovim dijagramima, a posebno Bodeovom dijagramu, uz vremensku konstantu u niskofrekventnom području uočava se pojava vremenske konstante u visokofrekventnom području. Maksimumi vrhova faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju se s porastom koncentracije, kao i impedancijski moduli. Ponašanje IOA na površini čelika pri 80 °C vrlo je slično onome ponašanju IOA pri 60 °C, gdje također sve gore navedeno ukazuje na stvaranje filma IOA na površini čelika.. U analizi snimljenih impedancijskih spektara korišten je ekvivalentni električni krug prikazan na Slici 29.b, a postignuto je vrlo dobro slaganje. Rezultati analize (tablici 22.) pokazuju povećanje otpora prijenosa naboja od 287,6 Ω cm² do 4824,0 Ω cm² s porastom koncentracije IOA od 5 mg dm⁻³ do 20 mg dm⁻³, što ukazuje na zaštitni učinak filma inhibitora protiv korozije ugljičnog čelika u ispitanim uvjetima. Niže vrijednosti Q_{dl} (od 221,8 μS sⁿ cm⁻² do 59,9 μS sⁿ cm⁻²) u usporedbi s neinhibiranim sustavom (579,7 μS sⁿ) ukazuju na adsorpciju IOA na površinu ugljičnog čelika. Učinkovitost IOA kao inhibitora korozije povećava se s porastom koncentracije od 49,33 % do 96,99 % i pokazuje najveću učinkovitost od 96,99 % pri koncentraciji od 20 mg dm⁻³. Slično kao i kod prijašnjih elektrokemijskih metoda, s obzirom na višu brzinu korozije, odnosno nižu vrijednost polarizacijskog otpora neinhibiranog sustava pri 80 °C u odnosu na neinhibirani sustav pri 60 °C, i podjednake vrijednosti polarizacijskog otpora u prisutnosti IOA pri 80 °C u odnosu na isti sustav pri 60 °C, imamo više vrijednosti učinkovitosti za sve pojedinačne koncentracije IOA pri 80 °C u odnosu na učinkovitosti IOA pri 60 °C.

U sustavu smjesa inhibitora korozije pri temperaturi od 80 °C imamo vrlo slično ponašanje kao i pri temperaturi od 60 °C, s izraženijim sinergijskim učinkom. Impedancijski spektri (Nyquistovi i Bodeovi dijagrami) snimljeni za smjese spojeva CeCl₃ i IOA prikazani su na slici 47., dok su rezultati usklađivanja s ekvivalentnim električnim krugovima sadržani u tablici 22. Snimljeni impedancijski spektri u prisutnosti smjesa spojeva u nekim kombinacijama koncentracija pokazuju postojanje induktivne petlje i njih se najbolje usklađivanje postiže s modelom prikazanim na slici 29.c. Za one kombinacije smjesa spojeva čiji spektri ne pokazuju postojanje induktivne petlje najbolje usklađivanje postiže se s modelom ekvivalentnog električnog kruga prikazanim na slici 29.b. U prisutnosti smjesa spojeva Bodeovi dijagrami pokazuju pojavu vrhova faznog kuta u niskofrekventnom i visokofrekventnom području. Maksimumi faznog kuta u niskofrekventnom području su viši i širi u usporedbi s neinhibiranim

sustavom, dok se maksimumi faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju i pomiču prema višem frekventnom području s porastom koncentracija smjesa spojeva. Sve ovo ukazuje na to da ispitane smjese spojeva tvore film inhibitora na površini čelika [102,126].

EIS spektri za smjese spojeva slični su onima za IOA, ali s izraženijim učinkom inhibicije. Tablica 22. pokazuje da s porastom koncentracije CeCl_3 (od 5 mg dm^{-3} do 15 mg dm^{-3}) i IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}) postižu više vrijednosti otpora prijenosu naboja (od $2742,4 \Omega \text{ cm}^2$ do $13950,7 \Omega \text{ cm}^2$). Smjesa s najvišim koncentracijama od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 20 mg dm^{-3} IOA pokazala je najviši otpor prijenosu naboja od $13950,7 \Omega \text{ cm}^2$ i najveću učinkovitost od 98,87 %. U prisutnosti smjesa spojeva na površini ugljičnog čelika stvara se zaštitni sloj koji ima bolja zaštitna svojstva u usporedbi s sustavom individualne prisutnosti IOA. Vrijednosti Q_{dl} u prisutnosti smjesa inhibitora znatno su niže i od vrijednosti Q_{dl} za neinhibirani sustav i od vrijednosti Q_{dl} u sustav individualne prisutnosti IOA. Kod ispitivanja pri temperaturi od 60°C vrijednosti Q_{dl} za sustav smjesa i sustav individualne prisutnosti IOA bile su podjednake. Pri temperaturi od 80°C sustav smjesa inhibitora u odnosu na isti sustav pri 60°C ima niže vrijednosti Q_{dl} , više vrijednosti polarizacijskog otpora i pokazuje bolja zaštitna svojstva pri svim kombinacijama koncentracija smjesa inhibitora. Isto kao i kod metoda linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije, sinergija je ($S > 1$) prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazana za više kombinacija smjesa inhibitora (tablica 23.) u odnosu na isti sustav pri temperaturi od 60°C , gdje je taj model ima vrijednost $S > 1$ samo za smjesu od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA. Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, pokazuju više vrijednosti S za sve kombinacije smjesa ispitane pri temperaturi od 80°C , u odnosu na one izračunate pri 60°C . Usporedno, rezultati dobiveni različitim elektrokemijskim metodama pokazuju vrlo slično ponašanje za sve ispitane sustave.

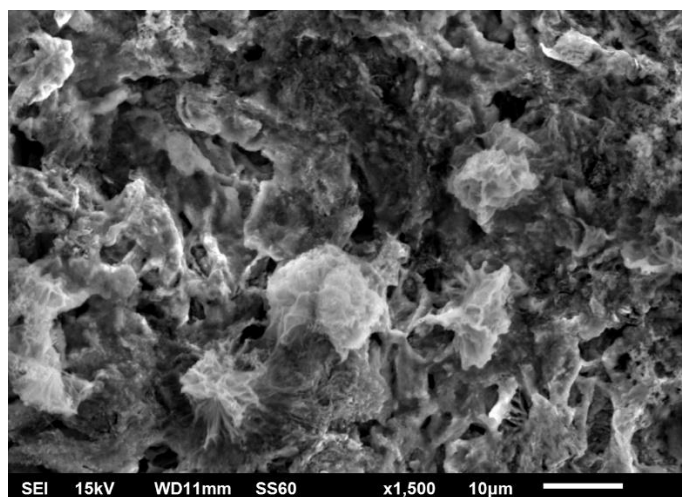
4.1.2.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 80 °C

S obzirom da je kod ispitivanja pri 60 °C većina ispitnih metoda pokazala najvišu učinkovitost za smjesu od 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA, te je stoga površina čelika izložena sustavu te smjesa spojeva odabrana za analizu površine, kao i koncentracije pojedinačnih spojeva. Shodno tome kod ispitivanja pri 80 °C za analizu površine odabrane su iste koncentracije smjese, kao i koncentracije pojedinačnih spojeva. Slika 48. prikazuje SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja otopini sintetske slojne vode zasićene s CO₂ u prisutnosti pojedinačnih spojeva od 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (a), 15 mg dm⁻³ IOA (b) i njihovih smjesa (c). Odgovarajuća EDS analiza mapiranja elemenata na površini ugljičnog čelika prikazana je na slici 49..

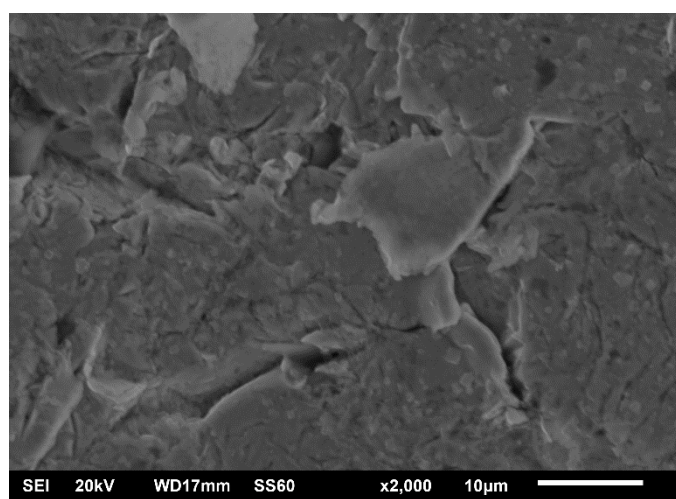
SEM slika površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja otopini sintetske slojne vode zasićene s CO₂ u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (slika 48.a) pokazuje površinski film, a isto kao i kod ispitivanja pri 60 °C mapiranje elemenata i zbirni EDS spektar (slika 49.a i 50.a) sugeriraju da se formirani tanki film koji sadrži Ce, O i C, koji prema XRD analizi (slika 51.) odgovara cerijevom karbonatu, Ce₂(CO₃)₃. Ramanov spektar za sustav u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (slika 52.a) sugerira postojanje simetričnog rastezanja Ce–O veze na 454 cm⁻¹ [120]. Dakle i kod ispitivanja pri temperaturi od 80 °C dolazi do stvaranja cerijevog karbonata u CO₂ zasićenim vodenim sustavima, samo što se kroz ispitivanja pokazalo da taj film ima slabija zaštitna svojstva u odnosu na film koji se stvara pri 60 °C.

Slika 48.b pokazuje SEM snimku površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti 15 mg dm⁻³ IOA. I kod ispitivanja pri temperaturi od 80 °C, adsorpcija preko aktivnih mjesta molekule IOA potvrđena je snimljenim Ramanovim spektrom prikazanim na slici 52.b. Vrpca na 1354 cm⁻¹ odgovara (C–N) rastezanju jednostruke veze, dok vrpca na 1583 cm⁻¹ odgovara (N=C) rastezanju dvostruke veze u heteroatomskom prstenu. [122-124].

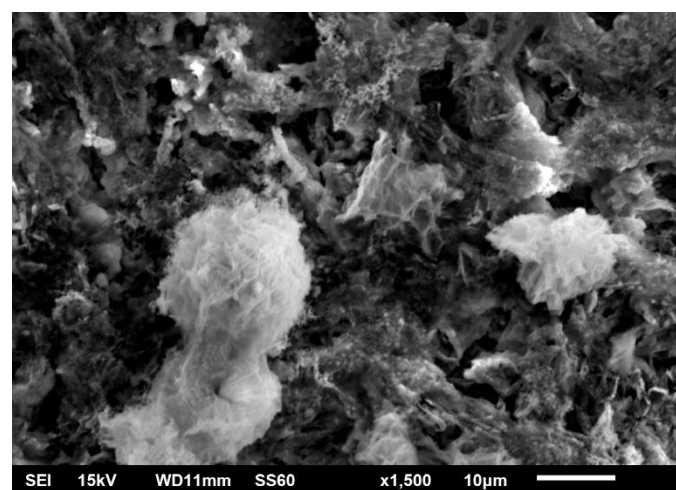
Usporedno za sva sustave, SEM slike snimljene na površinama koje su bile izložene sintetskoj slojnoj vodi pri 80 °C u odnosu na površine koji su bile izložene sintetskoj slojnoj vodi pri 60 °C (slika 30.) ukazuju na nastajanje nehomogenijih filmova s više korozijskih produkata pri 80 °C.



(a)

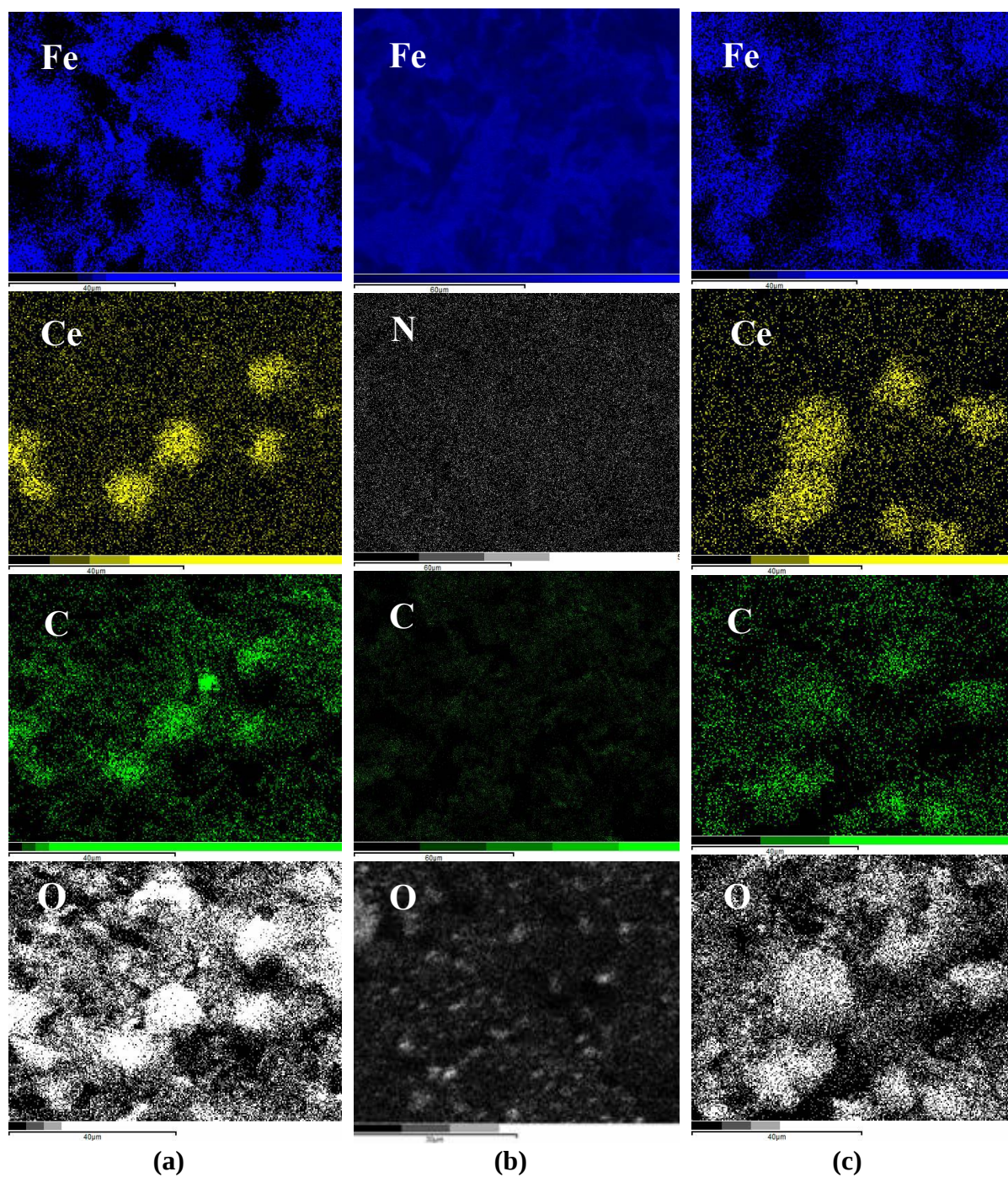


(b)

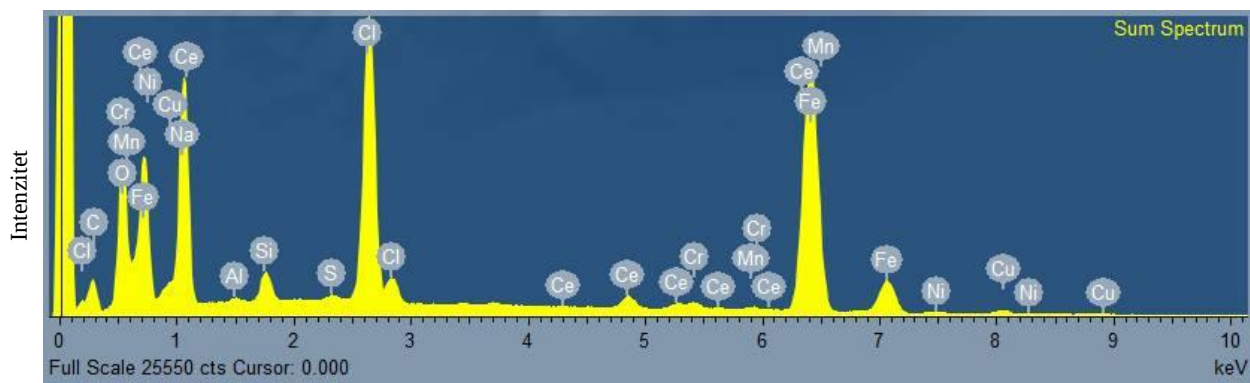


(c)

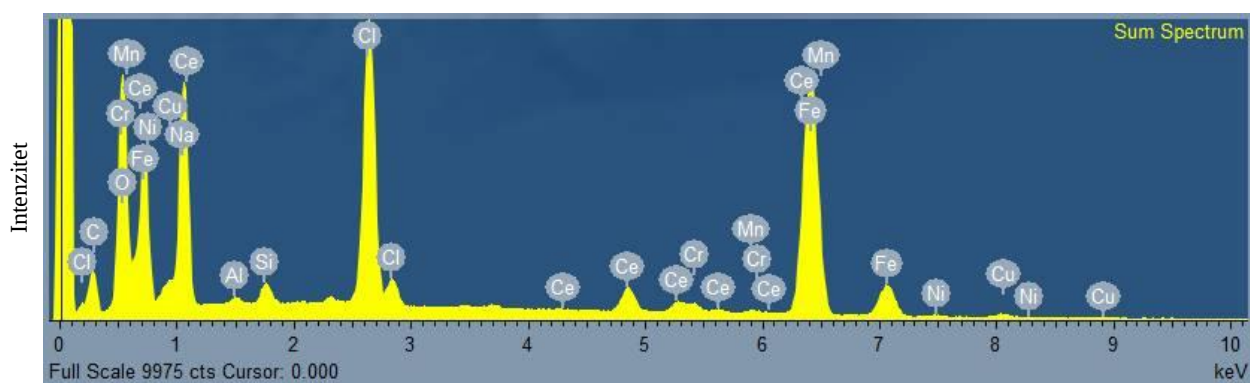
Slika 48. SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$, (b) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$ i (c) smjese $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$



Slika 49. EDS analiza mapiranja elemenata na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti (a) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ (b) 15 mg dm⁻³ IOA i (c) smjese 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA

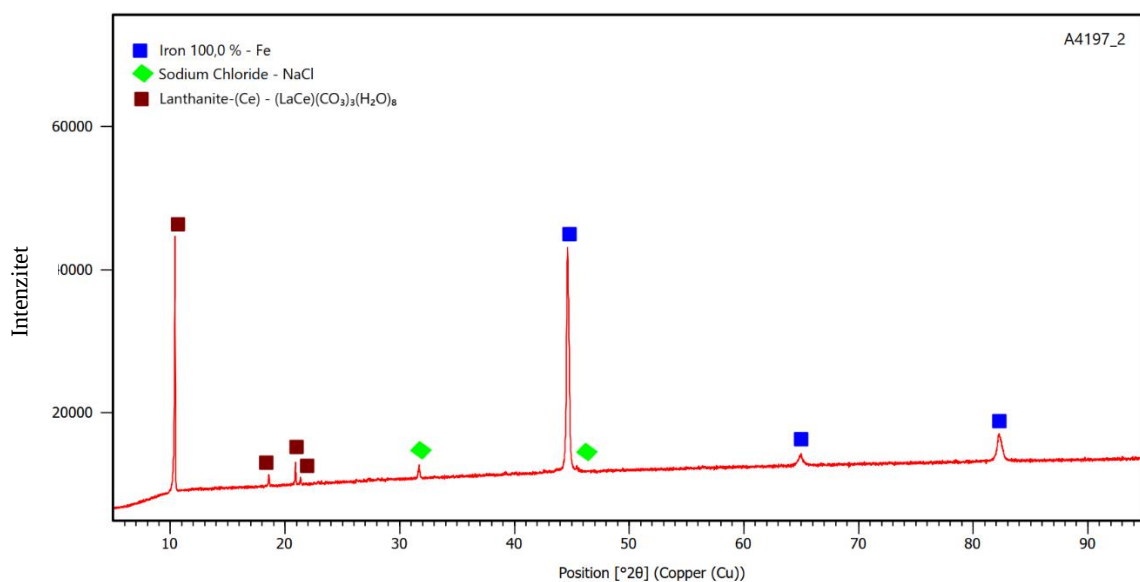


(a)

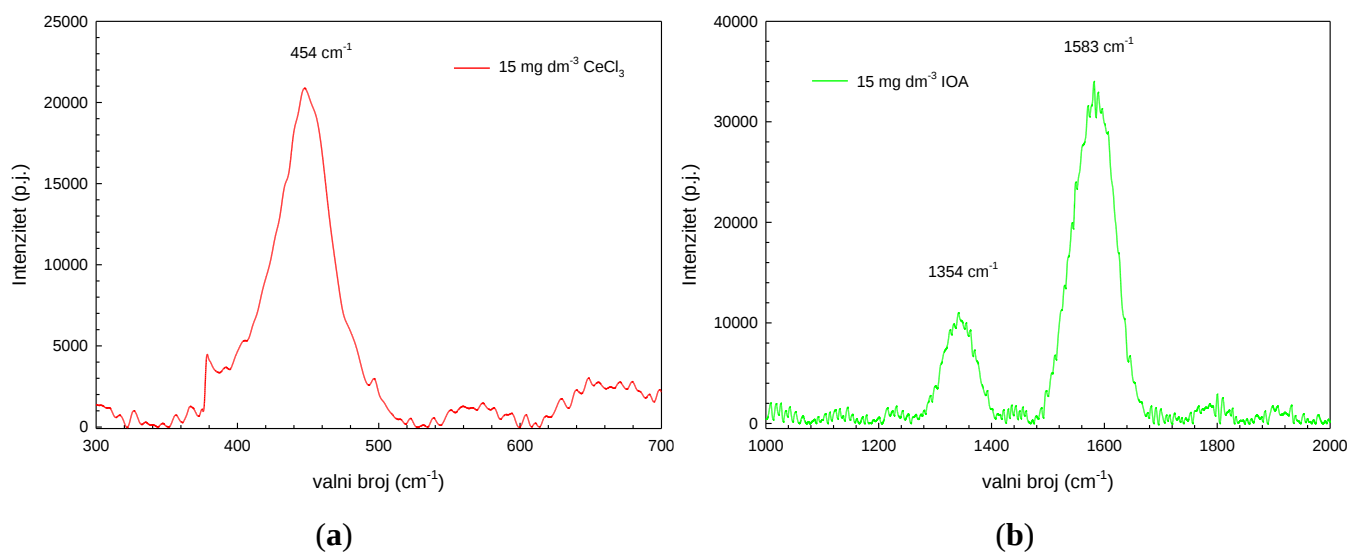


(b)

Slika 50. Zbirni EDS spektar površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti (a) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i (b) smjese 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA

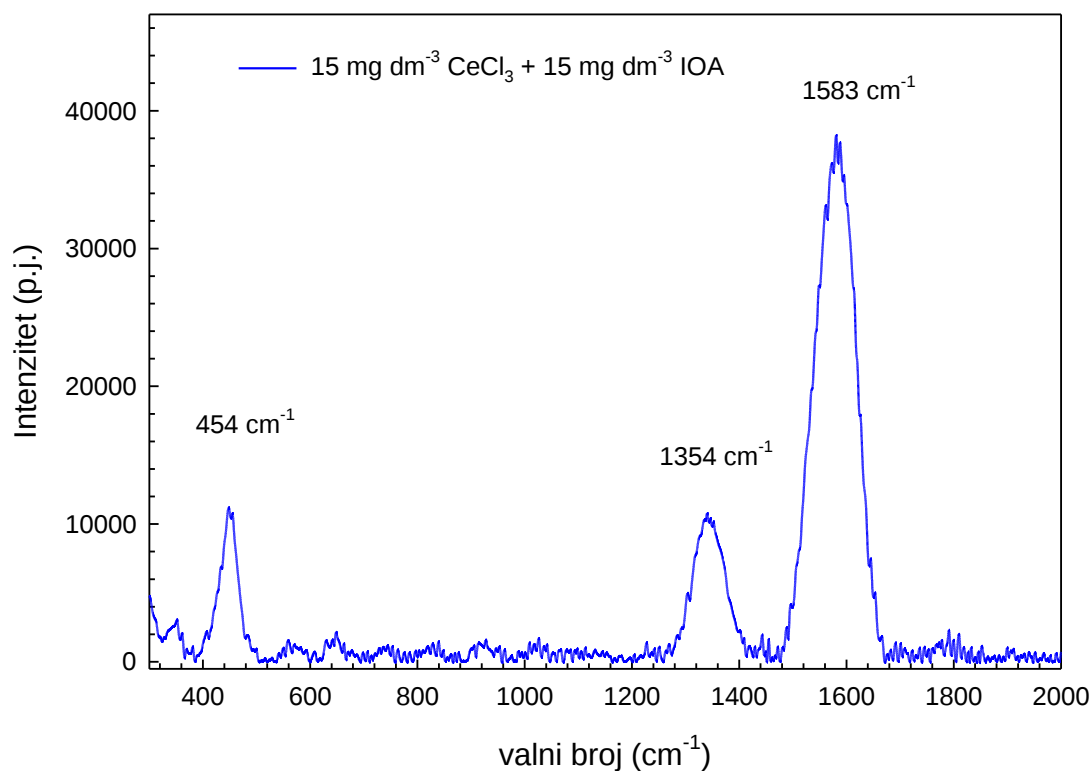


Slika 51. Difraktogram rendgenskih zraka površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ s 15 mg dm⁻³ CeCl₃



Slika 52. Ramanovi spektri snimljeni na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti (a) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i (b) 15 mg dm⁻³ IOA pri 80 °C

SEM slika površine čelika nakon izlaganja sustavu smjese CeCl₃ i IOA (Slika 48.c) pokazuje postojanje gornjeg površinskog filma sličnog onom za sustav s individualnom prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl₃. Ispitivanja su pokazala da ukupno film smjese inhibitora stvoren u tom vremenskom razdoblju ima dobra zaštitna svojstva. Mapiranje elemenata i zbirni EDS spektar (Slika 49.c i 50.b) također sugeriraju da se formirani film sastoji od Ce-O-C spoja, tj. da se radi o cerijevom karbonatu, Ce₂(CO₃)₃. Gotovo identično kao i kod ispitivanja pri 60 °C, s nešto drukčijim intenzitetima Ramanov spektar površine čelika nakon izlaganja smjesi spojeva pri 80 °C (Slika 53.) pokazuje postojanje vrpce koje odgovaraju i C-N/N=C rastezanju (1350 cm⁻¹ / 1550 cm⁻¹) i Ce-O rastezanju (454 cm⁻¹), što nam govori da se na površini čelika stvorio film koji se sastoji i od imidazolina i od cerijevom karbonata, a s obzirom da su vrpce ostale na relativno na istim mjestima u spektru znači da adsorbirani imidazolin i nataloženi cerijev karbonat međusobno ne reagiraju već se samo nadopunjuju [112-114,122-124]. Mali pomaci u načinima rastezanja u usporedbi s pojedinačnim komponentama posljedica su interakcije komponenti adsorbiranih na površini elektrode. Poboljšani/sinergijski učinak smjese spojeva na površini ugljičnog čelika može se objasniti učinkom začepjenja pora cerijevog karbonata u filmu imidazolina[102,112-114]. Cerijev karbonat popunjava pore adsorbiranog filma IOA i čini površinski film kompaktnijim i s boljim zaštitnim svojstvima.



Slika 53. Ramanov spektar snimljen na površini ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti smjese 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA

Kod ispitivanja pri temperaturi od 80 °C, površinske analize su također pokazale postojanje zaštitnih filmova na površini ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sustavu u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa.

4.1.3. Ispitivanja pri temperaturi od 40 °C

4.1.3.1. Metoda mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 40 °C

Rezultati ispitivanja metodom gubitka mase u periodu od tri dana prikazani su u tablici 24 (vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , učinkovitosti inhibitora, η , za neinhibirani sustav i sustave u prisutnosti pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa pri različitim koncentracijama, γ).

Tablica 24. Rezultati dobiveni metodom gubitka mase u periodu od tri dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
Sintetska slojna voda	0	1,31	/
IOA	5	0,97	25,95
	10	0,54	58,77
	15	0,37	71,75
	20	0,22	83,20
CeCl ₃	5	0,51	61,06
	10	0,49	62,59
	15	0,47	64,12
	20	0,49	62,59
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	0,31	76,33
	(5 + 10)	0,24	81,67
	(5 + 15)	0,19	85,49
	(5 + 20)	0,12	90,83
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	0,21	83,96
	(10 + 10)	0,27	79,38
	(10 + 15)	0,14	89,31
	(10 + 20)	0,10	92,36
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	0,10	92,36
	(15 + 10)	0,07	94,65
	(15 + 15)	0,05	96,18
	(15 + 20)	0,07	94,65

U tablici 25. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S, izračunate iz rezultata dobivenih metodom mjerenja gubitka mase za period od 3 dana izlaganja, za četiri najčešće korištena modela za izračun granične učinkovitosti inhibicije smjese inhibitora, $\eta^{\text{granična}}$.

Tablica 25. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom mjerenja gubitka mase, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri temperaturi od 40 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara pri 60 °C i 80 °C

Sustav	γ (mg L ⁻¹)	Sinergijski parameter, S , pri 40 °C, (S , pri 60 °C/ 80 °C)			
		Aramaki-Hackerman	p -Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,21 (1,18 / 1,37)	1,44 (1,54 / 1,64)	1,64 (1,84 / 2,13)	1,07 (1,20 / 1,16)
	(5 + 10)	0,87 (1,04 / 1,06)	1,36 (1,67 / 1,50)	2,12 (2,42 / 2,03)	1,09 (1,35 / 1,16)
	(5 + 15)	0,75 (0,63 / 0,85)	1,34 (1,16 / 1,33)	1,99 (1,93 / 1,63)	1,12 (0,09 / 1,10)
	(5 + 20)	0,71 (0,40 / 0,77)	1,45 (1,00 / 1,24)	1,85 (1,23 / 1,48)	1,28 (0,91 / 1,05)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	1,72 (2,59 / 1,38)	2,06 (3,39 / 1,72)	2,37 (4,10 / 2,15)	1,55 (2,63 / 1,26)
	(10 + 10)	0,74 (1,60 / 0,93)	1,18 (2,59 / 1,40)	1,84 (3,81 / 2,09)	0,95 (2,10 / 1,11)
	(10 + 15)	0,98 (1,24 / 0,89)	1,79 (2,31 / 1,52)	2,71 (3,86 / 2,01)	1,50 (1,94 / 1,28)
	(10 + 20)	0,82 (0,46 / 0,78)	1,71 (1,16 / 1,39)	2,22 (1,43 / 1,77)	1,51 (1,06 / 1,19)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	3,48 (3,13 / 1,35)	4,17 (4,07 / 1,72)	4,71 (4,85 / 2,09)	3,16 (3,17 / 1,30)
	(15 + 10)	2,76 (2,86 / 1,16)	4,44 (4,59 / 1,86)	6,73 (6,67 / 3,00)	3,58 (3,72 / 1,50)
	(15 + 15)	2,65 (3,30 / 1,14)	4,91 (6,07 / 2,11)	7,59 (10,04 / 2,95)	4,14 (5,09 / 1,79)
	(15 + 20)	1,12 (0,95 / 1,10)	2,41 (2,33 / 2,14)	3,18 (2,87 / 2,85)	2,14 (2,14 / 1,85)

Tablica 26. Rezultati vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za period od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C

Sustav :	SP	CeCl ₃	CeCl ₃	IOA	IOA	CeCl ₃ / IOA	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	0	5	10	5	10	5 / 5	10 / 10
Brzina korozije / mm god ⁻¹							
1. dan	1,547					0,465	0,438
2. dan	1,492	0,525	0,489	1,111	0,767	0,384	0,376
3. dan	1,313	0,517	0,496	0,972	0,543	0,317	0,278
4. dan						0,296	0,239
5. dan			0,492	0,755	0,442		
6. dan		0,593	0,527				
7. dan				0,699	0,489	0,207	0,149
8. dan		0,617	0,577	0,654	0,414		
9. dan							
10. dan		0,602	0,583	0,687	0,438	0,173	0,153
12. dan						0,181	0,158
14. dan						0,185	0,157

U tablici 26. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase u periodu od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa.

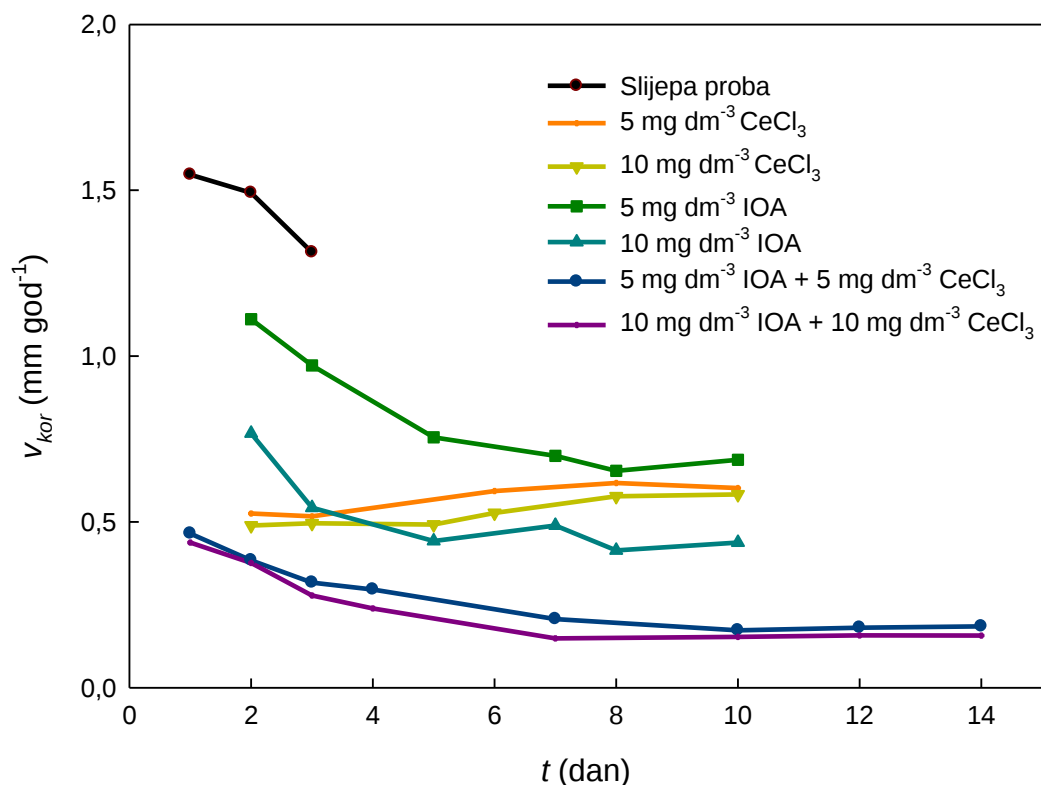
U tablici 27. prikazane su vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije, pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.

Tablica 27. Rezultati vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , dobivene metodom gubitka mase za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C

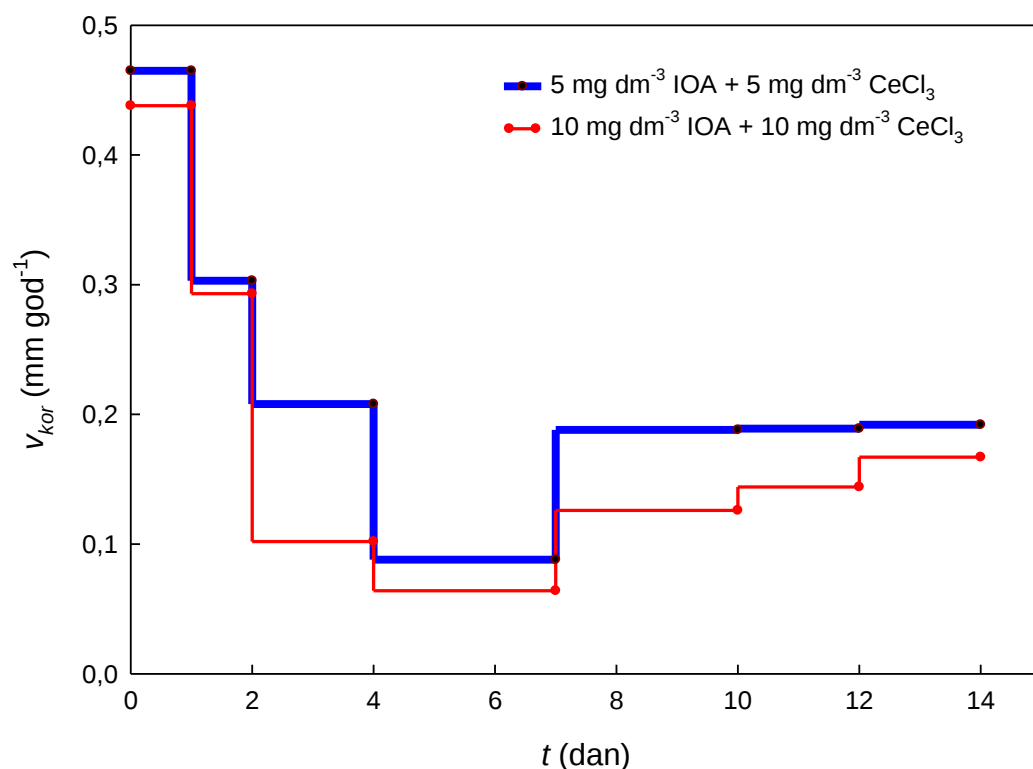
Sustav :	CeCl ₃ / IOA	Sustav :	CeCl ₃ / IOA
γ (mg dm ⁻³) :	5 / 5	γ (mg L ⁻¹) :	10 / 10
1. dan	0,465	1. dan	0,438
1. do 2. dan	0,303	1. do 2. dan	0,293
2. do 4. dan	0,208	2. do 4. dan	0,102
4. do 7. dan	0,088	4. do 7. dan	0,064
7. do 10. dan	0,188	7. do 10. dan	0,126
10. do 12. dan	0,189	10. do 12. dan	0,144
12. do 14. dan	0,192	12. do 14. dan	0,167

Slika 54. prikazuje vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase u periodu od 1 do 14 dana, za neinhibirani sustav i za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa.

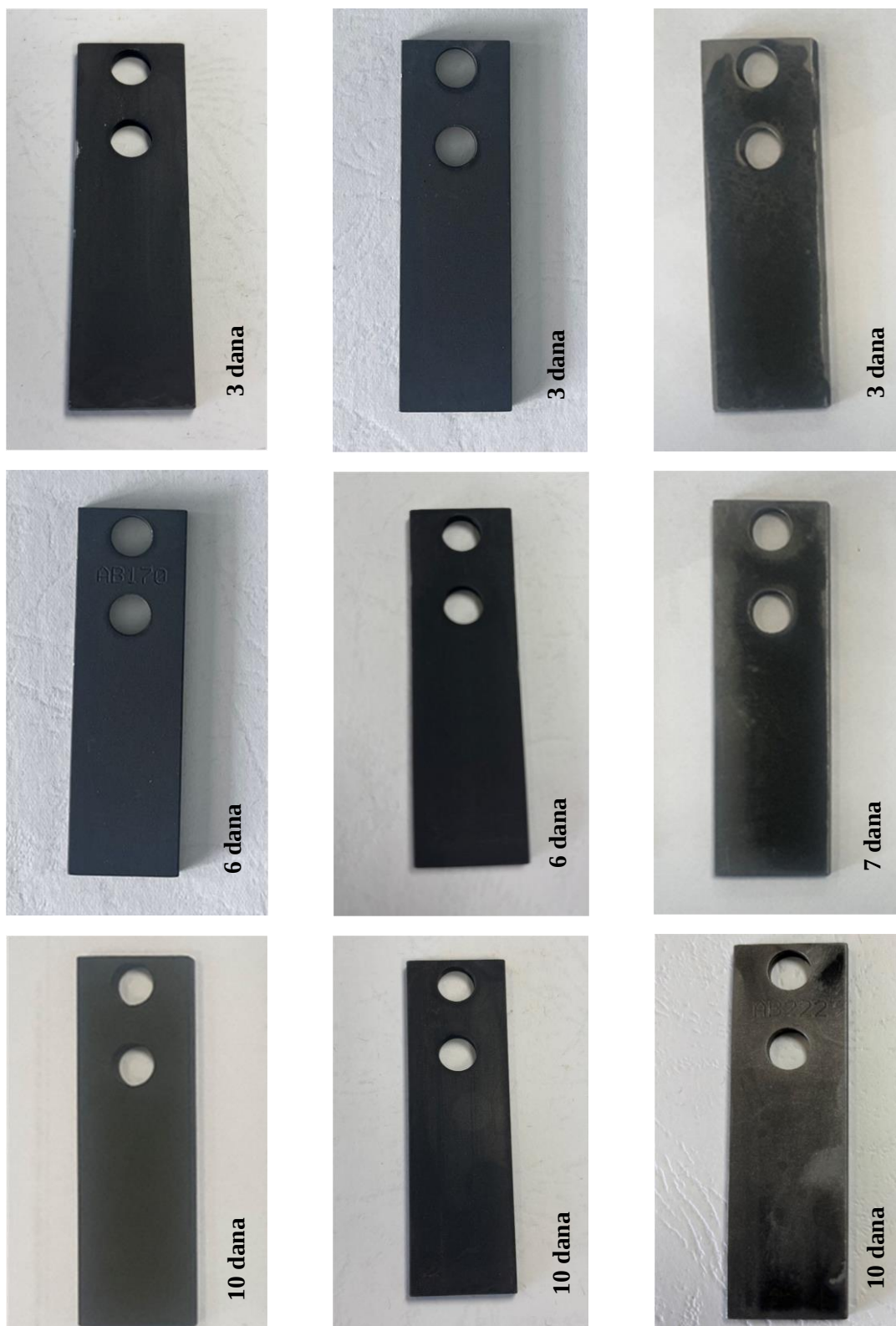
Slika 55. prikazuje vrijednosti brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, za sustav smjesa inhibitora korozije pri koncentraciji od 5/5(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃ i 10/10(mg dm⁻³) – IOA/CeCl₃.



Slika 54. Vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za period od 1 do 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C



Slika 55. Vrijednosti prosječnih brzina korozije, v_{kor} , dobivenih metodom gubitka mase, za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C



(a)

(b)

(c)

Slika 56. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti (a) 5 mg dm⁻³ CeCl₃ (b) 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i (c) 5 mg dm⁻³ IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C



Slika 57. Izgled površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon određenih vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 10 mg dm^{-3} IOA i (b) smjese 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA, pri atm. tlaku i temperaturi od 40°C



(a)

(b)

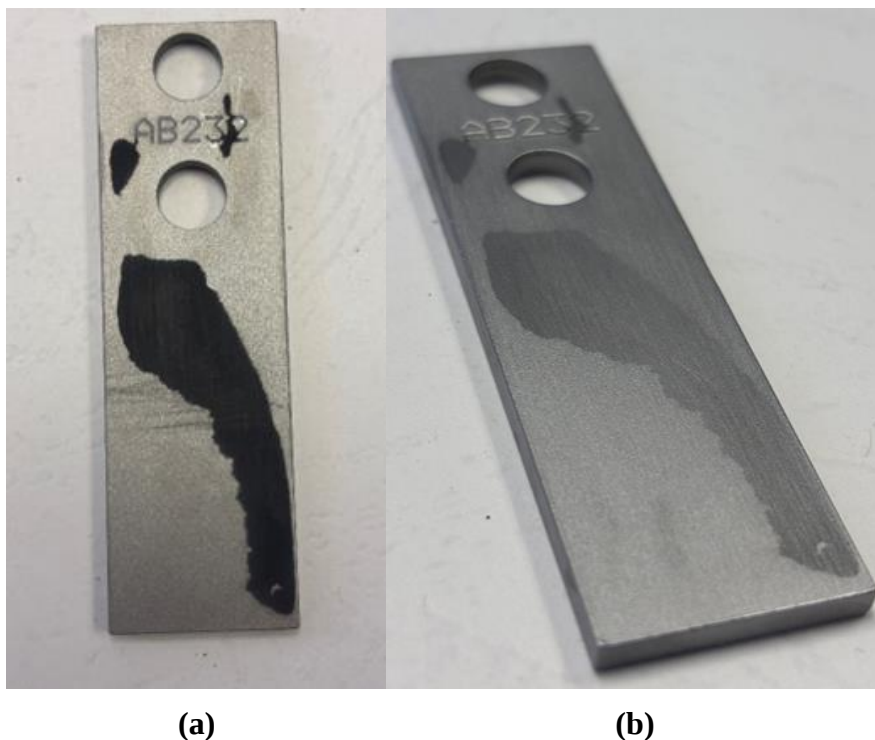
Slika 58. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 5 mg dm^{-3} CeCl_3 , pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40°C .



(a)

(b)

Slika 59. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon o izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 10 mg dm^{-3} IOA, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40°C



Slika 60. Izgled (a) neočišćene i (b) očišćene površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon o izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40°C

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 40°C , iznosi 1.31 mm god^{-1} i niža je od brzina korozije neinhibiranih sustava pri 60°C (1.57 mm god^{-1}) i 80°C (1.77 mm god^{-1}). Jednako kao i pri temperaturi od 60°C i 80°C , ugljični čelik je u potpunosti izgubio metalni sjaj i prekriven je ravnomjerno raspoređenih tamnim slojem produkata korozije sa slabim zaštitnim svojstvima.

U sustavu s CeCl_3 brzina korozije ugljičnog čelika za period od 3 dana izlaganja je niža u usporedbi s neinhibiranim sustavom (1.31 mm god^{-1}), a brzine korozije i učinkovitost inhibitora ne mijenjaju se značajno s povećanjem koncentracije CeCl_3 (od 0.47 mm god^{-1} do 0.51 mm god^{-1} , tj. η od 61,06 % do 64,12 %). Najniža brzina korozije ugljičnog čelika, tj. najveća učinkovitost u prisutnosti CeCl_3 , postignuta je pri koncentraciji od 15 mgL^{-1} . Kod duljih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 10 dana) brzina korozije blago raste do maksimalnih $0.617 \text{ mm god}^{-1}$ (tablica 26.), što ukazuje na dobru postojanost filma inhibitora na površini ugljičnog čelika. Za očekivati je da s povećanjem vremena izlaganja zaštitna svojstva filma inhibitora slabe, a što su zaštitna svojstva postojanija kroz duži vremenski period to je inhibitor bolji. Na slici 56. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 10

dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i (b) 10 mg dm^{-3} CeCl_3 . Gotovo identično kao i kod ispitivanja pri 60°C , izgled površina ugljičnog čelika je bez obzira na koncentraciju CeCl_3 i vrijeme izlaganja jednak za sve sustave, površina čelika je kao i u slučaju neinhibiranog sustava također izgubila metalni sjaj i za razliku od neinhibiranog sustava prekrivena je jednolikim tamnim filmom kombinacije za koji iz dobivenih vrijednosti brzina korozije možemo zaključiti da ima znatno bolja zaštitna svojstva u odnosu na film koji nastaje u neinhibiranom sustavu. Odstranjivanjem filma i vizualnim pregledom površine (slika 58.) nije uočen nikakav oblik lokalne korozije, već je u svim slučajevima korozija ravnomjerno raspoređena po površini čelika.

U sustavu s IOA dolazi do snižavanja brzine korozije (od $0,97 \text{ mm god}^{-1}$ do $0,22 \text{ mm god}^{-1}$) i povećanja učinkovitosti (od 25,95 % do 83,20 %) s povećanjem koncentracije IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}). Najveća učinkovitost IOA od 83,20 %, postignuta je pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} . Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 10 dana) brzina korozije nastavlja blago padati do prvih 8 dana izlaganja i nakon toga polako raste (tablica 26, slika 55.). Dakle i u ovom slučaju imamo dobru postojanost filma inhibitora na površini ugljičnog čelika. Na slici 57. i 58. prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 10 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 5 mg dm^{-3} (Slika 57.c) IOA i 10 mg dm^{-3} IOA (slika 58.(a)).

U prisutnosti IOA pri 40°C imamo jednaku situaciju kao i pri 60°C , pri niskoj koncentraciji od 5 mg dm^{-3} IOA površina čelika je izgubila metalni sjaj i prekrivena je neravnomjerno raspoređenih tamnim slojem produkata korozije, dok je pri višoj koncentraciji od 10 mg dm^{-3} IOA površina čelika na većem djelu površine zadržala metalni sjaj i samo je mjestimice prekrivena tamnim slojevima produkata korozije (slika 56. i 57.). Dakle, na višim koncentracijama IOA ne dolazi do stvaranja tamnog sloja produkata korozije, već se na površini čelika stvara tanki film inhibitora korozije koji čelik štiti od korozijskog djelovanja. Ipak, jednako kao i kod ispitivanja pri temperaturi od 60°C , na manjim dijelovima površine metal nije zadržao metalni sjaj i površina čelika prekrivena je slojem produkata korozije i tamne je boje. Odstranjivanjem sloja produkata korozije s tih površina može se vidjeti intenzitet korozijskog djelovanja na nezaštićenoj površini čelika. Na slici 59.(b) jasno se vidi duboka razina korozijskog djelovanja u masu čelika u odnosu na površinu koja je bila zaštićena filmom inhibitora korozije IOA. U prisutnosti inhibitora IOA pri 40°C , jednako kao i pri 60°C dolazi do mjestimične pojave lokalnog oblika korozije, i to ne samo na niskim koncentracijama do 10 mg dm^{-3} IOA, već i pri višoj koncentraciji od 20 mg dm^{-3} IOA. U istom poglavlju za ispitivanja

pri 60 °C objašnjeno je zašto je to opasno i na što je potrebno obratiti pozornost u takvim slučajevima.

Sustav u prisutnosti smjese inhibitora pokazao je znatno smanjenje brzine korozije u većini kombinacija (od 0,27 mm god⁻¹ do 0,07 mm god⁻¹) i povećanje učinkovitosti (od 76,33 % do 96,18 %) s povećanjem koncentracija u kombinaciji smjese inhibitora. Najveća učinkovitost smjese inhibitora od 96,18 % postignuta je pri koncentraciji od 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA. Već kod najnižih koncentracija, u smjesi s 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA za većinu sinergijskih modela zabilježena je vrijednost sinergijskog parametra veća od 1 (tablica 25.). Kod većih vremenskih intervala izlaganja (od 4 do 14 dana) brzina korozije također nastavlja blago padati i period blagog pada traje duže u odnosu na sustave s pojedinačnim inhibitorima korozije (tablica 26.), što ukazuje na bolju postojanost filma smjese inhibitora.

Za sustav smjese inhibitora pri koncentraciji od 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA (5/5), i 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i 10 mg dm⁻³ IOA (10/10) izračunate su vrijednosti brzina korozije za određene vremenske intervale unutar perioda od 14 dana. Isto kao i kod ispitivanja pri 60 °C, ustanovljeno je da film smjese inhibitora ima najbolja zaštitna svojstva u periodu od 4. do 7. dana (tablica 27.). Prema vrijednostima brzine korozije koje se smanjuju u prva 4 dana, može se pretpostaviti da se film smjese inhibitora formira na površini čelika formira u tom periodu nakon čega ima maksimalnu učinkovitost kroz period od 4. do 7. dana. Tek u periodu od 8. do 14. dana izlaganja vrijednosti brzina korozije počinju rasti i film smjese inhibitora polako i postepeno počinje gubiti zaštitna svojstva.

Na slici 57.b prikazan je izgled površine ugljičnog čelika AISI 1018 kroz period od 14 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i 5 mg dm⁻³ IOA. Pri spomenutoj koncentraciji smjese inhibitora površina čelika je na većem djelu površine do određene mjere zadržala metalni sjaj i mjestimice je prekrivena tamnim slojevima produkata korozije. S povećanjem koncentracije smjese inhibitora površine čelika prekrivene tamnim slojem produkata korozije se smanjuju. Na dijelovima površine gdje je zadržan metalni sjaj, stvara se tanki film zaštitni film koji čelik štiti od korozijskog djelovanja. (slika 60.(a)). Na manjim dijelovima površine gdje čelik nije zadržao metalni sjaj, površina je prekrivena slojem produkata korozije i tamne je boje, a odstranjivanjem sloja produkata korozije s tih površine može se vidjeti intenzitet korozijskog djelovanja. Na slici 60.(b) jasno se vidi da je korozijsko oštećenje plitko i praktički u istoj razini s površinom čelika koja je zadržala metalni sjaj i zaštićena je filmom smjese inhibitora korozije.

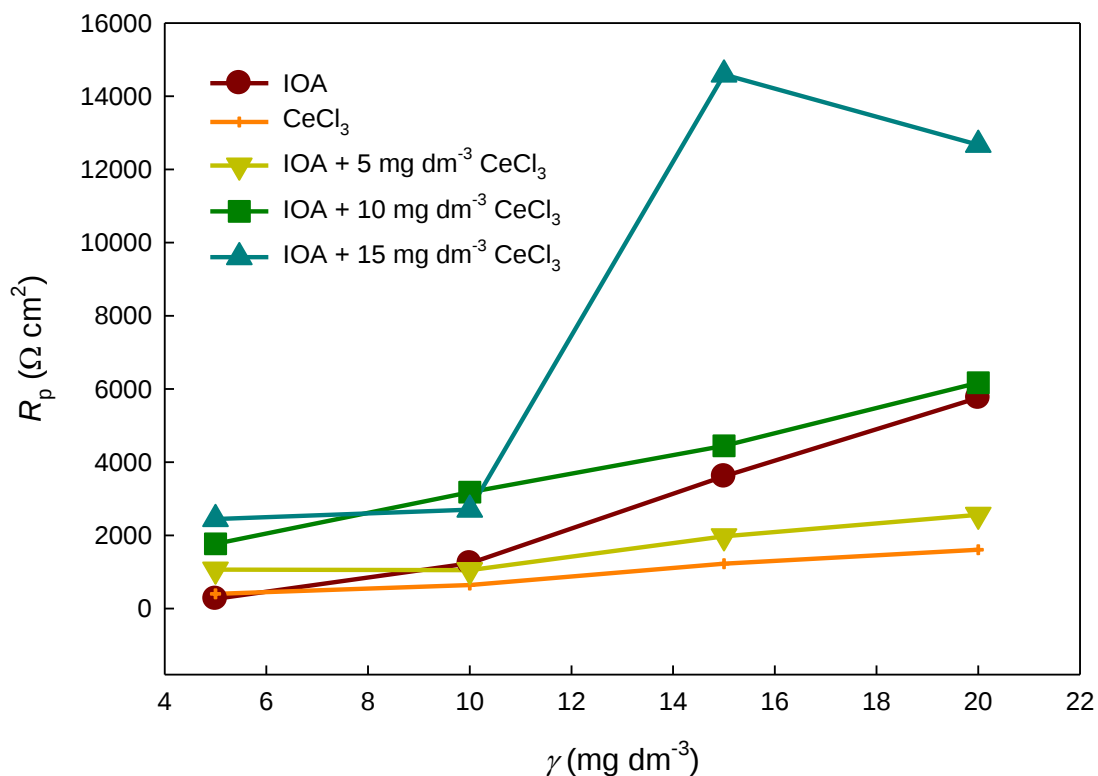
Dakle kod gravimetrijskih ispitivanja u sustavima sa smjesom inhibitora korozije također imamo prisutnost lokalne korozije kao i kod sustava inhibiranih samo s IOA, međutim razina korozijskog djelovanja u masu čelika je znatno niža ili gotovo nikakva. Može se pretpostaviti da na dijelovima površine čelika koji nisu prekriveni zaštitnim filmom smjese inhibitora korozije, CeCl_3 preuzima ulogu zaštite od korozije i individualno djeluje na tu površinu stvaranjem filma kombinacije $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ i produkata korozije, i sprečava korozijsko djelovanje istim mehanizmom kao i u sustavu individualne prisutnosti CeCl_3 .

U svim sustavima sa smjesom inhibitora korozije imamo niže vrijednosti brzina korozije, odnosno poboljšano djelovanje i postojanost samog površinskog filma u odnosu na pojedinačne inhibitore. Može se zaključiti da CeCl_3 ima dvostruko djelovanje, prvo je da smanjuje brzinu korozije čelika, a drugo jednako bitno je da sprječava pojavu ili znatno smanjuje intenzitet lokalne korozije na površini čelika koja se javlja kada je prisutan samo IOA. Treba napomenuti da je ponašanje svih sustava, i individualnih i smjesa inhibitora kroz gravimetrijska ispitivanja pri temperaturi od 40 °C vrlo slično ponašanju sustava pri temperaturi od 60 °C, brzine korozije i učinkovitosti inhibiranih sustava su podjednake za obje temperature, dok je brzina korozije neinhibiranog sustava pri 60 °C (1,57 mm god⁻¹) nešto viša od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C (1,31 mm god⁻¹).

4.1.3.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 40 °C

Linearna polarizacija pri temperaturi od 40 °C

Slika 60. prikazuje vrijednosti polarizacijskog otpora, R_p , određene iz krivulja linearne polarizacije za različite koncentracije pojedinačnih komponenti ($CeCl_3$ i IOA) i njihovih smjesa nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C.



Slika 60. Vrijednosti polarizacijskog otpora, R_p , za različite koncentracije pojedinačnih komponenti ($CeCl_3$ i IOA) i njihovih smjesa pri 40°C

U tablici 28. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih kinetičkih parametara, nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri 40 °C.

Tablica 28. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz krivulja linearne polarizacije snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 nakon 3 dana izlaganja sintetskoj slojnoj pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	j_{kor} (μ A cm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
SBS	0	-713	96,94	256,8	1,125	/
IOA	5	-719	69,50	267,7	0,806	28,35
	10	-704	20,23	1236,3	0,234	79,20
	15	-675	3,80	3614,2	0,044	96,08
	20	-640	3,11	5761,9	0,036	96,80
	5	-667	24,95	402,1	0,289	74,31
CeCl ₃	10	-698	16,87	646,6	0,195	82,66
	15	-670	8,21	1225,8	0,095	91,55
	20	-661	5,59	1609,4	0,064	94,31
	5	-688	15,03	1066,4	0,174	84,53
CeCl ₃ + IOA	(5 + 10)	-678	9,43	1052,9	0,109	90,31
	(5 + 15)	-673	5,89	1975,0	0,068	93,95
	(5 + 20)	-640	5,64	2565,7	0,065	94,22
	(10 + 5)	-663	4,05	1771,2	0,047	95,82
CeCl ₃ + IOA	(10 + 10)	-663	4,14	3182,7	0,048	95,73
	(10 + 15)	-671	4,35	4447,1	0,050	95,55
	(10 + 20)	-655	2,80	6169,1	0,032	97,15
	(15 + 5)	-670	4,35	2445,6	0,050	95,55
CeCl ₃ + IOA	(15 + 10)	-659	3,74	2704,5	0,043	96,17
	(15 + 15)	-610	0,83	14592,8	0,0096	99,11
	(15 + 20)	-617	0,95	12673,0	0,011	99,02

U tablici 19. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S, izračunate iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije, za četiri najčešće korištena modela za izračun granične učinkovitosti inhibicije smjese, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C i 80 °C.

Tablica 29. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunate iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C i 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , pri 40 °C, (S , pri 60°C/80°C)			
		Aramaki-Hackerman	p-Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,18 (1,30 / 2,76)	1,50 (1,55 / 5,29)	1,68 (1,62 / 7,71)	1,22 (1,33 / 4,52)
	(5 + 10)	0,55 (0,23 / 1,01)	1,34 (0,68 / 3,37)	2,16 (1,13 / 4,38)	1,18 (0,61 / 3,18)
	(5 + 15)	0,16 (0,19 / 0,84)	0,58 (0,84 / 3,09)	0,66 (1,13 / 3,65)	0,56 (0,79 / 2,99)
	(5 + 20)	0,14 (0,15 / 0,45)	0,50 (0,73 / 1,76)	0,69 (1,00 / 2,08)	0,49 (0,70 / 1,73)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	2,97 (0,56 / 2,15)	3,88 (0,67 / 5,17)	4,30 (0,72 / 6,94)	3,34 (0,59 / 4,53)
	(10 + 10)	0,84 (0,44 / 0,71)	2,44 (1,42 / 2,85)	4,21 (2,26 / 3,98)	2,21 (1,30 / 2,69)
	(10 + 15)	0,15 (0,34 / 0,64)	0,74 (1,78 / 2,97)	0,90 (2,60 / 3,65)	0,71 (1,70 / 2,87)
	(10 + 20)	0,19 (0,22 / 0,34)	0,97 (1,25 / 1,72)	1,40 (2,13 / 2,08)	0,94 (1,20 / 1,69)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	1,36 (0,87 / 3,10)	1,83 (1,06 / 6,61)	2,02 (1,14 / 8,87)	1,69 (0,98 / 5,97)
	(15 + 10)	0,45 (0,43 / 1,35)	1,67 (1,59 / 5,99)	2,35 (2,25 / 8,76)	1,57 (1,50 / 5,68)
	(15 + 15)	0,38 (0,31 / 0,96)	3,21 (2,10 / 4,95)	4,68 (3,70 / 6,26)	3,13 (2,20 / 4,08)
	(15 + 20)	0,27 (0,17 / 0,48)	2,42 (1,73 / 2,24)	4,09 (1,97 / 3,37)	2,37 (1,19 / 2,70)

Brzina korozije ugljičnog čelika AISI 1018 izmjerena metodom linearne polarizacije nakon 24h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ bez prisutnosti inhibitora korozije, pri 40 °C, iznosi 1,12 mm god⁻¹. Brzina korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C nešto je niža od brzine korozije einhibiranog sustava pri 60 °C (1,37 mm god⁻¹) i znatno niža od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 80 °C (2,19 mm god⁻¹). U svim ispitanim sustavima u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa, uočen je pomak korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru, povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje brzina korozije u usporedbi s neinhibiranim sustavom.

U sustavu s IOA pri temperaturi od 40 °C uočeno je povećanje otpora polarizacijskog otpora, odnosno smanjenje brzine korozije sa povećanjem koncentracije IOA. Najveća inhiibtorska učinkovitost od 96,80 % postignuta je pri koncentraciji od 20 mg dm⁻³. Vrijednosti brzine korozije u principu su vrlo slične onima pri 80 °C, ali s obzirom na dosta nižu brzinu korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C u odnosu na sustav pri 80 °C, učinkovitosti kod IOA pri 40 °C su niže.

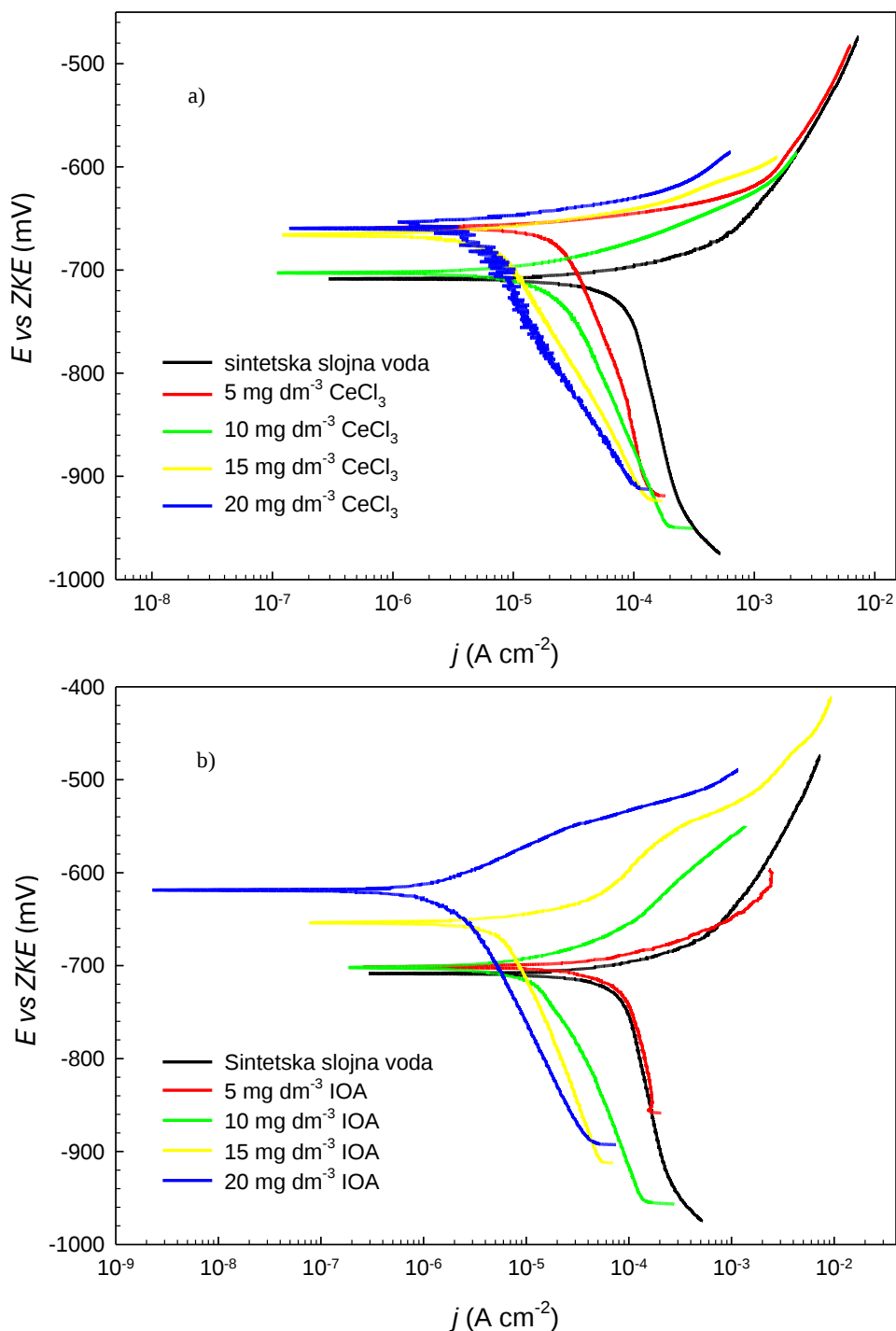
Elektrokemijski kinetički parametri u sustavu s CeCl_3 pri 40 °C podjednaki su onima za isti sustav pri 60 °C, a vrijednosti polarizacijskog otpora pokazuju porast od $402,1 \Omega \text{ cm}^{-2}$ do $1609,4 \Omega \text{ cm}^{-2}$ s povećanjem koncentracije. Najveća učinkovitost od 94,31 % postignuta je pri najvećoj koncentraciji inhibitora od 20 mg dm^{-3} . Slično kao i kod 60 °C, u usporedbi s djelovanjem IOA, CeCl_3 pri nižim koncentracijama pokazuje nešto veću učinkovitost, a pri nižim koncentracijama nešto nižu učinkovitost zaštite ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije u ispitivanim uvjetima.

Također kao i za sustav sa smjesom inhibitora pri 60 °C, smjesa od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i IOA (od 10 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}) ne pokazuju povećanje otpora polarizacije u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Međutim, pri višim koncentracijama CeCl_3 (10 mg dm^{-3} i 15 mg dm^{-3}) u smjesama s IOA (5 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} , 15 mg dm^{-3} i 20 mg dm^{-3}), uočeno je povećanje polarizacijskog otpora u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Najniža brzina korozije od $0,0096 \text{ mm god}^{-1}$ i najveća učinkovitost inhibitora od 99,11 %, postignute su u prisutnosti smjese od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA.

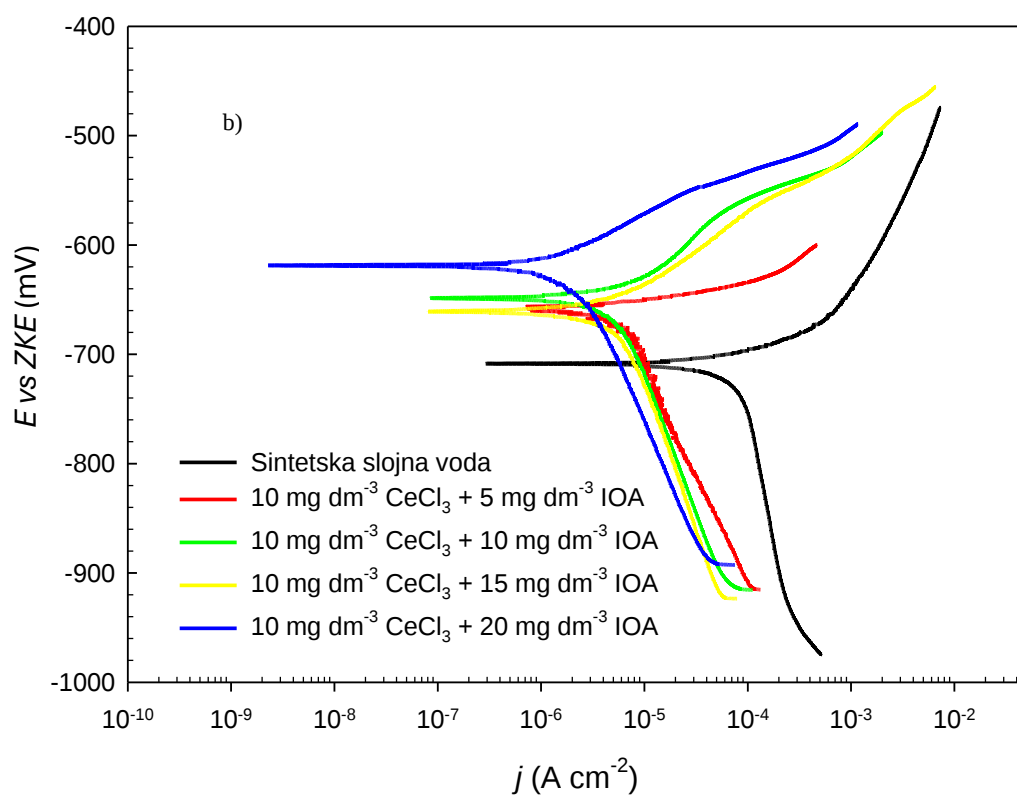
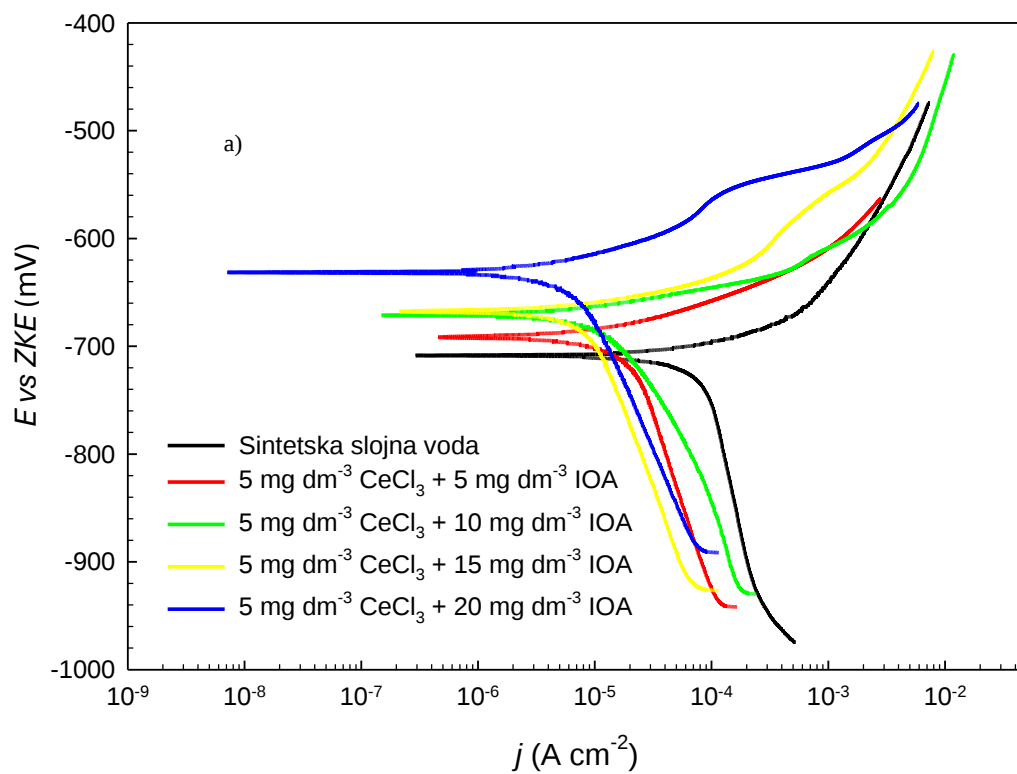
Iako većina kombinacija smjesa CeCl_3 i IOA pokazuje bolju učinkovitost u usporedbi s pojedinačnim komponentama, sinergija prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazana je za više kombinacija smjesa inhibitora ($\text{CeCl}_3/\text{IOA}:5/5,10/5,10/15$) u odnosu na isti sustav pri temperaturi od 60 °C, gdje je taj model ima vrijednost $S > 1$ samo za smjesu od 5 mg dm^{-3} CeCl_3 i 5 mg dm^{-3} IOA. (tablice 19. i 29.). Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, pokazuju više vrijednosti S za sve kombinacije smjesa ispitane pri temperaturi od 40 °C, u odnosu na one izračunate pri 60 °C.

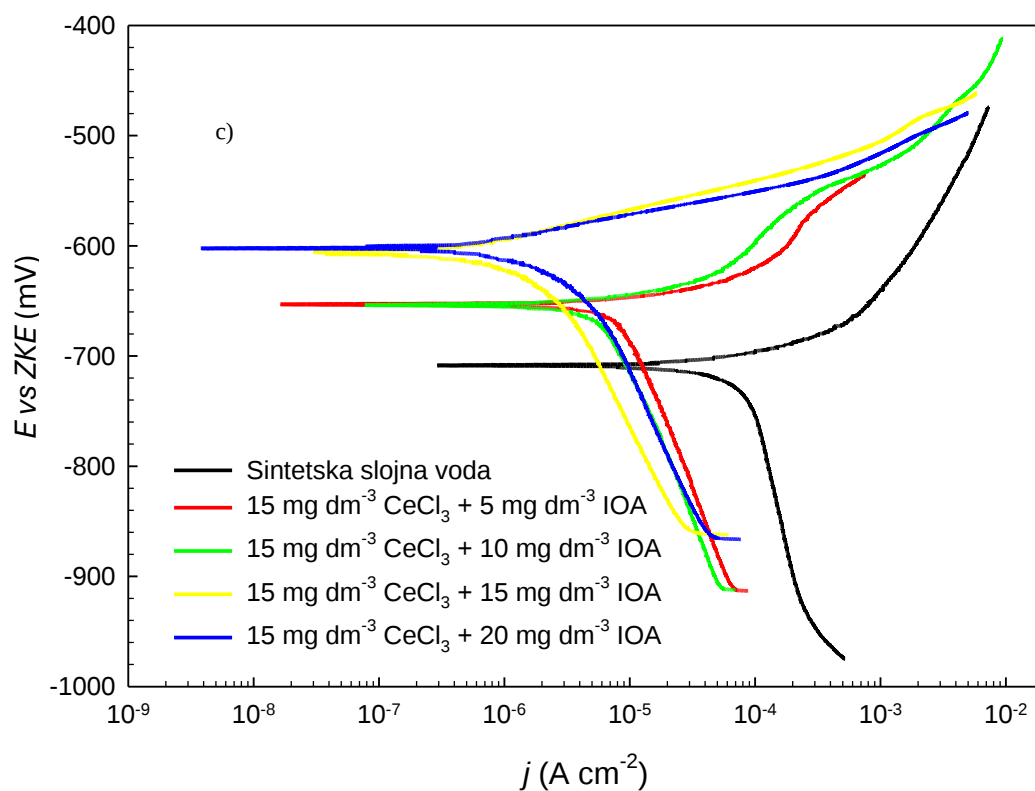
Potenciodinamička polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom pri temperaturi od 40 °C

Polarizacijske krivulje snimljene u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 40 °C, u neinhibiranom sustavu te za različite koncentracije pojedinačnih komponenti (CeCl₃ i IOA) i njihovih smjesa, nakon 24 sata izlaganja, prikazane su na slikama 61. i 62.



Slika 61. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri 40 °C bez dodataka inhibitora i u prisutnosti različitih koncentracija a) CeCl₃, i b) IOA, nakon 24 sata izlaganja





Slika 62. Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 nakon 24 sata izlaganja, pri 80°C bez dodatka inhibitora i u prisutnosti različitih smjesa spojeva: a) $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA, b) $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA i c) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i različite koncentracije IOA

U tablici 30. prikazani su elektrokemijski kinetički parametri određeni iz polarizacijskih krivulja.

Tablica 30. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	E_{kor} (mV)	J_{kor} (μ A cm ⁻²)	$-\beta_k$ (mV dec ⁻¹)	β_a (mV dec ⁻¹)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	IE (%)
SBS	0	-707	97,04	482,2	65,3	1,126	/
IOA	5	-711	81,86	479,9	47,8	0,949	15,71
	10	-704	20,43	303,3	71,1	0,237	78,95
	15	-660	6,12	260,2	36,0	0,078	93,07
	20	-616	1,97	216,9	51,6	0,023	97,95
CeCl ₃	5	-665	25,66	300,0	25,1	0,297	73,62
	10	-696	18,33	241,2	28,7	0,212	81,17
	15	-670	7,77	213,1	26,1	0,090	92,00
	20	-660	5,84	209,7	23,7	0,067	94,04
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	-688	17,23	301,5	41,8	0,199	82,32
	(5 + 10)	-671	13,98	188,8	26,3	0,162	85,61
	(5 + 15)	-671	7,95	252,0	30,6	0,092	91,82
	(5 + 20)	-629	5,60	228,1	39,8	0,064	94,31
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	-656	5,43	202,6	18,8	0,063	94,40
	(10 + 10)	-645	4,30	228,3	35,6	0,049	94,40
	(10 + 15)	-652	4,95	254,8	54,8	0,057	94,93
	(10 + 20)	-619	1,75	194,7	50,3	0,020	98,22
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	-663	6,67	195,5	28,9	0,077	93,16
	(15 + 10)	-655	5,29	225,1	26,0	0,061	94,58
	(15 + 15)	-606	1,71	226,7	32,1	0,019	98,31
	(15 + 20)	-601	3,11	241,8	30,9	0,036	96,80

U tablici 31 prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S, izračunati iz rezultata dobivenih metodom potenciodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom, pri temperaturi od 40 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C i 80 °C.

Tablica 31. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunati iz rezultata dobivenih metodom potentiodinamičke polarizacije s Tafelovom ekstrapolacijom, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C.

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , pri 40 °C, (S , pri 60°C/80°C)			
		Aramaki-Hackerman	p-Langmuir	Apsolutni sinergijski	1+1>2
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	1,25 (1,07/3,23)	1,42 (1,13/5,21)	1,52 (1,19/7,81)	1,13 (1,01/4,22)
	(5 + 10)	0,38 (0,16/1,61)	0,92 (0,65/3,89)	1,52 (1,18/4,96)	0,81 (0,61/3,58)
	(5 + 15)	0,22 (0,27/0,97)	0,71 (1,53/2,51)	0,85 (2,11/3,21)	0,67 (1,38/2,38)
	(5 + 20)	0,09 (0,46/0,40)	0,33 (2,09/1,13)	1,23 (3,53/1,37)	0,33 (1,97/1,12)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	2,83 (0,45/3,03)	3,25 (0,43/5,01)	3,39 (0,50/7,37)	2,75 (0,43/4,09)
	(10 + 10)	0,91 (0,36/1,01)	2,53 (1,58/2,55)	4,36 (2,94/3,30)	2,28 (1,48/2,35)
	(10 + 15)	0,25 (0,21/1,66)	1,05 (1,28/4,53)	1,58 (2,01/5,86)	1,00 (1,24/4,30)
	(10 + 20)	0,21 (0,36/0,59)	1,05 (1,82/1,75)	1,68 (3,36/2,13)	1,03 (1,73/1,72)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	1,00 (0,88/6,35)	1,15 (0,93/10,80)	1,16 (1,08/15,63)	1,06 (0,88/8,95)
	(15 + 10)	0,31 (0,14/2,71)	1,13 (0,72/7,44)	1,47 (1,29/9,92)	1,06 (0,79/6,87)
	(15 + 15)	0,32 (0,12/2,60)	2,28 (1,22/7,78)	2,74 (2,71/10,25)	2,19 (1,19/7,39)
	(15 + 20)	0,05 (0,18/0,83)	0,51 (1,34/2,74)	0,93 (2,34/3,35)	0,50 (1,29/2,69)

Polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku pri temperaturi od 40 °C za sve sustave vrlo se slično ponašaju i imaju podjednake elektrokemijske parametre kao i polarizacijske krivulje snimljene na ugljičnom čeliku pri 60 °C.

Brzina korozije ugljičnog čelika pri 40 °C, iznosi 1,12 mm god⁻¹. Brzina korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C nešto je niža od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 60 °C (1,44 mm god⁻¹) i znatno niža od brzine korozije neinhibiranog sustava pri 80 °C (2,34 mm god⁻¹).

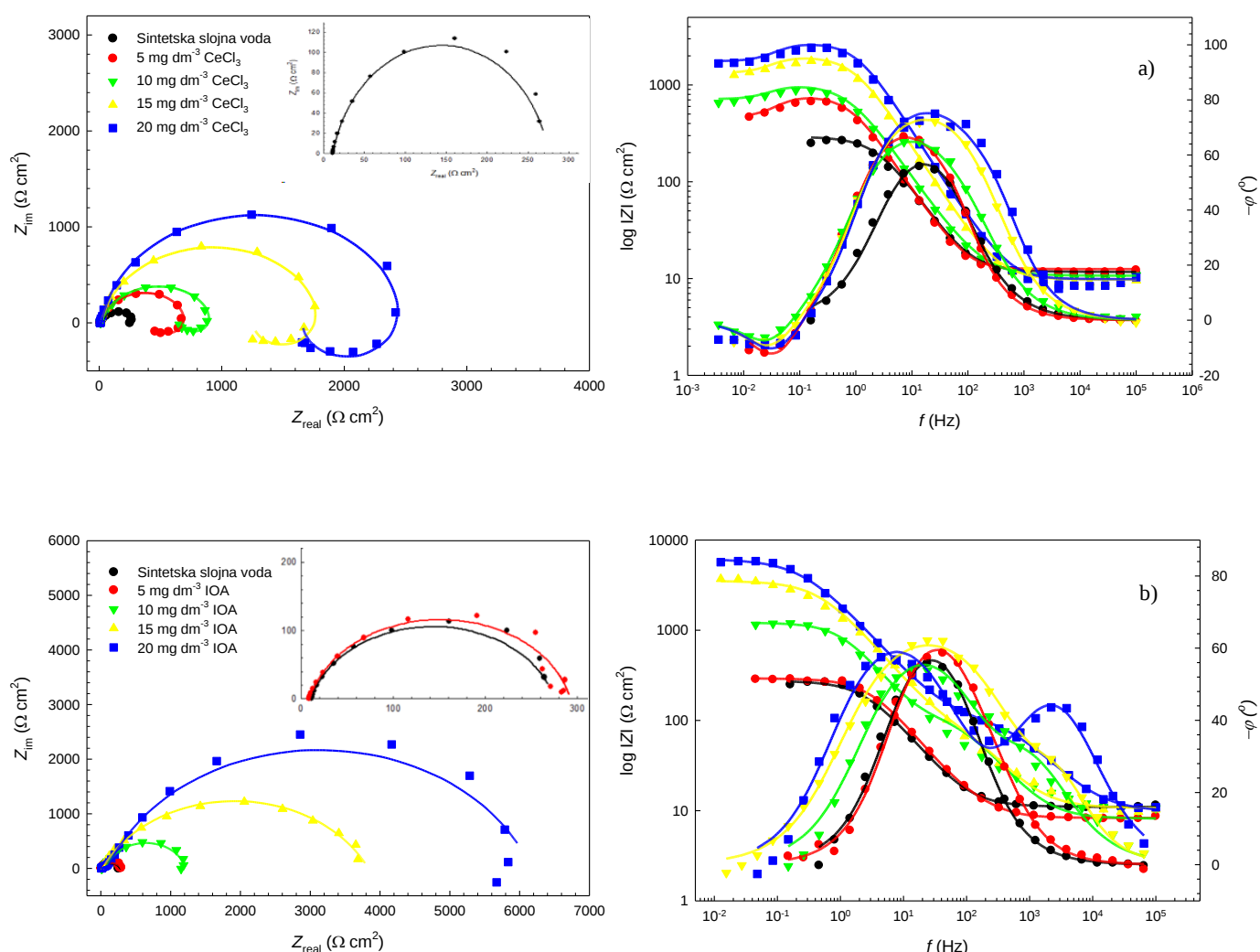
U sustavu s IOA uočen je učinak inhibitora na katodni i anodni proces, tj. pomak katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje, a time i nižim brzinama korozije. Takav učinak inhibitora izraženiji je s porastom koncentracije IOA, što je vidljivo iz polarizacijskih krivulja (slika 64.(b)), kao i iz kinetičkih parametara sadržanih u tablici 30. Nagibi anodnih Tafelovih pravaca u prisutnosti IOA se neznatno mijenjaju u usporedbi s vrijednošću nagiba u neinhibiranom sustavu, što ukazuje na utjecaj IOA, način na koji se IOA adsorbira na metalnu površinu, blokira aktivna mjesta i sprječava odvijanje anodne reakcije. Dominantna katodna reakcija redukcije je redukcija

vodikovih iona nastalih disocijacijom ugljične kiseline. Nagib katodnog Tafelovog pravca neinhibiranog sustava je visok zbog utjecaja difuzije H^+ iona na katodnu reakciju. U prisutnosti IOA uočeno je smanjenje nagiba katodnog Tafelovog pravca, ali je on i dalje visok, što ukazuje na utjecaj difuzije na katodni proces. U prisutnosti IOA, korozijski potencijal pomaknut je prema pozitivnijim vrijednostima, što ukazuje na preferenciju inhibicije anodne reakcije i povezano je s formiranjem zaštitnog filma. Vrijednosti učinkovitosti inhibitora, prikazane u tablici 30. povećavaju se s povećanjem koncentracije IOA i dosežu maksimalnu vrijednost od 97,95 % pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} , što je posljedica adsorpcije molekula imidazolina na površinu čelika.

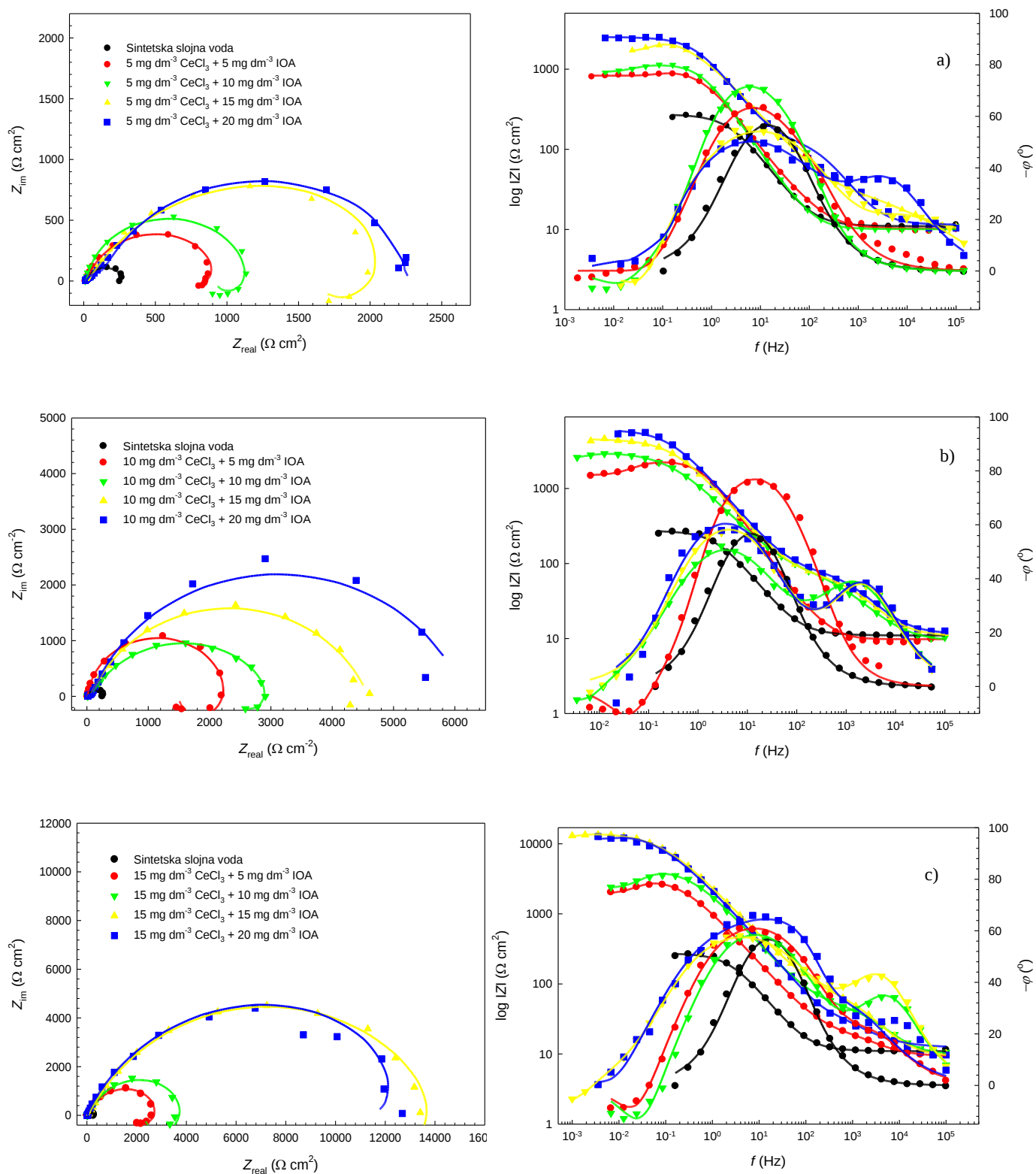
Kod individualne prisutnosti $CeCl_3$ pri svim ispitanim koncentracijama uočeno je pomicanje katodnih i anodnih grana polarizacijskih krivulja prema nižim strujama. Gustoće korozijske struje, brzine korozije kao i nagib katodnog Tafelovog pravca značajno su niže u usporedbi s neinhibiranim sustavom (slika 64.(a), tablica 30.), što ukazuje na utjecaj $CeCl_3$ na katodnu reakciju. Nagibi anodnih Tafelovih pravaca su također niži u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($75,0 \text{ mV dec}^{-1}$), što opet ukazuje na utjecaj $CeCl_3$ na anodnu reakciju korozije željeza. Učinkovitost $CeCl_3$ u zaštiti ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije povećava se s povećanjem koncentracije (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}). Vrijednosti korozijskog potencijala za sve ispitane smjese spojeva pokazuju pomak u anodnom smjeru u usporedbi s neinhibiranim sustavom (-707 mV). Raspon korozijskog potencijala za smjese spojeva kreće se od -688 mV do -601 mV pa se može zaključiti da je smjesa inhibitora $CeCl_3$ i IOA pokazala aktivnost mješovitog inhibitora korozije sa značajnim učinkom na anodnu reakciju oksidacije željeza. Najveća učinkovitost od 98,31 % dobivena je u smjesi koja se sastoji od 15 mg dm^{-3} $CeCl_3$ i 15 mg dm^{-3} IOA. Većina kombinacija smjesa $CeCl_3$ i IOA pokazuje bolju učinkovitost u zaštiti ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije u usporedbi s pojedinačnim komponentama, sinergijski parametar prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazan je za više kombinacija smjesa inhibitora ($CeCl_3/IOA:5/5,10/5,15/5$) u odnosu na isti sustav pri temperaturi od 60°C , gdje je taj model ima vrijednost $S > 1$ samo za smjesu od 5 mg dm^{-3} $CeCl_3$ i 5 mg dm^{-3} IOA. (tablica 19. i 31). Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka, pokazuju više vrijednosti S za sve smjesa ispitane pri temperaturi od 40°C , u odnosu na one pri 60°C . Jedan od razloga zašto u više kombinacija koncentracija smjesa inhibitora nije dobiven sinergijski učinak ($S > 1$) prema „Aramaki-Hackerman“ modelu je taj što pojedinačni inhibitori korozije na višim koncentracijama imaju dosta visoke učinkovitosti i samim time već se nalaze u domeni niskih brzina korozije.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) pri temperaturi od 40 °C

Impedancijski spektri snimljeni u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih komponenti, CeCl_3 i IOA, prikazani su na slici 63., dok su spektri snimljeni u prisutnosti smjesa spojeva prikazani na slici 64. Snimljeni impedancijski spektri za sve ispitane sustave usklađeni su s ekvivalentnim modelima električnih krugova jednakima onima koji su korišteni i pri temperaturi od 60 °C/80 °C, a EIS parametri određeni tim usklađivanjem prikazani su u tablici 32. Na prikazanim Nyquistovim i Bodeovim dijagramima točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju vrijednosti pretpostavljenog teoretskog ekvivalentnog električnog kruga.



Slika 63. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti različitih koncentracija pojedinačnih spojeva, CeCl_3 (a) i IOA (b), nakon 24 sata izlaganja pri 40 °C



Slika 64. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti različitih smjesa spojeva: a) 5 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA, b) 10 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA i c) 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i različite koncentracije IOA, nakon 24 sata izlaganja pri 40 °C

Tablica 32. EIS parametri određeni usklađivanjem snimljenih impedancijskih spektara na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, s pretpostavljenim modelom ekvivalentnog električnog kruga, nakon 24 sata izlaganja pri 40 °C

Sustav	γ (mg L ⁻¹)	R_{el} (Ω cm ⁻²)	Q_{inh} (μ S s ⁿ cm ⁻²)	R_{po} (Ω cm ⁻²)	n_{inh}	Q_{dl} (μ S s ⁿ cm ⁻²)	R_{ct} (Ω cm ⁻²)	n	L (Henri)	R_L (Ω cm ⁻²)	μ (%)
SBS	0	10,9	/	/	/	343,7	264,6	0,866	/	/	/
IOA	5	8,316	135,1	22,14	0,937	156,2	262,2	0,809	/	/	0,00
	10	8,120	41,8	126,9	0,862	121,6	1077,6	0,915	/	/	75,48
	15	10,636	49,2	146,4	0,839	63,9	3369,5	0,838	/	/	92,16
	20	8,721	14,9	152,5	0,808	94,3	6053,3	0,793	/	/	95,63
CeCl ₃	5	11,741	188,6	101,2	0,968	159,2	320,9	0,803	952,7	286,3	17,75
	10	10,010	218,3	115,8	0,869	65,7	544,4	0,818	1242,2	273,1	51,47
	15	9,119	95,9	139,1	0,907	14,8	1099,1	0,847	2518,2	593,6	76,01
	20	9,238	46,0	111,0	0,954	24,1	1529,4	0,850	3123,8	882,3	82,73
CeCl ₃	(5 + 5)	10,242	225,4	103,6	0,855	73,6	720,8	0,855	256,8	164,9	63,73
+	(5 + 10)	10,110	177,1	103,1	0,949	71,7	802,9	0,864	1372,3	245,9	67,08
	(5 + 15)	11,385	25,4	105,5	0,851	120,3	1808,9	0,835	1293,4	274,3	85,39
IOA	(5 + 20)	11,452	19,35	103,3	0,883	134,9	2388,5	0,852	/	/	88,94
CeCl ₃	(10 + 5)	9,777	35,8	45,3	0,990	30,2	1445,9	0,873	2144,8	820,4	81,73
+	(10 + 10)	9,076	26,5	78,5	0,756	181,1	2318,4	0,711	9890,2	693,5	88,61
	(10 + 15)	10,713	10,1	61,7	0,831	115,2	4517,4	0,772	/	/	94,15
IOA	(10 + 20)	11,388	10,7	74,3	0,814	93,2	6077,2	0,792	/	/	95,65
CeCl ₃	(15 + 5)	9,214	42,2	14,5	0,798	173,7	1928,2	0,751	6300,2	1298,8	86,30
+	(15 + 10)	9,588	9,56	43,5	0,827	105,5	2273,4	0,756	7497,3	2057,6	88,38
	(15 + 15)	9,250	9,14	72,1	0,835	100,6	10109,1	0,697	15261	3500,3	97,38
IOA	(15 + 20)	12,303	8,84	70,3	0,684	102,6	10062,2	0,785	13476	2503,7	97,36

U tablici 33. prikazane su vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunati iz rezultata dobivenih metodom impedancijske spektroskopije, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C, za usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C i 80 °C.

Tablica 33. Vrijednosti sinergijskih parametara, S , izračunati iz rezultata dobivenih metodom impedancijske spektroskopije, za sustav smjese inhibitora pri različitim koncentracijama, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 40 °C, usporedno s vrijednostima sinergijskih parametara za istu metodu pri 60 °C i 80 °C

Sustav	γ (mg dm ⁻³)	Sinergijski parameter, S , pri 40 °C, (S , pri 60°C/80°C)		
		Aramaki-Hackerman	p-Langmuir	Apsolutni sinergijski
CeCl ₃ + IOA	(5 + 5)	2,26 (1,15 / 4,91)	2,26 (1,17 / 6,47)	2,28 (1,19 / 9,64)
	(5 + 10)	0,61 (0,41 / 1,31)	0,70 (0,68 / 2,36)	0,75 (0,96 / 2,57)
	(5 + 15)	0,44 (0,26 / 0,91)	0,52 (0,53 / 1,69)	0,54 (0,61 / 1,79)
	(5 + 20)	0,34 (0,16 / 0,65)	0,41 (0,35 / 1,35)	0,41 (0,38 / 1,29)
CeCl ₃ + IOA	(10 + 5)	2,55 (0,74 / 4,46)	2,55 (0,75 / 6,23)	2,55 (0,76 / 8,75)
	(10 + 10)	1,06 (0,59 / 1,08)	1,73 (1,17 / 2,28)	2,19 (1,93 / 2,57)
	(10 + 15)	0,77 (0,62 / 1,20)	1,47 (1,69 / 2,65)	1,60 (2,15 / 2,87)
	(10 + 20)	0,60 (0,35 / 0,66)	1,18 (1,04 / 1,52)	1,25 (1,22 / 1,58)
CeCl ₃ + IOA	(15 + 5)	1,71 (0,68 / 5,55)	1,71 (0,70 / 8,02)	1,71 (0,70 / 10,88)
	(15 + 10)	0,54 (0,40 / 2,00)	1,26 (0,94 / 4,70)	2,18 (1,30 / 5,42)
	(15 + 15)	0,96 (0,32 / 1,56)	3,19 (1,25 / 3,88)	4,01 (1,92 / 4,22)
	(15 + 20)	0,60 (0,19 / 0,98)	2,15 (0,84 / 2,53)	2,50 (1,12 / 2,65)

Impedancijski spektri snimljeni na ugljičnom čeliku pri temperaturi od 40 °C za sve sustave vrlo se slično ponašaju i imaju podjednake elektrokemijske parametre kao i impedancijski spektri snimljeni na ugljičnom čeliku pri 60 °C. Elementi odabranih ekvivalentnih električnih krugova su isti kao i kod ispitivanja pri 60 °C i 80 °C.

U sustavu individualne prisutnosti CeCl₃, u usporedbi s neinhibiranim sustavom uočeno je povećanje realnih i imaginarnih komponenti impedancije na Nyquistovom dijagramu (slika 63.(a)). Ovo povećanje prati povećanje koncentracije CeCl₃, što se može pripisati stvaranju zaštitnog filma, na što upućuje i proširenje maksimuma faznog kuta s povećanjem koncentracije CeCl₃. Modul impedancije također se povećava s povećanjem koncentracije CeCl₃. Prema vrijednostima u tablici 32., otpori prijenosu naboja u prisutnosti CeCl₃ su viši od otpora prijenosa naboja za neinhibirani sustav (264.6 Ω cm²), a rastu od 320.9 Ω cm² do 1529.40 Ω cm² s povećanjem koncentracije CeCl₃. Vrijednosti elementa konstantne faze Q_{dl} , pokazuju niže vrijednosti (od 159.2 μS sⁿ cm⁻² do 14.8 μS sⁿ cm⁻²) u usporedbi s neinhibiranim sustavom

($343,7 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$), što ukazuje na adsorpciju CeCl_3 na površini čelika. Učinkovitost inhibitora korozije povećava se od 17,75 % do 82,73 % s povećanjem koncentracije CeCl_3 i postiže najvišu vrijednost pri 20 mg dm^{-3} CeCl_3 .

U sustavu s IOA na snimljenim Nyquistovim dijagramima (Slika 63.(b)) očituje se povećanje kapacitivnih polukrugova s porastom koncentracije IOA. Pri koncentracijama iznad 5 mg dm^{-3} na Bodeovom dijagramu uz vremensku konstantu u niskofrekventnom području uočava se pojava vremenske konstante u visokofrekventnom području. Maksimumi vrhova faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju se s porastom koncentracije, kao i impedancijski otpor. Sve navedeno ukazuje na stvaranje filma inhibitora IOA na površini čelika. Rezultati analize, sadržani u tablici 32., pokazuju značajno povećanje otpora prijenosu naboja (od $262,2 \Omega \text{ cm}^2$ do $6053,3 \Omega \text{ cm}^2$) s porastom koncentracije IOA (od 5 mg dm^{-3} do 20 mg dm^{-3}). Niže vrijednosti Q_{dl} (od $156,2 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ do $63,9 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom ($343,7 \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) potvrđuju adsorpciju IOA na površinu ugljičnog čelika. Učinkovitost IOA kao inhibitora korozije povećava se s porastom koncentracije i pokazuje najveću učinkovitost od 95,63 % pri koncentraciji od 20 mg dm^{-3} .

Impedancijski spektri snimljeni za smjese spojeva CeCl_3 i IOA prikazani su na slici 64., dok su rezultati usklađivanja s ekvivalentnim električnim krugovima sadržani u tablici 32. U prisutnosti smjese spojeva Bodeovi dijagrami pokazuju pojavu vrhova faznog kuta u niskofrekventnom i visokofrekventnom području. Maksimumi faznog kuta u niskofrekventnom području su viši i širi u usporedbi s neinhibiranim sustavom, dok se maksimumi faznog kuta u visokofrekventnom području povećavaju i pomiču prema višem frekventnom području s porastom koncentracija smjese spojeva. To ukazuje na to da ispitane smjese spojeva tvore film inhibitora na površini čelika. Snimljeni impedancijski spektri za smjese spojeva slični su onima za IOA, ali s izraženijim učinkom inhibicije. Utjecaj CeCl_3 na poboljšano inhibicijsko djelovanje IOA izraženiji je tek pri koncentraciji CeCl_3 od 15 mg dm^{-3} .

Tablica 32. pokazuje da s porastom koncentracije dodanog CeCl_3 i IOA postižu više vrijednosti otpora prijenosa naboja. Smjesa od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA pokazala je najviši otpor prijenosu naboja od $10109,1 \Omega \text{ cm}^2$ i najveću učinkovitost smjese inhibitora od 97,38 %. Dakle, u prisutnosti smjese spojeva na površini ugljičnog čelika stvara se zaštitni film koji ima bolja zaštitna svojstva u usporedbi s sustavom u prisutnosti samog IOA.

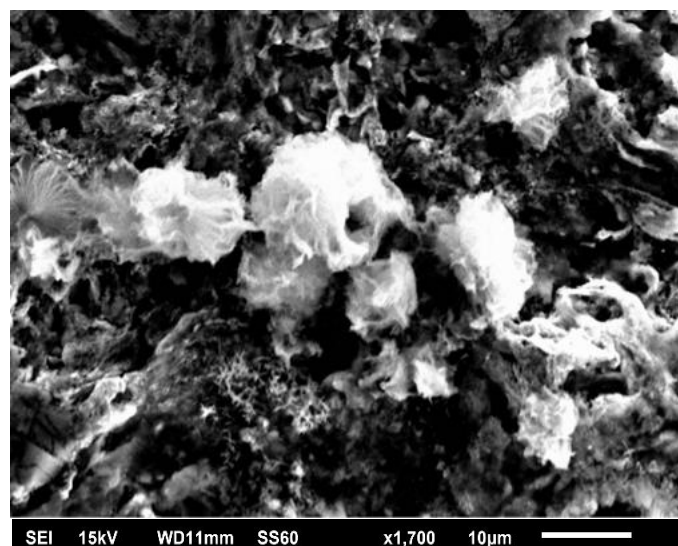
Slično kao i kod metode Tafelove ekstrapolacije, većina kombinacija smjese CeCl_3 i IOA pokazuje bolju učinkovitost u zaštiti ugljičnog čelika AISI 1018 od korozije u usporedbi s pojedinačnim komponentama. Sinergijski parametar prema najstrožem sinergijskom modelu

„Aramaki-Hackerman“ dokazan je za više kombinacija smjesa inhibitora (CeCl_3/IOA :5/5,10/5,10/10,15/5) u odnosu na sinergijske parametre za isti sustav pri temperaturi od 60 °C, gdje je taj model ima vrijednost $S > 1$ samo za smjesu od 5 mg dm⁻³ CeCl_3 i 5 mg dm⁻³ IOA (tablica 19. i 33.). Samim time i ostali sinergijski modeli s blažim kriterijima za prisutnost sinergijskog učinka pokazuju više vrijednosti S za sve kombinacije smjesa ispitane pri temperaturi od 40 °C, u odnosu na one izračunate pri 60 °C.

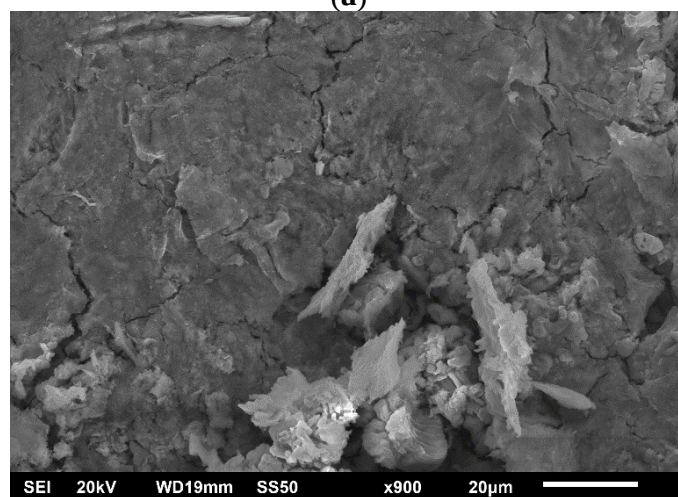
4.1.3.3. Morfologija površine ugljičnog čelika pri temperaturi od 40 °C

S obzirom da je kod ispitivanja pri 60 °C većina metoda pokazala najbolji sinergijski učinak za smjesu od 15 mg dm⁻³ CeCl_3 i 15 mg dm⁻³ IOA, te je iz tog razloga i ta smjesa odabrana za analizu površine, kao i iste koncentracije pojedinačnih spojeva. Pri istim koncentracijama napravljena su i ispitivanja pri 40 °C. Slika 65. prikazuje SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja otopini sintetske slojne vode zasićenoj s CO_2 u prisutnosti pojedinačnih spojeva od 15 mg dm⁻³ CeCl_3 (a), 15 mg dm⁻³ IOA (b) i njihovih smjesa (c). Odgovarajuća EDS analiza mapiranja elemenata na površini ugljičnog čelika prikazana je na slici 66.

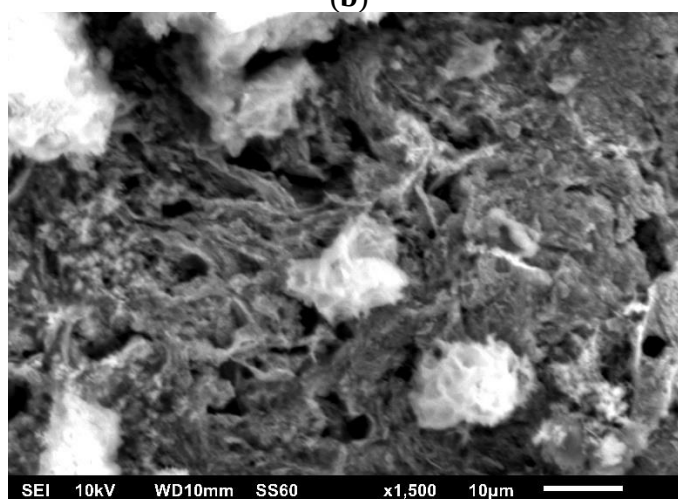
SEM slika površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja otopini sintetske slojne vode zasićene s CO_2 u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl_3 Slika 65.(a) pokazuje površinski film, dok EDS analiza mapiranja elemenata (slika 66.(a)) i XRD analiza (slika 67.) pokazuju da se i u ovom slučaju radi o cerijevom karbonatu, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$. Ramanov spektar za sustav u prisutnosti 15 mg dm⁻³ CeCl_3 (slika 68.(a)) pokazuje vrh na 454 cm⁻¹ koji odgovara simetričnom rastezanju Ce–O veze [120]. Dakle i kod ispitivanja pri temperaturi od 40 °C dolazi do stvaranje cerijeva karbonata čija su zaštitna svojstva podjednaka onima za isti sustav pri 60 °C. Mehanizam je isti i odgovara reakciji otopljenog CO_2 s kationima metala rijetkih zemalja u blizini metalne površine i stvaranju filma karbonata na površini ugljičnog čelika, prema reakcijama [112-114].



(a)

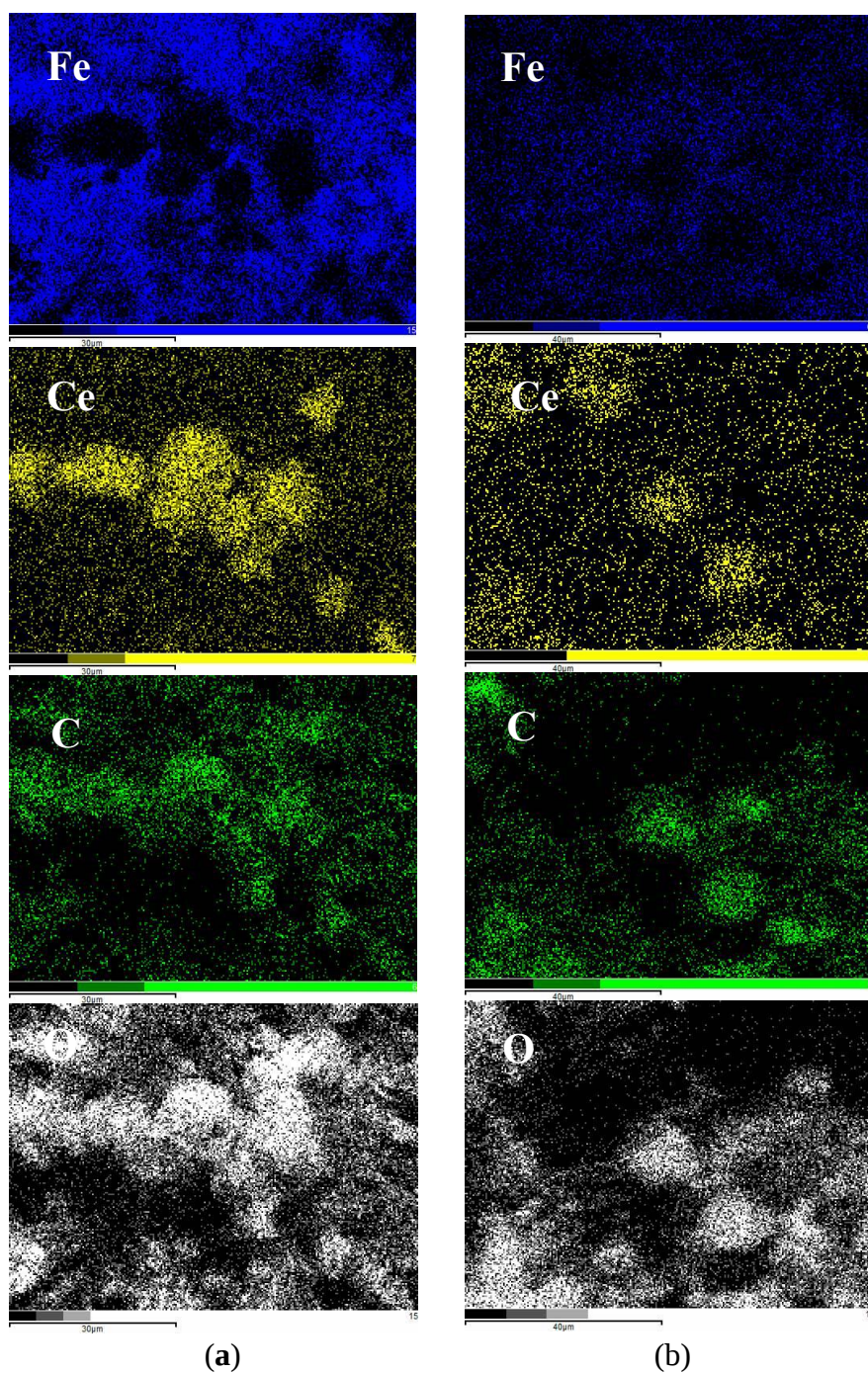


(b)

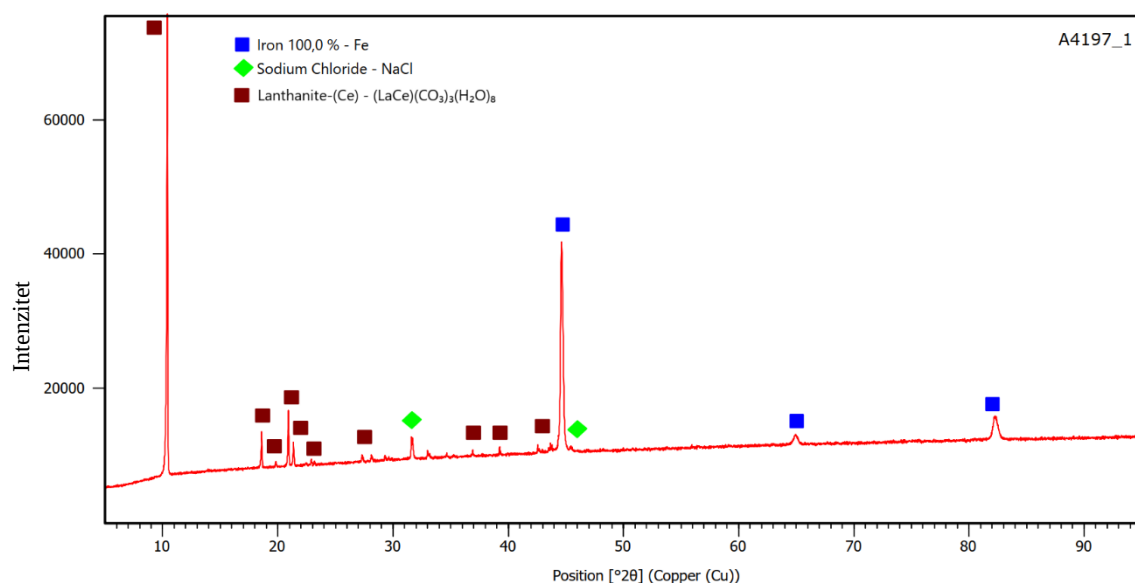


(c)

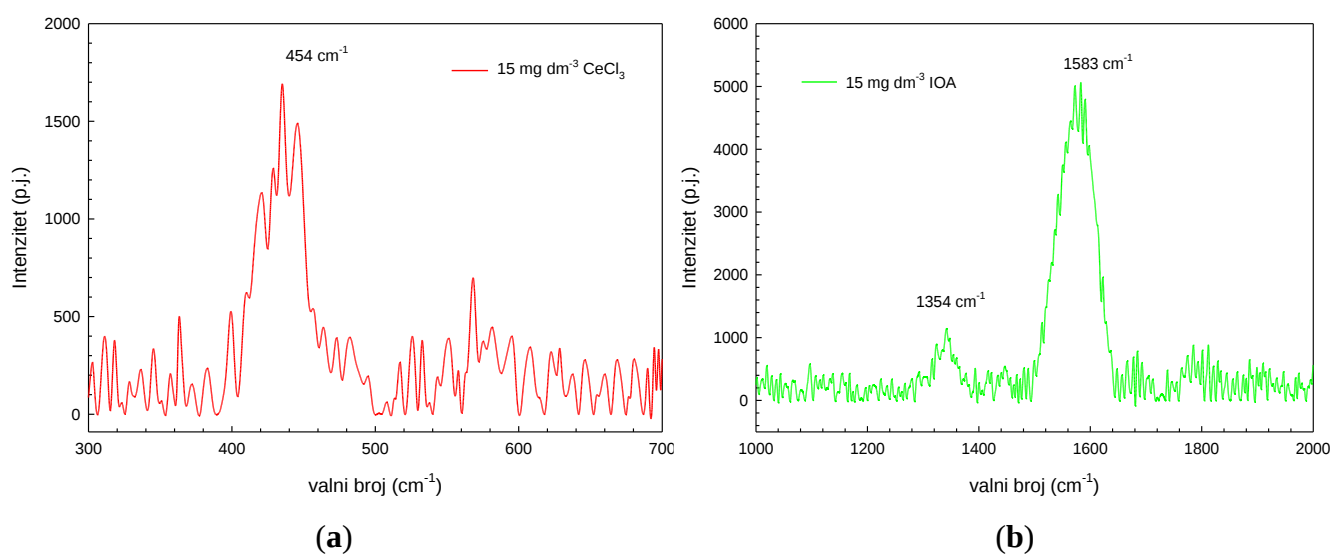
Slika 65. SEM slike površina ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$, (b) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$ i pod (c) SEM slika inhibirane površine koja je zadržala metalni sjaj za smjesu $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$



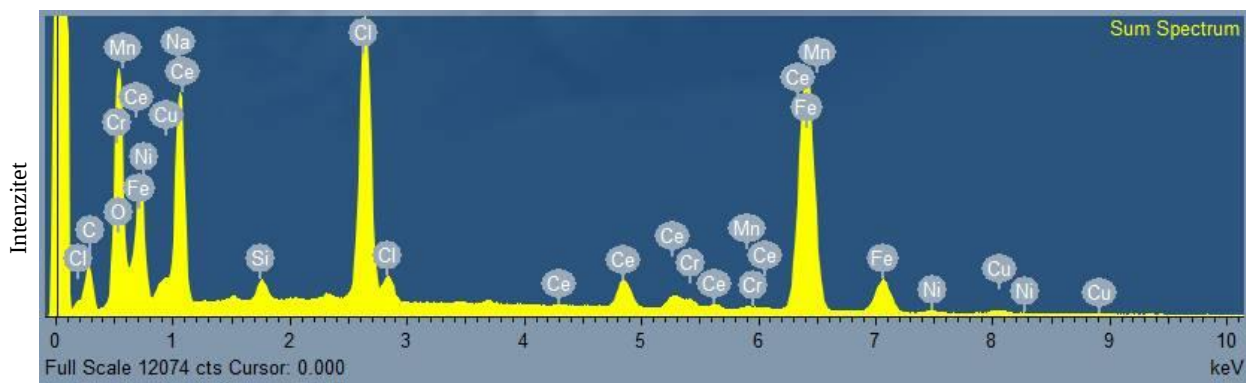
Slika 66. EDS analiza mapiranja elemenata na inhibiranim površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i (b) smjese $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$



Slika 67. Difraktogram rendgenskih zraka površine ugljičnog čelika AISI 1018 prije i nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$



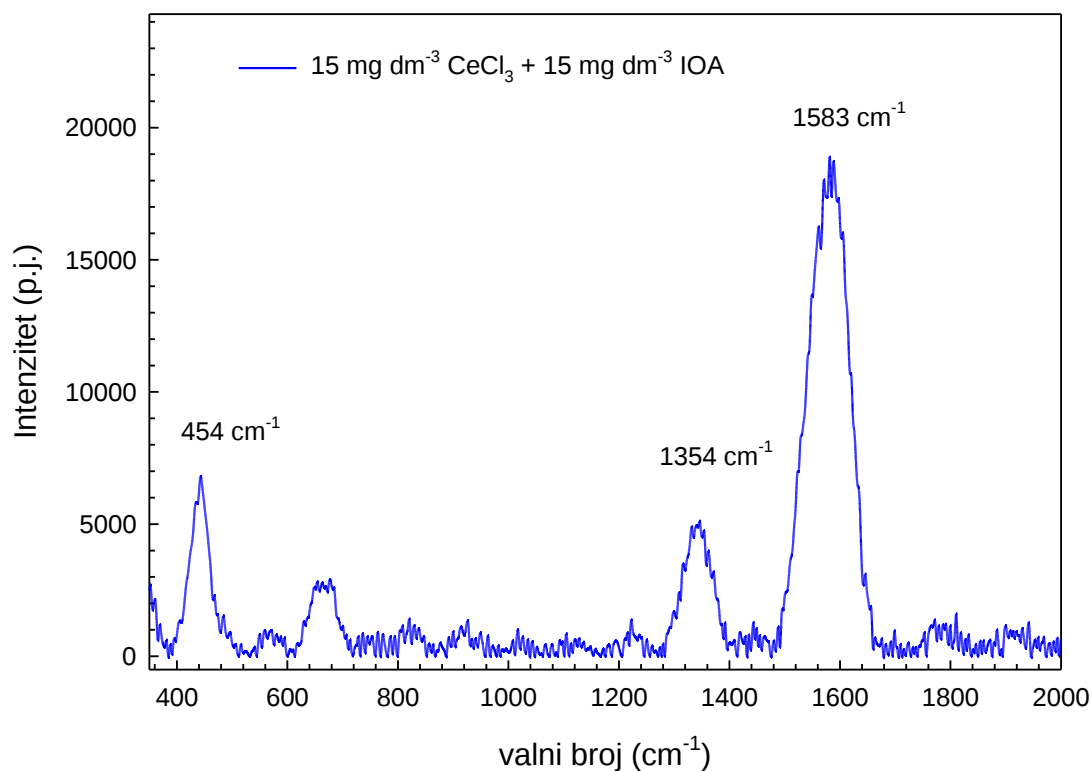
Slika 68. Ramanovi spektri snimljeni na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti (a) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i (b) $15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ IOA}$.



Slika 69. Zbirni EDS spektar površine ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti smjese od 15 mg dm^{-3} CeCl_3 i 15 mg dm^{-3} IOA

SEM slika površine ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti 15 mg dm^{-3} IOA (slika 68.b) pokazuje gušći površinski film u usporedbi s površinskim slojem u prisutnosti CeCl_3 . I kod ispitivanja pri temperaturi od 40°C , adsorpcija preko aktivnih mjesta molekule IOA potvrđena je snimljenim Ramanovim spektrom prikazanim na slici 68.(b), vrpca na 1354 cm^{-1} odgovara (C-N) rastezanju jednostruke veze, dok vrpca na 1583 cm^{-1} odgovara (N=C) rastezanju dvostruke veze u heteroatomskom prstenu.

U sustavu smjese inhibitora korozije niske brzine korozije i visoka učinkovitost inhibitora određene metodom gubitka mase nakon 72 sata izlaganja smjesi 15 mg dm^{-3} IOA i 15 mg dm^{-3} CeCl_3 pokazuju nam da film stvoren u tom vremenskom razdoblju ima dobra zaštitna svojstva. EDS mapiranje elemenata i zbirni EDS spektar (Slika 66.(b) i 69.) sugeriraju da se formirani film sastoji od Ce-O-C spoja, tj. cerijeva karbonata. Ramanov spektar površine čelika nakon izlaganja smjesi inhibitora (slika 70.) pokazuje postojanje vrpce koje odgovaraju i (C-N/N=C) rastezanju (1350 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}) i Ce-O rastezanju (454 cm^{-1}), što isto kao i u prijašnjim sustavima govori da se na površini čelika stvorio film koji se sastoji i od imidazolina i od cerijevog karbonata, a s obzirom da su vrpce ostale na relativno na istim mjestima u spektru znači da adsorbirani imidazolin i nataloženi cerijev karbonat međusobno ne reagiraju već se samo nadopunjuju [120,122-124]. Mali pomaci u načinima rastezanja u usporedbi s pojedinačnim komponentama posljedica je interakcije komponenti adsorbiranih na površini elektrode. Poboljšani/sinergijski učinak smjese spojeva na površini ugljičnog čelika i pri ovoj temperaturi može se objasniti učinkom začepljenja pora cerijevog karbonata u filmu imidazolina [102]. Cerijev karbonat popunjava pore adsorbiranog filma IOA i čini površinski film kompaktnijim i s boljim zaštitnim svojstvima.



Slika 70. Ramanovi spektri snimljeni na površinama ugljičnog čelika AISI 1018 nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ u prisutnosti smjese 15 mg dm⁻³ CeCl₃ i 15 mg dm⁻³ IOA

Kod ispitivanja pri temperaturi od 40 C, površinske analize su također pokazale postojanje zaštitnih filmova na površini ugljičnog čelika nakon 72 sata izlaganja sustavu u prisutnosti pojedinačnih komponenti, CeCl₃ i IOA, kao i njihovih smjesa.

4.1.4. Rasprava i zaključci vezani za rezultate provedenih ispitivanja pri različitim temperaturama

Kao što je na početku spomenuto, u ovom radu u najvećoj mjeri istražila se mogućnost primjene cerijeva klorida kao ekološki prihvatljivog anorganskog inhibitora CO₂ korozije ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ pri temperaturama od 40 °C, 60 °C i 80 °C. Ispitalo se njegovo samostalno inhibitorsko djelovanje te djelovanje u sinergiji s organskim inhibitorom korozije temeljenim na bazi imidazolina oleinske kiseline koji se kroz kontinuirani tretman vrlo često već upotrebljava kao inhibitor CO₂ korozije u naftnoj industriji, dok je cerijev klorid do sad uglavnom nalazio primjenu u inhibiciji korozije u aeriranim kloridnim sustavima. Kako je već spomenuto, temperatura slojne vode i općenito proizvodnih fluida u naftnoj industriji se u praksi u velikoj većini slučajeva kreće oko temperature od 60 °C. Iz tog razloga su i rađena ispitivanja pri spomenutoj temperaturi od 60 °C i ispitivanja pri temperaturi od 40 °C i 80 °C, kao bi se ispitaio utjecaj promjene temperature.

Brzine korozije neinhibiranog sustava i kod gravimetrijskih i kod elektrokemijskih ispitivanja rastu s povišenjem temperaturom. Pri temperaturi od 40 °C i 60 °C brzine korozije neinhibiranog sustava izmjerene gravimetrijskom metodom više su od brzina korozija neinhibiranog sustava izmjerenih elektrokemijskim metodama, dok je kod 80 °C obrnuta situacija. U neinhibiranim sustavima brzine korozije su općenito više i brže dolazi do zasićenja Fe²⁺ ionima i voda brzo promijeni boju u tamno žutu, što utječe na brzinu korozije neinhibiranog sustava, iz tog razloga nisu ni rađena gravimetrijska ispitivanja neinhibiranog sustava na duži period od 72h. S druge strane s dužim vremenom izloženosti čelika visoki stupanj prezasićenosti koncentracije iona na površini metala ne može se održati dugo pri visokim temperaturama (konkretno pri 80 °C), te se zbog ubrzanog procesa precipitacije otopina nastoji vratiti u termodinamičku ravnotežu. Na taj način film željezo karbonata na površini metala kod gravimetrijskih ispitivanja pri 80°C usporava proces korozije predstavljajući difuzijsku barijeru za vrste koje sudjeluju u procesu korozije, mijenjajući uvjete na površini metala. To je razlog zašto je pri 80 °C brzina korozije neinhibiranog sustava izmjerena gravimetrijskom metodom niža od brzina korozija neinhibiranog sustava izmjerenih elektrokemijskim metodama. Površinski film međutim na atmosferskom tlaku pri temperaturi od 80°C ipak nije dovoljno kompaktan pa ne smanjuje značajno koroziju čelika. Kroz duži period od 72h izloženosti pri temperaturi 80 °C taj film vjerojatno ima još veći utjecaj na smanjenje brzine korozije neinhibiranog sustava.

Elektrokemijska ispitivanja

Radi bolje usporedbe i interpretacije dobivenih rezultata pri određenoj temperaturi, složene su tablice 34.-36. s vrijednostima brzina korozija i učinkovitostima za sve koncentracije pojedinačnih komponenti i njihovih smjesa za različite metode ispitivanja korištene u radu. Također na slici 71. prikazan je grafički usporedni prikaz kretanja vrijednosti brzina korozija izmjerenih metodom linearne polarizacije za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C. Elektrokemijska ispitivanja pri sve tri temperature ispitivanja (tablica 34.-36.) u većini slučajeva pokazala su visoku učinkovitost u zaštiti ugljičnog čelika od CO₂ korozije u sustavima s pojedinačnom prisutnosti inhibitora korozije, CeCl₃ i IOA, kao i u prisutnosti njihovih smjesa. Kada je prisutan samo jedan inhibitor u velikoj većini učinkovitosti su više od 80 %, dok su u prisutnosti smjesa učinkovitosti više od 90 %.

Elektrokemijska ispitivanja u sustavu s CeCl₃ pokazuju da vrijednosti brzina korozije rastu s povišenjem temperature na 80 °C. Brzine korozije čelika u sustavu s CeCl₃ pri 40 °C i 60 °C su podjednake (0,297 mm god⁻¹ do 0,054 mm god⁻¹) u ispitivanom rasponu koncentracija, dok su pri 80 °C brzine korozije dosta više (0,535 mm god⁻¹ do 0,248 mm god⁻¹). Međutim kako je i brzina korozije neinhibiranog sustava pri 80 °C viša u odnosu na brzine korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C/60 °C, učinkovitosti se mogu promatrati kao podjednake pri svim temperaturama. Prema površinskim analizama na površini čelika u prisutnosti CeCl₃ dolazi do stvaranja cerijeva karbonata. Stvaranje karbonata s metalima rijetkih zemalja u CO₂ zasićenim vodenim sustavima s dostupnim CO₃²⁻ ionima termodinamički je povoljno, a mehanizam odgovara reakciji otopljenog CO₂ s kationima metala rijetkih zemalja u blizini metalne površine i stvaranju filma karbonata na površini ugljičnog čelika [112-114,121].

Pretpostavlja se da je taloženje cerijevog karbonata analogno taloženju željeznog karbonata u kiselom mediju [112-114,121]. Prema parametrima elektrokemijskih ispitivanja i površinskim analizama može se zaključiti da je u sustavima s CeCl₃ mehanizam zaštite od CO₂ korozije preko stvaranja tankog filma Ce₂(CO₃)₃ na površini čelika jednak pri sve tri temperature. Više informacija o postojanosti tog filma biti će dano kroz raspravu koja slijedi u obrazloženju gravimetrijskih ispitivanja koja su rađena kroz duže vremenske periode izloženosti čelika inhibiranim sustavima.

Tablica 34. Prikaz vrijednosti brzina korozije i učinkovitosti za sve koncentracije pojedinačnih inhibitora korozije i njihovih smjesa za različite metode ispitivanja pri temperaturi od 60 °C

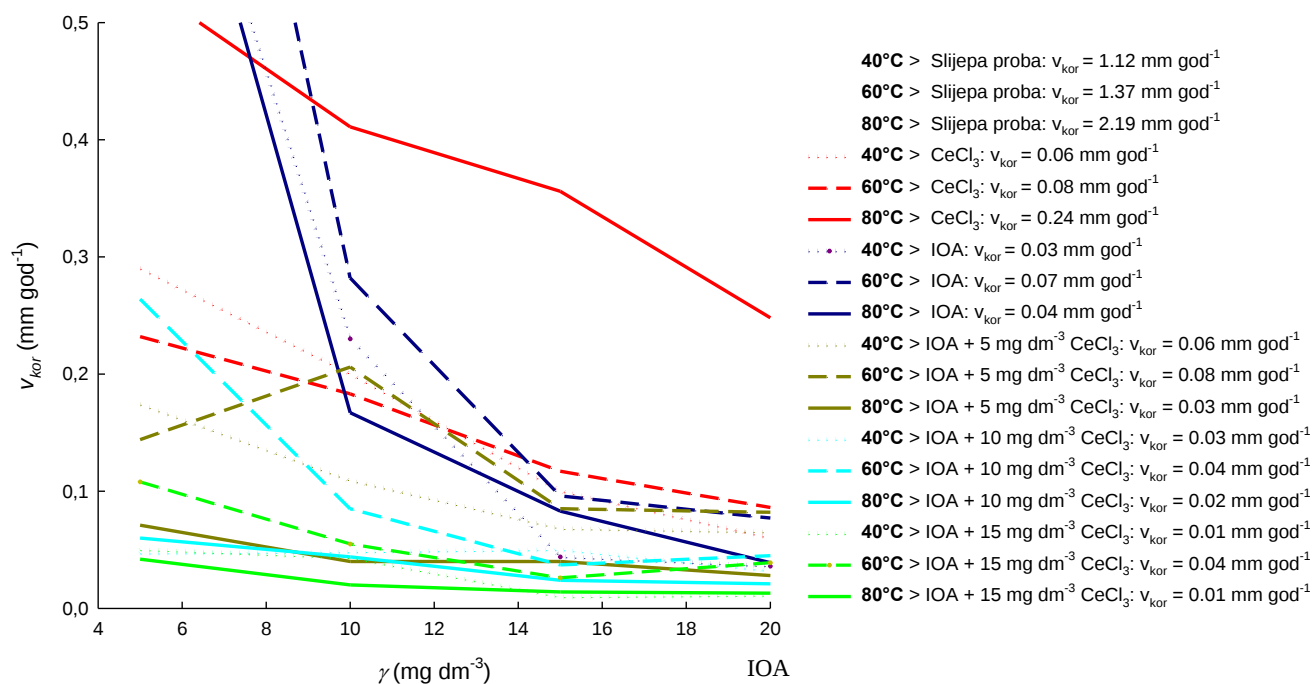
	60 °C	Gravimetrijska ispitivanja		Linearna polarizacija		Potenciodinamička polarizacija		EIS
Sustav	γ (mg dm ⁻³)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)	V_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)	V_{corr} (mm god ⁻¹)	η (%)	η (%)
SBS	0	1,57	/	1,375	/	1,446	/	/
IOA	5	1,02	35,03	1,115	18,90	1,358	6,09	3,43
	10	0,68	56,68	0,282	79,49	0,183	87,34	69,38
	15	0,49	68,79	0,096	93,01	0,078	94,61	89,79
	20	0,17	89,17	0,077	94,40	0,133	90,80	93,61
CeCl ₃	5	0,53	66,24	0,232	83,12	0,207	85,68	57,5
	10	0,52	66,88	0,183	86,69	0,169	88,31	71,33
	15	0,53	66,24	0,117	91,49	0,054	96,27	83,66
	20	0,56	64,33	0,086	93,74	0,075	94,81	77,46
CeCl ₃	5 / 5	0,29	81,53	0,144	89,52	0,181	87,48	64,45
/	5 / 10	0,22	85,99	0,206	85,01	0,159	89,00	68,34
	5 / 15	0,26	83,43	0,085	93,81	0,041	97,17	81,90
IOA	5 / 20	0,14	91,08	0,082	94,03	0,041	97,17	81,82
CeCl ₃	10 / 5	0,13	91,72	0,264	80,08	0,347	76,00	62,77
/	10 / 10	0,14	91,08	0,085	93,81	0,059	95,91	85,19
	10 / 15	0,13	91,72	0,037	97,30	0,043	97,03	94,92
IOA	10 / 20	0,12	92,36	0,045	96,72	0,043	97,03	94,30
CeCl ₃	15 / 5	0,11	92,99	0,108	92,14	0,080	94,47	76,65
/	15 / 10	0,08	94,90	0,055	96,00	0,067	95,37	87,74
	15 / 15	0,05	96,82	0,026	98,10	0,032	97,78	94,30
IOA	15 / 20	0,06	96,18	0,039	97,16	0,037	97,44	93,88

Tablica 35. Prikaz vrijednosti brzina korozije i učinkovitosti za sve koncentracije pojedinačnih inhibitora korozije i njihovih smjesa za različite metode ispitivanja pri temperaturi od 40 °C

	40 °C	Gravimetrijska ispitivanja		Linearna polarizacija		Potenciodinamička polarizacija		EIS
Sustav	γ (mg dm ⁻³)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	μ (%)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	μ (%)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	μ (%)	μ (%)
SBS	0	1,31	/	1,125	/	1,126	/	/
IOA	5	0,97	25,95	0,806	28,35	0,949	15,71	0,00
	10	0,54	58,77	0,234	79,20	0,237	78,95	75,48
	15	0,37	71,75	0,044	96,08	0,078	93,07	92,16
	20	0,22	83,20	0,036	96,80	0,023	97,95	95,63
CeCl ₃	5	0,51	61,06	0,289	74,31	0,297	73,62	17,75
	10	0,49	62,59	0,195	82,66	0,212	81,17	51,47
	15	0,47	64,12	0,095	91,55	0,090	92,00	76,01
	20	0,49	62,59	0,064	94,31	0,067	94,04	82,73
CeCl ₃	5 / 5	0,31	76,33	0,174	84,53	0,199	82,32	63,73
/	5 / 10	0,24	81,67	0,109	90,31	0,162	85,61	67,08
	5 / 15	0,19	85,49	0,068	93,95	0,092	91,82	85,39
IOA	5 / 20	0,12	90,83	0,065	94,22	0,064	94,31	88,94
CeCl ₃	10 / 5	0,21	83,96	0,047	95,82	0,063	94,40	81,73
/	10 / 10	0,27	79,38	0,048	95,73	0,049	94,40	88,61
	10 / 15	0,14	89,31	0,050	95,55	0,057	94,93	94,15
IOA	10 / 20	0,10	92,36	0,032	97,15	0,020	98,22	95,65
CeCl ₃	15 / 5	0,10	92,36	0,050	95,55	0,077	93,16	86,30
/	15 / 10	0,07	94,65	0,043	96,17	0,061	94,58	88,38
	15 / 15	0,05	96,18	0,0096	99,11	0,019	98,31	97,38
IOA	15 / 20	0,07	94,65	0,011	99,02	0,036	96,80	97,36

Tablica 36. Prikaz vrijednosti brzina korozije i učinkovitosti za sve koncentracije pojedinačnih inhibitora korozije i njihovih smjesa za različite metode ispitivanja pri temperaturi od 80 °C

	80 °C	Gravimetrijska ispitivanja		Linearna polarizacija		Potenciodinamička polarizacija		EIS
Sustav	γ (mg dm ⁻³)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)	v_{corr} (mm god ⁻¹)	η (%)	η (%)
SBS	0	1,77	/	2,192	/	2,345	/	/
IOA	5	1,15	35,02	0,803	63,36	0,980	58,20	49,33
	10	0,69	61,01	0,167	92,38	0,242	89,68	91,49
	15	0,44	75,14	0,083	96,21	0,143	93,90	94,80
	20	0,37	79,09	0,039	98,22	0,040	97,95	96,99
CeCl ₃	5	0,93	47,45	0,535	75,59	0,812	65,37	49,84
	10	0,79	55,36	0,411	81,25	0,766	67,33	58,67
	15	0,69	61,01	0,356	83,75	0,684	70,83	63,01
	20	0,66	64,40	0,248	88,68	0,490	79,10	66,53
CeCl ₃	5 / 5	0,44	75,14	0,071	96,76	0,105	95,52	94,71
/	5 / 10	0,34	80,79	0,040	98,17	0,052	97,78	96,50
	5 / 15	0,27	84,74	0,040	98,17	0,051	97,82	96,65
IOA	5 / 20	0,25	85,87	0,028	98,72	0,034	98,55	97,68
CeCl ₃	10 / 5	0,37	79,09	0,060	97,26	0,105	95,52	95,21
/	10 / 10	0,33	81,35	0,044	97,99	0,078	96,67	96,61
	10 / 15	0,22	87,57	0,024	98,90	0,028	98,80	97,91
IOA	10 / 20	0,21	88,13	0,021	99,04	0,022	99,06	98,11
CeCl ₃	15 / 5	0,33	81,35	0,042	98,08	0,045	98,08	96,59
/	15 / 10	0,23	87,00	0,020	99,08	0,026	98,89	98,34
	15 / 15	0,15	91,52	0,014	99,36	0,016	99,31	98,77
IOA	15 / 20	0,13	92,65	0,013	99,36	0,014	99,40	98,87



Slika 71. Grafički usporedni prikaz vrijednosti brzina korozija izmjerenih metodom linearne polarizacije, za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa, pri temperaturi od 40°C, 60°C i 80°C. Brzine korozije u legendi predstavljaju najnižu brzinu korozije za naznačenu smjesu inhibitora

U sustavu samo s IOA parametri elektrokemijskih ispitivanja pri sve tri temperature ukazuju na visoku učinkovitost, višu od 90 % kod koncentracija viših od 10 mg dm^{-3} . S time da je su pri 80 °C učinkovitosti ipak nešto više nego pri 40 °C/60 °C, i već kod koncentracija iznad 5 mg dm^{-3} učinkovitost je viša od 90 %. Razlog je također dosta vioka brzina korozije neinhibiranog sustava pri 80 °C u odnosu na brzine korozije neinhibiranog sustava pri 40 °C/60 °C. SEM slike površina ugljičnog čelika za sve tri temperature nakon 72 sata izlaganja sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 u prisutnosti IOA pokazuju gušći film u usporedbi s površinskim slojem u prisutnosti CeCl_3 . Međutim, uočavaju se šupljine, što ukazuje na to da sloj može imati i bolja zaštitna svojstva. Adsorpcija imidazolina na površini čelika može biti fizička ili kemijska, s obzirom da se pokazalo da imidazolin pri temperaturi od 80 °C ima nešto bolja zaštitna svojstva u odnosu na svojstva pri nižoj temperaturi od 40 °C/60 °C, može se pretpostaviti da do određene mjere prevladava kemisorpcija koja se bolje odvija pri viši temperaturama. Ipak bolja zaštitna svojstva pri 80 °C vezana su i za stvaranje korozijskih produkata na površini čelika. U svojoj molekularnoj strukturi imidazolin ima heterociklički prsten s dvostrukom kovalentnom vezom (π -delokalizirani elektroni), kao i slobodne elektronske parove na atomima dušika. To su također aktivna mjesta preko kojih se IOA može

vezati na površinu čelika. U slučaju kemisorpcije, postiže se koordinativni tip kovalentne veze u kojoj on popunjava prazne *d*-orbitale željeza svojim elektronima, dok se u slučaju fizičke adsorpciji postiže elektrostatička interakcija između negativno nabijenog dijela molekule IOA (π -elektroni ili slobodni elektronski parovi na dušiku) i pozitivno nabijene površine metala. Također, hidrofobni ugljikovodični lanac na prstenu molekule IOA ometa interakciju molekula vode s površinom čelika [59-65]. Adsorpcija preko aktivnih mjesta molekule IOA kod sve tri temperature potvrđena je EDS mapiranjem elemenata i snimljenim Ramanovim spektrom.

Sustav smjese inhibitora IOA i CeCl_3 se prema parametrima elektrokemijskih ispitivanja pri sve tri temperature ponaša slično kao i sustav koji sadrži samo IOA, samo s poboljšanom aktivnosti u zaštiti od korozije u usporedbi s pojedinačnim inhibitorima. Učinkovitosti su za većinu kombinacija smjesa inhibitora više od 95 %, a slično kao i kod samog IOA, pri 80°C učinkovitosti su više u odnosu na učinkovitosti za isti sustav pri 40°C/60°C. U sustavu smjese inhibitora pri 80 °C razlog za više učinkovitosti također nije samo viša brzina korozije neinhibiranog sustava već i niže brzine korozija u sustavu smjesa inhibitora za iste kombinacije koncentracija pri 80 °C, u odnosu na iste sustave pri 40°C/60°C, što je ujedno dobra indikacija prevladavajuće kemisorpcije.

Niske brzine korozije i visoke učinkovitost smjesa inhibitora dokazuju da film stvoren na površini čelika ima dobra zaštitna svojstva. Pri sve tri temperature ispitivanja SEM slike kroz prikaz gustog i kompaktnog površinskog filma te zbirni EDS spektar i mapiranje elemenata sugeriraju da se formirani film na površini čelika slično kao i kod samog CeCl_3 u određenoj mjeri sastoji od Ce-O-C spoja, odnosno cerijeva karbonata, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$. Ramanov spektar površine čelika nakon izlaganja smjese inhibitora također pri svim temperaturama pokazuje da se na površini čelika stvorio film koji se sastoji i od imidazolina i od cerijeva karbonata,. Poboljšani/sinergijski učinak smjese spojeva na površini ugljičnog čelika može se objasniti učinkom začepljenja pora adsorbiranog filma IOA pomoću cerijevog karbonata [102,112-114]. Adsorbirani film IOA ne prekriva savršeno površinu čelika i ima šupljine/pore, cerijev karbonat popunjava te pore adsorbiranog filma IOA, a prema SEM mapiranju i prekriva film adsorbiranog IOA, što površinski film čini kompaktnijim i s boljim zaštitnim svojstvima.

Prema učinkovitostima izmjerenim elektrokemijskim metodama (tablica 37.), sinergija je prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazana za manji broj kombinacija smjesa inhibitora (tablica 38.), konkretno pri temperaturi od 40 °C za kombinaciju smjesa inhibitora (CeCl_3/IOA : 5/5, 10/5 i 15/5 mg dm⁻³), pri temperaturi od 60 °C za kombinaciju smjesa inhibitora (CeCl_3/IOA : 5/5 mg dm⁻³) i pri temperaturi od 80 °C za

kombinaciju smjesa inhibitora (CeCl_3/IOA : 5/5, 5/10, 10/5, 15/5 i 15/10 mg dm^{-3}). Međutim prema ostalim sinergijskim modelima sinergijski parametar ($S > 1$) dokazan je za većinu smjesa inhibitora korozije kod svih elektrokemijskih metoda.

Objašnjenje zašto kod elektrokemijskih ispitivanja na višim koncentracijama smjesa inhibitora nije dobiven sinergijski učinak prema sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“, leži u već visokim učinkovitostima pojedinačno prisutnih inhibitora, posebice se to odnosi na IOA. Naime, pri svim temperaturama pri višim koncentracijama IOA brzine korozije se već nalaze u domeni niskih brzina korozije, pa kad se usporede učinkovitosti samog IOA i smjese CeCl_3/IOA , učinkovitosti za smjesu inhibitora samo su malo više.

Naprimjer, pri 60 °C IOA pri koncentraciji od 15 mg dm^{-3} daje učinkovitost od 93.01 %, dok u prisutnosti smjese inhibitora od CeCl_3/IOA : 15/15 mg dm^{-3} učinkovitost iznosi također visokih 98.01 %. Učinkovitosti su bliske, međutim brzina korozije pala je s 0.0,096 mm god^{-1} na 0,026 mm god^{-1} , odnosno 3,7 puta, no smjesa inhibitora u ovom slučaju nema sinergijski parametar viši od jedan. Kad bi se izračunala učinkovitost smjese u odnosu na brzinu korozije u individualno inhibiranom sustavu, konkretno u ovom primjeru učinkovitost sustava u prisutnosti smjese inhibitora u odnosu na sam IOA iznosila bi visokih 72.91 %. Dakle učinkovitost smjese je vrlo dobra, samo što se puni potencijal smjese inhibitora ne vidi kroz „Aramaki-Hackerman“ sinergijski model zbog visokih učinkovitosti IOA. Ovo bi se moglo primijeniti praktički na većinu smjesa inhibitora s višim koncentracijama pri sve tri temperature, a u prilog tezi ide i to da je prema ostalim sinergijskim modelima sinergijski parametar dokazan za većinu smjesa inhibitora korozije kod svih elektrokemijskih metoda.

U realnim bušotinskim uvjetima u kojima je procesna oprema od ugljičnog čelika izložena slojnoj vodi pri temperaturi od oko 60 °C, te uz CO_2 zasićenje i parcijalni tlak CO_2 viši od atmosferskog (parcijalni tlakovi CO_2 u realnim uvjetima kreću se i do 70 bar), brzine korozije su za red veličine više od ovih koje su ovdje izmjerene elektrokemijskim metodama na atmosferskom tlaku. Brzine korozije u takvim uvjetima obično se kreću između 4-5 mm god^{-1} , dok uz kontinuirano doziranje visokih koncentracija najboljih i najskupljih inhibitora te brzine jedva da padaju ispod 1 mm god^{-1} . Za brzinu korozije od 1 mm god^{-1} se i dalje može reći da je vrlo visoka, ali inhibitor zbog vrlo visoke brzine korozije neinhibiranog sustava (4-5 mm god^{-1}) pri toj brzini korozije od 1 mm god^{-1} ima učinkovitost za te uvjete visokih 80 %.

Dakle, ako se sad vratimo na prijašnji navedeni primjer gdje se za smjesu inhibitora dobila 3,7 puta niža brzina korozije u odnosu na individualno inhibirani sustav s IOA, kad bi se taj omjer primijenio na rigoroznije uvjete iz bušotina na višim parc. tlakovima CO_2 , dobila bi

se brzina korozije od 0,27 mm god⁻¹, što bi se u realnim uvjetima smatralo zadovoljavajuće niskom brzinom korozije i produžilo bi znatno vijek trajanja opreme. Kada bi smjesa inhibitora u realnim uvjetima smanjila brzinu korozije i za samo 20 % još uvijek bi se to smatralo dobrim rezultatom. S tog aspekta smjesa inhibitora kroz elektrokemijska ispitivanja pokazala je zadovoljavajući sinergijski učinak, bolju zaštitu od korozije i duži vijek trajanja opreme.

Tablica 37. Usporedni prikaz vrijednosti brzina korozije i učinkovitosti za sve koncentracije pojedinačnih inhibitora korozije i njihovih smjesa za različite metode ispitivanja pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C

Sustav	γ (mg L ⁻¹)	Gravimetrijska ispitivanja 40 °C/ 60 °C/ 80 °C		Linearna polarizacija 40 °C/ 60 °C/ 80 °C		EIS 40 °C/ 60 °C/ 80 °C
		v_{kor} (mm god ⁻¹)	μ (%)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	μ (%)	μ (%)
SBS	0	1,31/ 1,57/ 1,77	///	1,12/ 1,37/ 2,19	///	///
IOA	5	0,97/ 1,02/ 1,15	25,95/ 35,03/ 35,02	0,80/ 1,11/ 0,80	28,35/ 18,90/ 63,36	0,00/ 3,43/ 49,33
	10	0,54/ 0,68/ 0,69	58,77/ 56,08/ 61,01	0,23/ 0,28/ 0,16	79,20/ 79,49/ 92,38	75,48/ 69,38/ 91,49
	15	0,37/ 0,49/ 0,44	71,75/ 68,79/ 75,14	0,04/ 0,09/ 0,08	96,08/ 93,01/ 96,21	92,16/ 89,79/ 94,80
	20	0,22/ 0,17/ 0,37	83,20/ 89,17/ 79,09	0,03/ 0,07/ 0,04	96,80/ 94,40/ 98,22	95,63/ 93,61/ 96,99
CeCl ₃	5	0,51/ 0,53/ 0,93	61,06/ 66,24/ 47,45	0,28/ 0,23/ 0,53	74,31/ 83,12/ 75,59	17,75/ 57,50/ 49,84
	10	0,49/ 0,52/ 0,79	62,59/ 66,88/ 55,36	0,19/ 0,18/ 0,41	82,66/ 86,69/ 81,25	51,47/ 71,33/ 58,67
	15	0,47/ 0,53/ 0,69	64,12/ 66,24/ 61,01	0,09/ 0,11/ 0,35	91,55/ 91,49/ 83,75	76,01/ 83,66/ 63,01
	20	0,49/ 0,56/ 0,66	62,59/ 64,33/ 64,40	0,06/ 0,08/ 0,24	94,31/ 93,74/ 88,68	82,73/ 77,46/ 66,53
CeCl ₃	5 / 5	0,31/ 0,29/ 0,44	76,33/ 81,53/ 75,14	0,17/ 0,14/ 0,07	84,53/ 89,52/ 96,76	63,73/ 64,45/ 94,72
/	5 / 10	0,24/ 0,22/ 0,34	81,67/ 85,99/ 80,79	0,10/ 0,20/ 0,04	90,31/ 85,01/ 98,17	67,08/ 68,34/ 96,50
	5 / 15	0,19/ 0,26/ 0,27	85,49/ 83,43/ 84,74	0,06/ 0,08/ 0,04	93,95/ 93,81/ 98,17	85,39/ 81,90/ 96,65
IOA	5 / 20	0,12/ 0,14/ 0,25	90,83/ 91,08/ 85,87	0,06/ 0,08/ 0,03	94,22/ 94,03/ 98,72	88,09/ 81,82/ 97,68
CeCl ₃	10 / 5	0,21/ 0,13/ 0,37	83,96/ 91,72/ 79,09	0,04/ 0,26/ 0,06	95,82/ 80,08/ 97,26	81,73/ 62,77/ 95,21
/	10 / 10	0,27/ 0,14/ 0,33	79,38/ 91,08/ 81,35	0,04/ 0,08/ 0,04	95,73/ 93,81/ 97,99	88,61/ 85,19/ 96,61
	10 / 15	0,14/ 0,13/ 0,22	89,31/ 91,72/ 87,57	0,05/ 0,03/ 0,02	95,55/ 97,30/ 98,90	94,15/ 94,92/ 97,91
IOA	10 / 20	0,10/ 0,12/ 0,21	92,36/ 92,36/ 88,13	0,03/ 0,04/ 0,02	97,15/ 96,72/ 89,04	95,65/ 94,30/ 98,11
CeCl ₃	15 / 5	0,10/ 0,11/ 0,33	92,36/ 92,99/ 81,35	0,05/ 0,10/ 0,04	95,55/ 92,14/ 98,08	86,30/ 76,65/ 96,59
/	15 / 10	0,07/ 0,08/ 0,23	94,65/ 94,90/ 87,00	0,04/ 0,05/ 0,02	96,17/ 96,00/ 99,08	88,38/ 87,74/ 98,34
	15 / 15	0,05/ 0,05/ 0,15	96,18/ 96,82/ 91,52	0,01/ 0,02/ 0,01	99,11/ 98,10/ 99,36	97,38/ 94,30/ 98,77
IOA	15 / 20	0,07/ 0,06/ 0,13	94,65/ 96,18/ 92,65	0,01/ 0,03/ 0,01	99,02/ 97,16/ 99,36	97,36/ 93,38/ 98,87

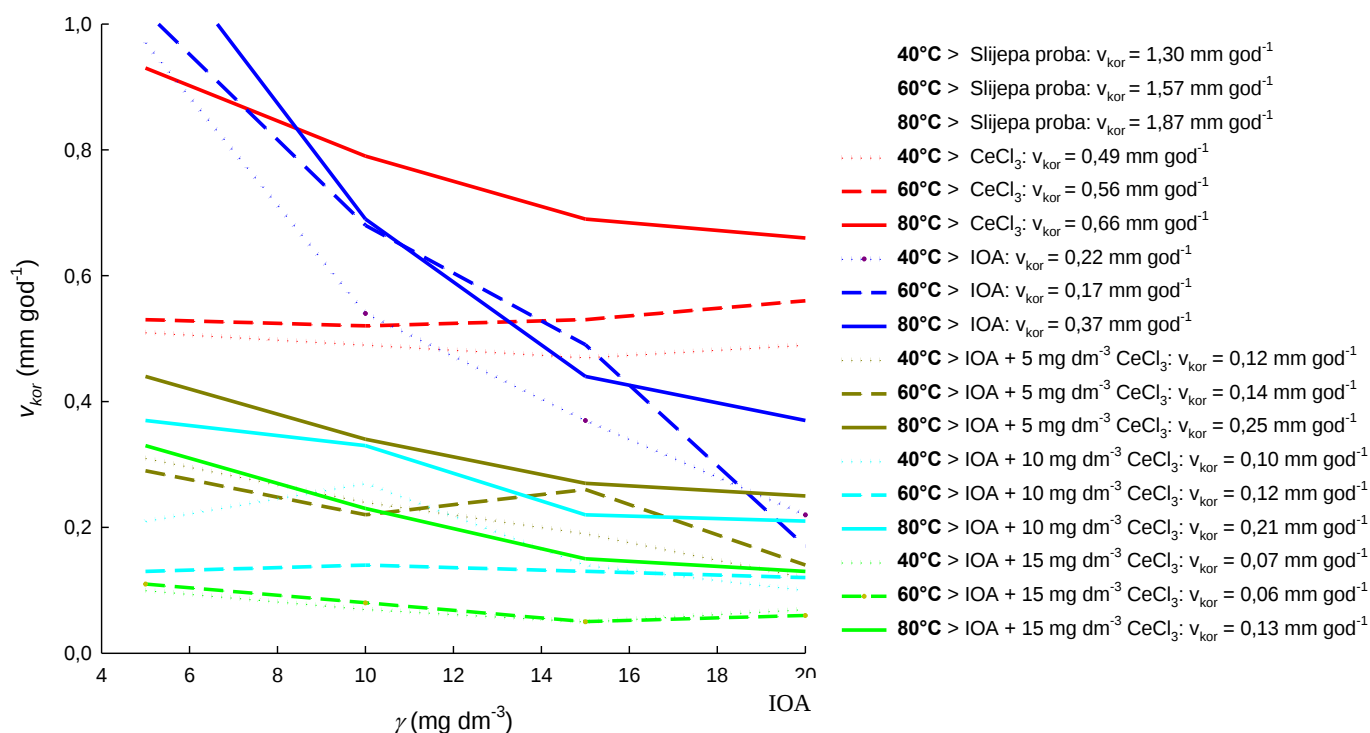
Tablica 38. Usporedni prikaz vrijednosti sinergijskog parametra, *S*, prema sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman za sve koncentracije pojedinačnih inhibitora korozije i njihovih smjesa za gravimetrijsku metodu i metodu linearne polarizacije pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C

<i>S</i> , Aramaki-Hackerman			
Sustav	γ (mg L ⁻¹)	Gravimetrijska ispitivanja 40 °C/ 60 °C/ 80 °C	Linearna polarizacija 40 °C/ 60 °C/ 80 °C
CeCl ₃	5 / 5	1,21 / 1,18 / 1,37	1,18 / 1,30 / 2,76
/	5 / 10	0,87 / 1,04 / 1,06	0,55 / 0,23 / 1,01
	5 / 15	0,75 / 0,63 / 0,85	0,16 / 0,19 / 0,84
IOA	5 / 20	0,71 / 0,40 / 0,77	0,14 / 0,15 / 0,45
CeCl ₃	10 / 5	1,72 / 2,59 / 1,38	2,97 / 0,56 / 2,15
/	10 / 10	0,74 / 1,60 / 0,93	0,84 / 0,44 / 0,71
	10 / 15	0,98 / 1,24 / 0,89	0,15 / 0,34 / 0,64
IOA	10 / 20	0,82 / 0,46 / 0,78	0,19 / 0,22 / 0,34
CeCl ₃	15 / 5	3,48 / 3,13 / 1,35	1,36 / 0,87 / 3,10
/	15 / 10	2,76 / 2,86 / 1,16	0,45 / 0,43 / 1,35
	15 / 15	2,65 / 3,30 / 1,14	0,38 / 0,31 / 0,96
IOA	15 / 20	1,12 / 0,95 / 1,10	0,27 / 0,17 / 0,48

Gravimetrijska ispitivanja

Gravimetrijska ispitivanja u sustavu s pojedinačnim inhibitorima IOA/CeCl₃ također kao i elektrokemijska ispitivanja pokazuju trend rasta vrijednosti brzina korozije s povišenjem temperature na 80 °C. Brzine korozije čelika u sustavu individualne prisutnosti inhibitora korozije pri 40 °C i 60 °C su podjednake, dok su pri 80 °C brzine korozije više.

Na slici 72. prikazan je grafički usporedni prikaz vrijednosti brzina korozija izmjerenih gravimetrijskom metodom za 72h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi, za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa, pri temperaturi od 40°C, 60°C i 80°C.



Slika 72. Grafički usporedni prikaz vrijednosti brzina korozija izmjerenih gravimetrijskom metodom za 72h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi, za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa, pri temperaturi od 40°C, 60°C i 80°C. Brzine korozije u legendi predstavljaju najnižu brzinu korozije za naznačenu smjesu inhibitora

I kod gravimetrijskim ispitivanja sustav smjese inhibitora IOA i CeCl₃ za 72h izloženosti ugljičnog čelika sintetskoj slojnoj vodi pri sve tri temperature pokazuje poboljšanu aktivnost u zaštiti od korozije u usporedbi s pojedinačnom aktivnošću inhibitora. Učinkovitosti smjesa inhibitora se u većini kombinacija kreću od 85% do 95% i nešto su niže u odnosu na učinkovitosti smjesa izmjerenih kod elektrokemijskih ispitivanja.

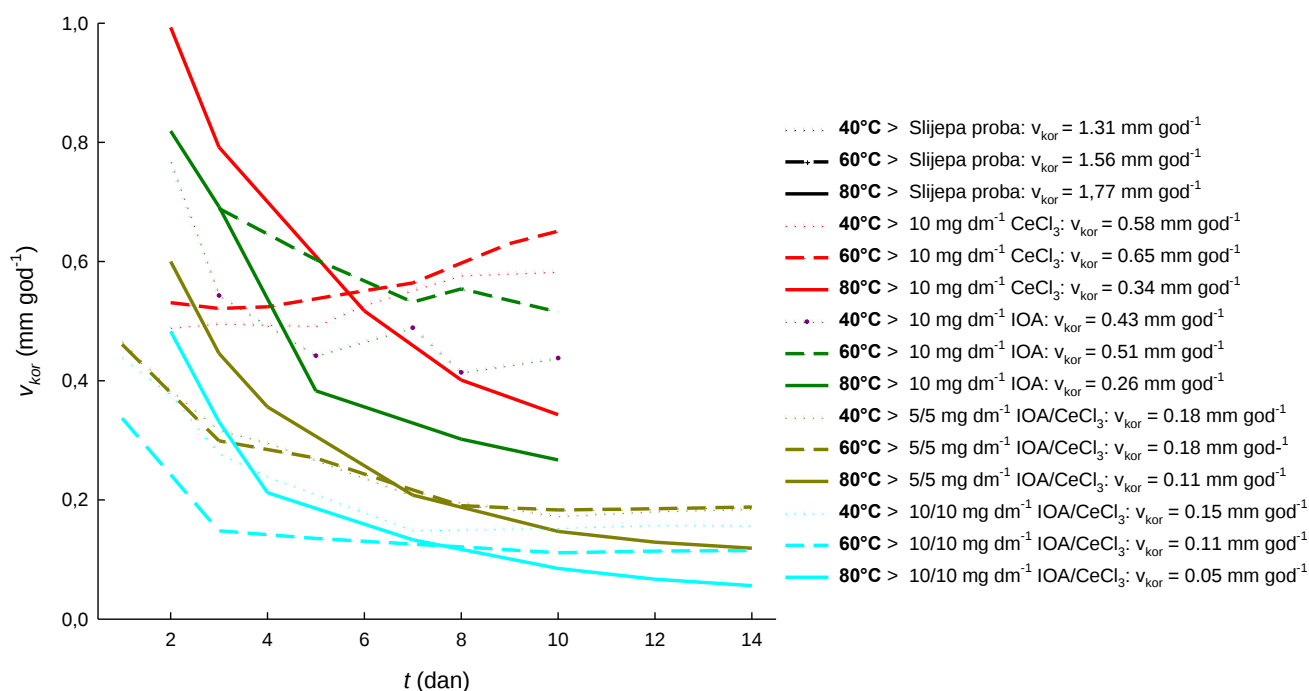
Općenito ono što vrijedi za ispitivanja pri svim temperaturama je to da vrijednosti brzina korozija i učinkovitosti za inhibirane sustave dobivene kroz gravimetrijska ispitivanja u vremenskom periodu od 72h ispitivanja odstupaju od rezultata dobivenih elektrokemijskim metodama koja su rađena u vremenskom periodu od 24h. Kod elektrokemijskih ispitivanja pri sve tri temperature ispitivanja za inhibirane sustave (tablica 34-36), bilo pojedinačno ili u smjesi dobivene su niže brzine korozije i bolje učinkovitosti u odnosu na iste vrijednosti kod gravimetrijskih ispitivanja za 72h izloženosti korozivnoj sintetskoj slojnoj vodi. Učinkovitost kod gravimetrijskih ispitivanja su i dalje visoke i zadovoljavajuće ali su niže u odnosu na elektrokemijska ispitivanja. Razlozi odstupanja rezultata jesu svakako različito trajanje eksperimenta te različit omjer površine čelika i volumena ispitnog fluida, koji može utjecati na prekrivenost površine inhibitorom na način da se zbog veće količine inhibitora u masi ispitnog fluida u odnosu na površinu izloženog čelika, kod elektrokemijskih ispitivanja stvaranje filma inhibitora na površini čelika događa brže. Rezultati dobiveni metodom gubitka mase i analize površine čelika mogu se smatrati pouzdanijima u usporedbi s elektrokemijskim testovima jer pružaju informacije o učinkovitosti i sinergiji inhibitora kroz duži period izlaganja čelika korozivnom mediju. Iz tog razloga i jedan dio gravimetrijskih ispitivanja za određene koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa proveden je u dužim vremenskim periodima izlaganja čelika korozivnoj sintetskoj slojnoj vodi (tablice 6., 16. i 26.) (slike 14., 36. i 58.).

Kod gravimetrijskih ispitivanja u individualno inhibiranim sustavima tijekom dužeg perioda izlaganja (10 dana) čelika korozivnom mediju vrijednosti brzina korozija ostaju podjednake ili blagi rastu. U sustavima s pojedinačnim inhibitorima više učinkovitosti izmjerene su kod viših koncentracija inhibitora. Duže vrijeme izlaganja ne utječe značajnije na smanjenje brzine korozije i samim time na učinkovitost inhibitora pojedinačno. Ipak kod gravimetrijskih mjerenja zbog nepovoljnijeg omjera između površine čelika i volumena ispitnog fluida, reakcije, odnosno stvaranje filma inhibitora u međufaznom području odvija se sporije i potrebna su tri dana vremena izlaganja za postizanje punog potencijala učinkovitosti inhibitora.

U sustavima smjesa inhibitora kod dužeg period izlaganja (do 14 dana) vrijednosti brzina korozija su niže od vrijednosti u individualnim sustavima i k tome još i konstantno opadaju, tako da su na kraju perioda izlaganja čak i niže od brzina korozija izmjerenih kod elektrokemijskih ispitivanja. Na slici 73, krivilje nam daju uvid u trend kretanja vrijednosti brzina korozije kroz duži period izlaganja korozivnom mediju, a brzine korozije u legendi

predstavljaju brzinu korozije na kraju vremenskog intervala ispitivanja za naznačenu smjesu inhibitora.

Dakle u sustavu smjesa inhibitora, učinkovitosti kod gravimetrijskih ispitivanja nisu niže nego kod elektrokemijskih ispitivanja, već se jednostavno inhibicija smjese sporije uspostavlja. Potrebno je više vremena da bi se postigao puni sinergijski potencijal smjese inhibitora korozije. To pak znači da bi sinergijski učinak prema „Aramaki-Hackerman“ vjerojatno bio potvrđen za više kombinacija smjesa inhibitora kad bi se izračunavao iz gravimetrijskih rezultata za duži period izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi.



Slika 73. Grafički usporedni prikaz vrijednosti brzina korozija izmjerenih gravimetrijskom metodom kroz period od 10/14 dana izlaganja sintetskoj slojnoj vodi, za različite koncentracije pojedinačnih inhibitora i njihovih smjesa, pri temperaturi od 40 °C, 60 °C i 80 °C

Sve navedene konstatacije vezane za utjecaj duljine vremena izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi odnose se na ispitivanja pri 40 °C i 60 °C. Pri temperaturi od 80 °C trend snižavanja brzine korozije s rastom vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi izraženiji je nego pri nižim temperaturama (slika 76.) Pri 80 °C kod svih inhibiranih sustava s povećanjem vremena izlaganja sintetskoj slojnoj pojavljuje se novi parametar koji utječe na brzinu korozije, a radi se o produktima korozije koji se stvaraju na površini čelika čija zaštitna svojstva na višim temperaturama u kombinaciji sa inhibitorima korozije kroz dulje periode izloženosti čelika korozivnom mediju dolaze do izražaja. Utjecaj produkata korozije (FeCO_3) na višim temperaturama vidljiv je također i u neinhibiranim sustavima, bez obzira na činjenicu što su

brzine korozije neinhibiranog sustava više pri temperaturi od 80 °C, u odnosu na neinhibirane sustave pri 40 °C/60 °C.

To je vidljivo usporedbom vrijednosti brzina korozija neinhibiranog sustava kod elektrokemijskih i gravimetrijskih ispitivanja pri 80 °C (Tablica 37.). Npr., brzine korozije izmjerene metodom linearne polarizacije u neinhibiranom sustavu pri 40 °C/60 °C/ 80 °C iznose 1,12 mm god⁻¹/ 1,37 mm god⁻¹/ 2,19 mm god⁻¹, a brzina korozije pri 80 °C znatno je više u odnosu na brzine korozije pri 40 °C/60 °C, što je vidljivo i po rezultatima osatlih elektrokemijskih metoda. Međutim, brzine korozije izmjerene gravimetrijskim ispitivanjima (3 dana) u neinhibiranom sustavu pri 40 °C/60 °C/ 80 °C iznose 1,31 mm god⁻¹/ 1,57 mm god⁻¹/ 1,77 mm god⁻¹, a brzina korozije pri 80 °C više nije znatno više u odnosu na brzine korozije pri 40 °C/60 °C, s time da je kod dužih perioda izlaganja razlika u brzini korozije još i manja. Sve to ide u prilog tezi da produkti korozije pri višim temperaturama u neinhibiranim sustavima bez obzira na činjenicu što brzine korozije rastu s povišenjem temperature, utječu na smanjenje brzine korozije, jer bi u suprotnom bez tog utjecaja brzine korozije pri višim temperaturama bile znatno više.

Općenito, formiranje filma produkata korozije (FeCO₃) na površini metala može značajno smanjiti brzine korozije. Kod prisutnosti produkata korozije sa dobrim zaštitnim svojstvima na površini metala, transfer mase iona do i od površine postaje proces koji kontrolira brzinu korozije. Na brzinu precipitacije željezo karbonata, a samim time i na brzinu korozije uz vrijednost parcijalnog tlaka CO₂, pH vrijednost i fizikalno-kemijske karakteristike slojne vode značajno utječe i temperatura. Produkti korozije u CO₂ uvjetima stvaraju se i na višim i na nižim temperaturnim vrijednostima, samo što je taj film produkata korozije na nižim temperaturama manje kompaktan, više amorfan i manje prijanja uz površinu, pa samim time i slabije štiti metal od korozije. Na određenom konstantnom parcijalnom tlaku CO₂ porast temperature ubrzava precipitaciju FeCO₃ i dolazi do formiranja filma željezo karbonata s boljim zaštitnih svojstava. Djelotvornost zaštite filma željezo-karbonata ovisi o njegovoj poroznosti koja pak ovisi o brzini taloženja, brzini korozije ispod sloja, vremenu izloženosti i veličini izložene površine čelika zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi. Usporedno FeCO₃ i Ce₂(CO₃)₃, u sustavima slojnih voda zasićenih s CO₂, topljivost cerijeva karbonata (Ce₂(CO₃)₃) se povećava s porastom temperature, što znači da se on ponaša suprotno u odnosu na željezov karbonat (FeCO₃) [112-114].

Na početku poglavlja već je konstatirano da su na atmosferskom tlaku pri temperaturi od 80 °C brzine korozije neinhibiranog sustava i kod gravimetrijskih i kod elektrokemijskih ispitivanja visoke i dodatno rastu s povišenjem temperature, međutim pri temperaturi od 40 °C

i 60 °C brzine korozije neinhibiranog sustava izmjerene gravimetrijskom metodom više su od brzina korozija izmjerenih elektrokemijskim metodama, dok je kod 80 °C brzina korozije izmjerena gravimetrijskom metodom niža od brzina korozija izmjerenih elektrokemijskim metodama, ali je i dalje visoka. Može se zaključiti da se bez obzira na niski parcijalni tlak CO₂ i nisku pH vrijednost, pri 80 °C kod gravimetrijskih ispitivanja s dužim vremenom izloženosti čelika sintetskoj slojnoj vodi zbog ubrzanog procesa precipitacije na površini čelika stvara film željezo karbonata koji nije dovoljno kompaktan ili nije ravnomjerno raspoređen i ima određena zaštitna svojstva koja samo u manjoj mjeri usporavaju proces korozije. Čelik se zapravo nalazi u prijelaznom području gdje uvjeti za stvaranje samozaštitnog karbonatnog filma produkta korozije nisu u potpunosti zadovoljeni te u tom slučaju u neinhibiranim sustavima dolazi ili do stvaranja filma s slabim zaštitnim svojstvima ili do mjestimičnog/lokalnog stvaranja samozaštitnog filma produkata korozije, dok je na mjestima gdje se film nije formirao korozija i dalje visoka, to je takozvana „mesa“ korozija. Zato su i takva prijelazna područja jako opasna i treba ih se inhibirati.

Međutim kako je u svim inhibiranim sustavima pri temperaturi od 80 °C trend snižavanja brzine korozije s rastom vremena izlaganja sintetskoj slojnoj vodi izraženiji nego pri temperaturama od 40°C/60°C, očito da produkti korozije u inhibiranim sustavima ipak na neki način djeluju u sinergiji s inhibitorima korozije i dodatno snižavaju brzine korozije u odnosu na sustave pri nižim temperaturama.

U sustavu s CeCl₃ kod duljih vremena izlaganja (10 dana) pri 80 °C, individualna prisutnost CeCl₃ smanjuje brzinu korozije čelika kroz sinergiju s produktima korozije, gdje se Ce₂(CO₃)₃ ugrađuje u pore željezova karbonata (FeCO₃), stvarajući gušći i homogeniji hibridni zaštitni film. Budući da je samostalni željezov karbonat na atmosferskom tlaku šupljikav i porozan, Ce₂(CO₃)₃ se taloži unutar tih pora i defekata u kristalnoj rešetki. Na taj način Ce₂(CO₃)₃ doslovno "krpa" nesavršenosti filma željezova karbonata. Rezultat, zbog tog zajedničkog taloženja (engl. co-precipitation), kroz duže vrijeme izlaganja pri 80 °C taj mješoviti film postaje znatno gušći, homogeniji i kompaktniji nego na nižim temperaturama. Ovaj kompaktan sloj učinkovito blokira difuziju agresivnih iona do površine metala, nadilazeći ograničenja poroznog FeCO₃ filma koji nastaje u neinhibiranim uvjetima [112-114].

U sustavu s IOA kod duljih vremena izlaganja (10 dana) pri 80 °C također imamo prisutan trend snižavanja brzine korozije, viša temperatura potiče kemisorpciju IOA na način da daje potrebnu energiju aktivacije za prijenos naboja i formiranje stabilnog kemisorptivnog filma imidazolina, i u takvim uvjetima molekule imidazolina uspijevaju penetrirati kroz pore

zatečenog, nekompaktnog sloja željezova karbonata (FeCO_3), adsorbirati se na metalnu matricu ispod njega te unutar porozne strukture kamenca stvoriti mješoviti, hidrofobni zaštitni film koji mehanički i kemijski stabilizira cjelokupnu barijeru. Također, prisutnost IOA od samog početka vjerojatno usporava inicijalnu uniformnu koroziju, čime se omogućuje sporije, ali kontrolirano i homogenije taloženje željezova karbonata (FeCO_3) na površini čelika, inhibitor djeluje sinergijski i uklapa se u nekompaktnu matricu karbonata, popunjavajući njezine pore i čineći je kompaktnijom [125-127].

U sustavu smjese inhibitora, izraženi trend kontinuiranog snižavanja brzine korozije s vremenom izlaganja pri temperaturi od 80 °C može se dodatno objasniti uvođenjem trojnog sinergijskog mehanizma između kemisorptivnog filma imidazolina, cerijeva karbonata i produkata korozije FeCO_3 . Poznato je da organski inhibitori na bazi imidazolina, uslijed steričkih smetnji velikih molekula, na površini čelika inicijalno formiraju zaštitni film s mikroskopskim prazninama i porama. Uvođenjem cerijevih iona kao koinhibitora, u slojnu vodu zasićenu s CO_2 dolazi do lokalne precipitacije $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, male anorganske čestice cerijeva karbonata djeluju kao "nanofiler" ili cement, one migriraju u pore i praznine koje je organski imidazolin ostavio nezaštićenima, a ujedno se ugrađuju unutar intersticijskih pora nekompaktnog FeCO_3 sloja, čime zatvaraju difuzijske puteve za agresivne ione. Na taj način, željezov i cerijev karbonat djeluju u sinergiji s kemisorbiranim organskim filmom imidazolina, transformirajući inicijalno nekompaktne naslage u gustu, zbijenu i visokozaštitnu hibridnu barijeru koja ima veći otpor prijenosa naboja [125-127].

Također ne može se isključiti ni mogućnost da produkti korozije na neki način potpomažu zaštitna svojstva filma inhibitora, npr. nesavršenosti filma inhibitora korozije u vidu nepotpune prekrivenosti površine čelika ublažavaju se formiranim korozijskim produktima na tim preostalim nezaštićenim površinama i stvaranjem dodatnog otpora u prijenosu tvari do površine metala. Niže brzine korozije u odnosu na sustave pri nižim temperaturama mogu se dobro vidjeti na grafičkom prikazu na slici 73., gdje pune linije predstavljaju inhibirane sustave pri 80 °C i gdje su s povećanjem vremena izlaganja te brzine korozije niže u odnosu na iste sustave pri 40 °C/60 °C.

Još jedna vrlo bitna razlika kod ispitivanja pri 80 °C u odnosu na ispitivanja provedena pri 40 °C/60 °C jest anuliranje pojave lokalnog oblika korozije na kuponima podvrgnutim gravimetrijskim ispitivanjima. Pri 40 °C i 60 °C inhibitori imaju dobra zaštitna svojstva protiv ravnomjernog korozijskog djelovanja, međutim nije dobro što je u njihovoj prisutnosti detektirana prisutnost lokalne korozije. Površine ispitanih kupona u inhibiranim sustavima pri

40 °C i 60 °C nisu cijele zadržale metalni sjaj, tj. mjestimice su bile prekrivene tamnim slojevima produkata korozije. U sustavima koji sadrže samo IOA ispod sloja produkata korozije detektirana je prisutnost lokalnog oblika korozije s dubokim prodorom u čelik, dok je u sustavu smjese inhibitora detektirana prisutnost lokalnog oblika korozije s plitkom razinom korozijskog djelovanja u masu čelika. U ispitivanjima istih sustava pri 80 °C inhibitori su zadržali dobra zaštitna svojstva protiv ravnomjernog korozijskog djelovanja i nije detektirana prisutnost lokalnog oblika korozije. Kako u inhibiranim sustavima pri 80 °C pojave lokalnog oblika korozije nema, može se pretpostaviti da produkti korozije djeluju u sinergiji s inhibitorom korozije IOA, odnosno da je površina čelika pokrivena zaštitnim filmom koji je kombinacija inhibitora i produkata korozije.

4.2. Rezultati ispitivanja učinkovitosti filma uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja, pojedinačno i u smijesi s CeCl_3

Postojanost filma šaržnog inhibitora korozije na površini metala ima svoj vijek trajanja te se nakon određenog vremena šaržni tretman mora ponoviti kako bi se obnovio film inhibitora na površini metala, što je potrebiti vremenski interval između dva šaržna tretmana dulji to film inhibitora ima bolju postojanost. U tu svrhu rađena su i laboratorijska ispitivanja učinkovitosti i postojanosti uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina, individualno i u kombinaciji sa CeCl_3 , kako bi se ispitala mogućnost njihovog sinergijskog djelovanja na smanjenje brzine korozije, odnosno na povećanje postojanosti filma inhibitora na površini metala koja se šaržno tretira.

4.2.1. Rezultati mjerenja gubitka mase pri temperaturi od 80 °C

Ispitivanje učinkovitosti inhibitora rađeno je na način da su metalni kuponi prije postavljanja u CO_2 zasićenu sintetsku slojnu vodu u autoklav, bili uronjeni na sat vremena u 100 mL otopine uljno-topivog inhibitora korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja (IFA) i dizela, u omjeru 40:60, pojedinačno i u smijesi s 10 mg dm^{-3} cerijeva klorida. Nakon sat vremena metalni kuponi su isprani u destiliranoj vodi i postavljeni u sintetsku slojnu vodu zasićenu s CO_2 u autoklavu. Tlak u autoklavu podešen je sa CO_2 na 60 bar, te je nakon toga pomoću N_2 podešen ispitni tlak od 100 bar. Volumen slojne vode u autoklavu iznosio je 1700 ml.

U tablici 39. prikazani su rezultati ispitivanja učinkovitosti uljno-topivog inhibitora korozije IFA, pojedinačno i u kombinaciji s 10 mg dm^{-3} CeCl_3 u autoklavu pri tlaku od 100 bar (60 bar CO_2 /100 bar N_2) i temperaturi od 80°C.

Tablica 39. Rezultati ispitivanja učinkovitosti filma uljno-topivog inhibitora korozije IFA, pojedinačno i u smijesi s 10 mg dm^{-3} CeCl_3 u sintetskoj slojnoj vodi pri tlaku od 100 bar (60 bar CO_2 /100 bar N_2) i temperaturi od 80 °C

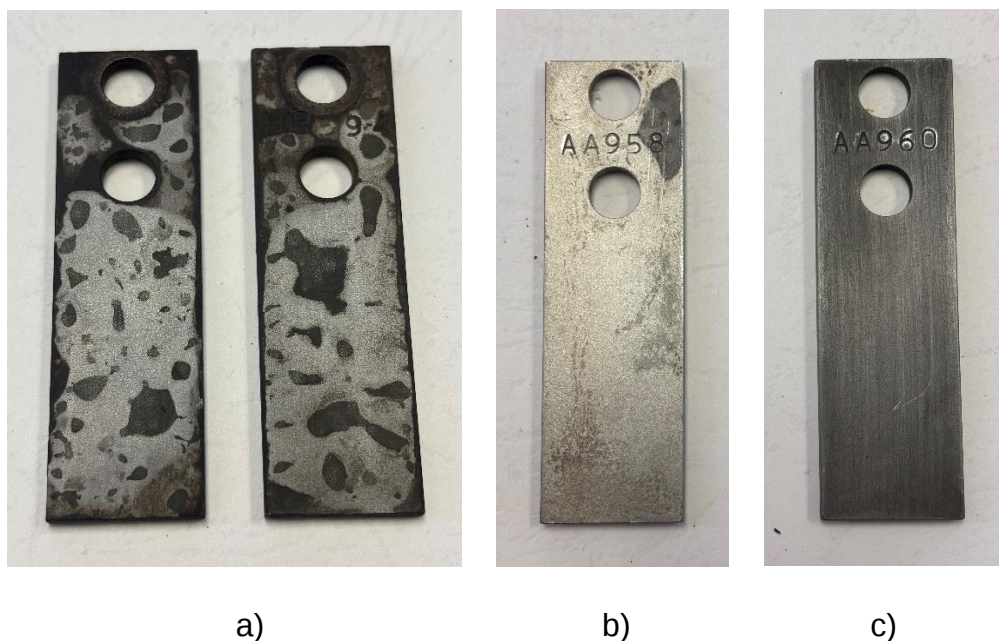
Sustav	v_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
Neinhibirani sustav	6,534	/
40 % IFA	0,134	97,9
40 % IFA + 10 mg dm^{-3} CeCl_3	0,011	99,83

Izmjereni gubitak mase, tj. izračunata brzina korozije ugljičnog čelika u neinhibiranoj sintetskoj slojnoj vodi pri tlaku od 100 bar (60 bar CO₂/100 bar N₂) i temperaturi od 80 °C iznosi vrlo visokih 6,534 mm god⁻¹ i u skladu je s vrijednostima brzine korozije s kojima se susrećemo na proizvodnim bušotinama naftnih polja. Također vizualno, tip korozije odgovara upravo „mesa“ koroziji ili koroziji u obliku visoravni, karakterističnoj u CO₂ sredini na nisko legiranim čelicima (Slika 74.(a)).

Brzina korozije ugljičnog čelika koji je prethodno tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije IFA je znatno niža u odnosu na brzinu korozije ugljičnog čelika koji nije tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije i iznosi 0,134 mm god⁻¹, s učinkovitosti od 97.94 %. Metalni kupon je na većini površine, osim jednog manjeg djela u gornjem djelu, zadržao metalni sjaj (Slika 74.b). Brzina korozije ugljičnog čelika koji je prethodno tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije (IFA) u smijesi s 10 mg dm⁻¹ CeCl₃ je također znatno niža i iznosi 0.011 mm god⁻¹, s učinkovitosti od 99.83 % u odnosu na brzinu korozije ugljičnog čelika koji nije tretiran inhibitorom korozije. Korozija je jako niska i nema naznaka lokalne korozije, međutim kupon nije zadržao metalni sjaj, a površina kupona kao da je prekrivena nečim što može biti kombinacija inhibitora korozije i produkata korozije (Slika 74.(c)).

Učinkovitost smjese inhibitora u odnosu na brzinu korozije ugljičnog čelika koji je tretiran individualno uljno-topivim inhibitorom korozije IKA iznosi 91.79 %. To upućuje na izražen sinergijski učinak smjese inhibitora.

Brzine korozije dobivene metodom gubitka mase daju nam uvid u učinkovitosti inhibitora nakon četiri dana izlaganja korozivnoj sredini. Međutim kako se radi o šaržnoj inhibiciji, za pretpostaviti je da učinkovitost opada s vremenom izlaganja, tako da su brzine korozije za inhibirane sustave u stvarnosti više u realnim uvjetima proizvodnje i inhibitori sigurno nisu toliko visoko učinkoviti u realnim uvjetima. Postojanost filma inhibitora, a samim time i učinkovitost prvenstveno ovise o vremenu koje je proteklo nakon šaržnog tretmana površine čelika inhibitorom korozije. U ovom slučaju bio je cilj ustanoviti da li je postojanost filma smjese inhibitora nakon 4 dana izlaganja bolja od individualne postojanosti uljno-topivog inhibitora korozije IFA, što je i ustanovljeno kroz učinkovitost smjese inhibitora.



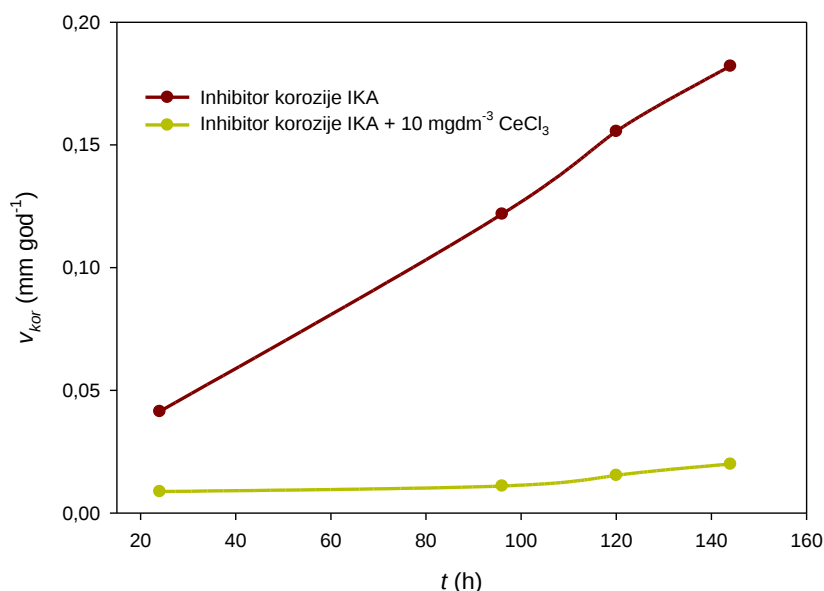
Slika 74. Izgled kupona nakon 4 dana ispitivanja u sustavu sintetske slojne vode a) bez prethodnog izlaganja kupona šarži inhibitora korozije, b) uz prethodno izlaganje kupona šarži uljno-topivog inhibitora korozije IFA i c) uz prethodno izlaganje kupona šarži uljno-topivog inhibitora IFA sa $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$

4.2.2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja pri temperaturi od 80°C

Ispitivanja postojanosti filma uljno-topivog inhibitora korozije (IFA) pojedinačno i u smijesi s $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ CeCl}_3$ i reakcijski mehanizmi na granici faze elektrolit/ugljični čelik istraživani su korištenjem metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Krivulje linearne polarizacije te Nyquistovi i Bodeovi impedancijski spektri snimljeni su na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO_2 pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80°C . Ispitivanje postojanosti filma inhibitora rađeno je na način da su metalni kuponi prvo prije postavljanja u elektrokemijsku ćeliju bili uronjeni na sat vremena u 100 mL otopine uljno-topivog inhibitora (IFA) i dizela (40:60), pojedinačno i u smijesi s 10 mg dm^{-3} cerijeva klorida, radi stvaranje filma inhibitora na površini metala. Nakon sat vremena elektroda je isprana u destiliranoj vodi i postavljena u sintetsku slojnu vodu u elektrokemijsku ćeliju. Od tog trenutka, kroz šest radnih dana pratila se postojanost filma inhibitora korozije na površini metala radne elektrode.

Linearna polarizacija pri temperaturi od 80 °C

Slika 75. prikazuje vrijednosti brzina korozije određene iz snimljenih krivulja linearne polarizacije u uskom rasponu potencijala. $E_{kor} \pm 10$ mV, za ugljični čelik tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja (IFA), pojedinačno i u smijesi s 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , kroz šest dana izlaganja u CO_2 zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi.



Slika 75. Brzine korozije ugljičnog čelika tretiranog uljno-topivim inhibitorom korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja (IFA), pojedinačno i u smijesi s 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , kroz šest dana izlaganja u CO_2 zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

U tablici 40. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih kinetičkih parametara (E_{kor} - korozijski potencijal, j_{kor} - gustoća korozijske struje, v_{kor} - brzina korozije, R_p - otpor polarizacije, η - učinkovitost inhibitora u odnosu na neinhibirani sustav i η_{ika} - učinkovitost smjese inhibitora u odnosu na sustav individualno inhibiran inhibitorom IKA)

U svim ispitanim sustavima. za ugljični čelik tretiran pojedinačno uljno-topivim inhibitorom korozije IFA ili u smijesi s CeCl_3 uočen je značajan pomak korozijskih potencijala u pozitivnom smjeru, povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenje brzina korozije u usporedbi s slijepom probom.

Tablica 40. Elektrokemijski kinetički parametri određeni iz krivulja linearne polarizacije i snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018, kroz šest dana izlaganja u CO₂ zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 80 °C

Sustav	<i>t</i> (h)	<i>E_{kor}</i> (mV)	<i>j_{kor}</i> (μA cm ⁻²)	<i>R_p</i> (Ω cm ²)	<i>v_{kor}</i> (mm god ⁻¹)	<i>η</i> / <i>η</i> _{IFA} (%)
Slijepa proba	0	-701	336,4	97,1	3,903	/
IKA	24	-603	3,57	6089,2	0,041	98,94 / ---
	96	-596	10,50	2070,2	0,121	96,89 / ---
	120	-604	13,41	1621,7	0,155	96,02 / ---
	144	-614	15,70	1384,3	0,182	95,33 / ---
IKA + CeCl ₃	24	-611	0,75	28743	0,008	99,79 / 80,48
	96	-576	0,95	22902	0,012	99,69 / 90,82
	120	-586	1,32	16425	0,015	99,61 / 90,32
	144	-594	1,72	12632	0,020	99,49 / 80,01

Vrijednost polarizacijskog otpora u sustavu slijepe probe koji nije tretiran inhibitorom korozije iznosi 97,1 Ω cm², brzina korozije iznosi visokih 3,903 mm god⁻¹, pri korozijskoj struji od 336,4 μA cm⁻² i korozijskom potencijalu od -709 mV.

U sustavu koji je prethodno na sat vremena tretiran šaržom uljno-topivim inhibitorom korozije IFA nakon 24h izlaganja u CO₂ zasićenoj slojnoj vodi izmjereno je značajno povećanje polarizacijskog otpora od 6089,2 Ω cm², a samim time i smanjenje brzine korozije od 0,041 mm god⁻¹, u odnosu na sustav koji nije tretiran inhibitorom korozije. Polarizacijski otpor se s vremenom izlaganja od 6 dana smanjio na vrijednost od 1384,3 Ω cm², dok se brzina korozije povećala na vrijednost od 0,182 mm god⁻¹. S obzirom na visoku vrijednost brzine korozije neinhibiranog sustava, individualno uljno-topivi inhibitor IFA i nakon 6 dana izlaganja CO₂ zasićenoj slojnoj vodi ima dobru učinkovitost od 95.33 %, međutim bez obzira na visoku učinkovitost radi se o relativno visokoj vrijednosti brzine korozije od 0.182 mm god⁻¹. Relativno visoka brzina korozije od 0,182 mm god⁻¹ nam daje naznake raspadanja filma inhibitora na površini čelika i za pretpostaviti je da bi brzine korozije sa svakim danom tretiranja vrlo brzo rastle.

U sustavu koji je tretiran šaržom smijese uljno-topivog inhibitora korozije IFA s 10 mg dm⁻³ CeCl₃, nakon 24h izlaganja u CO₂ zasićenoj slojnoj vodi izmjereno je još značajnije povećanje polarizacijskog otpora od 28743 Ω cm⁻² i smanjenje brzine korozije na vrijednost od 0,008 mm god⁻¹. Smanjenje brzine korozije je značajno i u odnosu na neinhibirani sustav i u

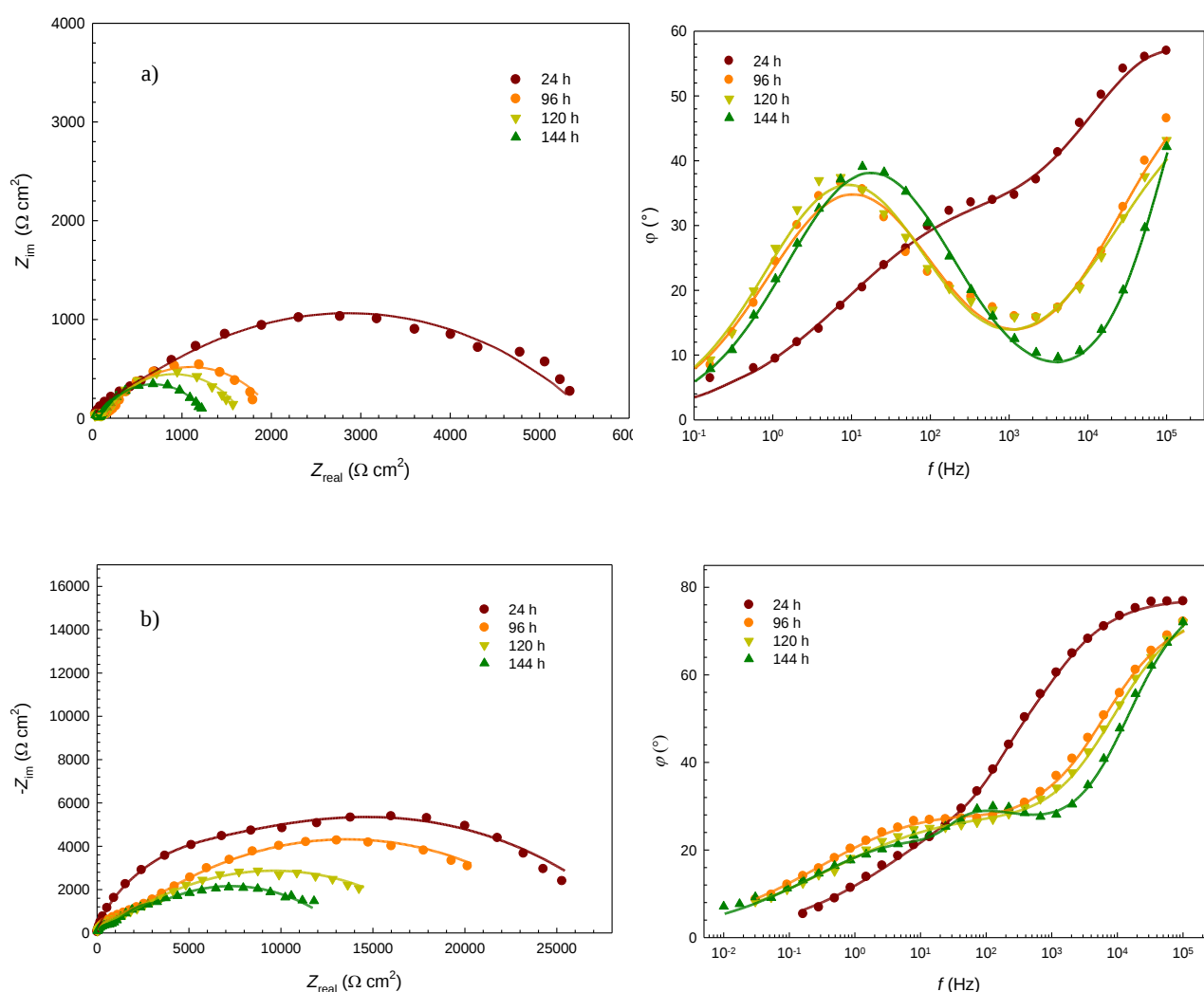
odnosu na sustav tretiran pojedinačno inhibitorom korozije IFA. Polarizacijski otpor se s vremenom izlaganja od 6 dana smanjio na još uvijek visoku vrijednost od $12632 \Omega \text{ cm}^2$, dok se brzina korozije povećala na još uvijek dosta nisku vrijednost od $0,020 \text{ mm god}^{-1}$, što smijesi inhibitora daje izvrsnu učinkovitost od 99,49 % u odnosu na brzinu korozije u neinhibiranom sustavu. U sustavu smijese inhibitora brzina korozije na ugljičnom čeliku nakon 6 dana tretiranja iznosi $0,020 \text{ mm god}^{-1}$ i nalazi se u domeni niskih brzina korozije, za razliku od sustava s pojedinačnim inhibitorom korozije IFA gdje nakon 6 dana relativno visoka vrijednost brzine korozije od $0,182 \text{ mm god}^{-1}$ daje naznake degradacije filma inhibitora na površini čelika.

Uz učinkovitosti pojedinačnog inhibitora IFA i smijese inhibitora u odnosu na neinhibirani sustav, u tablici 40. dane su i vrijednosti učinkovitosti smijese inhibitora, μ_{IFA} , u odnosu na sustav tretiran pojedinačnim inhibitorom IFA. Vrijednosti učinkovitosti smijese inhibitora, μ_{IFA} , u odnosu na sustav tretiran pojedinačnim inhibitorom su dosta visoke i kreću između 80 % i 90 %. To znači da bez obzira na visoke učinkovitost pojedinačnog inhibitor korozije IFA u odnosu a neinhibirani sustav, sustav smijese inhibitora dodatno snižava već niske brzine korozije na još niže. Film smijese inhibitora korozije na površini čelika je postojaniji kroz duže vrijeme, čime se povećava vremenski interval između dva tretiranja šaržom inhibitora. Brzina korozije za sustav smijese inhibitora nakon 6 dana izlaganja slojnoj vodi iznosi $0,020 \text{ mm god}^{-1}$ i raste za otprilike $0,005 \text{ mm god}^{-1}$ sa svakim danom izlaganja slojnoj vodi, što znači da bi tek nakon 10 dana izlaganja dostigla vrijednost brzine korozije od $0,040 \text{ mm god}^{-1}$ koja je izmjerena u sustavu s pojedinačnim inhibitorom korozije IFA nakon 24h izlaganja.

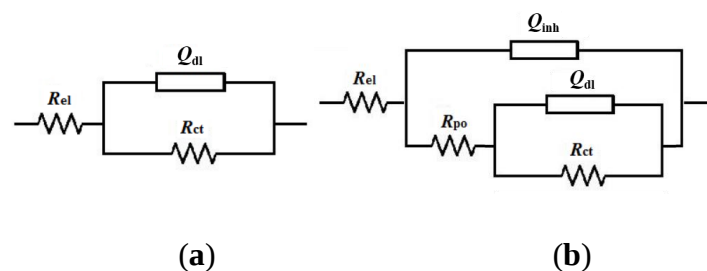
Dakle, vremenski interval između dva tretiranja šaržom za sustav smijese inhibitora korozije je prema laboratorijskim ispitivanjima duži za 10 dana u odnosu na vremenski interval između dva tretiranja šaržom pojedinačnog inhibitora korozije IFA. To naravno ne mora vrijediti i za tretmane u realnim uvjetima na bušotinama, međutim u laboratoriju je dokazan određen sinergijski učinak smijese na postojanost filma inhibitora, a samim time i na povećanje vremenskog intervala između dva tretiranja površine čelika koji se štiti od korozijskog djelovanja ne-kontinuiranim šaržnim tretmanom u laboratorijskim uvjetima.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Nyquistovi i Bodeovi impedancijski dijagrami snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 koji je prethodno na sat vremena tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije prikazani su na slici 76.(a), dok su dijagrami snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 koji je prethodno tretiran uljno-topivim inhibitorom u smijesi s 10 mg dm^{-3} cerijeva klorida prikazani na slici 76.(b). Snimljeni impedancijski dijagrami za sve ispitane sustave usklađeni su s ekvivalentnim modelima električnih krugova prikazanima na slici 77., a EIS parametri određeni tim usklađivanjem prikazani su u tablici 41.



Slika 76. Nyquistovi i Bodeovi dijagrami snimljeni na ugljičnom čeliku AISI 1018 a) tretiranom uljno-topivim inhibitorom korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja IFA i b) u smijesi s 10 mg dm^{-3} CeCl_3 , kroz šest dana izlaganja u CO_2 zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi na atmosferskom tlaku i temperaturi od $80 ^{\circ}\text{C}$



Slika 77. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu snimljenih impedancijskih dijagrama za ugljični čelika AISI 1018 izložen CO₂ zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi **(a)** bez inhibitora i **(b)** prethodno tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja (IFA), pojedinačno ili u smijesi s 10 mg dm⁻³ CeCl₃

Električni krug prikazan na slici 77.(a) korišten je u analizi dijagrama snimljenog u neinhibiranom sustavu, a električni krug prikazan na slici 80.b korišten je za dijagrame snimljene u sustavima gdje je čelik prethodno tretiran uljno-topivim inhibitorom korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja IFA, pojedinačno ili u smijesi s 10 mg dm⁻³ CeCl₃. Na prikazanim Nyquistovim i Bodeovim dijagramima točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju vrijednosti pretpostavljenog teoretskog modela ekvivalentnog električnog kruga. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti pokazuju vrlo dobro slaganje.

Elementi odabranih ekvivalentnih električnih krugova su sljedeći: otpor elektrolita, R_{el} , otpor prijenosu naboja, R_{ct} , otpor pora filma inhibitora, R_{po} , element konstantne faze ekvivalentan kapacitetu elektrokemijskog dvostrukog sloja, Q_{dl} , i element konstantne faze ekvivalentan kapacitetu filma inhibitora, Q_{inh} . U električnom ekvivalentnom krugu korišten je element konstantne faze umjesto kondenzatora jer kompenzira površinsku nehomogenost. geometrijsku nepravilnost. hrapavost i poroznost elektrode itd. [63.64].

Nyquistov dijagram snimljen na ugljičnom čeliku AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂ i bez inhibitora pokazuje postojanje jednog kapacitivnog polukruga, dok Bodeov dijagram pokazuje postojanje jedne vremenske konstante, što ukazuje na aktivni proces korozije i stvaranje produkata korozije koji nemaju dobra zaštitna svojstva [67]. Visoka vrijednost konstantno-faznog elementa $Q_{dl} = 837.4 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ u skladu je s podacima iz literature i s visokom vrijednošću kapaciteta dvostrukog sloja u sintetskoj slojnoj vodi zasićenoj s CO₂, a rezultat je velike površine dostupne za taloženje produkata korozije

Tablica 41. EIS parametri određeni usklađivanjem snimljenih impedancijskih spektara u ispitanim elektrolitima s pretpostavljenim modelom ekvivalentnog električnog kruga

Sustav	t (h)	R_{el} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q_{inh} ($\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$)	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	n_{inh}	Q_{dl} ($\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	n	μ / μ_{IFA} (%)
NS	0	9,977	/	/	/	837,4	80,3	0,872	/
IFA	24	9,285	0,36	343,9	0,798	26,55	5261,5	0,466	98,47 / ---
	96	9,739	3,41	155,8	0,642	139,0	1899,4	0,635	95,77 / ---
	120	9,884	7,83	126,9	0,596	168,1	1579,8	0,655	94,91 / ---
	144	9,387	15,84	89,8	0,508	178,0	1265,4	0,676	93,65 / ---
IFA + CeCl ₃	24	9,838	0,101	1489,5	0,916	7,54	29140	0,447	99,72 / 81,94
	96	9,367	0,134	1056,7	0,848	23,49	26180	0,433	99,69 / 92,74
	120	9,236	0,096	688,3	0,876	32,15	16840	0,408	99,52 / 90,61
	144	9,833	0,055	463,7	0,925	46,02	13110	0,412	99,38 / 90,34

Prisutnost prethodno formiranog filma uljno-topivim inhibitorom korozije IFA na površini ugljičnog čelika u sintetskoj slojnoj vodi na snimljenim Nyquistovim dijagramima očituje se kroz povećanje promjera kapacitivnih polukrugova, povećanje je najizraženije u prvih 24h i smanjuje se s vremenom izlaganja CO₂ zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi. Film inhibitora postepeno gubi postojanost, brzina korozije raste, a otpor prijenosu naboja, R_{ct} i otpor pora filma inhibitora, R_{po} padaju s vremenom izlaganja čelika CO₂ zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi. Kroz cijeli vremenski period od 6 dana izlaganja za sustav prethodno tretiranog čelika uljno-topivim inhibitorom korozije IFA, na Nyquistovim i Bodeovom dijagramima uz vremensku konstantu u niskofrekventnom području uočava se i vremenska konstanta u visokofrekventnom području koja se može povezati s postojanjem zaštitnog filma na površini čelika. Maksimumi vrhova faznog kuta u visokofrekventnom području smanjuju se s povećanjem vremena izlaganja, kao i impedancijski moduli. Sve navedeno ukazuje na smanjenje postojanosti inhibitornog filma IFA na površini čelika [39,67] s povećanjem vremena izlaganja. Rezultati analize sadržani u tablici 41. pokazuju smanjenje otpora prijenosa naboja s početnih 5154,5 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 24h izlaganja na 1215,2 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 6 dana izlaganja, što ukazuje na to da se postepeno gubi zaštitni učinak filma inhibitora protiv korozije ugljičnog čelika u ispitanim uvjetima. Međutim otpor prijenosa naboja je još uvijek znatno viši od otpora u neinhibiranom sustavu. Niže vrijednosti Q_{dl} (od 26,5 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ do 158,0 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) u usporedbi s neinhibiranim sustavom (837,4 $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$) ukazuju na adsorpciju inhibitora IFA na površinu ugljičnog čelika.

Učinkovitost je najveća u prvih 24 sata izlaganja čelika sintetskoj slojnoj vodi i polako opada s vremenom izlaganja, s početnih 98,47 % na krajnjih 93,65 % nakon 6 dana izlaganja.

Nyquistovi i Bodeovi dijagrami snimljeni za smjesu uljno-topivog inhibitora IFA i CeCl_3 prikazani su na slikama pod 76.(b). Prisutnost prethodno formiranog filma na snimljenim Nyquistovim dijagramima očituje se kroz još značajnije povećanje promjera kapacitivnih polukrugova u odnosu na sustav inhibiran samo uljno-topivim inhibitorom. Povećanje je kao i u slučaju samog IFA najizraženije u prvih 24h i smanjuje se s vremenom izlaganja. Film inhibitora na površini čelika s vremenom izlaganja čelika CO_2 zasićenoj sintetskoj slojnoj vodi postepeno gubi postojanost, brzina korozije raste, a otpor prijenosu naboja i otpor pora filma inhibitora padaju. U prisutnosti smjese spojeva Bodeovi dijagrami također pokazuju pojavu vrhova faznog kuta u niskofrekventnom i visokofrekventnom području. Maksimumi faznog kuta u visokofrekventnom području, koji se povezuju s odzivom zaštitnog filma, su viši i širi u usporedbi sa sustavom tretiranim s pojedinačnim inhibitorom IFA što također ide u prilog boljih zaštitnih svojstava filma nastalog u smjesi inhibitora

Utjecaj CeCl_3 na poboljšano inhibicijsko djelovanje IFA inhibitora očituje se kroz više vrijednosti otpora prijenosa naboja. Rezultati analize za smjesu inhibitora sadržani u tablici 41. pokazuju smanjenje otpora prijenosa naboja s početnih $25790 \Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 24h izlaganja na krajnjih $12960 \Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 6 dana izlaganja. Radi se o znatno višim vrijednostima otpora prijenosa naboja u odnosu na sustav tretiran pojedinačnim IFA inhibitorom, gdje je vrijednost otpora pala s početnih $5154,5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 24h izlaganja na $1215,2 \Omega \text{ cm}^{-2}$ nakon 6 dana izlaganja. Vrijednost, R_{ct} , za smjesu nakon 6 dana izlaganja slojnoj vodi je dvostruko veća od vrijednost, R_{ct} , dobivenog kada je površina tretirana samo sa IFA inhibitorom. Vrijednosti, Q_{dl} , u prisutnosti smjese inhibitora (od $7,54 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ do $46,02 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$) su niže od vrijednosti, Q_{dl} , za sustav s pojedinačnim IFA inhibitorom (od $26,55 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ do $178,0 \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$).

Učinkovitost smjese inhibitora isto kao i u slučaju pojedinačnog inhibitora korozije IFA polako opada s vremenom izlaganja, s početnih 99,72 % na krajnjih 99,38 %. nakon 6 dana izlaganja. I u ovom slučaju kao i kod prikaza rezultata linearne polarizacije, uz učinkovitosti pojedinačnog inhibitora IFA i smjese inhibitora IFA/ CeCl_3 u odnosu na slijepu probu, η , u tablici 41. dane su i vrijednosti učinkovitosti smjese inhibitora u odnosu na sustav tretiran pojedinačnim inhibitorom IFA, η_{IFA} . Vrijednosti učinkovitosti smjese inhibitora, μ_{IFA} , u odnosu na sustav tretiran pojedinačnim inhibitorom su visoke i kreću se oko 90 %. Dakle i EIS metodom potvrđeno je da film smjese inhibitora na površini čelika postojaniji kroz duže vrijeme tretiranja čime se povećava vremenski interval između dva potrebna tretiranja površine

šaržom inhibitora. S obzirom da kod šaržnih tretmana ne postoji mogućnost nadograđivanja filma inhibitora korozije na površini metala sa inhibitorom korozije iz fluida, šaržni tretmani se nakon određenog vremena moraju ponoviti kako bi se obnovio film inhibitora na površini metala. Vremenski interval između dva šaržna tretmana je ključni parametar jer kroz povećanje vremenskog intervala između dva šaržna tretmana se očituje dobra učinkovitosti djelovanja i postojanosti filma uljno-topivog inhibitora i samim time njegova ekonomska isplativost. Kroz laboratorijska ispitivanja utvrđeno je da je vremenski interval između dva šaržna tretmana za sustav smjese inhibitora IFA/CeCl₃ za 10 dana duži od vremenskog intervala za sustav tretiran pojedinačnim inhibitorom korozije IFA. Iako se tih 10 dana ne može prikazati kroz nekakvu egzaktnu vrijednost određenog sinergijskog parametra, jasno je da se radi o ozbiljnom produženju vremenskog intervala između dva šaržna tretmana, koje bi u slučaju primjene u praksi na terenu imalo za posljedicu manje intervencija na terenu i znatne ekonomske učinke vezane uz potrošnju kemikalija.

Za pretpostaviti je da se učinak inhibicije pojedinačnog inhibitora korozije IFA kao i učinak smjese inhibitora IFA/CeCl₃ ostvaruje stvaranjem zaštitnog filma imidazolina IFA na površini čelika fizičkom/kemijskom adsorpcijom, dok se u smjesi IFA/CeCl₃ sinergijski učinak smjese spojeva na površini ugljičnog čelika može se objasniti učinkom začepjenja pora cerijevog karbonata u filmu imidazolina. Cerijev karbonat popunjava pore adsorbiranog filma imidazolina IFA i čini površinski film kompaktnijim, postojanijim i s boljim zaštitnim svojstvima.

5. Zaključci

- Brzine korozije neinhibiranog sustava i kod gravimetrijskih i kod elektrokemijskih ispitivanja rastu s povišenjem temperaturom. Brzine korozije izmjerene metodom linearne polarizacije u neinhibiranom sustavu pri 40 °C/60 °C/ 80 °C iznose 1,12 mm god⁻¹/ 1,37 mm god⁻¹/ 2,19 mm god⁻¹, dok brzine korozije izmjerene gravimetrijskim ispitivanjima (3 dana) u neinhibiranom sustavu pri 40 °C/60 °C/ 80 °C iznose 1,31 mm god⁻¹/ 1,57 mm god⁻¹/ 1,77 mm god⁻¹.
- Kod gravimetrijskih ispitivanja pri 80 °C brzina korozije je dosta niža u odnosu na elektrokemijska ispitivanja koja su provedena nakon kraćeg izlaganja uzoraka sintetskoj slojnoj vodi. Može se zaključiti da na višim temperaturama kod duljih vremena izlaganja na površini čelika dolazi do formiranja filma korozijskih produkata (FeCO₃) koji djelomično usporavaju proces korozije.
- Oba inhibitora korozije ispitivana za primjenu kod kontinuiranog doziranja, CeCl₃ i imidazolin na bazi oleinske kiseline, smanjuju brzinu korozije čelika u slojnoj vodi pri sve tri ispitne temperature.
- Kraća elektrokemijska ispitivanja (24h) pri sve tri temperature za sve inhibirane sustave daju nešto niže brzine korozije i višu učinkovitost u usporedbi s dužim gravimetrijskim ispitivanjima (72h), razlog je različito trajanje eksperimenta i povoljniji omjer površine čelika i volumena ispitnog fluida kod elektrokemijskih ispitivanja, što ubrzava formiranje zaštitnog filma inhibitora te utječe na prekrivenost površine inhibitorom.
- Na temelju elektrokemijskih ispitivanja može se zaključiti da IOA dominantno djeluje na anodnu reakciju, odnosno snažno koči reakciju oksidacije i otapanja željeza, dok CeCl₃ pokazuje svojstva mješovitog inhibitora korozije s nešto većim utjecajem na anodnu reakciju. Smjesa ovih inhibitora također pokazuje karakteristike inhibitora mješovitog tipa s izraženijim utjecajem na anodnu reakciju.
- Prema provedenim površinskim analizama može se zaključiti da se djelovanje samostalnog CeCl₃ kod CO₂ korozije temelji na stvaranju tankog filma cerijeva karbonata, Ce₂(CO₃)₃ na površini čelika te da je mehanizam zaštite jednak pri sve tri temperature.
- Pojedinačno CeCl₃ kroz taloženje Ce₂(CO₃)₃ na površini čelika, pruža stabilnu, ali umjerenu zaštitu od korozije, s učinkovitosti do 65 %, koja se ne mijenja značajno s povećanjem koncentracije inhibitora. I gravimetrijska i elektrokemijska ispitivanja u sustavu s CeCl₃ pokazuju da su vrijednosti brzina korozije čelika pri 40 °C i 60 °C

podjednake u ispitivanom rasponu koncentracija, dok su pri 80 °C brzine korozije više, što se može povezati s većom topljivosti cerijeva karbonata i intenzivnijem otapanju čelika pri višoj temperaturi.

- Kod dužih vremena izlaganja čelika sustavu s CeCl_3 pri temperaturi od 80 °C, dolazi do snižavanja brzine korozije što se može povezati s postepenim nastankom zaštitnog sloja koji se sastoji od željezova i cerijeva karbonata.
- U sustavu samo s CeCl_3 na svim koncentracija i pri svim temperaturama nije zabilježena pojava lokalnog oblika korozijskog djelovanja.
- Djelotvornost IOA raste s koncentracijom, elektrokemijska ispitivanja pri sve tri temperature ukazuju na visoku učinkovitost (iznad 90 %) kod koncentracija viših od 10 mg dm^{-3} , a kod gravimetrijskih ispitivanja (3 dana) djelotvornost je nešto niža.
- Pri temperaturi od 80 °C, za razliku od nižih temperatura, dolazi do snižavanja brzine korozije s dužim vremenima izlaganja sustavu s IOA, što se može objasniti kemisorpcijom IOA na čelik, koja je izraženija pri višoj temperaturi.
- U sustavu samo s IOA pri 40° i 60° C dolazi do pojave lokalnog oblika korozije s dubokom razinom djelovanja u masu čelika kod svih koncentracija, bez obzira na prema standardu ISO 17245:2015 zadovoljeni dopušteni omjer od 20 ml ispitnog uzorka na 1 cm površine čelika. Pri 80 °C nije detektirana lokalna korozija .
- Smjese inhibitora (CeCl_3/IOA) u svim ispitivanim sustavima nadmašuju pojedinačne komponente, pružajući stabilnu zaštitu s učinkovitostima koje redovito prelaze 90 %, a u većini elektrokemijskih ispitivanja dosežu i iznad 95 %. Većina ispitnih metoda pokazala je da je smjesa spojeva od 15 mg dm^{-3} IOA i 15 mg dm^{-3} CeCl_3 ima najveću inhibitornu učinkovitost (91,52 % - 99,31 %).
- Prema učinkovitostima izmjerenim elektrokemijskim metodama, sinergija je prema najstrožem sinergijskom modelu „Aramaki-Hackerman“ dokazana za dio kombinacija smjesa inhibitora kod svih temperatura. Sinergijsko djelovanje je najizraženije pri 80°C. Međutim, prema ostalim sinergijskim modelima sinergističko djelovanje ovih inhibitora potvrđeno je za većinu ispitivanih smjesa inhibitora.
- Ramanova spektroskopija površine čelika nakon izlaganja smjesi inhibitora pokazuje postojanje vrpce koje odgovaraju i (C–N/N=C) rastezanju (1350 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}) i Ce–O rastezanju (454 cm^{-1}), što ukazuje da se na površini čelika stvorio film koji se sastoji i od imidazolina i od cerijeva karbonata, a s obzirom da su vrpce ostale na relativno istim mjestima u spektru znači da adsorbirani imidazolin i cerijev karbonat međusobno

ne reagiraju već se samo nadopunjuju. Na temelju rezultata dobivenih metodama Ramanove spektroskopije SEM/EDS analize i XRD-a, mehanizam zaštite sinergijske smjese inhibitora temelji se na sinergijskom djelovanju adsorpcije IOA i precipitacije cerijeva karbonata gdje se sitne anorganske čestice cerijeva karbonata talože unutar pora filma imidazolina. Ovaj mehanizam začepljenja pora stvara kompaktnu hibridnu barijeru, koja učinkovito inhibira CO₂ koroziju čelika.

- U sustavima sa smjesom inhibitora također je prisutan trend snižavanja brzine korozije s vremenom izlaganja što se pripisuje sinergiji kemisorbiranog filma imidazolina, cerijeva karbonata i nastalih produkata korozije FeCO₃, što rezultira nastankom kompaktnijeg zaštitnog filma.
- U sustavu smjese inhibitora jednako kao i u sustavu koji sadrži samo IOA može doći do pojave lokalne korozije no ona je znatno manjeg intenziteta nego kod IOA.
- Sve metode ispitivanja pokazale su određen sinergijski učinak inhibitora korozije na bazi imidazolina masne kiseline „tal“ ulja u smjesi s 10 mg dm⁻³ CeCl₃ kroz povećanje vremenskog intervala između dva šaržna tretmana. Provedena ispitivanja pokazala su da je u slučaju nemogućnosti primjene kontinuiranog doziranja inhibitora korozije moguće adekvatnim šaržnim inhibitorima korozije do neke određene granice zaštititi ugljični čelik u sustavima s visokim postotkom vode zasićene s CO₂.
- Učinak inhibicije pojedinačnog inhibitora korozije IFA kao i učinak smjese inhibitora IFA/CeCl₃ ostvaruje se stvaranjem zaštitnog filma na površini čelika: IFA fizičkom/kemijskom adsorpcijom na površini čelika, a smjesa IFA/CeCl₃ stvara porozni sloj adsorbiranog IFA inhibitora, pri čemu cerijev karbonat popunjava te pore.

6. Literatura

- [1] M. Sharifzadeh, G. Triulzi, C. L. Magee, Quantification of technological progress in greenhouse gas (GHG) capture and mitigation using patent data, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2789–2805.
- [2] K. Jiang, P. Ashworth, The development of Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS) research in China: a bibliometric perspective, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 138 (2021) 110521.
- [3] Y. Xiang, Corrosion issues of carbon capture, utilization, and storage, *Mater. Perform.* 57 (2018) 32–35.
- [4] C. Wang, Y. Li, L. Teng, G. Gu, Q. Hu, D. Zhang, X. Ye, J. Wang, Experimental study on dispersion behavior during the leakage of high pressure CO₂ pipelines, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 105 (2019) 77–84.
- [5] T. Ajayi, J. S. Gomes, A. Bera, A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches, *Petrol. Sci.* 16 (2019) 1028–1063.
- [6] Z. X. Xu, S. Y. Li, B. F. Li, D. Q. Chen, Z. Y. Liu, Z. M. Li, A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs, *Petrol. Sci.* 17 (2020) 990–1013.
- [7] Z. M. Wang, G. L. Song, J. Zhang, Corrosion Control in CO₂ Enhanced Oil Recovery From a Perspective of Multiphase Fluids, *Front. Mater.* 6 (2019) 272.
- [8] Y. Li, X. Liu, C. Wang, Q. Hu, J. Wang, H. Ma, N. Zhang, Research progress on corrosion behavior of gaseous CO₂ transportation pipelines containing impurities, *Acta Metall. Sin.* 57 (2020) 283–294.
- [9] S. Nešić, Effects of multiphase flow on internal CO₂ corrosion of mild steel pipelines, *Energy Fuels* 26 (2012) 4098–4111.
- [10] Y. S. Choi, S. Nešić, Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂–water environments, *Int. J. Greenh. Gas Control* 5 (2011) 788–797.
- [11] Y. Sun, S. Nešić, A parametric Study and Modeling on Lokalized CO₂ Corrosion in Horizontal Wet Gas Flow, *Corrosion/2004*, Paper No. 380, NACE International, Houston, 2004.
- [12] E. Eriksrud, T. Søntvedt, Effect of Flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters, in: R. H. Hausler, H. P. Goddard (Eds.), *Advances in CO₂ Corrosion*, Vol. 1, NACE, Houston, 1984, p. 20.
- [13] K. Videm, The Anodic Behavior of Iron and Steel in Aqueous Solutions with CO₂, HCO₃[–], CO₃^{2–} and Cl[–], *Corrosion/2000*, Paper No. 39, NACE International, Houston, 2000.

- [14] *T. Tran, B. N. Brown, S. Nešić*, Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO₂ Environment—Basic Electrochemical Mechanisms Revisited, NACE International Corrosion Conference Series, Paper No. 5671, NACE International, Houston, 2015.
- [15] *I. M. Ismail*, Inhibition of Pitting on Carbon Steel, Doctoral thesis, The University of Leeds, Faculty of Mechanical Engineering, UK, 2011.
- [16] *F. O. Kolawole, S. K. Kolawole, J. O. Agunsoye, J. A. Adebisi, S. A. Bello, S. B. Hassan*, Mitigation of corrosion problems in API 5L steel pipeline, *J. Mater. Environ. Sci.* **9** (2018) 2397–2410.
- [17] *C.-T. Liu, K. B. Fischer, G. T. Rochelle*, Corrosion of carbon steel by aqueous piperazine protected by FeCO₃, *Int. J. Greenh. Gas Control* **22** (2014) 272–281.
- [18] *M. B. Kermani, D. Harrop*, The impact of corrosion on oil and gas industry, *SPE Prod. Oper.* **11** (1996) 186–190.
- [19] *G. Gao, J. Liang, Z. Zhang, M. Lu*, Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition performance of X65 steel in CO₂-saturated brine, *J. Pet. Sci. Eng.* **205** (2021) 108883.
- [20] *B. Jegdić, B. Bobić, S. Linić*, Corrosion behaviour of AA2024 aluminium alloy in different tempers in NaCl solution and with the CeCl₃ corrosion inhibitor, *Mater. Corros.* **71** (2020) 352–364.
- [21] *A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos*, CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environment friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al–Mg alloy in NaCl solutions, *J. Alloys Compd.* **323–324** (2001) 855–858.
- [22] *S. Waring, R. Johnston*, Tall oil fatty acid anhydrides as corrosion inhibitor intermediates, *Corrosion/95*, Paper No. 95484, NACE International, Houston, 1995.
- [23] *S. Nešić*, in: *R. W. Revie (Ed.), Uhlig's Corrosion Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011, pp. 229–246.
- [24] *G. Pustaj, F. Kapor, P. Kvasnička*, Inhibition properties and adsorption behavior of olive leaf extract on N80 carbon steel in CO₂-saturated brine solution, *Int. J. Mater. Res.* **105** (2014) 992–998.
- [25] *S. Nešić, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Stangeland*, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 2: a numerical experiment, *Corrosion* **59** (2003) 489–497.

- [26] *G. Pustaj, F. Kapor, Ž. Veinović*, Olive Leaf Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO₂-Saturated Chloride–Carbonate Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** (2016) 7811–7829.
- [27] European Federation of Corrosion, EFC Publication No. 13: Prediction of CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry, The Institute of Metals, London, UK, 1994.
- [28] *L. J. Li, X. P. Zhang, J. L. Lei, F. S. Pan*, Osmanthus Fragran Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Asian J. Chem.* **24** (2012) 1649–1653.
- [29] *S. Nešić*, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review, *Corros. Sci.* **49** (2007) 4308–4338.
- [30] *S. Nešić*, CO₂ and H₂S Corrosion of Mild Steel (FREECORP Software Background Documentation), Institute for Corrosion and Multiphase Flow Technology, Ohio University, Athens, Ohio, 2012.
- [31] *G. W. Whitman, R. P. Russell, V. J. Altieri*, Effect of hydrogen-ion concentration on the submerged corrosion of steel, *Ind. Eng. Chem.* **16** (1924) 665–670.
- [32] *C. de Waard, D. E. Milliams*, Carbonic acid corrosion of steel, *Corrosion* **31** (1975) 131–181.
- [33] *G. Schmitt, B. Rothmann*, Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen-Free Carbon Dioxide Solutions, *Werkst. Korros.* **28** (1977) 816–822.
- [34] *L. G. S. Gray, B. G. Anderson, M. J. Danysh, P. R. Tremaine*, Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide, *Corrosion/90*, Paper No. 40, NACE International, Houston, 1990.
- [35] *X.-B. Chen, T. Cain, J. R. Scully, N. Birbilis*, Technical Note: Experimental Survey of Corrosion Potentials for Rare Earth Metals Ce, Er, Gd, La, and Nd as a Function of pH and Chloride Concentration, *Corrosion* **70** (2014) 323–328.
- [36] *R. Elgaddafi, A. Naidu, R. Ahmed, S. Shah, S. Hassani, S. O. Osisanya, A. Saasen*, Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **27** (2015) 1620–1629.
- [37] *Y. Hua, A. Shamsa, R. Barker, A. Neville*, Protectiveness, morphology and composition of corrosion products formed on carbon steel in the presence of Cl⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺ in high pressure CO₂ environments, *Appl. Surf. Sci.* **455** (2018) 667–682.

- [38] A. Kahyarian, S. Nešić, On the mechanism of carbon dioxide corrosion of mild steel: Experimental investigation and mathematical modeling at elevated pressures and non-ideal solutions, *Corrosion Science* 173 (2020) 108719.
- [39] S. Nešić, K.-L. J. Lee, A Mechanistic Model for CO₂ Corrosion in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part III: The Film Growth Model, *Corrosion* 59 (2003) 616–628.
- [40] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry, *Corros. Sci.* 142 (2018) 312–341.
- [41] J. B. Sun, G. A. Zhang, Wagner Liu, M. X. Lu, The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution, *Corros. Sci.* 57 (2012) 131–138.
- [42] K. Chokshi, W. Sun, S. Nešić, An Investigation of Corrosion Inhibitor - Iron Carbonate Scale Interaction in Carbon Dioxide Corrosion, *J. Corros. Sci. Eng.* 10 (2008) preprint 24.
- [43] R. Nyborg, A. Dugstad, Understanding and prediction of mesa corrosion attack, *Corrosion/2003*, Paper No. 0364, NACE International, Houston, 2003.
- [44] R. Nyborg, Initiation and growth of mesa corrosion attack during CO₂ corrosion of carbon steel, *CORROSION* 98, Paper No. 98048, NACE International, Houston, 1998.
- [45] S. Cao, F. He, J. Gao, Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation – a review, *Anti-Corros. Methods Mater.* **64** (2017) 465–478.
- [46] T. E. Perez, Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials, *JOM* **65** (2013) 1033–1042.
- [47] B. M. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production: a compendium, *Corrosion* **59** (2003) 659–683.
- [48] J. Liu, M. Li, M. He, Z. Ma, K. Li, L. Wang, G. Li, L. Zhou, S. Zhang, W. Yan, Corrosion behaviors of N80 and 1Cr tubing steels in CO₂ containing downhole environment—a case study of underground gas storage in LiaoHe oil field, *Coatings* **13** (2023) 737.
- [49] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, S. A. Umoren, M. A. Quraishi, A. A. Sorour, T. Chen, N. Aljeaban, Q. Wang, High temperature sweet corrosion and inhibition in the oil and gas industry: Progress, challenges and future perspectives, *J. Pet. Sci. Eng.* **185** (2020) 106469.
- [50] V. S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2001.
- [51] J. Porcayo-Calderon, J. J. Ramos-Hernandez, E. Porcayo-Palafox, L. M. Martinez de la Escalera, J. Canto, J. G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez-Gomez, Sustainable Development

of Corrosion Inhibitors from Electronic Scrap: Synthesis and Electrochemical Performance, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019 (2019) 6753658.

[52] M. J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2793–2803.

[53] M. A. Ahmed, S. Amin, A. A. Mohamed, Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors, *RSC Adv.* 14 (2024) 31877–31920.

[54] S. D. Cramer, B. S. Covino, Corrosion inhibitors for Oil and Gas Production, in: *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol. 13, ASM International, Ohio, 2003, pp. 878–886.

[55] R. De Marco, W. Durnie, A. Jefferson, B. Kinsella, A. Crawford, Persistence of Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors, *Corrosion* 58 (2002) 349–356.

[56] L. D. Paolinelli, T. Perez, S. N. Simison, The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion, *Corrosion Sci.* 50 (2008) 2456–2464.

[57] I. M. Ismail, Inhibition of Pitting on Carbon Steel, Doctoral thesis, The University of Leeds, Faculty of Mechanical Engineering, UK, 2011.

[58] D. Bajpai, V. K. Tyagi, Fatty Imidazolines: Chemistry, synthesis, properties and their industrial applications, *J. Oleo Sci.* 55 (2006) 319–329.

[59] R. Tyagi, V. K. Tyagi, S. K. Pandey, Imidazoline and Its Derivatives: an Overview, *J. Oleo Sci.* 56 (2007) 211–222.

[60] P. C. Okafor, X. Liu, Y. G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂ saturated solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 761–768.

[61] D. U. C. Rahayu, S. Cahyani, I. Abdullah, D. A. Nurani, Y. K. Krisnandi, Microwave-assisted synthesis of organic corrosion inhibitor based imidazoline-stearic, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 902 (2019) 012019.

[62] D. K. Verma, Y. Dewangan, A. K. Dewangan, A. Asatker, Heteroatom-based compounds as sustainable corrosion inhibitors, *J. Bio- Tribo-Corros.* 7 (2021) 101.

[63] P. C. Okafor, C. Liu, X. Liu, Y. Zheng, F. Wang, C. Y. Lin, Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO₂-saturated solutions and its synergism with thiourea, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1367–1376.

- [64] BS ISO 17245:2015, Corrosion of metals and alloys — Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by immersion in molten salt or other liquids under static conditions, British Standards Institution, London, UK, 2015.
- [65] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 331–340.
- [66] M. Heydari, M. Javidi, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corros. Sci.* 61 (2012) 148–155.
- [67] A. Munis, T. Zhao, M. Zheng, A. U. Rehman, F. Wang, A newly synthesized green corrosion inhibitor imidazoline derivative for carbon steel in 7.5% NH₄Cl solution, *Sustainable Chem. Pharm.* 16 (2020) 100258.
- [68] I. B. Onyeachu, D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, I. B. Obot, Influence of hydrodynamic condition on 1,3,5-tris(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazinane as a novel corrosion inhibitor formulation for oil and gas industry, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 56 (2021) 154–161.
- [69] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, F. Chai, M. Traisnel, M. Lagrené, Enhanced corrosion resistance of carbon steel in normal sulfuric acid medium by some macrocyclic polyether compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: AC impedance and computational studies, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2165–2173.
- [70] M. P. Desimone, G. Grundmeier, G. Gordillo, S. N. Simison, Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2990–2998.
- [71] N. D. Nam, Q. V. Bui, M. Mathesh, M. Y. J. Tan, M. Forsyth, A study of 4-carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibitor for steel in carbon dioxide containing environments, *Corros. Sci.* 76 (2013) 257–266.
- [72] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.
- [73] D. Darling, R. Rakshpal, *Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors*, Corrosion/1998, Paper No. 98207, NACE International, Houston, 1998.
- [74] A. E. Somers, G. B. Deacon, B. R. W. Hinton, D. R. MacFarlane, P. C. Junk, M. Y. J. Tan, M. Forsyth, Recent developments in environment-friendly corrosion inhibitors for mild steel, *J. Indian Inst. Sci.* 96 (2016) 285–292.

- [75] W. W. Freiner, Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems, Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Università di Ferrara, Italy, 1 (2000) 1–37.
- [76] D. V. Satyanarayana Gupta, What is Green?, Corrosion/1998, Paper No. 98206, NACE International, Houston, 1998.
- [77] K. Žbulj, G. Bilić, K. Simon, L. Hrnčević, Lady's Mantle Flower as a Biodegradable Plant-Based Corrosion Inhibitor for CO₂ Carbon Steel Corrosion, Coatings 14 (2024) 671.
- [78] B. R. W. Hinton, Corrosion inhibition with rare earth metal salts, J. Alloys Compd. 180 (1992) 15–25.
- [79] J. A. Mendez, Y. M. Vong, J. d. Bueno, Cerium and Other Rare Earth Salts as Corrosion Inhibitors—A Review, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 58 (2022) 801–810.
- [80] J. de Damborenea, A. Conde, M. A. Arenas, Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, in: B. R. W. Hinton, M. Forsyth (Eds.), Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors, Woodhead Publishing, Oxford, UK, 2014, pp. 84–116.
- [81] T. Behrsing, G. B. Deacon, P. C. Junk, The chemistry of rare earth metals, compounds and corrosion inhibitors, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2014.
- [82] C. H. Evans, Biochemistry of the Lanthanides, Springer Science+Business Media, New York, USA, 1990.
- [83] G. K. Muecke, P. Möller, The not-so-rare earths, Sci. Am. 258 (1988) 72–77.
- [84] T. Behrsing, G. B. Deacon, P. C. Junk, The chemistry of rare earth metals, compounds and corrosion inhibitors, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2014.
- [85] M. Forsyth, K. Wilson, T. Behrsing, C. Forsyth, G. B. Deacon, A. Phanasgoankar, Effectiveness of rare-earth metal compounds as corrosion inhibitors for steel, Corrosion/2002, Paper No. 02351, NACE International, Houston, 2002.
- [86] M. Forsyth, M. Seter, M. Y. Tan, B. Hinton, Recent developments in corrosion inhibitors based on rare earth metal compounds, Corros. Eng. Sci. Technol. 49 (2014) 130–135.
- [87] V. S. Sastri, J. R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, J. C. G. Bünzli, Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes, 1st ed., Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 2003.
- [88] D. Mohammedi, F. Ismail, R. Rehamnia, R. Bensalem, O. Savadogo, Corrosion behaviour of steel in the presence of rare earth salts: Synergistic effect, Corros. Eng. Sci. Technol. 50 (2015) 633–638.

- [89] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, J. A. Perez-Omil, H. Vidal, Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 638–641.
- [90] A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1027–1044.
- [91] M. A. Arenas, A. Conde, J. J. de Damborenea, Cerium: A suitable green corrosion inhibitor for Tinsplate, *Corros. Sci.* 44 (2002) 511–520.
- [92] A. Dastgheib, M. M. Attar, A. Zarebidaki, Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 3.5 wt% NaCl Solution by Cerium Nitrate, *Met. Mater. Int.* 26 (2020) 1634–1642.
- [93] M. Forsyth, C. M. Forsyth, K. Wilson, T. Behrsing, G. B. Deacon, ATR characterisation of synergistic corrosion inhibition of mild steel surfaces by cerium salicylate, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2651–2656.
- [94] S. A. Umoren, M. M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 246–273.
- [95] H. Zhang, J. Duan, J. Zhao, Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and L-cysteine on carbon steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Corros. Sci.* 105 (2016) 46–54.
- [96] J. N. Pejić, B. V. Jegdić, B. M. Radojković, D. D. Marunčić, A. D. Marinković, J. B. Bajat, Cysteine and cerium as green corrosion inhibitors for AA7049: Mixture vs. complexation, *Corros. Sci.* 209 (2022) 110815.
- [97] X. Liu, Y. Yuan, Z. Wang, G. Tian, Y. Zheng, Synergistic corrosion inhibition behavior of rare-earth cerium ions and serine on carbon steel in 3% NaCl solutions, *J. Cent. South Univ.* 25 (2018) 1914–1919.
- [98] J. N. Pejić, B. V. Jegdić, B. M. Radojković, D. D. Marunčić, A. D. Marinković, J. B. Bajat, Cysteine and cerium as green corrosion inhibitors for AA7049: Mixture vs. complexation, *Corros. Sci.* 209 (2022) 110815.
- [99] A. E. Somers, Y. Peng, A. L. Chong, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, G. B. Deacon, A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, J. I. Mardel, P. C. Junk, Advances in the development of rare earth metal and carboxylate compounds as corrosion inhibitors for steel, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55 (2020) 311–321.
- [100] D. Zhang, H. Wu, L. Gao, Synergistic inhibition effect of L-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 981–986.

- [101] Y. Peng, A. E. Hughes, J. I. Mardel, G. B. Deacon, P. C. Junk, R. A. Catubig, M. Forsyth, B. R. W. Hinton, A. E. Somers, Dual function of rare earth carboxylate compounds on the barrier properties and active corrosion inhibition of epoxy coatings on mild steel, *Progress in Organic Coatings* 185 (2023) 107870.
- [102] F. Ivušić, O. Lahodny-Šarc, H. Otmačić Ćurković, V. Alar, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, *Corrosion Science* 98 (2015) 88–97.
- [103] L. Tang, X. Li, G. Mu, G. Liu, L. Li, H. Liu, Y. Si, The synergistic inhibition between hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) and NaBr for the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 3063–3069.
- [104] M. Mobin, S. Zehra, M. Parveen, L-cysteine as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl and synergistic effect of anionic, cationic and non-ionic surfactants, *Journal of Molecular Liquids* 216 (2016) 598–607.
- [105] E. E. El-Katori, A. S. Fouda, R. R. Mohamed, Synergistic corrosion inhibition activity of the Chicoriumintybus extract and iodide ions for mild steel in acidic media, *Journal of the Chilean Chemical Society* 65 (2020) 4672–4681.
- [106] A. Kokalj, Considering the concept of synergism in corrosion inhibition, *Corros. Sci.* 212 (2023) 110922
- [107] B. D. Chambers, S. R. Taylor, M. W. Kendig, Rapid discovery of corrosion inhibitors and synergistic combinations using high-throughput screening methods, *Corrosion* 61 (2005) 480–489.
- [108] ASTM G1-03(2017)e1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2017.
- [109] ASTM G111-21a, Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [110] F. Mansfeld, Fundamental aspects of the polarization resistance technique—the early days, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 515–520 [12.1, 12.4].
- [111] Y.-J. Tan, Electrochemical Studies on Carbon Dioxide Corrosion and its Inhibition, Doctoral thesis, Curtin University of Technology, School of Applied Chemistry, 1996.
- [112] Y. Chi, X. Wang, Z. Li, Thermodynamic model for the phase equilibrium of cerium carbonate compounds in the NaCl-H₂O system, *J. Process Eng.* 22 (2022) 512–521.

- [113] J. Sun, Y. Wang, X. Zhang, Polymorph and morphology formation of cerium carbonate from semibatch reactive crystallization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 62 (2023) 5240–5250.
- [114] T. A. Nguyen, T. M. Do, The role of cerium chloride for protecting mild steel corrosion in CO₂-saturated sodium chloride solution, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 11 (2025) 100780.
- [115] W. Jia, A study on the impedance responses of inhibitor desorption, *Chin. J. Oceanol. Limnol.* 16 (1998) 54–59.
- [116] M. El-Azazy, M. Min, P. Annus (Eds.), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, London, UK, 2020.
- [117] D. A. Lopez, S. N. Simison, S. R. de Sanchez, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 845–854.
- [118] H. Herrera Hernández, A. M. Ruiz Reynoso, J. C. Trinidad González, C. O. Gonzales Moran, J. G. Miranda Hernandez, A. Mandujano Ruiz, J. Morales Hernandez, R. Orozco Cruz, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*, in: M. El-Azazy (Ed.), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, London, UK, 2020, pp. 1–23.
- [119] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, The evaluation of corrosion inhibitor film persistency using electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis, *Corrosion* 96, Paper No. 352, NACE International, Houston, 1996.
- [120] I. Durickovic, Using Raman Spectroscopy for Characterization of Aqueous Media and Quantification of Species in Aqueous Solution, in: M. T. Stauffer (Ed.), *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*, InTech, Rijeka, Croatia, 2016, pp. 75–98.
- [121] J. Porcayo-Calderon, J. Canto, L. M. Martinez de la Escalera, A. Neri, Sweet Corrosion Inhibition by CO₂ Capture, *Molecules* 27 (2022) 5209.
- [122] Raman Band Correlation Table, Available online: <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Raman%20correlations.pdf> (accessed on 10th December 2024).
- [123] ResearchGate Data, Co-crystal Spectroscopy Studies: Raman spectra for imidazole derivatives and active compounds, ResearchGate Repository (2024).

- [124] M. Majoube, Vibrational spectra of imidazole, 1-methylimidazole, and their 2-deuterio derivatives, *J. Raman Spectrosc.* 16 (1985) 98–110.
- [125] A. Shamsa, R. Barker, Y. Hua, E. Barmatov, T. L. Hughes, A. Neville, Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion, *Corros. Sci.* 177 (2020) 108967.
- [126] A. Shamsa, R. Barker, Y. Hua, E. Barmatov, T. L. Hughes, A. Neville, Impact of corrosion products on performance of imidazoline corrosion inhibitor on X65 carbon steel in CO₂ environments, *Corros. Sci.* 185 (2021) 109439.
- [127] B. Fan, H. Zhu, L. Li, H. Tian, B. Yang, Penetration of imidazoline derivatives through deposited scale for inhibiting the under-deposit corrosion of pipeline steel, *Corros. Sci.* 237 (2024) 112316.