

ORGANSKE MOLEKULE KOT KOROZIJSKI INHIBITORJI

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Hitrost korozijske reakcije je možno zmanjšati z uporabo nekaterih organskih snovi (korozijski inhibitorji), ki se adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo zaščitno plast. Uporaba korozijskih inhibitorjev je zelo prikladna, saj jih lahko vključimo v medij določenega industrijskega procesa in s tem zaščitimo kovino. Najpogosteje se uporabljajo molekule, ki imajo v svoji strukturi žveplov, dušikov ali kisikov atom, vendar je njihova slaba lastnost, da so pogosto toksične. Danes je poseben izziv iskanje primerne molekulske strukture, ki bi zagotavljala visoko stopnjo korozijske zaščite in bi bila okolju prijazna.

Organic molecules as corrosion inhibitors

ABSTRACT

Diminishing the corrosion rate is possible with the use of organic molecules (corrosion inhibitors), which adsorb on the metal surface and form a protective film. The use of corrosion inhibitors is very convenient, because we can incorporate them into the industrial process and thus protect the metal. Sulfur, nitrogen and oxygen containing molecules are the most effective inhibitors, however they are often toxic. Nowadays it is a big challenge to find appropriate molecular structure, which would ensure high level of corrosion protection and is environmentally friendly.

1 UVOD

Kontrola in zaščita pred korozijo je predmet številnih tehnoloških in ekonomskih problemov. Že dolgo je znano, da dodatek določenih organskih snovi raztopinam, ki so korozivni medij za kovine, zmanjša hitrost korozivnega propadanja.

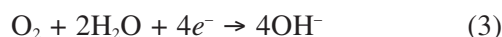
Pri koroziji imamo vedno opravka z dvema reakcijama, z anodno in s katodno (korozijski par), in pri tem ne gre za oksidacijo in redukcijo iste elektroaktivne vrste. Torej, korozijski proces ne pomeni ravnotežnega stanja, ampak stacionarno stanje. Hitrost anodnega raztapljanja kovine mora biti vedno enaka, vendar v nasprotni smeri, kot je hitrost katodne reakcije (in nasprotno). Tako bo ena izmed reakcij tista, ki bo določala hitrost (*angl.* rate-determining step). Torej dobimo pri koroziji, ki je elektrokemijski sistem, nek korozijski tok j_{kor} , ki teče med anodnimi in katodnimi mesti na kovini in je merilo za hitrost kovinskega propadanja. Prav tako pa se na kovini, ki je potopljena v raztopino, vzpostavi korozijski potencial (E_{kor}). E_{kor} je narava določenega sistema, ki je odvisen od kovine in medija.

Anodna reakcija pri koroziji je vedno raztapljanje kovine. Katodna reakcija korozijskega para pa je lahko teoretično vsaka reakcija, katere ravnotežni potencial je bolj pozitiven od potenciala za raztapljanje kovine. Pravzaprav se reducira elektronsko-akceptorska elektroaktivna vrsta, ki je v elektrolitu, v

katerem kovina korodira. V vodnih raztopinah so ioni H_3O^+ in raztopljen kisik, katerih redukcija je pogosto katodna reakcija korozijskega para. V kislih raztopinah poteka katodna reakcija po reakcijah (1) in (2):



v alkalnih raztopinah pa po reakciji (3):



Večina snovi, ki imajo sposobnost zaustavitve korozije, so pogosto kompleksne organske spojine. O korozijskem inhibitorju govorimo takrat, kadar se molekula adsorbira na kovinsko površino. Znano je, da je adsorpcija organskih molekul na kovino (ali oksidno plast na kovini) maksimalna pri pzc-potencialu (*angl.* pzc – potential of zero charge). Iz tega bi lahko sklepali, da je inhibitor učinkovit le takrat, kadar je pzc-potencial blizu korozijskega. Tako je pred študijo učinkovitosti inhibitorja smiselno preveriti stopnjo pokritosti θ v odvisnosti od potenciala E , ki je blizu E_{kor} . Idealni korozijski inhibitor bi imel torej maksimum na krivulji $\theta - E$ pri korozijskem potencialu. Merjenje krivulj $\theta - E$ je mogoče s tehnikami, kot sta elipsometrija in infrardeča spektroskopija, sklopljenima s potenciostatom za vzpostavljanje zelenega potenciala. Na podlagi teh krivulj je bilo ugotovljeno, da imajo nekatere aromatske organske molekule široko potencialno področje (več kot 1 V), kjer je stopnja adsorpcije zelo visoka ⁽¹⁾.

Naslednja pomembna stvar pri študiju delovanja inhibitorjev je opredelitev hitrosti določujoče reakcije korozijskega para. S tem dobimo informacijo, ali mora inhibitor vplivati na anodno ali katodno reakcijo. Na primer če imamo opravka z anodnim inhibitorjem, to pomeni, da je pred dodatkom inhibitorja anodna reakcija določala hitrost korozivnega propadanja.

Učinkovitost posameznega inhibitorja je odvisna od moči vezi inhibitor-kovina. Preden pa se inhibitor v vodnih raztopinah veže na površino, mora najprej odstraniti določeno število molekul adsorbirane vode. Ta mehanizem si lahko predstavljamo, kot to prikazuje enačba (4):



Najpogosteje uporabljeni inhibitorji so aromati, alifatske nenasičene spojine (npr. acetileni), aliciklične molekule (npr. pirol), aromatski heterocikli in molekule, ki vsebujejo žveplov (npr. tiourea) ali dušikov atom (npr. triazoli). Boljše inhibicijske lastnosti

imajo molekule, ki vsebujejo stranske skupine z visokim dipolnim momentom, ali molekule z dolgo stransko verigo (do 11 atomov C). Med inhibitorji pogosto najdemo tudi molekule, ki imajo sposobnost donirati prosti elektronski par. S teoretskega stališča so dobri inhibitorji molekule, ki imajo energijo najvišje zasedene molekulske orbitale (HOMO) na primerljivem nivoju, kot je energija najnižje nezasedene molekulske orbitale (LUMO) kovine. Dober inhibitor ni nujno molekula z vsemi naštetimi lastnostmi, vendar mora imeti vsaj eno od teh.

Organske molekule se na kovinsko površino pogosto vežejo preko donorsko-akceptorskih interakcij (π - ali n-elektroni molekule s praznimi d-orbitalami kovine). Pri vezavi je prav tako lahko pomemben vpliv aromatskega značaja. Znano je, da so aromatski triazoli zaradi resonančne stabilizacije benzenovega obroča bolj učinkoviti kot nearomatski. Na vezavo pa lahko vpliva tudi medij, kot so kloridni ioni, ki se močno adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo orientirane dipole ter ustvarijo negativno nabito kovinsko površino. V tem primeru so lahko kot korozijski inhibitorji učinkovite pozitivno nabite organske molekule.

Inhibicijska učinkovitost določene organske snovi pa je seveda odvisna tudi od koncentracije in od topnosti (za slabo topne snovi). Pri topnosti po navadi velja, da je tendenca za adsorpcijo večja, kadar je molekula slabo topna. Za uporabo določenega inhibitorja je zelo pomembno določiti koncentracijo inhibitorja, pri kateri dosežemo nasičenje kovinske površine. S tem lahko zmanjšamo predoziranje nekega industrijskega sistema, zmanjšamo stroške in onesnaževanje okolja. Pogosto je to koncentracijsko področje od 10^{-6} M do 10^{-3} M.

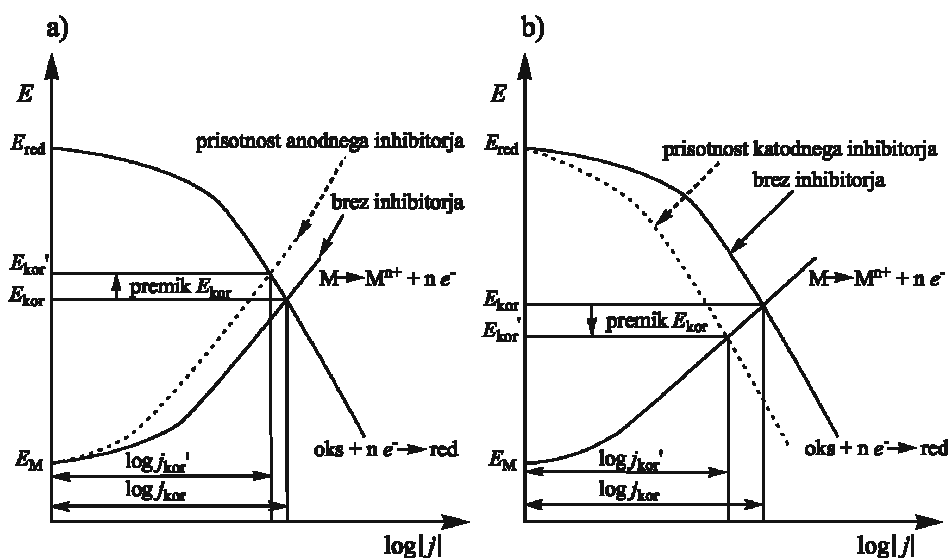
2 TIPI INHIBITORJEV

Organske molekule, ki so korozijski inhibitorji, se lahko na kovino adsorbirajo in tvorijo zaščitno plast, tvorijo oborino ali promovirajo tvorbo pasivne plasti. Opredelimo jih lahko glede na vpliv na vrsto elektrokemijske reakcije (na anodno ali katodno) in glede na način vezave ter vnosa (obarjalni ali hlapni inhibitorji).

Na sliki 1 je prikazana superpozicija anodne in katodne reakcije korozijskega para (t. i. Evansov diagram). Vidimo, da za krivuljo, ki pomeni raztapljanje kovine ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) pri potencialu višjem od E_M (ravnotežni potencial za kovino), tok naraste – anodni tok. Pri krivulji, ki pomeni redukcijo elektron-akceptorske vrste, pa tok narašča, kadar gremo s potencialom pod E_{red} (ravnotežni potencial za oks + $n e^- \rightarrow red$) – katodni tok. Prekinjene črte na sliki predstavljajo anodno in katodno reakcijo v prisotnosti inhibitorja.

Anodni inhibitorji delujejo tako, da se vežejo na anodna mesta kovinske površine. Na diagramu $E - \log |j|$ (slika 1a) opazimo, da pride pri dodatku anodnega inhibitorja do premika anodne polarizacijske krivulje k bolj pozitivnim potencialom (včasih pa tudi le manjši vpliv na katodno polarizacijsko krivuljo). Kot rezultat dobimo višji E_{kor} in nižjo korozijsko hitrost (saj je gostota korozijskega toka j_{kor} manjša). Premik potenciala proti bolj pozitivnim vrednostim pogosto promovira nastanek pasivnih plasti. Pri tem tipu inhibitorja je posebej nevarno, kadar je koncentracija prenizka in ostanejo določena mesta nezaščitena. Ker lahko pri tem nastane povečana hitrost lokalne korozije, je zelo pomembno, da se pogosto preverja kritična koncentracija inhibitorja v tej raztopini.

Katodni inhibitorji vplivajo na korozijski proces tako, da zmanjšajo hitrost katodne reakcije korozij-



Slika 1: Evansovi diagrami za korozijski par a) v prisotnosti anodnega inhibitorja in b) v prisotnosti katodnega inhibitorja

skega para. Na diagramu $E - \log |j|$ (slika 1b) opazimo, da nastane pri dodatku katodnega inhibitorja premik katodne polarizacijske krivulje k bolj negativnim potencialom. Vrednosti za E_{kor} in j_{kor} so v inhibirani raztopini prav tako kot v prejšnjem primeru nižje. Najpogosteje tvorijo oborino na katodnih mestih ali vplivajo na reakcijo izločanja vodika (primer uporabe dimetilsulfoksida). Ena izmed možnosti je tudi zmanjšanje količine reducirajoče vrste v raztopini (na primer če pomeni redukcija kisika reakcijo, ki določa hitrost, bo dodatek hidrazina zmanjšal koncentracijo raztopljenega kisika in upočasnil korozijsko hitrost).

Pogosto pa tudi inhibitorji vplivajo na obe, anodno in katodno reakcijo korozijskega para. Takrat jih imenujemo inhibitorji mešanega tipa (*angl.* mixed type inhibitors). Tak primer je benzotriazol v šibko kislem kloridnem mediju ⁽²⁾.

Obarjalni inhibitorji delujejo tako, da tvorijo plast na kovini z nastankom močnih vezi inhibitor-kovina in pomenijo fizično pregrado za mobilnost ionskih vrst med anodnimi in katodnimi mesti. Tako se z zmanjšanjem prevodnosti korozijska hitrost upočasnjuje. Pogosto so ta tip inhibitorja amini in sulfonati.

Hlapni korozijski inhibitorji (*angl.* volatile or vapor phase inhibitors) so snovi, ki jih je možno nanašati na določeno kovino z naparevanjem. Primer uporabe tega tipa inhibitorja je brizganje pare, ki vsebuje organske molekule, neposredno v industrijski sistem. Tako je (v primerjavi z drugimi tipi inhibitorjev) vnos zelo olajšan. Seveda pa je zahteva, da so organske molekule hlapne in pri povišani temperaturi tudi stabilne.

3 ŠTUDIJA S SIMULACIJSKIMI METODAMI

Z razvojem računalnikov imamo danes nove možnosti. S kvantnomehanskimi simulacijami lahko predvidimo vezavo molekul na določeno površino glede na njihovo strukturo in fizikalno-kemijske lastnosti. Pri *ab initio* izračunih pa smo na žalost zaradi trenutne nezmožljivosti računalnikov omejeni na študije majhnih molekul v razmeroma preprostih sistemih. Je pa lahko modeliranje zelo uporabno kot komplementarna študija eksperimentalnim tehnikam, ko pri računanju uporabljamo izmerjene podatke. Tako je možno načrtovati nove potencialne korozijske inhibitorje.

Znano je, da se proton reducira in ostane vezan na kovino kot en sam atom. Da dobimo molekulo H_2 , se morata desorbirati in povezati dva vodikova atoma. Kutej in sodelavci ⁽³⁾ so z uporabo simulacijskih metod študirali vpliv dimetilsulfoksida (DMSO) za korozijsko zaščito železa. Ugotovili so, da je izločanje vodika reakcija, ki določa hitrost, zato mora izbrani inhibitor upočasniti katodno reakcijo. Za simulacijsko

študijo so izbrali površino 96 atomov Fe na kateri je možno opazovati spremembe atomov H. Na izbranem primeru so ugotovili, da adsorbirani DMSO odteguje elektrone iz Fe in s tem povečuje moč vezave atomov H. Tako zmanjšuje izločanje vodika in s tem raztapljanje kovine, ki je anodna reakcija korozijskega procesa.

Danes je poseben izziv študiranje povezave že znanih eksperimentalnih podatkov o učinkovitosti posameznih inhibitorjev z njihovimi molekulskimi lastnostmi. Tako bi bilo možno ustvariti učen graf potencialnih inhibitorjev, s katerim bi lahko z izbiro molekul predvideli njihovo učinkovitost v določenem sistemu. Ta način bi pomenil velik napredek na tem področju, vendar kot kaže danes, so eksperimentalne tehnike še vedno bolj zanesljive.

4 METODE ZA PREIZKUŠANJE UČINKOVITOSTI KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Pri izbiri ustreznega inhibitorja iz množice potencialnih molekul je potrebna najprej izvedba preprostih preizkusov za ugotavljanje neustreznih kandidatov, ki se jih za nadaljnje preizkušanje izloči. Izbira inhibitorja poteka najprej glede na njegove fizikalne lastnosti. Pri tem si je pomembno odgovoriti na vprašanja, kot so: Ali molekula razpade po določenem času ali pri določeni temperaturi? Je topnost pomembna? Ali mora biti inhibitor prisoten kot tekočina ali trdna snov? Sta temperaturi tališča in vrelišča pomembni lastnosti? Mora biti kompatibilen z drugimi snovmi v sistemu? Ko si odgovorimo na ta vprašanja za izbran preiskovani sistem, lahko že pred preizkusom izločimo nekatere kandidate.

4.1 Izbira materiala

Zelo pomembno je določiti izvedbo eksperimentov, ki bodo najboljše izražali realen sistem. Za preiskovani vzorec je pomembno, da je iz enakega materiala, kot je kovina izbranega sistema. Majhne spremembe v kemijski sestavi kovine lahko prispevajo k velikim razlikam v učinkovitosti inhibitorja. Tako ne moremo določeni molekuli pripisati isto inhibicijsko sposobnost za neko vrsto zlitine (na primer za različna jekla). Korelacijo pa lahko najdemo pri določeni vrsti kovine, kjer gre le za razlike v razporeditvi atomov (na primer za različne kristalne strukture – velikost celice in orientacija).

Prav tako je pomembno, da je površina vzorca primerljiva preiskovanemu sistemu. Čiščenje vzorca mora biti zelo natančno načrtovano in ne preveč intenzivno (razen v posebnih primerih). Po navadi samo odstranimo organske kontaminante s površine (ultrazvočna kopel, elektroliza v alkalni kopeli).

4.2 Določanje korozijske hitrosti

Korozijsko hitrost se podaja v enotah milimeter na leto (v ZDA uporabljajo enoto mpy – *angl.* mils per year, 1 mil je 0,0254 mm). Inhibicijska učinkovitost IU (*angl.* IE – inhibition efficiency) se določi tako, da izmerimo korozijsko hitrost v prisotnosti in odsotnosti inhibitorja in jo izrazimo v odstotkih, kot to prikazuje enačba (5).

$$IU = \frac{\text{hitrost}_{(\text{neinhibirana raztopina})} - \text{hitrost}_{(\text{inhibirana raztopina})}}{\text{hitrost}_{(\text{neinhibirana raztopina})}} \cdot 100 \quad (5)$$

Tako lahko primerjamo učinkovitosti različnih inhibitorjev.

Določene snovi lahko kot inhibitorje uporabljamo kontinuirno (vedno konstantna in točno določena koncentracija inhibitorja) ali nekontinuirno, kjer se tvori bolj ali manj trajna zaščitna plast, katere lastnosti kasneje preverjamo v neinhibiranih korozivnih medijih (*angl.* film persistency test).

Pri nekontinuirnem preizkusu je kovina najprej izpostavljena določen čas raztopini, ki vsebuje inhibitor. Po tvorbi zaščitne plasti na kovinski površini se vzorec prenese v raztopino brez inhibitorja. Na primer pri tem tipičnem preizkusu bomo kovino za eno uro potopili v raztopino z masno koncentracijo inhibitorja 0,1 %. Po eni uri bomo kovino vzeli iz raztopine in jo zelo dobro sprali (npr. z deionizirano vodo) ter jo kasneje potopili v izbrani korozivni medij in merili korozijsko hitrost. Ta preizkus je uporaben za ugotavljanje lastnosti tvorjene plasti inhibitorja, ki je sposobna zaščititi kovino.

Hitrost korozije je možno meriti na tri načine. Pri prvem merimo izgubo mase kovine po določenem času izpostave korozivnemu mediju, pri drugem merimo koncentracijo sproščenih produktov, tretji način pa so elektrokemijske meritve. Prvi dve metodi sta direktni (dobimo takojšna informacija o hitrosti korozijske reakcije), pri tretji pa potrebujemo za razlago rezultatov predhodno izdelan model. Pogosto se študira stopnja korozije s primerjavo vseh treh metod. Za boljše razumevanje o dejanski situaciji na površini kovine pa vse omenjene metode dopolnjujejo še nekatere spektroskopske tehnike (XPS, SEM, EDXS, IR, Raman, optična mikroskopija).

4.3 Metoda z izgubo mase

Pri tej metodi (*angl.* weight loss method) se izgubo mase določi gravimetrično. Ta preizkus lahko izvedemo pri dinamičnih ali stacionarnih razmerah. Čeprav je za industrijsko uporabo prvi način bolj uporaben, se v laboratoriju zaradi komplikacij pri izvedbi in zaradi potrebnih aparaturne ne uporablja zelo pogosto.

Pred izvedbo preizkusa je treba površino vzorca na primeren način očistiti. Za čiščenje kovinske površine obstajajo postopki, ki jih lahko najdemo v knjigi standardov ASTM. Primerno pripravljene vzorce nato stehamo (vsaj na 0,1 mg natančno) in potopimo v zatesnjeno posodo, kjer je korozivni medij v prisotnosti in odsotnosti inhibitorja. Volumen raztopine mora biti vsaj 20-krat večji (v mL) kot je površina vzorca (v cm²), da se izognemo nasičenju raztopine s korozijskimi produkti. Po določenem času izpostave kovine vzorec speremo in očistimo korozijske produkte. Pri tem je potrebna previdnost, da pri čiščenju ne odstranimo tudi kaj nekorodirane kovine. Po čiščenju vzorec ponovno stehamo in določimo razliko mase Δm (v g) ter iz enačbe (6) izračunamo korozijsko hitrost.

$$\text{Korozijska hitrost [mm/leto]} = \frac{10\Delta m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (6)$$

Gostota je ρ (v g/cm³), A je površina kovine pred preizkusom (v cm²) in t je čas izpostave v letih. Pri tem testu so potrebne vsaj tri meritve, da lahko določimo standardno deviacijo. Visoka vrednost za standardno deviacijo v tem primeru ni nujno merilo, da imamo pri eksperimentu opraviti z ubežniki, ampak je lahko tudi pokazatelj, da je prevladujoči tip korozije lokalna korozija.

4.4 Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode, ki se uporabljajo pri študiju inhibitorjev, so enake tehnikam za preiskovanje korozije v neinhibiranem mediju. Ta način preizkušanja ima prednost v tem, da lahko pridobimo zanesljive podatke zelo hitro (v nekaj minutah). Z uporabo teh metod lahko študiramo tudi mehanizem vezave inhibitorja na kovino. Prav tako lahko z elektrokemijskimi metodami določimo, za katero vrsto inhibitorja gre (anodni ali katodni), kar je za industrijsko uporabo zelo pomembno. Za razlago rezultatov potrebujemo izdelan model, kar pa danes ni problem, saj je bila večina tehnik odkrita že pred približno 100 leti⁽⁴⁾ in imajo skoraj vse zelo dobro izdelano teoretično ozadje^(5,6). Edina omejitev za uporabo teh metod pa je električna prevodnost medija, kot je na primer slana voda. Meritev tako ne moremo izvajati v neprevodnih medijih, kot je voda z nizko vsebnostjo soli, ali v ogljikovodikovih topilih.

Osnovne študije učinkovitosti inhibitorjev po navadi izvajamo s klasičnimi elektrokemijskimi metodami, kot so meritve linearne polarizacijske upornosti, Taflovih in potenciodinamskih krivulj. Te metode pa dopolnjujejo še ciklična voltametrika, kronopotencimetrija in kronoamperometrija. Za bolj poglobljen študij uporabljamo elektrokemijsko impe-

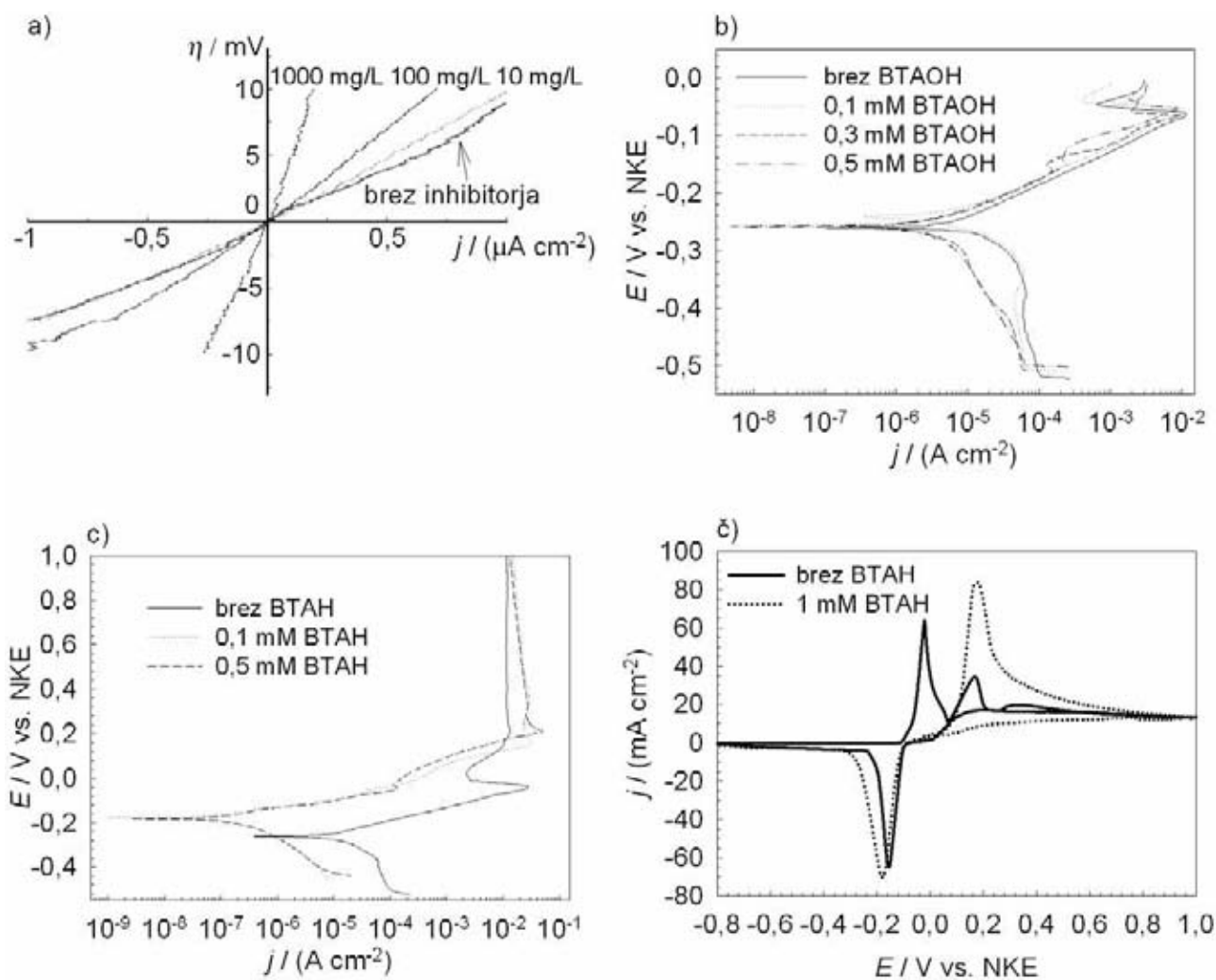
dančno spektroskopijo, meritev elektrokemijskega šuma in elektrokemijsko kremenovo nanotehtnico. Pri pridobivanju zanesljivih podatkov pa moramo tudi pri vseh teh elektrokemijskih metodah izvajati ponovitve eksperimentov.

Kot primeri so nadalje navedene uporabe klasičnih elektrokemijskih metod in ciklične voltametrije. Meritve polarizacijske upornosti (imenovane tudi korozijska upornost) izvajamo na zelo majhnem potencialnem področju okrog E_{kor} (po navadi je prenapetost ± 10 mV), zato je ta metoda bolj ali manj nedestruktivna do kovine. Kot že samo ime pove, dobimo iz naklona krivulje E v odvisnosti od gostote toka j pri E_{kor} (oziroma pri $j = 0$) podatke o polarizacijski upornosti $R_p/(\Omega \text{ cm}^{-2})$. Vrednost R_p je merilo za upornost kovine, da odda elektron elektroaktivni vrsti v raztopini. Pri dodatku inhibitorja kovino na določen način zaščitimo in posledično dobimo višjo vrednost za R_p v primerjavi z neinhibirano raztopino. Tako lahko po enačbi (7) izračunamo inhibicijsko učinkovitost določene organske molekule.

$$IU = \frac{R_{p(\text{prisoten inhibitor})} - R_{p(\text{brez inhibitorja})}}{R_{p(\text{prisoten inhibitor})}} \cdot 100 \quad (7)$$

Pri primerjavi enačb (5) in (7) lahko opazimo zamenjavo za inhibirano in neinhibirano raztopino, ker vemo, da je hitrost korozijske reakcije obratno sorazmerna s korozijsko upornostjo. Treba je poudariti, da je ta metoda primerna samo za študij inhibicije enakomerne korozije (*angl.* uniform corrosion), in za nobeno vrsto lokalne korozije.

Primer uporabe prikazuje slika 2a, kjer je 3-odstotni raztopini NaCl dodana 10, 100 ali 1000 mg/L masna koncentracija polietilenimina, ki je korozijski inhibitor za nerjavno jeklo (ASTM 420). Meritve so bile izvedene po enurni stabilizaciji elektrode pri E_{kor} . Opazimo lahko, da je naklon v primeru dodatka inhibitorja večji, kar pomeni da izbrani inhibitor zaščiti kovino pred enakomerno korozijo. Pri uporabi koncentracije 1000 mg/L je tako izmerjena inhibicijska učinkovitost več kot 90-odstotna.



Slika 2: Primeri uporabe elektrokemijskih metod za študij inhibicijske učinkovitosti: a) linearna polarizacijska upornost, b) Taflove krivulje c) potenciodinamske krivulje in d) ciklična voltametrija

Na sliki 2b so prikazane Taflove krivulje za Cu v 3-odstotni raztopini NaCl brez dodatka inhibitorja in z dodatkom inhibitorja 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH) v koncentraciji 0,1 mM, 0,3 mM in 0,5 mM. Krivulje so bile prav tako izmerjene po enurni stabilizaciji elektrode pri E_{kor} . Te meritve se izvajajo na širšem potencialnem področju (± 250 mV vs. E_{kor}). V katodnem delu (pod E_{kor}) pri dodatku 0,3 mM in 0,5 mM koncentracije inhibitorja nastane sprememba naklona krivulje, medtem ko dodatek 0,1 mM koncentracije nima velikega vpliva. V primeru neinhibirane raztopine in pri dodatku 0,1 mM koncentracije BTAOH opazimo na potencialnem področju pod 0,4 V, da je gostota toka skoraj neodvisna od potenciala. To lahko pripišemo difuzno kontrolirani katodni reakciji. V anodnem delu krivulje (nad E_{kor}) izbrani inhibitor nima velikega vpliva. Prav tako dodatek BTAOH bistveno ne premakne vrednosti E_{kor} . Ker tega premika ne opazimo, lahko iz Taflovih krivulj samo domnevamo, da je BTAOH pri koncentraciji, višji od 0,3 mM, in tem mediju inhibitor katodnega tipa, vendar pa tega ne moremo z gotovostjo trditi. Ta inhibitor je torej lahko učinkovit le v primeru, kadar je katodna reakcija tista, ki določa hitrost.

Primer uporabe potenciodinamskih krivulj, ki se izvajajo na širšem potencialnem področju kot prejšnja dva primera, prikazuje slika 2c. V tem primeru je kot korozijski inhibitor za baker v 3-odstotni raztopini NaCl uporabljen benzotriazol (BTAH). S slike je razvidno, da dodatek 0,1 mM in 0,5 mM koncentracije BTAH pomembno zmanjša gostoto katodnega toka in pomakne E_{kor} za približno 80 mV proti bolj pozitivnim potencialom. Še večji vpliv pa opazimo v anodnem delu polarizacijske krivulje (aktivno raztapljanje), kjer se gostota anodnega toka zmanjša približno za tri dekade. Opazimo tudi, da ima dodatek 0,1 mM in 0,5 mM koncentracije BTAH podobno učinkovitost. Iz tega lahko sklepamo, da je BTAH zelo učinkovit inhibitor mešanega tipa, pri katerem prevladuje inhibicija anodne reakcije že pri manjših koncentracijah.

Na sliki 2č sta prikazana ciklična voltamograma za baker v 3-odstotni raztopini NaCl v odsotnosti in prisotnosti 1 mM koncentracije BTAH. To je primer hitrih preizkusov (*angl.* short-time tests), kjer izvedemo eksperiment takoj po potopitvi elektrode v izbran korozivni medij. Za baker v kloridnem mediju je značilno, da pri določenem potencialu oksidira do CuCl (vrh A₁). Nastali CuCl reagira s Cl⁻ in tvori CuCl₂⁻, ki kasneje elektrokemijsko oksidira do Cu²⁺ (vrh A₂). V katodnem delu pa je izražen samo en vrh K₁, ki ustreza redukciji CuCl do kovine. Tako v neinhibirani raztopini opazimo dobro izražena oba anodna in en katodni vrh. Pri dodatku 1 mM koncentracije BTAH se vrh A₁ pomembno zmanjša, vrh

A₂ pa se malo poveča. Zmanjšanje prvega anodnega vrha nastane najverjetneje zaradi predhodne tvorbe Cu-BTA-kompleksa, ki zaščiti Cu pred oksidacijo do Cu⁺, vendar pa pri tej koncentraciji ni učinkovit pri zaviranju oksidacije do Cu²⁺. Iz teh voltamogramov lahko sklepamo, da dodatek 1 mM koncentracije vodi do hitre inhibicije prve stopnje oksidacije bakra, najverjetneje zaradi tvorbe Cu(I)-BTA-kompleksa.

5 PRIMERI UPORABE ORGANSKIH KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Inhibitorji se po navadi uporabljajo v zaprtih sistemih, kjer je možno kontrolirati koncentracijo uporabljene substance. V sistemih, kjer so prisotne različne kovine, je potrebna previdnost, saj ima lahko organske molekule za določeno kovino visoko inhibicijsko lastnost, za druge kovine pa so lahko promotorji korozije.

Zelo pomemben primer uporabe je črpanje nafte v Severnem morju, ki se nahaja globoko pod oceanskim dnom. Kadar se nahajališče nafte na določeni globini morskega dna izčrpa, je nafto mogoče pridobiti samo še na večji globini, kar pomeni, da je treba na nek način odstraniti debelo kamninsko plast. Ker vrtanje na tej globini ni mogoče, je najlažje to plast preprosto raztopiti v HCl pri temperaturi blizu vrelišča. Za izdelavo črpalnih cevi se uporablja material iz jekla, ki pa pri povišani temperaturi, povišanem pritisku, nizkem pH in prisotnosti kloridnih ionov zelo hitro korodira. Za ta primer je treba uporabiti primeren korozijski inhibitor (na primer 1-oktin-3-ol⁽⁷⁾), ki zaustavi korozijski proces in omogoči nemoteno delovanje. Pri tem pa naletimo na problem, ker se velike količine organskega inhibitorja sproščajo v morje, kar pa zaradi pogoste toksičnosti izbranih molekul ogroža okolje. Zato je danes zelo velik interes odkriti organsko substanco, ki je učinkovita in tudi okolju prijazna.

Kislinsko čiščenje kovinskih površin se pogosto uporablja za odstranjevanje določenih plasti, ki so nastale v industrijskem procesu⁽⁸⁾ – dekapiranje (*angl.* pickling). Pri tem pa naletimo na težavo, da se po jedkanju onesnažene kovinske površine začne raztapljati tudi matična kovina, kar pa je za nadaljnjo uporabo skrajno nezaželen proces. Z dodatkom ustreznega inhibitorja, ki se selektivno veže na določeno kovino in jo po jedkanju zaščiti, se lahko tej težavi izognemo. Izbira primerne inhibitorja je seveda najbolj odvisna od vrste kovine, vplivajo pa tudi vrsta kisline, njena koncentracija, temperatura in hitrost pretoka raztopine (za pretočne sisteme). Prav tako pa moramo upoštevati vpliv raztopljenih anorganskih in organskih snovi, ki so posledica predhodnega industrijskega procesa. Inhibitorji, ki se

uporabljajo pri tem industrijskem problemu, pa morajo imeti še eno pomembno lastnost. Ker je pH zelo nizek, naletimo pri tem na problem izločanja in penetriranja vodika v kovino. Tako je lahko za določen inhibitor zelo nevarno, da preizkušamo samo njegovo inhibicijsko učinkovitost za raztapljanje kovine, ker med tema dvema procesoma ni povezave.

Najpogosteje se za kislinsko čiščenje železa in jekla uporablja HCl. Za to uporabo so kot korozijski inhibitorji najbolj učinkovite dušikove spojine, kot so alkilni in arilni amini, nasičene in nenasičene dušikove ciklične molekule, ketoni (cikloheksanon), etoksilirani amini, nitrili, aldoksimi, ketoksini in derivati imidazolina. Za baker in medenino so v HCl učinkovite žveplove spojine (tiourea in njeni derivati), benzimidazoli in 2-merkaptobenzotiazol. Pri aluminiju obstaja pravilo, da imajo inhibicijsko lastnost enake molekule, kot se uporabljajo pri jeklu, vendar so manj učinkovite. V tem mediju je zelo težko zaščititi cink. Nikelj je v neoksidirajoči kislini relativno dobro odporen proti koroziji. Kadar pa je uporaba inhibitorja potrebna, so najbolj učinkoviti tiourea in njeni derivati. Za titan pa se v solni kislini uporabljajo nitro-aromske spojine (nitrobenzen, trinitrobenzojska kislina, pikrinska kislina) in fenilarzenova kislina.

6 SKLEP

Korozijski inhibitorji so kemijske snovi, ki v majhnih količinah ustavijo ali upočasnijo korozijo na

kovinah in zlitinah. Delujejo tako, da se adsorbirajo na kovinsko površino in upočasnijo anodno ali katodno reakcijo korozijskega para, lahko pa tudi upočasnijo obe hkrati. Z uporabo korozijskih inhibitorjev se pomembno zmanjšajo stroški za popravila in zamenjave opreme. Prednost tega načina je, da jih lahko neposredno vključimo v industrijski proces brez ustavitve delovanja nekega procesa. Slabost korozijskih inhibitorjev pa je njihova neuniverzalnost (če deluje za eno vrsto kovine, ni nujno da bo deloval tudi na drugi). Zato je potrebna skrbna izbira korozivnega medija, kovine ali zlitine, saj se lahko že pri majhni spremembi sistem obnaša popolnoma drugače.

6 LITERATURA

- ¹J. O'M. Bockris, T. Jeng, *J. Electroanal. Chem.*, **330** (1992), 541–581
- ²M. Finšgar, Diplomsko delo, Ljubljana, 2006
- ³P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir, J. Macak, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 829–834
- ⁴J. Tafel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **50** (1905), 641–712
- ⁵J. A. V. Butler, *Transactions Faraday Society*, **19** (1924), 729–733
- ⁶T. Erdy-Gruz, M. Volmer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **150** (1930), 203
- ⁷V. Jovancevic, B. Yang, J. O'M Bockris, *Electrochim. Acta*, **32** (1987), 1557–1559
- ⁸G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, **19** (1984), 165–176