



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I  
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Jelena Nakomčić

Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih  
derivata tiazola

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2016.

## **PREDGOVOR**

*Ova doktorska disertacija je rađena na Katedri za analitičku hemiju, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, u okviru projekta „Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i na Istraživačkom centru za prirodne nauke, Mađarska akademija nauka, Budimpešta.*

*Veliku zahvalnost dugujem mentoru, prof. dr Đenđi Vaštag, na ukazanoj prilici i podršci tokom doktorskih studija i rada na disertaciji. Takođe se zahvaljujem prof. dr Slobodanu Gadžurić na pokazanom interesovanju i pomoći tokom izrade disertacije. Zahvaljujem se doc. dr Milanu Vraneš na veoma korisnim savetima i pomoći tokom rada na disertaciji. Dr Nebojši Nikolić se zahvaljujem na korisnim sugestijama u toku izrade rada.*

*Svim kolegamicama i kolegama izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci tokom doktorskih studija.*

*Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, koja je uvek bila uz mene i pružala mi podršku.*

*Jelena Nakomčić*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPŠTI DEO .....	3
2.1. KOROZIJA METALA .....	3
2.2. OSOBINE I PRIMENA BAKRA .....	3
2.2.1. Koroziona svojstva bakra u različitim sredinama .....	4
2.3. INHIBITORI KOROZIJE .....	6
2.3.1. Klasifikacija i mehanizam dejstva inhibitora .....	7
2.3.2. Organski inhibitori korozije bakra .....	8
2.3.3. Tiazoli kao inhibitori korozije ostalih metala i legura .....	14
2.4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE .....	20
2.4.1. Metoda merenja gubitka mase .....	20
2.4.2. Elektrohemijske metode .....	20
2.4.2.1. Potenciostatska polarizacija .....	21
2.4.2.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija .....	24
2.4.3. Kvarc kristalna mikrovaga .....	28
2.4.4. Skenirajući elektronski mikroskop .....	29
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	31
3.1. MATERIJALI .....	31
3.2. METODE .....	32
3.2.1. Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase .....	32
3.2.2. Elektrohemijske metode .....	32
3.2.3. Merenja kvarc kristalnom mikrovagom .....	33
3.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija .....	33
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	34
4.1. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA .....	34
4.1.1. Merenja gubitka mase .....	34
4.1.2. Elektrohemijska impedansna merenja .....	35
4.1.3. Potenciostatska polarizaciona merenja .....	39
4.2. UTICAJ TEMPERATURE NA EFIKASNOST INHIBITORA .....	42
4.2.1. Kinetički parametri procesa korozije bakra .....	47
4.3. ADSORPCIONE IZOTERME .....	51

4.3.1. Termodinamički parametri procesa adsorpcije inhibitora .....	55
4.4. MEHANIZAM ADSORPCIJE I STRUKTURA INHIBITORA .....	58
4.5. <i>IN SITU</i> ISPITIVANJA KOROZIJE BAKRA .....	59
4.6. ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE I MORFOLOGIJE POVRŠINE BAKRA .....	62
4.7. TEORIJSKI PRORAČUNI .....	66
5. ZAKLJUČAK .....	72
6. SUMMARY .....	74
7. LITERATURA .....	76
PRILOG .....	84
BIOGRAFIJA .....	90

# 1. UVOD

Svi tehnički sistemi, bilo da se koriste da zadovolje energetske potrebe stanovnika ove planete, da obezbede čist vazduh, za transport vode, hrane i komercijalnih proizvoda, da sačuvaju i poboljšaju kvalitet života, podležu degradaciji pod dejstvom životne sredine, odnosno koroziji. Ključni elementi mašina, aviona, automobila, električnih i hemijskih postrojenja, građevinskih konstrukcija, su obično izrađeni od metala. Metale razlikuje od drugih materijala niz povoljnih osobina: duktilnost, velika zatezna čvrstoća, električna i toplotna provodljivost, jednostavnost mašinske obrade. Vek trajanja instalacija, mašina i uređaja, generalno zavisi od otpornosti metalnih delova prema koroziji i habanju.

Pre oko šest do deset hiljada godina čovek prvi put počinje da koristi bakar za svoje potrebe. Predmeti od bakra koji datiraju do devet hiljada godina pre nove ere pronađeni su u Iraku. Činjenica da se otkrivaju bakarni predmeti koji su nekoliko hiljada godina stari svedoči o izvanrednoj otpornosti ovog metala na koroziju.

Brzina korozije je različita za različite metale i često se menja tokom vremena usled promene osobina sredine sa kojom je metal u kontaktu, temperature, dejstva mehaničkih sila ili što se produkti korozije akumuliraju na površini metala. Stoga, otpornost prema koroziji nije određena samo osobinama datog materijala, već zavisi od sistema metal|dodirna sredina sagledanog kao jedna celina. Predviđanje korozionih osobina metala i implementacija efikasnih mera kontrole korozije zahteva dobro razumevanje osnovnih reakcionih mehanizama koji se pri ovim procesima odigravaju.

Korozija metala je jedan od problema sa kojima se suočava naše industrijsko društvo, stoga je sveobuhvatno proučavana od industrijske revolucije krajem devetnaestog veka. Prema vladinim i industrijskim studijama, troškovi izazvani korozijom u SAD su izuzetno visoki, predstavljaju 3 do 4% bruto nacionalnog dohotka. Pravi problem korozionih troškova se ogleda u tome da prema procenama 15% ili više sredstava bi moglo biti uštedeno primenom postojeće tehnologije za sprečavanje i kontrolu brzine korozije. Postojeća tehnologija uključuje sledeće metodologije za prevenciju i kontrolu brzine korozije: pravilan dizajn i izbor materijala, premaza i obloga, katodnu zaštitu i inhibitore.

Inhibitori korozije su hemijska jedinjenja koja dodata u malim koncentracijama u agresivnu sredinu minimiziraju ili sprečavaju koroziju. Koriste se za zaštitu metala od korozije u različitim oblastima industrije i svakodnevnom životu. Efikasan korozioni inhibitor je kompatibilan sa sredinom, ekonomičan za primenu i proizvodi željeni efekat kada je prisutan u malim koncentracijama.

U ovom radu proučavaće se proces korozije bakra kao i dejstvo odabranih derivata tiazola na inhibiciju korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata. U okviru toga, ispitiće se efikasnost inhibitora u funkciji koncentracije u cilju određivanja optimalne radne koncentracije derivata tiazola u datim uslovima. Zavisnost inhibitorске efikasnosti ispitivanih derivata tiazola od temperature takođe će biti proučavana kako bi se odredili kinetički parametri procesa korozije bakra. Analiziraće se adsorpcione izoterme, s ciljem pronalaženja modela koji najbolje opisuje proces adsorpcije inhibitora, dobijeni rezultati koristiće se za određivanje ključnih termodinamičkih parametara procesa adsorpcije derivata tiazola. Razmatraće se i uticaj strukture inhibitora na mehanizam adsorpcije i efikasnost inhibicije korozije bakra. S ciljem formiranja sveobuhvatnije slike o koroziji bakra u datim uslovima

proces elektrohemijškog rastvaranja bakra u kiselom rastvoru sulfata bez i u prisustvu ispitivanih jedinjenja pratiće se i *in situ* merenjima, takođe će se registrovati uticaj procesa korozije na morfologiju i mikrostrukturu bakarne površine.

U cilju dobijanja željenih podataka u ovom radu koristiće se sledeće metode ispitivanja korozije: metoda merenja gubitka mase, elektrohemijška impedansna spektroskopija (EIS), potenciostatska polarizaciona merenja, merenja kvar kristalnom mikrovagom i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).

Rezultati eksperimentalnih merenja koreliraće se sa teorijskim proračunima u okvirima teorije funkcionala gustine (DFT).

## **2. OPŠTI DEO**

### **2.1. KOROZIJA METALA**

Korozija predstavlja spontan proces degradacije metala usled hemijske, elektrohemijske ili biohemijske interakcije sa okolinom. U toku ovog procesa metali prelaze iz elementarnog stanja u jedinjenja u kojima se najčešće nalaze u prirodi (okside, karbonate, sulfate), iz kojih su i dobijeni. Smatra se da je više od 95% šteta od korozije posledica delovanja elektrohemijske korozije.

Elektrohemijska korozija je rezultat odigravanja elektrohemijskih reakcija pri kontaktu metala sa elektrolitom. Predstavlja redoks proces pri kojem dolazi do oksidacije atoma metala uz istovremenu redukciju nekog oksidansa (depolarizatora) prisutnog u elektrolitu. Elektrohemijska korozija može da se pojavi u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim rastvorima kiselina, baza, soli i drugih supstanci, u vlažnom zemljištu i u vlažnoj atmosferi.

Definisani su različiti oblici korozije, međutim klasifikacija sa osam oblika korozije data od Fontane i Grina (Fontana, Green) [1] je opšte prihvaćena:

- Uniformna ili opšta korozija
- Galvanska (kontaktna) ili bimetalna korozija
- Korozija u zazorima (pukotinama)
- Tačkasta (piting) korozija
- Međukristalna (intergranularna) korozija
- Selektivna (strukturna) korozija
- Impakt korozija (eroziona korozija, korozija udarom, kavitaciona korozija i abraziona korozija)
- Prskanje usled naponske korozije ili naponska korozija sa prslinama i korozioni zamor

Najčešći oblik korozije je generalna korozija, koja može biti ravnomerna ili neravnomerna. Nastaje kada je cela površina metala u kontaktu sa agresivnom sredinom pod približno jednakim uslovima. Karakteriše se smanjenjem debljine metala. Brzina korodiranja određena je dubinom prodiranja procesa korozije u metal u određenom vremenskom periodu. Na osnovu tonaže, uzrok je najvećih gubitaka metala.

Generalna korozija ne predstavlja veliku opasnost sa tehničke tačke gledišta pošto je moguće proceniti vek trajanja konstrukcije. Kao konstrukcioni materijali, posle gvožđa i njegovih legura, bakar i legure bakra su jedni od najzastupljenijih.

### **2.2. OSOBINE I PRIMENA BAKRA**

Bakar je jedan od najvažnijih obojenih metala [2], koji ima povoljne osobine kao što su električna i toplotna provodljivost, mogućnost mehaničke obrade. Čist bakar je veoma mekan i savitljiv metal. Legira se sa malim količinama metala, kao što su: berilijum, telur, srebro, kadmijum, arsen i hrom, kako bi mu se modifikovale osobine za određene primene, pri čemu zadržava mnoge osobine čistog metala.

Bakar je dominantan materijal u vodovodnim sistemima domaćinstava u Evropi, Severnoj Americi, Australiji i mnogim zamljama Komonvelta. Zemlje u razvoju ubrzano šire upotrebu bakarnih cevovoda jer njihova društva zahtevaju povećanje količine nezagađene vode. Razlozi za ogromnu upotrebu bakarnih vodovodnih cevi su otpornost bakra prema koroziji, jednostavnost izrade instalacija, a samim tim i niski troškovi instalacije, kao i doprinos zdravlju kroz održavanje zdrave vode. Bakar ima potencijal da bude 100% recikliran zbog čega je ekološki prihvatljiv.

Pored široke primene bakra u linijama za snabdevanje pijaćom vodom i vodovodnoj armaturi, bakar i njegove legure pružaju vrhunsku uslugu i u mnogim drugim aplikacijama. Koriste se za izradu objekata otvorenih na vazduhu, na primer u arhitekturi u skulpturi. Koriste se u izmenjivačima toplote i kondenzatorima uronjenih u slatke i slane vode, u industrijskim objektima i elektranama, kao i zakopani u zemlji u sistemima za distribuciju vode.

Tokom poslednjih decenija bakar počinje da zauzima značajno mesto u elektronici u proizvodnji integrisanih kola. Zamenjuje materijale za povezivanje od aluminijuma, usled bolje provodljivosti [3], kao i materijale od zlata, zahvaljujući većoj dostupnosti i boljoj kompatibilnosti sa silicijumom i drugim poluprovodnicima [4].

Zbog široke primene bakra od velikog značaja su fundamentalna i primenjena istraživanja elektrohemijskih osobina bakra. Iako je otporan na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija, ipak podleže koroziji u agresivnim sredinama. Saznanja o fizičko-hemijskim osobinama produkata korozije, njihovom formiranju i daljoj modifikaciji sa vremenom, značajna su u razumevanju mehanizma korozije bakra.

### **2.2.1. Koroziona svojstva bakra u različitim sredinama**

Generalno gledano, elektrohemijska korozija bakra podrazumeva istovremeno odigravanje anodnog procesa rastvaranja bakra i katodne reakcije redukcije kiseonika [5]. U različitim sredinama, korozija bakra i njegovih legura odvija se sporo, zahvaljujući zaštitnim svojstvima filmova koji se formiraju. Ovi filmovi nisu jednostavni i mehanizmi kojima se ostvaruje zaštita su često složeni. U nekim slučajevima još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni.

U vodenim rastvorima bakar(I)-oksid je produkt korozije koji dominira u zaštiti bakra. U vodama  $\text{Cu}_2\text{O}$  je proizvod anodne oksidacije, obično usled dinamičkog protoka. Tako se  $\text{Cu}_2\text{O}$  formira na strani metala, a rastvara na strani rastvora. Pri ovim uslovima struktura  $\text{Cu}_2\text{O}$  nije homogena. Zavisno od sastava vode, osim  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mogu se formirati različiti čvrsti korozioni produkti na granici faza bakar|voda.

U morskoj vodi brzina korozije bakra iznosi 0,02–0,07 mm god<sup>-1</sup> kada je bakar kontinualno uronjen, a u slučaju periodičnog uranjanja brzina korozije je 0,02–0,1 mm god<sup>-1</sup>. Otpornost bakra prema koroziji je na zadovoljavajućem nivou u morskoj vodi kada je brzina kretanja vode manja od 1 m s<sup>-1</sup>, što nije slučaj u brzim morskim vodama, gde su legure bakra pokazale superiornu korozionu otpornost.

U slatkim vodama niži sadržaj hloridnih jona ukazuje da je i brzina korozije bakra manja nego u morskoj vodi. Brzina korozije bakra u slatkim vodama obično se kreće od 1 do 10 μm god<sup>-1</sup> na temperaturama od 10 do 60 °C.

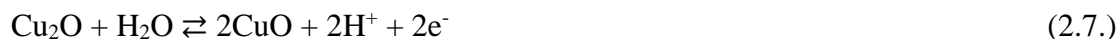


Mehanizmi korozije i produkti korozije bakra mogu se menjati sa promenom pH vrednosti rastvora. Predložena su tri mehanizma elektrohemijskog rastvaranja bakra u kiselim i neutralnim rastvorima u prisustvu hloridnih jona. Dva mehanizma podrazumevaju direktno formiranje kompleksa bakra sa hloridnim jonima, dok treći uključuje oksidaciju bakra do bakar(I)-jona nakon koje sledi reakcija sa hloridnim jonima [6]:



Iako se kompleksi  $\text{CuCl}_3^{2-}$  i  $\text{CuCl}_4^{3-}$  mogu formirati pri koncentraciji hloridnih jona većoj od  $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  je najzastupljeniji kompleks bakra u morskoj vodi i rastvoru natrijum-hlorida pri prosečnoj koncentraciji hloridnih jona od  $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$  [7]. U alkalnim rastvorima koji sadrže hloridne jone mehanizam anodnog rastvaranja bakra može biti drugačiji, pošto se u tim uslovima formiraju oksidi bakra.

Bakar i njegove legure su uopšteno koroziono otporni na dejstvo alkalija, usled obrazovanja pasivnog sloja. Ispitivanja pasivnih filmova formiranih na površini čistog bakra u alkalnim rastvorima ukazuju na prisustvo bakar(I)-oksida, bakar(II)-oksida i bakar(II)-hidroksida. Oksidni sloj ima strukturu dupleksa, tj. prvo se formira unutrašnji sloj  $\text{Cu}_2\text{O}$ , koji se potom oksiduje do  $\text{CuO}$  ili  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [8]:



Osim u amonijačnoj sredini gde dolazi do formiranja kompleksa,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , koji povećava brzinu korozije bakra.

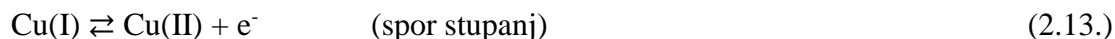
Bakar je koroziono postojan u neoksidirajućim kiselinama, kao što su sirćetna, fosforna, razblažena sumporna i hlorovodonična kiselina, pošto izdvajanje vodonika ne predstavlja deo procesa korozije bakra. Međutim, u prisustvu kiseonika i drugih oksidanasa kao što su gvožđe(III)-jon i nitratni jon, zatim u oksidirajućim kiselinama, azotnoj i koncentrovanoj sumpornoj kiselini, dolazi do korozije bakra. Oksidi bakra stabilni su u pH intervalu 8–12, ali nisu i u kiselim rastvorima [9]:



Osim toga, bakar(I)-jon podleže i disproporciji:



U prisustvu neorganskih jedinjenja sumpora bakar podleže opštoj koroziji. Prema osnovnoj E. Mattsson i J.O'M. Bockris studiji [10], rastvaranje bakra u kiseloj sulfatnoj sredini odvija se u dva stupnja:



Ovim mehanizmom mogu se objasniti rezultati merenja u stacionarnom stanju. Međutim, predloženi mehanizam ne može objasniti većinu rezultata dobijenih prelaznim tehnikama.

Navedeni mehanizam je promenjen smatranjem da Cu(I)-jon nije prisutan u rastvoru već je adsorbovan na površini bakarne elektrode [11]:



Mehanizam koji uključuje najmanje dva adsorbovana intermedijera,  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ ,  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}^*$ ,  $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ , na bakarnoj površini u sulfatnoj sredini u pH intervalu 0–5 predložen je od strane G.G.O. Cordeiroa i drugih [12]. D.K.Y. Wong i ostali [13], smatraju da je  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}^*$  vezan za anjon tako da se može desorbovati i difundovati u rastvor.

U aerisanom kiselom sulfatnom rastvoru Y. Lu i drugi [14], sugerišu uticaj rastvorenog kiseonika na mehanizam elektrohemijskog rastvaranja bakra. U blizini korozionog potencijala redoks reakcija između  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}^*$  intermedijera i intermedijera procesa redukcije kiseonika,  $(\text{HO}_x)_{\text{ads}}^*$ , ubrzava koroziju bakra. Brzina korozije je na taj način kontrolisana mešovitim katodno kinetičkim i anodno difuzionim procesom. Dok u oblastima nižeg i višeg potencijala redoks reakcija između  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$  intermedijera i molekula kiseonika sinergističkim dejstvom ubrzava elektrohemijško rastvaranje bakra.

Korozija bakra u kiseloj sredini značajna je sa aspekta čišćenja kiselinama, u pikling procesima, skidanju kamenca kiselinom, itd., a u poslednje vreme i usled sve većeg zagađenja životne sredine, najviše pojavom kiselih kiša. Upotreba komercijalnih kiselina tokom procesa čišćenja metala ima razarajuće dejstvo na metalnu površinu, tako da je od velike važnosti redukovati neželjene efekte.

### 2.3. INHIBITORI KOROZIJE

Pod inhibitorima korozije metala i legura podrazumevaju se supstance koje po uvođenju u korozionu sredinu, obično u malim koncentracijama, mogu u velikoj meri da smanje brzinu elektrohemijske korozije.

Inhibitori korozije primenjuju se u generalno četiri različite sredine. Prva obuhvata prirodne vode, vode za snabdevanje, industrijske rashladne vode u približno neutralnoj pH oblasti (pH 5–9). Drugu čine vodeni rastvori kiselina, koji se pre svega koriste u procesima čišćenja metalnih površina. Treća se odnosi na primarnu i sekundarnu proizvodnju i preradu nafte. Četvrtu predstavlja gasna industrija.

Inhibitor mora biti kompatibilan sa korozionom sredinom, hemijski i termički stabilan, a u nekim slučajevima i fizički. Generalno, inhibitori korozije su specifični u delovanju prema metalima. Čak ni najbolji inhibitor ne može zaštititi metal ukoliko se ne upotrebi pravilno.

Dva ili više inhibitora korozije mogu povećati stepen zaštite metala. Zaštitni film nastao kao rezultat udruženog dejstva dva inhibitora, 1,2,3-benzotriazola i kalijum-sorbata, obezbeđuje bakarnoj površini bolju zaštitu u rastvoru kalijum-sulfata, nego pri individualnom dejstvu inhibitora [15]. Zapažen je sinergetski efekat natrijum-dodecilsulfata na inhibitorno dejstvo benzotriazola u rastvoru sumporne kiseline [16,17]. Benzotriazol i natrijum-dodecilsulfat adsorbuju se na metalnoj površini formiranjem jonskih parova koji uključuju benzotriazol katjon i dodecilsulfat anjon [16].

Inhibitor osim što mora biti efikasan u zaštiti metala od korozije mora biti i ekološki prihvatljiv. Sve je veća potražnja za inhibitorima koji su manje toksični i biorazgradivi. Biljni ekstrakti kao ekološki prihvatljivi, lako dostupni i obnovljivi izvori, postali su važni inhibitori korozije sa širokim opsegom dejstva. Predstavljaju bogate izvore sastojaka koji imaju visoku efikasnost inhibicije [18]. Zbog svog prirodnog porekla, netoksičnosti i neznatnog negativnog uticaja na vodenu sredinu, medicinski lekovi predstavljaju idealne zelene inhibitore korozije [19].

### **2.3.1. Klasifikacija i mehanizam dejstva inhibitora**

Inhibitor korozije može smanjiti brzinu korozije na dva načina. U nekim slučajevima, inhibitor korozije može promeniti koroziono okruženje u manje koroziono kroz interakciju sa korozionim vrstama. U drugim slučajevima, inhibitor korozije interaguje sa površinom metala i pruža zaštitu metalu od korozije. Stoga, na osnovu tipa interakcije, postoje dve široke klase inhibitora: modifikatori sredine i adsorpcioni inhibitori.

Prema svom hemijskom sastavu inhibitori korozije dele se na: neorganske i organske inhibitore.

Još jedna podela inhibitora korozije je prema mehanizmu dejstva na elektrohemijski proces korozije, prema kojoj mogu biti: anodni, katodni i mešoviti.

U prisustvu anodnih inhibitora, koji usporavaju samo anodni proces, do smanjenja brzine korozije metala dolazi usled smanjenja brzine prelaza jona metala u rastvor ili smanjenja površine anodnih delova metala, obrazovanjem nerastvornih zaštitnih opni. Generalno, pokazuju zaštitno dejstvo u pH intervalu 6,5–10,5. Oksianjoni, kao što su hromati, molibdati, volframati, ali i nitriti su dobri anodni inhibitori. Ovaj tip inhibitora formira ili olakšava formiranje pasivnog filma koji inhibira anodnu reakciju rastvaranja metala [20]. Kada koncentracija anodnog inhibitora nije dovoljna opšta korozija može biti ubrzana ili može doći do pojave lokalne korozije. Kritična koncentracija iznad koje je inhibitor efikasan zavisi od prirode i koncentracije agresivnih jona.

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije metala usporavanjem katodne reakcije korozionog procesa ili smanjenjem površine katodnih delova metala. Jedinjenja arsena, bizmuta i antimona u kiselj sredini usporavaju reakciju izdvajanja vodonika, tako što se redukuju na katodi i po formiranju metalnog sloja povećavaju prenapetost izdvajanja vodonika. Kod primene ovog tipa inhibitora može nastati problem zbog minimiziranja rekombinacije atoma vodonika u gasoviti molekul vodonika. U ovakvoj situaciji vodonik umesto da napusti površinu metala kao gas, difunduje u metal izazivajući vodoničnu krtost metala [21]. U približno neutralnim i alkalnim rastvorima neorganski joni kao što su fosfati, silikati i borati formiraju zaštitni film koji usporava katodnu reakciju limitiranjem difuzije kiseonika do metalne površine. Druga jedinjenja, kao što su karbonati kalcijuma i magnezijuma, usled ograničene rastvorljivosti, talože se na površini metala i smanjuju površinu katodnih delova metala.

Inhibitori korozije koji istovremeno usporavaju anodni i katodni proces korozije predstavljaju mešovite inhibitore. Oko 80% inhibitora korozije su organska jedinjenja koja se ne mogu specifično označiti kao anodni ili katodni inhibitori i poznata su kao mešoviti inhibitori. Zaštita metala pomoću organskih inhibitora korozije obuhvata modifikaciju

metalne površine putem adsorpcije molekula inhibitora koji formiraju zaštitni sloj. Adsorbovani molekuli inhibitora mogu da podlegnu površinskim reakcijama, što rezultira formiranjem polimernog filma. Inhibicija je efikasna samo kada su filmovi adherentni, nerastvorni i kada sprečavaju kontakt rastvora i metala. Ispitivanje inhibitora korozije metala otkriva da se organska jedinjenja koja sadrže hetero atome, kao što su kiseonik, azot, sumpor i fosfor, nezasićene veze i aromatične prstenove, uglavnom koriste u procesima inhibicije u kiseljoj sredini [22,23,24].

### 2.3.2. Organski inhibitori korozije bakra

Poznato je još od pedesetih godina prošlog veka efikasno dejstvo 1,2,3-benzotriazola (BTAH) u zaštiti bakra i legura bakra od korozije. Od tada se uspešno primenjuje u inhibiciji korozije bakra na vazduhu i u rastvorima. Pokazao se kao najbolji inhibitor u zaštiti bakarnih arheoloških artefakta od korozije [25,26]. BTAH je heterociklično organsko jedinjenje koje se sastoji iz benzena i triazolnog prstena. Preko atoma azota u triazolnom prstenu ostvaruje se veza sa bakrom, mada tačan mehanizam zaštitnog dejstva nije u potpunosti razjašnjen. Generalno, dva mehanizma inhibicije su predložena. Prema prvom mehanizmu dolazi do adsorpcije molekula benzotriazola na bakarnoj površini [27], dok drugi podrazmeva formiranje polimernog kompleksa sa bakrom [9,28]. Osim toga, predložena je pojava adsorpcije i formiranja kompleksa u isto vreme, pri čemu dominantan mehanizam zavisi od primenjene koncentracije inhibitora, potencijala i pH vrednosti rastvora [29]. pH vrednost utiče i na oblik molekula benzotriazola u kojem je pretežno zastupljen u rastvoru [30]:



Pri veoma malim pH vrednostima ( $\text{pH} \leq 1$ ) dominira protonovani oblik molekula ( $\text{BTAH}_2^+$ ), u slabo kiseljoj sredini neutralan molekul (BTAH), dok sa porastom pH vrednosti raste zastupljenost deprotonovanog oblika molekula ( $\text{BTA}^-$ ). Analiza rezultata kompjuterskih simulacija zasnovanih na teoriji funkcionala gustine ukazuje na znatno jače vezivanje deprotonovane forme benzotriazola za površinu bakra koja stoga predstavlja stvarnu aktivnu vrstu za inhibiciju korozije [31]. Ovaj rezultat je eksperimentalno potvrđen, pošto benzotriazol ispoljava najmanju efikasnost u kiselim rastvorima [32,33], u kojima je i količina deprotonovanog oblika najmanja. U cilju pronalaženja jedinjenja koja će pružiti bolju zaštitu bakru u kiseljoj sredini ispitan je uticaj različitih supstituentskih grupa na inhibitorno dejstvo osnovnog molekula benzotriazola.

K.F. Khaled i ostali [34–36], u svojim radovima ispitivali su dejstvo različitih derivata BTAH (karboksamid, acetonitril, karbonil hlorid [34], fenilsulfonil, piridinilsulfonil [35], karbotioamid [36]) na korozionu otpornost bakra u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru HNO<sub>3</sub>. Na površini bakra u azotnoj kiselini mogu se formirati različiti inermedijeri čiji tip se može utvrditi korišćenjem potencijal–pH dijagrama. Pošto se H<sup>+</sup> jon neprekidno troši prilikom rastvaranja bakra u kiseljoj sredini, pH vrednost u blizini bakarne elektrode trenutno raste od 1 do većih vrednosti. Zbog čega je prihvatljivo mišljenje da je Cu<sub>2</sub>O metastabilno formiran na bakarnoj površini. Prisustvo Cu<sub>2</sub>O može olakšati adsorpciju molekula inhibitora preko formiranja

vodoničnih veza. Efikasan inhibitor je onaj koji lako formira vodonične veze sa oksidovanom površinom. Takva sposobnost proporcionalna je broju NH veza u molekulu.

A. Arancibia i drugi [37], ispitivali su koroziono ponašanje bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru HCl u prisustvu BTAH i njegovih derivata: 5-metil BTAH i 5-hloro BTAH, u cilju utvrđivanja uticaja elektron donor (-CH<sub>3</sub>) i elektron akceptor (-Cl) supstituenata na zaštitna svojstva BTAH. Inhibitorska efikasnost ispitivanih jedinjenja sledi redosled: 5-hloro BTAH > 5-metil BTAH > BTAH. Elektron-akceptorske osobine hlora na položaju pet benzenovog prestena utiču na kiselost vodonikovog atoma na položaju dva uslovljavajući povećanje kiselosti 5-hloro BTAH. Atom azota na položaju dva predstavlja mesto interakcije sa površinom bakra, nakon otpuštanja vodonikovog atoma, pri čemu se formira Cu-BTA. U slučaju 5-metil BTAH i BTAH dolazi do formiranja potpuno protonovane vrste (BTAH<sub>2</sub><sup>+</sup>) koja stupa u interakciju sa bakrom. Elektron-donorske osobine metil grupe dodatno smanjuju mogućnost formiranja Cu-BTA.

A. Frignani i ostali [38,39], ispitivali su dejstvo BTAH i njegovih 5-alkil-derivata (metil, butil, heksil, oktil i dodecil) na korozionu otpornost bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaCl (pH 2,5), u cilju utvrđivanja uticaja dužine alifatičnog lanca na inhibitorsku efikasnost BTAH. Prisustvo supstituenta na položaju pet benzenovog prstena povećava inhibitorsku efikasnost osnovnog molekula sa povećanjem dužine lanca do šest ugljenikovih atoma, povećanjem brzine formiranja debljeg, manje defektnog, hidrofobnijeg i otpornijeg filma na površini bakra. Pri nižim koncentracijama inhibitora dolazi do usporavanja katodne reakcije, dok se pri višim koncentracijama inhibitora (> 10 μmol l<sup>-1</sup> za butil i heksil derivate, > 100 μmol l<sup>-1</sup> za BTAH i metil derivate) usporava i anodna reakcija, tako da je cela površina bakra prekrivena zaštitnim filmom.

J. Bartley i drugi [40], ispitivali su seriju alkil estara (metil, butil, heksil i oktil) sinetisanih iz smeše 4-karboksibenzotriazola i 5-karboksibenzotriazola (4-CBTAH i 5-CBTAH), kao potencijalne inhibitore korozije bakra u kiselom, aerisanom 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH ~ 0). Inhibitorska efikasnost protonovanih estara (CBTAH<sub>2</sub><sup>+</sup> - R) raste sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca. Povećanje inhibitorske efikasnosti objašnjava se jačom fizičkom adsorpcijom sa povećanjem broja metilenskih grupa. Naime, svako jedinjenje se hemisorbuje na površini bakra preko azota triazolnog prstena, a fizisorbuje preko ugljovodoničnog lanca.

U približno neutralnom sulfatnom rastvoru (pH ~ 8) situacija je obrnuta, efikasnost inhibicije estara opada sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca. Na višim pH vrednostima inhibicija se ostvaruje formiranjem neuređenog polimernog kompleksnog filma, pri čemu sterna prenapregnutost smanjuje zaštitno dejstvo filma. U približno neutralnoj sredini inhibitorske efikasnosti ispitivanih estara manje su u poređenju sa BTAH, ali su ipak dovoljno visoke za njihovu praktičnu primenu (≥ 75,00%). U kiseloj sredini inhibitorske efikasnosti svih ispitivanih estara veće su ili jednake efikasnosti BTAH, pri čemu najbolje zaštitno dejstvo pokazuje oktil-estar (98,00%) [41].

Ispitivano je i inhibitorsko dejstvo prevlaka formiranih uranjanjem bakra u rastvore alkil estara CBTAH. Zaštitno dejstvo prevlake zavisi od temperature, vremena uranjanja i rastvarača korišćenog u rastvoru za oblaganje. Više temperature i duže vreme uranjanja smanjuju zaštitno dejstvo prevlake. Bakar obložen korišćenjem alkohola ili acetona kao

rastvarača je manje zaštićen, nego kada je obložen uranjanjem u vodeni rastvor. Utvrđeno je da efikasnost inhibicije zaštitnih prevlaka u kiseloj, kao i u približno neutralnoj sulfatnoj sredini raste sa porastom dužine alkalnog lanca estara. Prevlake formirane butil, heksil i oktil estrima pružaju bolju zaštitu od onih formiranih BTAH [42].

Prisustvo atoma sumpora u molekulima inhibitora dodatno povećava efikasnost zaštite. Bolja inhibitora efikasnost može se objasniti povećanjem polarizabilnosti i smanjenjem rastvorljivosti jedinjenja koja sadrže sumpor. Molekuli koji u isto vreme sadrže i azot i sumpor u svojoj strukturi pokazuju odličnu mogućnost inhibicije korozije u poređenju sa onim koji sadrže samo azot ili sumpor [43,44].

1,3-tiazol je heterociklično organsko jedinjenje koje se sastoji iz petočlanog prstena u čiji sastav ulaze tri ugljenika, jedan sumpor i jedan atom azota. Tiazolni prsten je planaran i aromatičan. Tiazoli su slabo rastvorljivi u vodi, a dobro u alkoholu i etru. Ne sme se izostaviti 1,3,4-tiadiazol zbog prisustva dva atoma azota i jednog atoma sumpora u aromatičnom petočlanom prstenu.

Gy. Vastag i ostali [45–48], sproveli su opsežnu studiju o inhibitorском dejstvu derivata tiazola: 5-benziliden-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (5-BDT), 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (5-IPBDT), 5-(3'-teniliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (5-TDT), 5-(3',4'-dimetoksibenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (5-MBDT), na korozionu otpornost bakra u kiselom 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rezultati dobijeni polarizacionim merenjima, elektrohemijском impedansnom spektroskopijom i kvarc kristalnom mikrovagom su u dobroj saglasnosti i pokazuju da efikasnost inhibicije ispitivanih derivata opada u nizu: 5-IPBDT > 5-BDT > 5-TDT > 5-MBDT [46,47]. Polarizacionim merenjima je utvrđeno da ispitivana jedinjenja inhibiraju katodnu reakciju redukcije kiseonika, dok 5-IPBDT inhibira i anodnu reakciju rastvaranja bakra [47]. Merenja kvarc kristalnom mikrovagom otkrivaju da adsorbovani molekuli inhibitora na površini metala formiraju dvodimenzionalni monosloj koji sprečava koroziju bakra, čak i u odsustvu inhibitora u rastvoru [45,46]. U nastavku istraživanja, merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije pokazala su da od svih ispitivanih jedinjenja jedino 5-IPBDT zadržava zaštitno dejstvo tokom dužeg vremenskog perioda usled formiranja kompaktnog filma na površini bakra [47]. Superiorno dejstvo 5-IPBDT autori objašnjavaju njegovom molekulskom strukturom, tačnije prisustvom izopropil grupe kao supstituenta [46,48]. Određeni termodinamički parametri ukazuju da je mehanizam dejstva 5-IPBDT hemisorpcija [48].

Ponašanje bakra u česmenskoj vodi pri pH vrednostima 5, 7 i 9 na temperaturi 50 ± 1 °C u prisustvu različitih koncentracija 2-amino-tiazola (ATZ) i 2-amino-4,6-dimetilpirimidina (ADMP) primenom foto-elektron spektroskopije x-zracima i polarizacionim merenjima ispitivali su F.H. Al-Hajjar i F.M. Al-Kharafi [49]. Inhibicija korozije bakra ostvaruje se formiranjem kompleksnog zaštitnog sloja na metalnoj površini. Utvrđeno je da u kiseloj i neutralnoj sredini ATZ formira komplekse i sa Cu(II) i Cu(I) jonima, dok ADMP formira kompleks sa Cu(II), a u manjoj meri i sa Cu(I) jonima. U prisustvu oba inhibitora sa porastom baznosti rastvora koncentracija kompleksa sa Cu(I) jonima raste. Molekuli inhibitora formiraju kompleks sa bakrom preko slobodnog elektronskog para azota. Obrazovanje Cu<sub>2</sub>O se ne isključuje, iako se smatra da je prisutna koncentracija zanemarljivo mala. Polarizaciona merenja pokazala su da u prisustvu oba inhibitora dolazi do smanjenja

korozione struje i pomeranja korozionog potencijala ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na rastvor bez inhibitora. Dobijeni rezultati potvrđuju da ATZ i ADMP inhibiraju koroziju bakra u česmenskoj vodi pri svim ispitivanim pH vrednostima.

U svom radu I.H.R. Tomi i drugi [50], ispitivali su derivate tiazola: 2-amino-4-(4-hlorofenil)-tiazol (1), 2-amino-4-(4-bromofenil)-tiazol (2), 4-(2-aminotiazol-4-il)-fenol (3), i tiadiazola: 5,5'-(etan-1,2-diildisulfanediil) bis (1,3,4-tiadiazol-2-amin) (4), 5,5'-(propan-1,3-diildisulfanediil) bis (1,3,4-tiadiazol-2-amin) (5), kao inhibitore korozije bakra u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> merenjem gubitka mase. Utvrđeno je da navedena jedinjenja smanjuju gubitak mase metala, čime inhibiraju koroziju bakra u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>. U ispitivanom temperaturnom opsegu (30–60 °C) nakon 3 sata izlaganja efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja opada sa porastom temperature, a raste u nizu: 1 < 2 < 3 < 4 < 5. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.1. Razliku u efikasnosti inhibitora autori su objasnili prisutvom različitih supstituenata na fenil prstenu. Naime, prisustvo elektron donorske grupe (–OH) u jedinjenju 3 dovodi do povećanja inhibitorske efikasnosti u odnosu na jedinjenja 1 i 2 koja sadrže elektron akceptorske grupe (–Cl i –Br). Bolju inhibitorsku efikasnost tiadiazola u poređenju sa tiazolima objašnjavaju povećanjem broja reakcionih centara. Oba derivata tiadiazola sadrže četiri atoma sumpora i šest atoma azota, dok su kod derivata tiazola prisutni jedan atom sumpora i dva atoma azota.

Tabela 2.1. Efikasnost inhibicije korozije bakra pri koncentraciji derivata tiazola i tiadiazola od 250 ppm

<i>t</i> / (°C)	<i>η</i> / (%)				
	1	2	3	4	5
30	66,50	68,31	82,27	95,47	97,46
40	45,01	51,03	55,94	57,54	58,89
50	18,72	20,57	35,43	39,18	41,19
60	5,69	2,28	14,18	18,72	19,80

F. Zucchi i ostali [51], ispitivali su uticaj razmene toplote na efikasnost inhibicije korozije bakra različitim heterocikličnim derivatima u 3,5% NaCl. Ispitivana je inhibitorska efikasnost derivata tiadiazola: 2-merkpto-5-metil-tiadiazol (2Mc-5Met-TDA), 2-amino-5-merkpto-tiadiazol (2Am-5Mc-TDA), 2-amino-5-trifluorometil-tiadiazol (2Am-5CF<sub>3</sub>-TDA), tiazolina: 2-merkpto-tiazolin (2Mc-Tiazolin), 2-amino-tiazolin (2Am-Tiazolin), tiazola: 2-amino-tiazol (2Am-Tiazol), 2-amino-4-metil-tiazol (2Am-4Met-Tiazol), i 2-tioidantoina (2Tio), pri koncentracijama od 1·10<sup>-3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> elektrohemijским merenjima 1 sat nakon uranjanja bakarne elektrode u ispitivane rastvore. Eksperimenti su vršeni na konstantnoj temperaturi (*t* = 35 °C) i u uslovima toplotne razmene ( $\Delta t$  = 60 °C). Među svim jedinjenjima ispitivanim kao potencijalni inhibitori, 2Mc-5Met-TDA i 2Am-5Mc-TDA pokazali su najbolja zaštitna svojstva pri svim eksperimentalnim uslovima (tabela 2.2). Supstitucija tri vodonikova atoma metil grupe u položaju pet kod 2Am-5Mc-TDA sa tri fluor atoma dovodi do smanjenja inhibitorske efikasnosti, naročito pri merenjima uz razmenu toplote. Od tiazolin derivata, 2Mc-Tiazolin pokazuje visoku efikasnost inhibicije na konstantnoj temperaturi kao i pri toplotnoj razmeni, dok se zaštitna svojstva 2Am-Tiazolin

manjuju u uslovima toplotne razmene. Ponašanje slično 2Am-Tiazolin uočeno je kod 2Tio. Toplotna razmena imala je negativan uticaj na derivate tiazola, pri navedenim uslovima njihova inhibitorstva svojstva su snažno redukovana.

Tabela 2.2. Efikasnost inhibicije korozije bakra različitim heterocikličnim derivatima u 3,5% NaCl

	$t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$c / (\text{mol dm}^{-3})$			
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	$\eta / (\%)$			
3,5% NaCl	-	-	-	-
2Mc-5Met-TDA	99,90	96,00	99,90	99,80
2Am-5Mc-TDA	99,80	47,60	99,90	68,60
2Am-5CF3-TDA	60,70	47,20	87,30	53,60
2Mc-Tiazolin	99,20	98,70	98,80	96,60
2Am-Tiazolin	98,40	71,70	89,40	62,40
2Tio	90,70	86,80	97,80	87,10
2Am-Tiazol	87,40	-	46,90	-
2Am-4Met-Tiazol	89,60	-	63,80	-

Promena brzine korozije bakra sa vremenom u 3,5% rastvoru NaCl u odsustvu i prisustvu inhibitora pri koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> u uslovima razmene toplote praćena je polarizacionim merenjima u 100 časovnom testu. Rezultati su pokazali da samo 2Mc-5Met-TDA, 2Am-5Mc-TDA, 2Mc-Tiazolin i 2Am-Tiazolin ne gube inhibitorstva svojstva sa vremenom, naime na kraju testa jedino 2Mc-5Met-TDA i 2Am-5Mc-TDA zadržavaju visoku inhibitorstvu efikasnost.

E.M. Sherif ispitivao je uticaj 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazola na koroziju bakra u 3,0% rastvoru NaCl [52], i u aerisanom rastvoru 0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl [53], kao i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola u 3,0% rastvoru NaCl [54], i u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru HCl [55], primenom gravimetrijskih merenja i različitih elektrohemijjskih i mikroskopskih tehnika. Dobijene vrednosti efikasnosti inhibicije sumirane su u tabeli 2.3. Prikazani rezultati ukazuju da ispitivana jedinjenja snažno inhibiraju proces korozije bakra i da njihova efikasnost raste sa porastom koncentracije, vremenom izlaganja [52–55] i sadržajem kiseonika u korozionoj sredini [52,54]. Vrednosti efikasnosti inhibicije dobijene merenjima impedanse su znatno veće od onih dobijenih polarizacionim merenjima pri svim koncentracijama inhibitora. Kao razlog za to autori navode uranjanje bakarne elektrode u ispitivan rastvor 1 sat pre izvođenja merenja impedanse, što omogućava formiranje inhibitorstog filma na bakarnoj površini, dok su polarizaciona merenja rađena odmah nakon uranjanja elektrode u ispitivan rastvor. SEM/EDX istraživanja pokazala su da ispitivani tiadiazoli inhibiraju koroziju bakra adsorpcijom na površini metala, čime smanjuju mogućnost formiranja bakar hloridnih i oksihloridnih kompleksa preko kojih se odvija rastvaranje bakra.



Tabela 2.3. Rezultati ispitivanja efikasnosti inhibicije korozije bakra korišćenjem derivata tiadiazola

Inhibitor	Rastvor		c (mmol dm <sup>-3</sup> )	Gubitak mase		Polarizaciona merjenja	EIS
				$\eta$ / (%)			
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazol	3,0% NaCl	Deaerisan	-	-		-	-
			1	-		~ 58,00	~ 96,00
			5	-		~ 68,00	~ 98,00
		Aerisan	-	-		-	-
			1	Nakon 2 dana	~ 83,00	~ 71,00	~ 97,00
				Nakon 10 dana	~ 92,00		
			5	Nakon 2 dana	~ 84,00	~ 82,00	~ 98,00
				Nakon 10 dana	~ 93,00		
			Obogaćen kiseonikom	-	-		-
	1	-		~ 84,00	~ 99,00		
	5	-		~ 90,00	~ 100,00		
	0,5 mol dm <sup>-3</sup> HCl	-	-		-	-	
		1	Nakon 2 h	~ 22,00	47,20	54,80	
			Nakon 12 h	~ 40,00			
		5	Nakon 2 h	~ 43,00	66,70	70,80	
Nakon 12 h			~ 59,00				
10		Nakon 2 h	~ 60,00	73,30	78,50		
	Nakon 12 h	~ 77,00					
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol	3,0% NaCl	Deaerisan	-	-		-	-
			1	-		25,00	84,00
			5	-		41,70	95,00
		Aerisan	-	-		-	-
			1	Nakon 2 dana	~ 66,00	60,00	87,90
				Nakon 10 dana	~ 100,00		
			5	Nakon 2 dana	~ 60,00	71,40	99,00
				Nakon 10 dana	~ 97,00		
			Obogaćen kiseonikom	-	-		-
	1	-		81,00	93,80		
	5	-		87,40	99,60		
	0,5 mol dm <sup>-3</sup> HCl	-	-		-	-	
		1	Nakon 2 h	~ 39,00	44,50	61,50	
			Nakon 12 h	~ 38,00			
		5	Nakon 2 h	~ 49,00	56,70	79,70	
Nakon 12 h			~ 55,00				

Proučavan je uticaj fenil supstituisanih amino tiadiazola: 5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (APT), 5-(4-metoksifenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (AMPT) i 5-(4-nitrofenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (ANPT), na korozionu otpornost bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potenciodinamičkom polarizacijom i elektrohemijском impedansnom spektroskopijom [56]. Rezultati merjenja prikazani su u tabeli 2.4. Ispitivana jedinjenja inhibiraju koroziju bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa efikasnošću koja prati redosled: ANPT < APT < AMPT. Mehanizam dejstva je fizisorpcija koja se odigrava prema modelu Lengmirove (Langmuir) adsorpcione izoterme.

Tabela 2.4. Efikasnost inhibicije u prisustvu 6 mmol dm<sup>-3</sup> tiadiazola u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 30 °C

Inhibitor	Metoda	$\eta$ / (%)
APT	Polarizacija	87,10
	EIS	74,30
AMPT	Polarizacija	90,00
	EIS	86,70
ANPT	Polarizacija	73,40
	EIS	63,30

Ekstrakt dobijen iz lišća nima (*Azadirachta indica*), (AI), ispitivan je kao inhibitor korozije bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [57]. Nađeno je da AI ekstrakt sadrži nekoliko hiljada jedinjenja među kojima su: azadirachtin, azadiron, gedunin, nimbin, nimbandiol, nimbinen, nimbold, nimonol, nimbolin, salanin, margolon, melianol, vilasanin, flavanoids i strukturno slična jedinjenja [58,59]. Većina jedinjenja ima komplikovanu molekulsku strukturu i veliku molekulsku masu. Stoga je očekivano da AI ekstrakt pokaže dobru sposobnost inhibicije korozije bakra. Dobijeni rezultati su upoređeni sa dejstvom 2-acetamino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazola (AAMTDA) i BTAH kao klasičnim inhibitorima korozije bakra. Najbolja efikasnost inhibicije ostvarena je sa AAMTDA (92,70%), dok je AI (86,40%) pokazao bolju efikasnost od BTAH (85,50%). Rezultati ukazuju na dvojnu prirodu mehanizma inhibicije BTAH. BTAH inhibira aktivnu koroziju bakra, ali je inhibitorno dejstvo naglašenije u pasivnoj oblasti. Sa druge strane inhibitorno dejstvo AAMTDA i AI je izraženije u oblasti aktivne korozije, dok je poboljšanje pasivacije manje izraženo. Ispitivani inhibitori adsorbuju se prema Frumkinovoj adsorpcionoj izotermi koja sugerise hemisorpciju kao mehanizam inhibitornog dejstva.

Iako jedinjenja tipa tiazola poseduju pogodne osobine u procesima inhibicije korozije, usled prisustva aromatičnog prstena u svojoj strukturi koji sadrži i azot i sumpor atom, detaljan pregled literature pokazuje da je objavljen mali broj radova u kojima su korišćeni kao inhibitori korozije bakra u kiseloj sredini. Dobijeni rezultati pokazuju da se mogu smatrati potencijalno efikasnim inhibitorima korozije bakra. Ispitivanje efikasnosti i mehanizma dejstva tiazola kao inhibitora korozije vršeno je i na drugim metalima i legurama u limitirajućem broju.

### 2.3.3. Tiazoli kao inhibitori korozije ostalih metala i legura

Ispitivano je dejstvo tiazola na korozionu otpornost mekog čelika u kiseloj sredini. M.A. Quraishi ispitivao je: inhibitorstva svojstva 2-amino-4-feniltiazola (APT), 2-cinamilidenamino-4-feniltiazola (CAPT), 2-vanilidenamino-4-feniltiazola (VAPT) i 2-salicilidenamino-4-feniltiazola (SAPT) u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HCl na temperaturama 40–60 °C [60], dejstvo 2-benzilidenamino-4-feniltiazola (BAPT), 2-cinamilidenamino-4-feniltiazola (CAPT), 2-dimetilaminobenzilidenamino-4-feniltiazola (DAPT), 2-furfurilidenamino-4-feniltiazola (FAPT) i 2-salicilidenamino-4-feniltiazola (SAPT) u 15% ključaloj HCl (105 °C) [61], ponašanje 2-(N,N-dimetilamino) benzilidenamino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola

(DIMPT), 2-benzilidenimino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (BIMPT), 2-salicilidenimino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (SIMPT) i 2-cinamilidenimino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (CIMPT) u organskim kiselinama, kao što su 20% mravlja i 20% sirćetna, na temperaturama 30–50 °C [62]. Selekcija jedinjenja izvršena je na osnovu sledećih razmatranja: 1) mogu se konvencionalno sintetisati od relativno jeftinih sirovina, 2) pored tiazolnog prstena, prisustvo  $\pi$ -veze u azometin grupi kao i fenil grupi indukuje jaču adsorpciju molekula inhibitora na metalnoj površini, 3) prisustvo supstituenata, kao što su elektron donorske grupe ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ), dodatno poboljšava inhibiciju povećanjem dostupnosti elektrona. Sva ispitivana jedinjenja pri svim eksperimentalnim uslovima pokazala su dobru inhibitorsku efikasnost. Kao najefikasniji inhibitor korozije mekog čelika pokazao se CAPT u 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl pri koncentraciji od 300 ppm na temperaturi 40 °C sa efikasnošću od 99,50%, dok najmanju zaštitu mekom čeliku pruža SAPT u 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl pri koncentraciji od 300 ppm na temperaturi  $35 \pm 2$  °C, samo 42,90%. Inhibitorska efikasnost raste sa porastom koncentracije inhibitora [60–62], a opada sa porastom temperature (izuzetak je CAPT) [60,62] što se može objasniti desorpcijom molekula inhibitora sa metalne površine na višim temperaturama. Ponašaju se kao mešoviti inhibitori. Inhibicija korozije tumači se tako što u kiselim rastvorima tiazoli mogu postojati u protonovanom obliku. Ovi katjoni se mogu adsorbovati na katodnim mestima mekog čelika i smanjiti izdvajanje vodonika. Adsorpcija na anodnim mestima ostvaruje se preko slobodnog elektronskog para azota i sumpora,  $\pi$ -elektrona fenil i tiazol prstena kao i azometin grupe, dovodeći do smanjenja anodnog rastvaranja mekog čelika.

A.A. Al-Sarawy i ostali [63], ispitivali su efekat derivata tiazola: 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(fenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (A), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(2-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (B), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(3-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (C), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(4-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (D), na koroziju ugljeničnog čelika u 2,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl merenjem gubitka mase i galvanostatskim polarizacionim merenjima. Rezultati istraživanja dati su u tabeli 2.5. Efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja smanjuje se sledećim redosledom:  $D > B > C > A$ , i zavisi od položaja supstituenta,  $-\text{OCH}_3$  grupe, koja deluje kao elektron donor. Poznato je da elektron donirajući supstituenti u  $-p$  i  $-o$  položaju smanjuju slobodnu energiju, tj. aktiviraju molekul. Osim toga, rezonantni efekat raste u  $-p$  i  $-o$  položaju, više nego u  $-m$  položaju. Prema tome, efikasnost inhibicije je najviša za jedinjenje D, koje ima  $-\text{OCH}_3$  grupu u  $-p$  položaju. Jedinjenje B je sledeće u nizu zbog prisustva sterične prenapregnutosti u  $-o$  položaju. Ova sterična prenapregnutost predstavlja čistu fizičku barijeru nukleofilnom napadu  $-\text{OCH}_3$  grupe na metalnu površinu. Nakon jedinjenja D i B sledi jedinjenje C, zbog smanjene rezonance. Najzad, jedinjenje koje ima najmanju efikasnost inhibicije zbog odsustva  $-\text{OCH}_3$  grupe je jedinjenje A.

Ispitan je i sinergetski efekat Cu(II), Ni(II), Co(II) i Ca(II) jona na inhibiciju korozije ugljeničnog čelika u 2,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl. Utvrđeno je da dodatak ovih katjona poboljšava inhibitorsko dejstvo derivata tiazola (tabela 2.5). Ispitivani derivati formiraju komplekse sa Cu(II), Ni(II) i Co(II) katjonima, pri čemu se dva liganda i dva molekula vode koordiniraju sa svakim metalnim jonom gradeći visokospinske deformisane oktaedarske komplekse [64]. Joni Ca(II) takođe formiraju komplekse sa ligandima [65]. Kompleksi se adsorbuju na

ugljeničnom čeliku ravno orijentisani prema površini preko  $\pi$ -veze u bidentatnoj formi koja pokriva veći deo površine čelika u poređenju sa jednim molekulom tiazola. Adsorpciona sposobnost kompleksa opada u nizu: Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Ca(II), kao i stabilnost kompleksa dobijena u Irving-Vilijams (Irving-Williams) seriji.

Tabela 2.5. Efikasnost inhibicije u prisustvu  $21 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> tiazola u 2,0 mol dm<sup>-3</sup> HCl na 30 °C

Inhibitor		Metoda	$\eta$ / (%)
A		Polarizacija	49,00
		Gubitak mase nakon 1 h	52,00
B		Polarizacija	58,00
		Gubitak mase nakon 1 h	60,00
C		Polarizacija	54,00
		Gubitak mase nakon 1 h	56,10
D		Polarizacija	62,00
		Gubitak mase nakon 1 h	64,20
D	+ $10^{-2}$ mol dm <sup>-3</sup> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Gubitak mase nakon 1 h	81,52
	+ $10^{-2}$ mol dm <sup>-3</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Gubitak mase nakon 1 h	73,51
	+ $10^{-2}$ mol dm <sup>-3</sup> CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Gubitak mase nakon 1 h	69,55
	+ $10^{-2}$ mol dm <sup>-3</sup> CaCl <sub>2</sub>	Gubitak mase nakon 1 h	66,55

Korozionu otpornost ugljeničnog čelika u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 40 °C u prisustvu poliamida na bazi tiazola koji sadrže diarilidencikloheksanon grupu ispitivali su K.I. Aly i M.A. Husseina [66]. Određena su inhibitorska svojstva tiazol monomera, bis(2-aminotiazol-4-ilbenziliden)cikloheksanon (3), i poliamida (5d i 5f) sintetisanih u reakciji polimerizacije monomera 3 i tereftaloil dihlorida (poliamid 5d) i bifenil dikarbonil dihlorida (poliamid 5f) primenom NMP u prisustvu anhidrovanog LiCl kao katalizatora. Inhibitorska efikasnost monomera 3 je u rasponu 6,98–80,24% za primenjeni opseg koncentracija 0,1–1000 mg l<sup>-1</sup> i pokazuje tendenciju da bude koncentraciono nezavisna. Najbolja efikasnost je ostvorena pri koncentraciji 0,2 mg l<sup>-1</sup> i iznosi 80,24%. Na nižim koncentracijama deluje kao anodni inhibitor, dok na višim koncentracijama deluje kao mešoviti inhibitor sa tendencijom da deluje dominantno anodno. Vrednosti inhibitorske efikasnosti poliamida 5f su u intervalu  $75,00 \pm 13,00\%$  za dati opseg koncentracija 0,1–1 mg l<sup>-1</sup> i pokazuju tendenciju opadanja na višim koncentracijama. Najviša vrednost inhibicije iznosi 87,75% pri koncentraciji 0,5 mg l<sup>-1</sup>. Efikasnost inhibicije polimera 5d je u opsegu  $82,00 \pm 6,00\%$  u okviru primenjenog opsega koncentracija 0,1–50 mg l<sup>-1</sup>. Najviša vrednost inhibicije od 89,24% ostvorena je pri koncentraciji 1 mg l<sup>-1</sup>. Poliamid 5d pokazao se kao bolji inhibitor korozije pri svim primenjenim koncentracijama, u odnosu na polimer 5f. Oba polimera deluju kao mešoviti inhibitori, ali imaju tendenciju da deluju dominantno anodno na nižim koncentracijama.

A.S. Fouada i A.S. Ellithy [67], testirali su derivate 4-feniltiazola: 2-metilamino-5-(4-metoksiazobenzen)-4-fenil-tiazol (1), 2-metilamino-5-(4-metilazobenzen)-4-fenil-tiazol (2), 2-metilamino-5-azobenzen-4-fenil-tiazol (3), 2-metilamino-5-(4-bromoazobenzen)-4-fenil-tiazol (4), 2-metilamino-5-(4-nitroazobenzen)-4-fenil-tiazol (5), kao inhibitore korozije 304L nerđajućeg čelika u  $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl merenjem gubitka mase i galvanostatskom tehnikom. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.6. Derivati 4-feniltiazola inhibiraju koroziju čelika u  $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl adsorpcijom na metalnoj površini i blokiranjem aktivnih mesta, prema mehanizmu fizičke adsorpcije. Dobijeni rezultati odgovaraju modelu Temkinove adsorpcione izoterme, kao i kinetičko-termodinamičkom modelu. Tiocijanatni jon povećava inhibitorsko dejstvo derivata tiazola pri datim uslovima (tabela 2.6). Sinergistički efekat između tiocijanatnih jona i molekula inhibitora objašnjava se činjenicom da dodatak tiocijanata stabilizuje adsorpciju derivata tiazola na površini čelika. Stabilizacija može biti uzrokovana interakcijom između derivata tiazola i tiocijanatnih jona.

Tabela 2.6. Efikasnost inhibicije u prisustvu  $11 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  derivata 4-feniltiazola u  $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl na  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Inhibitor	Metoda	$\eta / (\%)$
1	Polarizacija	69,40
	Gubitak mase nakon 1 h	70,40
	+ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN	Gubitak mase nakon 1 h
2	Polarizacija	65,00
	Gubitak mase nakon 1 h	68,30
	+ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN	Gubitak mase nakon 1 h
3	Polarizacija	61,70
	Gubitak mase nakon 1 h	56,10
	+ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN	Gubitak mase nakon 1 h
4	Polarizacija	45,30
	Gubitak mase nakon 1 h	50,40
	+ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN	Gubitak mase nakon 1 h
5	Polarizacija	44,00
	Gubitak mase nakon 1 h	46,10
	+ $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN	Gubitak mase nakon 1 h

Benzotiazoli pokazali su se kao dobri inhibitori korozije čelika u različitim agresivnim sredinama [20,68,69].

A. Manivel i ostali [68], ispitivali su mogućnost primene (S)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[d]tiazol-2,6-diamina (TDA) kao potencijalnog inhibitora korozije mekog čelika u  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl. Inhibitorske efikasnosti određene metodom merenja gubitka mase, Tafelovom polarizacijom i elektrohemijском impedansom su u dobroj saglasnosti. Maksimalna inhibitorska efikasnost od 86,00% postignuta je pri koncentraciji TDA od 160 ppm na  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i dalji porast koncentracije nije izazvao značajnu promenu inhibitorske efikasnosti. Inhibitor deluje tako što se adsorbuje na površini mekog čelika prema modelu Lengmirove adsorpcione izoterme. Mehanizam dejstva je kombinacija fizisorpcije i hemisorpcije sa dominantnom fizisorpcijom.

Inhibicija korozije niskougljeničnog čelika u industrijskoj vodi u prisustvu parno-faznog inhibitora korozije (vapor-phase inhibitor, VPI), 2-hidrazino-4,7-dimetilbenzotiazola (HMBT), ispitivana je merenjem gubitka mase, potenciodinamičkom polarizacijom i elektrohemijском impedansnom spektroskopijom [69]. VCI su jedinjenja koja imaju sposobnost isparavanja i kondenzacije na metalnoj površini čineći je manje podložnoj koroziji. Osnovna prednost VCI u odnosu na konvencionalne metode kontrole korozije proističe iz transporta gasovite faze koji im omogućava da dostignu celu metalnu površinu bez direktnog kontakta čvrstog VCI sa površinom. Mehanizam inhibicije zavisi pre svega od toga kako inhibitor prelazi u gasovitu fazu i kako dalje štiti metalnu površinu. Optimalna koncentracija HMBT koja obezbeđuje najbolju efikasnost od 81,78% iznosi  $3,86 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Inhibitor se hemisorbuje na metalnu površinu prema modelu Flori-Haginsove (Flory-Huggins) adsorpcione izoterme. Atom sumpora usled visoke elektronegativnosti omogućuje jače vezivanje molekula inhibitora za metalnu površinu, dovodeći do povećanja inhibitorске efikasnosti. Osim toga, *p*-orbitale benzenovog prstena mogu se preklapati sa *d*-orbitalama metala što rezultira formiranjem hemijske veze. Dalje, slobodan elektronski par azota hidrazin grupe vezane za prsten tiazola odezbeđuje dodatno mesto inhibitoru za vezivanje za metalnu površinu čime se povećava jačina adsorpcije a samim tim i inhibicija.

Inhibicija korozije ugljeničnog čelika ispitivana je i u slabo alkalnoj sredini koja sadrži  $1 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$  na sobnoj temperaturi u prisustvu 2-merkpto-benzotiazola (MBT) [20]. Uticaj inhibitora na formiranje kvalitetnijeg zaštitnog filma u slučaju opšte korozije ugljeničnog čelika u amonijačnoj sredini ispitivan je merenjem gubitka mase i elektrohemijским merenjima. Površinska analiza uzorka izvršena je mikroskopski i korišćenjem Mosbauer (Mössbauer) spektrometrije. Utvrđeno je da pri koncentraciji inhibitora od  $1 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  efikasnost inhibicije iznosi približno 94,00%, što ukazuje na veoma jaku adsorpciju MBT na čeličnoj površini. Mikroskopska analiza je pokazala da se intenzitet korozionih mrlja smanjuje istovremeno sa porastom koncentracije MBT, što sugeriše da deluje kao adsorpcioni inhibitor na čeličnoj površini. Mosbauer merenja ukazuju na postojanje pričvršćenog filma na površini elektrode, koji obezbeđuje dobru zaštitu elektrodi. Prisutni film pokazuje da je verovatno takođe moguće formiranje kompleksa između MBT molekula i katjona metala koji se nalaze u sastavu čelika. Nastali kompleksi grade stabilan pasivan film na čeličnoj površini čime obezbeđuju dobru zaštitu čeliku.

Inhibitorsko dejstvo derivata tiazola: 4-{{4-(6-bromo-2-okso-2H-hromen-3-il)tiazol-2-ilamino]-metil}-8-metil-1H-hinolin-2-on (BTMQ) i 4-{{4-(6,8-bromo-2-okso-2H-hromen-3-il)tiazol-2-ilamino]-metil}-7-hloro-1H-hinolin-2-on (BTCQ), kao i 3-acetil-2H-hromen-2-on (acetil kumarin, AC) i 3-(bromoacetil)-2H-hromen-2-on (bromo acetil kumarin, BAC) na koroziju cinka u  $0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl merenjem gubitka mase, potenciodinamičkom polarizacijom i elektrohemijском impedansom ispitivali su A.V. Shanbhad i drugi [70]. Autori su zaključili da ispitivana jedinjenja inhibiraju anodnu reakciju rastvaranja cinka i katodnu reakciju izdvajanja vodonika tako što se adsorbuju na metalnoj površini prema modelu Lengmirove adsorpcione izoterme. Efikasnost inhibicije korozije raste sa porastom koncentracije inhibitora do vrednosti koncentracije  $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , iznad koje ostaje skoro nepromenjena. Inhibitorske efikasnosti dobijene primenjenim metodama date su u tabeli 2.7. Redosled efikasnosti inhibicije ispitivanih jedinjenja je sledeći: BAC > BTMQ > BTCQ > AC.

Tabela 2.7. Efikasnost inhibicije u prisustvu  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> inhibitora u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl na 30 °C

Inhibitor	Metoda	$\eta$ / (%)
BTMQ	Polarizacija	88,00
	EIS	86,00
	Gubitak mase nakon 2 h	92,00
BTCQ	Polarizacija	90,00
	EIS	82,00
	Gubitak mase nakon 2 h	91,00
AC	Polarizacija	83,00
	EIS	89,00
	Gubitak mase nakon 2 h	85,00
BAC	Polarizacija	94,00
	EIS	89,00
	Gubitak mase nakon 2 h	97,00

Korozionu otpornost legure aluminijuma AA2024 u rastvoru NaCl u prisustvu 1,2,4-triazola, 3-amino-1,2,4-triazola, benzotriazola i 2-merkaptobenzotiazola proučavali su DC polarizacijom, elektrohemijском impedansnom spektroskopijom i mikroskopskim tehnikama M.L. Zheludkevich i ostali [71]. Utvrđeno je da sva ispitivana jedinjenja formiraju tanak organski sloj na metalnoj površini čime obezbeđuju AA2024 leguri aluminijuma zaštitu od korozije. Benzotriazol i 2-merkaptobenzotiazol ispoljili su bolju korozionu zaštitu u poređenju sa druga dva jedinjenja. Inhibitori deluju tako što smanjuju brzinu katodne reakcije redukcije kiseonika i anodne reakcije rastvaranja aluminijuma i magnezijuma. Inhibiranje katodne reakcije otežava rastvaranje bakra, glavne komponente intermetalnih primesa legure na kome se odigrava redukcija kiseonika.

Potruga za novim derivatima tiazola se nastavlja u kontinuitetu u cilju povećanja mogućnosti zaštite bakra i ostalih metala od korozije.

Osim inhibitorskog dejstva u zaštiti metala od korozije tiazoli pokazuju različite biološke aktivnosti. S.J. Kashyap i drugi [72] dali su pregled istraživanja biološkog dejstva tiazola. Nađeno je da tiazoli pokazuju antitumornu i citotoksičnu aktivnost, anti-inflamatorno, antibakterijsko, antioksidantno, antituberkulozno, diuretsko, antikonvulzantno i neuroprotektivno dejstvo. Prsten tiazola se nalazi u strukturi vitamina B<sub>1</sub> (tiamin). Osim toga, tiazoli su prisutni u mnogim snažnim biološki aktivnim supstancama, kao što su: Ritonavir (antiretrovirusni lek), Abafungin (antigljivični lek), Bleomicin i Tiazofurin (antineoplastični lekovi).

## 2.4. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

### 2.4.1. Metoda merenja gubitka mase

Promena mase uzorka usled odvijanja procesa korozije određuje se merenjem mase uzorka pre i posle izlaganja dejstvu korozione sredine. Vreme izlaganja treba da bude dovoljno dugo kako bi gubitak mase uzorka bio merljiv, kao i da bi zaštitna svojstva produkata korozije došla do izražaja. Metoda merenja gubitka mase je direktna metoda za određivanje brzine opšte korozije. Određivanje brzine korozije ( $V_{kor}$ ) zasniva se na merenju gubitka mase uzorka izloženog dejstvu korozione sredine. Brzina korozije izračunava se prema izrazu:

$$V_{kor} = \frac{\Delta m}{St} \quad (2.18.)$$

gde je  $\Delta m$  gubitak mase uzorka,  $S$  površina uzorka,  $t$  vreme izlaganja. Pouzdana je, ali dugotrajna metoda.

### 2.4.2. Elektrohemijske metode

Elektrohemijske metode se zasnivaju na primeni jednosmerne struje ili naizmjenične struje (ili potencijala) na korozioni sistem i merenju odziva sistema.

Pri elektrohemijskim ispitivanjima procesa korozije primenom jednosmerne struje (DC) koriste se polarizacione metode pri kojima se kontroliše ili struja (galvanostatska polarizacija) ili potencijal (potenciostatska polarizacija). Za određivanje brzine korozije u slučaju primene jednosmerne struje koristi se metoda ekstrapolacije Tafelovih pravih i metoda merenja polarizacionog otpora.

Primena metoda sa jednosmernom strujom izaziva narušavanje stacionarnih uslova sistema što dovodi do promene stanja površine metala i njegove okoline. Kod metoda sa naizmjeničnom strujom (AC), kao što je elektrohemijska impedansna spektroskopija, ne dolazi do narušavanja sastava, što im daje prednost pri ispitivanju procesa na granici faza.

Sve elektrohemijske metode su indirektno metode za određivanje brzine korozije metala.

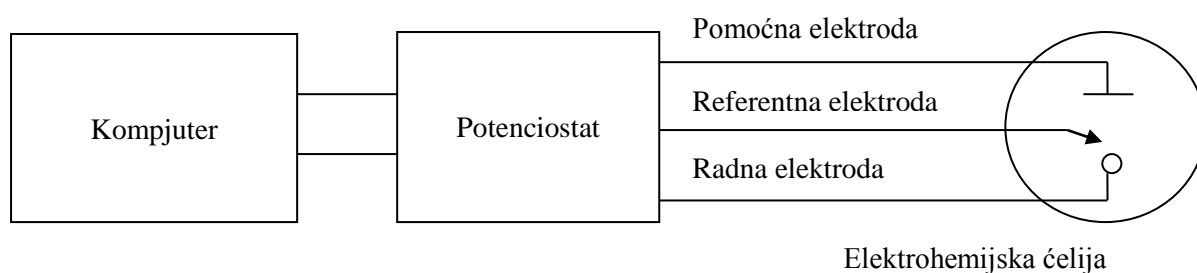
Elektrohemijska merenja izvode se u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji koja sadrži radnu, pomoćnu i referentnu elektrodu. Radnu elektrodu predstavlja ispitivani metal, pomoćnu platinska žica ili pločica, a u odnosu na referentnu elektrodu definiše se potencijal radne elektrode.

Elektrohemijske metode za ispitivanje korozije detaljno su opisane u odgovarajućoj literaturi [73,74,75,76], stoga je u tekstu koji sledi dat prikaz ovih metoda u obimu koji je potreban za razumevanje elektrohemijskih merenja koja su izvršena u okviru ovog rada i analizu dobijenih eksperimentalnih rezultata.



### 2.4.2.1. Potenciostatska polarizacija

Iz Faradejevog (Faraday) zakona proizilazi da je brzina elektrohemijske reakcije proporcionalna gustini struje koja protiče na granici faza elektroda-elektrolit. Stoga, merenjem gustine struje u funkciji potencijala mogu se dobiti informacije o kinetici elektrohemijskog procesa. Funkcionalna zavisnost između gustine struje i potencijala predstavlja se polarizacionim krivama. Eksperimentalno određivanje polarizacionih krivi kod potenciostatske polarizacije zasniva se na saopštavanju određene, konstantne vrednosti potencijala, radnoj elektrodi i merenju neto struje između radne i pomoćne elektrode. Blok-shema aparature za potenciostatska merenja prikazana je na slici 2.1. Centralni deo aparature je potenciostat čija je funkcija da potencijal radne elektrode održi na zadatoj vrednosti u odnosu na referentnu elektrodu.



Slika 2.1. Opšta blok-shema aparature za potenciostatska merenja

Kada se radna elektroda uroni u korozionu sredinu na granici faza metal-elektrolit uspostavlja se potencijal elektrode pri otvorenom kolu ( $E_{ocp}$ ), odnosno korozioni potencijal ( $E_{kor}$ ). Kako bi se obezbedili stacionarni uslovi prate se promene vrednosti  $E_{ocp}$  u dovoljno dugom vremenskom periodu. Radi bržeg uspostavljanja stacionarnog stanja rastvor se intenzivno meša. Smatra se da je stacionarno stanje postignuto ako se  $E_{ocp}$  promeni za manje od 5 mV u toku 10 minuta. U stacionarnom stanju anodna struja jednaka je katodnoj struji ( $|I_a| = |I_k| = I_{kor}$ ), pri čemu je ukupna struja jednaka nuli.

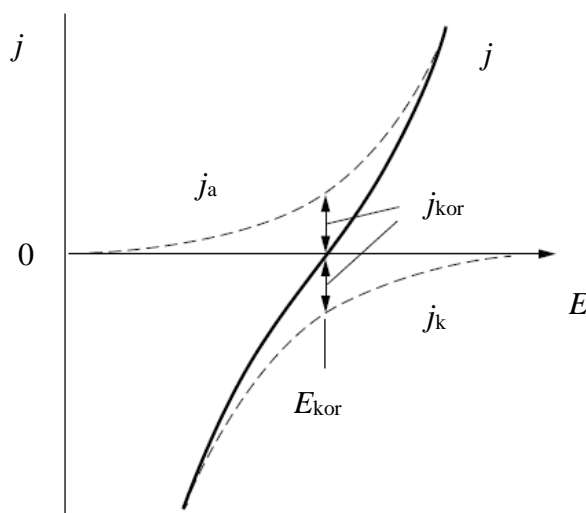
Ako se radnoj elektrodi nametne potencijal za neki iznos pozitivniji ili negativniji od  $E_{kor}$  metal će biti polarizovan. Iznos potencijala za koji se potencijal elektrode razlikuje od  $E_{kor}$  predstavlja prenapetost elektrode, tzv. napon polarizacije ( $\eta = E - E_{kor}$ ). Anodna i katodna struja više nisu jednake. U slučaju anodne polarizacije potencijal elektrode je pozitivniji od  $E_{kor}$  tako da anodna struja nadvlada katodnu i dolazi do anodnog rastvaranja metala. Dok je u slučaju katodne polarizacije, potencijal radne elektrode negativniji od  $E_{kor}$ , stoga je katodna struja intenzivnija od anodne i dolazi do odigravanja katodne reakcije redukcije oksidacionog agensa.

#### Jednačine kinetike korozionog procesa

Osnovna jednačina kinetike korozionog procesa je Wagner-Trudova (Wagner-Traud) jednačina:

$$j = j_{kor} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.19.)$$

gde su  $\alpha$  i  $\beta$  koeficijenti prenosa. Wagner-Trudova jednačina opisuje zavisnost gustine struje od potencijala, pod pretpostavkom da su anodna i katodna reakcija kontrolisane prenosom naelektrisanja (slika 2.2).



Slika 2.2. Polarizaciona kriva konstruisana prema Wagner-Trudovoj jednačini

U svojoj praktičnoj primeni Wagner-Trudova jednačina se često pojednostavljuje. Dve najčešće korišćene pojednostavljene forme jednačine su Tafelova jednačina i Štern-Gerijeva (Stern-Geary) jednačina.

Tafelova jednačina se može izvesti iz jednačine (2.19) kada se primene dovoljno visoke vrednosti potencijala, odnosno kada je  $\eta \geq 100$  mV. Kod anodne polarizacije, kada je  $\eta \gg RT/\beta n'F$ , jednačina (2.19) se može pojednostaviti kao:

$$j = j_{kor} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.20.)$$

Ukupna, merena struja je približno jednaka anodnoj struji.

Kod katodne polarizacije, kada je  $-\eta \gg RT/\alpha nF$ , jednačina (2.19) se može pojednostaviti kao:

$$j = j_{kor} \left[ \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.21.)$$

Ukupna, merena struja je približno jednaka katodnoj struji.

Ako se jednačine (2.20) i (2.21) logaritmuju i reše po  $\eta$  dobiće se:

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} \log j_{\text{kor}} + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log j_a \quad (2.22.)$$

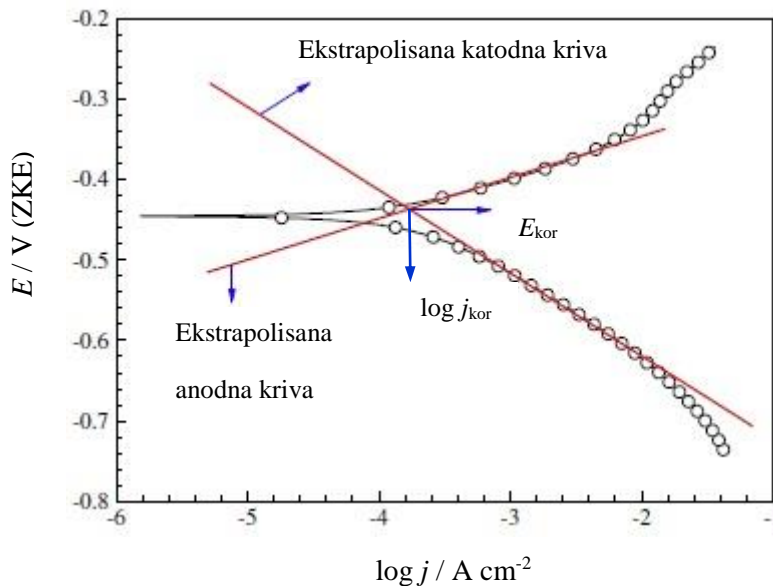
$$-\eta = -\frac{2,3RT}{\beta n' F} \log j_{\text{kor}} + \frac{2,3RT}{\beta n' F} \log j_k \quad (2.23.)$$

Jednačine (2.22) i (2.23) imaju oblik Tafelove jednačine:

$$|\eta| = a + b \log j \quad (2.24.)$$

gde su Tafelove konstante (nagibi) za anodnu polarizaciju  $b_a = 2,3RT/\alpha nF$ , odnosno za katodnu polarizaciju  $b_k = 2,3RT/\beta n' F$ .

Tafelova jednačina predviđa linearnu zavisnost između prenapetosti i logaritma gustine struje. Ekstrapolacijom linearnih delova, tzv. Tafelovih delova, polarizacionih krivi dobija se tačka preseka čija ordinata odgovara  $E_{\text{kor}}$ , a apscisa  $\log j_{\text{kor}}$  (slika 2.3).



Slika 2.3. Određivanje korozionih parametara Tafelovom metodom

Za male napone polarizacije ( $\leq 10$  mV) Štern i Geri su pojednostavljenjem jednačine (2.19) dobili jednačinu koja se može koristiti za određivanje brzine korozije:

$$j_{\text{kor}} = \frac{b_a b_k}{2,3(b_a + b_k)} \frac{1}{R_p} \quad (2.25.)$$

gde je  $R_p$  polarizacioni otpor. Polarizacioni otpor definiše se kao nagib polarizacione krive na korozionom potencijalu:

$$R_p = \left( \frac{d\eta_k}{dj_k} \right)_{\eta_k \rightarrow 0} = \left( \frac{d\eta_a}{dj_a} \right)_{\eta_a \rightarrow 0} \quad (2.26.)$$

### 2.4.2.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Prema teoriji jednosmernih struja (poseban slučaj teorije naizmernih struja kada je vrednost frekvencije 0 Hz) otpor je definisan Omovim (Ohm) zakonom:

$$U = IR \quad (2.27.)$$

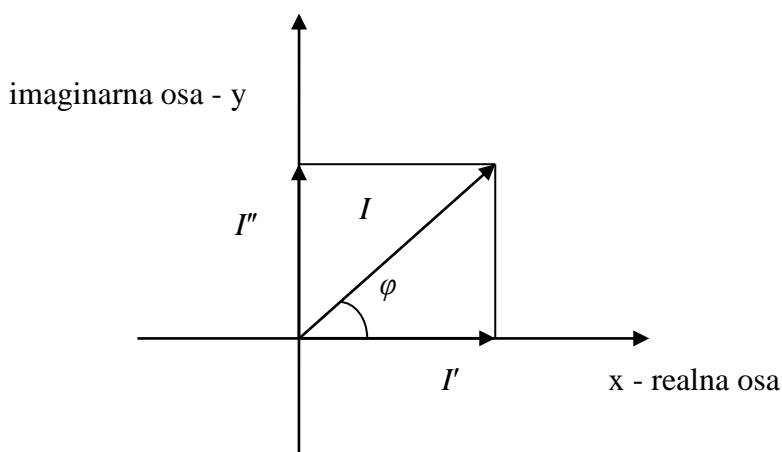
U DC kolu otpornik je jedini element koji ometa protok elektrona.

Prema teoriji naizmernih struja (gde je vrednost frekvencije različita od 0 Hz) analogna jednačina je:

$$U = IZ \quad (2.28.)$$

gde je  $Z$  impedansa, AC ekvivalent otporu. Pored otpornika, kondenzatori i kalemovi ometaju protok elektrona u AC kolu. Impedansa se stoga može izraziti kao kompleksni broj, gde je realna komponenta otpor, a imaginarna komponenta je kombinovani kapacitet i induktivnost.

AC struja i napon su vektorske veličine. Vektorska priroda AC struje prikazana je na slici 2.4.



Slika 2.4. Grafičko prikazivanje vektora AC struje u kompleksnoj ravni

Prema matematičkoj konvenciji da bi se dobio izraz kojim se opisuje ovaj koordinatni sistem vrednosti na y koordinati množe se sa imaginarnim brojem ( $i$ ), odnosno sa  $\sqrt{-1}$ . Koristeći konvenciju kompleksnog broja, vektor naizmernih struje može se definisati kao zbir njegove realne i imaginarne komponente:

$$I = I' + iI'' \quad (2.29.)$$

Vektor AC napona se takođe može izraziti kao kompleksni broj:

$$U = U' + iU'' \quad (2.30.)$$

To omogućava primenu jednačine (2.28) za izračunavanje vektora impedanse kao količnik vektora napona i struje:

$$Z = \frac{U' + iU''}{I' + iI''} \quad (2.31.)$$

Rezultujući izraz za vektor impedanse je:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.32.)$$

Apsolutna vrednost impedanse može se izraziti kao:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.33.)$$

Merenje impedanse u funkciji frekvencije je osnova metode elektrohemijske impedansne spektroskopije. Među različitim metodama koje se koriste u ispitivanjima korozije, EIS je najčešće primenjivana metoda. Služi za određivanje brzine opšte korozije, utvrđivanje reakcionih mehanizama, za karakterizaciju površinskih filmova, itd.

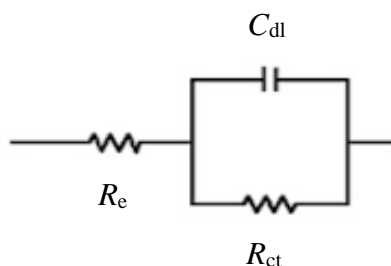
Kod EIS metode radnoj elektrodi se nameće sinusoidalni potencijal male amplitude ( $\pm 5-10$  mV) na različitim frekvencijama koji osciluje oko korozionog potencijala. Kao odgovor radne elektrode javlja se sinusoidalna struja, ali fazno pomeren u odnosu na nametnuti potencijal.

Impedansa se meri pomoću potenciostata koji za ove svrhe mora da sadrži dodatni deo, fazno osetljivi detektor, koji je u stanju ne samo da meri amplitudu struje nego i da odredi fazni ugao struje u odnosu na potencijal. Na bazi tih podataka određuje se vrednost realne i imaginarne komponente impedanse elektrode za svaku zadatu frekvenciju.

Ako se vrednost realne impedanse nanese na x-osu i imaginarne na y-osu grafika dobija se tzv. Najkvistov (Nyquist) dijagram. Drugi oblik prikazivanja rezultata je Bodeov dijagram, koji pokazuje fazni ugao i logaritam modula impedanse u funkciji logaritma frekvencije.

Rezultati merenja prikazani grafički analiziraju se pronalaženjem ekvivalentnog električnog kola koje je najbolje prilagođeno eksperimentalnim podacima. Ekvivalentno električno kolo usklađeno je sa eksperimentalnim rezultatima primenom nelinearne metode najmanjih kvadrata.

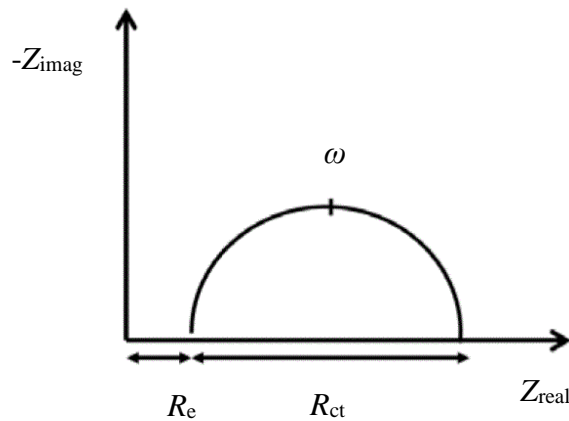
Za idealan slučaj aktivaciono kontrolisane elektrohemijske reakcije ekvivalentno kolo elektrode na kojoj se odigrava reakcija može se predstaviti kao paralelna veza kapaciteta dvojnog sloja ( $C_{dl}$ ) i otpora prenosa naelektrisanja ( $R_{ct}$ ) u serijskoj vezi sa otporom elektrolita ( $R_e$ ) (slika 2.5).



Slika 2.5. Ekvivalentno kolo elektrode na kojoj se odigrava elektrohemijska reakcija kontrolisana prenosom naelektrisanja

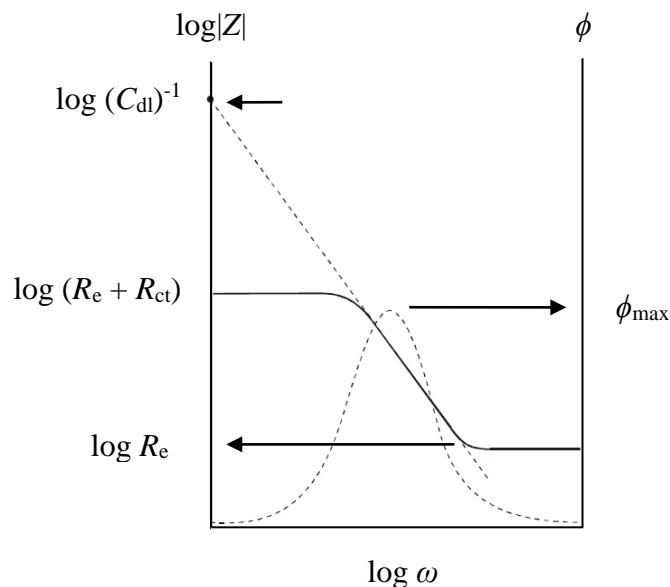
Najkvistov dijagram ovakvog ekvivalentnog električnog kola predstavljen je idealnim polukrugom (slika 2.6). Otpor  $R_e$  može se očitati kao visokofrekventni presek sa realnom osom, dok se  $R_{ct}$  nalazi kao prečnik polukruga. Kapacitet  $C_{dl}$  se određuje na osnovu vrednosti frekvencije koja odgovara maksimumu na polukrugu ( $\omega$ ) i vrednosti  $R_{ct}$  primenom izraza:

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega R_{ct}} \quad (2.34.)$$



Slika 2.6. Najkvistov dijagram ekvivalentnog kola elektrode na slici 2.5

Slika 2.7 prikazuje Bodeov dijagram za ekvivalentno kolo elektrode dato na slici 2.5



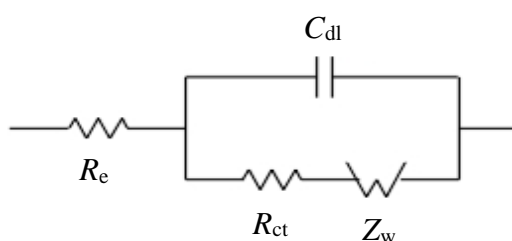
Slika 2.7. Bodeov dijagram

U realnim uslovima, usled nehomogenosti i hrapavosti površine, Najkvistova kriva ima oblik koji odstupa od idealnog polukruga. Kako bi se kompenzovao ovaj efekat  $C_{dl}$  se u ekvivalentnom električnom kolu zamjenjuje konstantno faznim elementom (CPE). Impedansa CPE predstavljena je izrazom:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (2.35.)$$

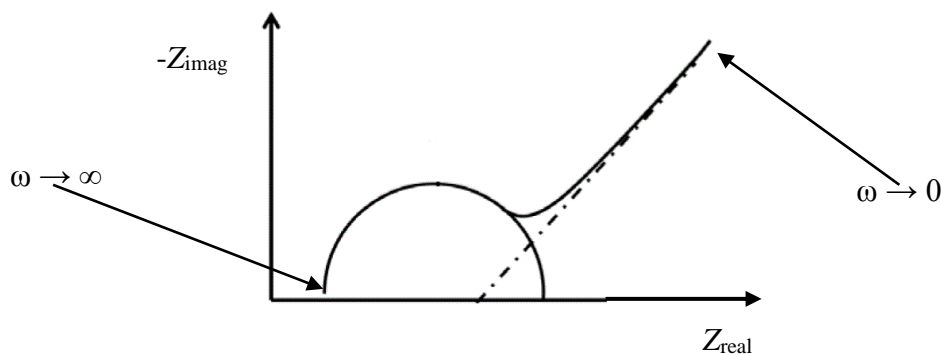
gde su  $Q$  i  $n$  parametri nezavisni od frekvencije. Kada je vrednost eksponenta  $n = 1$  jednačina (2.35) predstavlja impedansu idealnog kondenzatora ( $Q = C$ ). U slučaju da je  $n = 0$  jednačina (2.35) opisuje impedansu idealnog otpornika ( $Q = 1/R$ ). Kada je  $n = 0,5$  jednačinom (2.35) predstavljen je poseban oblik impedanse, tačnije Warburgova impedansa ( $Z_w$ ) za polubeskonačnu difuziju ( $Q = 1/R_w$ , gde je  $R_w$  otpor difuzije).

Ako je elektrohemijska reakcija istovremeno kontrolisana prenosom naelektrisanja i prenosom mase, ekvivalentno kolo elektrode sadrži osim  $R_{ct}$ , još i  $Z_w$  (slika 2.8). Njihova veza je serijska jer prenos mase prethodi i sledi prenosu naelektrisanja.



Slika 2.8. Ekvivalentno kolo elektrode na kojoj se odigrava elektrohemijska reakcija mešovite kontrole, prema Rendlsu (Randles)

Na Najkvistovom dijagramu Warburgova impedansa pojavljuje se kao prava linija sa nagibom od 0,5 u oblasti niskih frekvencija (slika 2.9).



Slika 2.9. Najkvistov dijagram ekvivalentnog kola elektrode na slici 2.8

U prisustvu ograničene difuzije razlikuju se dva slučaja difuzije u konačnom sloju i to uz povećanu i sniženu koncentraciju jona.

### 2.4.3. Kvarc kristalna mikrovaga

Kvarc kristalna mikrovaga (quartz crystal microbalance, QCM) je uređaj za merenje vrlo malih promena mase, na bazi promene rezonantne frekvencije kvarc kristala do koje dolazi ako se masa kristala menja. Pošto srazmernost rezonantne frekvencije i promene mase važi i kada je kristal uronjen u tečnost, to daje mogućnost primene za *in situ* ispitivanja.

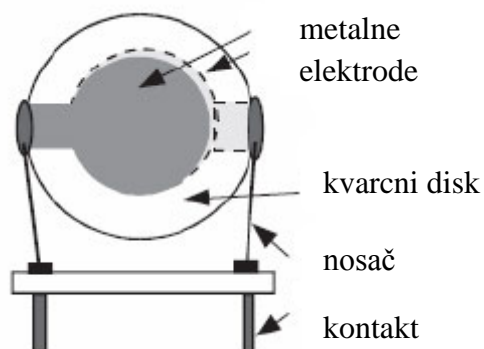
Da bi se razumeo rad QCM, neophodno je razumevanje piezoelektričnog efekta. To je pojava karakteristična za neke tipove kristala kod kojih mehanička deformacija pod uticajem pritiska može da indukuje električni naboj na površini materijala. Uočena je samo kod materijala koji su acentrični, odnosno koji kristališu u asimetričnoj prostornoj grupi. Suprotno, električno polje izaziva naprezanje rešetke i deformaciju kristala smicanjem. Ovaj obrnuti piezoelektrični efekat je osnova rada QCM.

Alfa-kvarc se uglavnom primenjuje u QCM, usled najboljih mehaničkih i piezoelektričnih osobina. Da bi se koristili u QCM uređaju kristali kvarca seku se kako bi bili specifično orijentisani u odnosu na z-osu. AT presek koji je pod uglom od  $35^{\circ} 15'$  u odnosu na z-osu se najčešće primenjuje. Prednost AT preseka je što ima minimalno pomeranje rezonantne frekvencije sa promenom temperature u oblasti sobne temperature.

Za potrebe QCM koristi se tanak isečak alfa-kvarca u obliku diska, koji se nalazi između dve metalne elektrode, obično od zlata (slika 2.10). Kada se elektrodama nametne naizmenični napon dolazi do vibracije kvarc kristala. Vibraciono kretanje rezultira formiranjem transverzalnog akustičnog talasa koji se prostire kroz kristal. Kada je talasna dužina zvučnog talasa dvostruko veća od ukupne debljine kristala i elektroda nastaje stojeći talas. Stoga je rezonantna frekvencija ( $f_0$ ):

$$f_0 = \frac{V_q}{2l_q} \quad (2.36.)$$

gde je  $V_q$  brzina prostiranja zvučnog talasa kroz AT isečak kvarca ( $3,34 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$ ),  $l_q$  je debljina kvarc diska sa elektrodama. Jednačina (2.36) važi pod pretpostavkom da je brzina zvuka u kvarcu i metalu jednaka. U slučaju elektroda male debljine greške usled ove aproksimacije su zanemarljive.



Slika 2.10. Nosač kvarcnog diska sa elektrodama



Kada je površina kvarc kristala ravnomerno pokrivena dodatnim slojem drugog materijala akustični talas prostire se i kroz dodatni sloj. Ako se pretpostavi da je brzina zvuka u kvarcu i dodatnom sloju drugog materijala ista, kao i da su gustine oba materijala jednake, promena debljine dodatnog sloja drugog materijala svodi se na promenu debljine kvarca. Pod ovim uslovima, frakciona promena debljine sloja dovodi do promene rezonantne frekvencije ( $\Delta f$ ). Promena debljine izražava se kao promena mase ( $\Delta m$ ). Promena  $\Delta f$  data je Sorbrijevom (Sauerbrey) jednačinom:

$$\Delta f = \frac{-2f_o^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (2.37.)$$

gde je  $A$  aktivna površina,  $\mu_q$  smicanje kvarca ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ),  $\rho_q$  gustina kvarca ( $2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ). Veličine na desnoj strani jednačine (2.37) su konstante, osim  $\Delta m$ , pa se može napisati:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.38.)$$

$C_f$  je integralna konstanta osetljivosti. U idealnom slučaju, vrednost integralne konstante osetljivosti jednaka je diferencijalnoj konstanti osetljivosti ( $C_f = df/dm$ ). Međutim, vibracije su maksimalne oko centra kristala a neznatne na ivicama. Prema tome, Sorbrijeva jednačina se zasniva na pretpostavci da je oblast vibracija ograničena na centralni deo kristala.

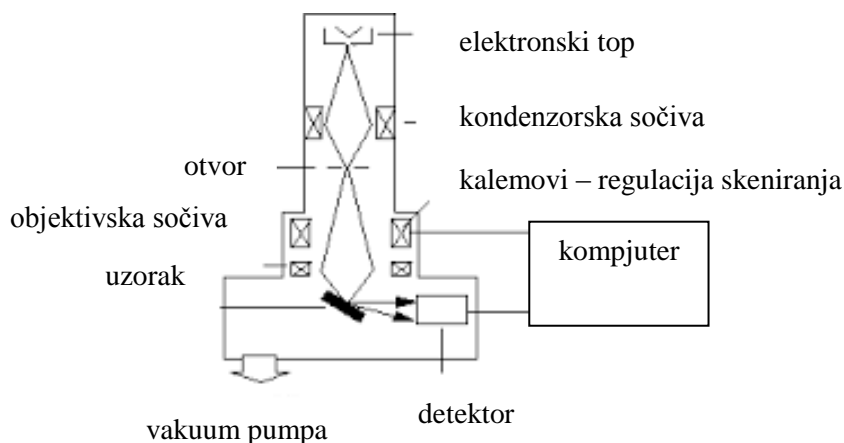
Tipična radna frekvencija QCM je 5 ili 10 MHz. Rezonantna frekvencija opada sa porastom viskoznosti tečnosti, hrapavosti površine elektrode i mase na kvarc kristalu. Smatra se da su meranja QCM tačna dok je masa dodatnog sloja manja od 2% mase kvarc kristala.

#### 2.4.4. Skenirajući elektronski mikroskop

Ispitivanje uticaja procesa korozije na mikrostrukturu i morfologiju površine materijala može se vršiti korišćenjem svetlosne i elektronske mikroskopije.

Princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa zasniva se na skeniranju površine ispitivanog uzorka precizno fokusiranim snopom elektrona.

Snop elektrona stvara se u elektronskom topu (slika 2.11). Pomoću sistema magnetnih sočiva elektronski snop usmerava se prema površini uzorka. Otklon snopa omogućavaju kalemovi. Dubina prodiranja elektrona zavisi od napona, materijala uzorka i veličine spota (presek snopa na mestu dodira sa uzorkom). Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emituje iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitovanje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. Rade pod vakuumom.



*Slika 2.11.* Pojednostavljen shematski prikaz osnovnih delov skenirajućeg elektronskog mikroskopa

Elektroni iz snopa mogu biti reflektovani od uzorka usled elastičnih interakcija sa jezgrima atoma koji grade uzorak. Tako odbijeni elektroni nazivaju se povratno raspršeni (backscattered) elektroni. Budući da broj reflektovanih elektrona zavisi od atomskih masa atoma elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka, slike dobijene povratno raspršenim elektronima mogu dati informacije o hemijskom sastavu uzorka.

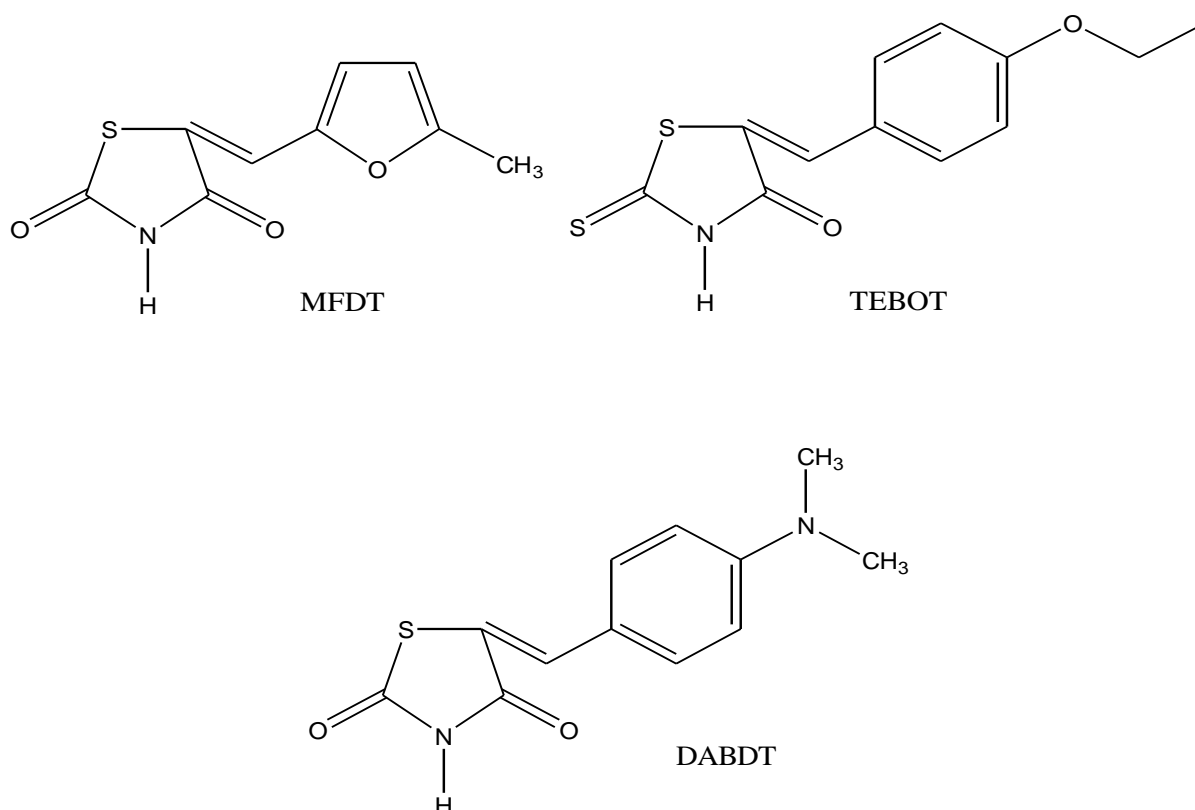
Elektroni izbačeni iz elektronskog omotača atoma usled interakcije atoma sa snopom elektrona nazivaju se sekundarni elektroni. Karakteriše ih mala energija, usled čega mogu biti izbijeni samo iz atoma na ili blizu površine uzorka. Daju najbolju rezoluciju slike.

X-zraci nastaju kad snop elektrona izbije elektron iz elektronskog omotača atoma i vakantno mesto popuni elektron istog atoma iz druge elektronske ljuske više energije. Energija emitovanog fotona x-zraka karakteristična je za svaki hemijski element. Ovu vrstu zračenja detektuje energetsko disperzivni spektrometar (EDS/EDX). Dobija se spektar čija ordinata predstavlja broj x-zraka, a apscisa energiju. Na osnovu energije x-zraka može se odrediti prisutnost određenog elementa u uzorku, dok se na osnovu broja fotona iste energije određuje udeo detektovanog elementa u analiziranom delu uzorka.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. MATERIJALI

Ispitivanja korozionih osobina bakra u kiseloj sulfatnoj sredini rađena su na bakru čistoće 99,99%, bez i u prisustvu odabranih derivata tiazola kao potencijalnih inhibitora korozije. Molekulske strukture ispitivanih jedinjenja, 5-(5'-metilfurfuriliden-2')-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (MFDT), 2-tiono-5-(4'-etoksibenziliden)-4-oksotetrahydro-1,3-tiazol (TEBOT) i 5-(4'-dimetilaminobenziliden)-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (DABDT), prikazane su na slici 3.1.



Slika 3.1. Molekulske strukture ispitivanih inhibitora

Ispitivani derivati tiazola su slabo rastvorljivi u vodi, a dobro u etanolu. Shodno tome, osnovni rastvor inhibitora koncentracije  $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  pripremljen je rastvaranjem odabranog derivata tiazola u etanolu. Razblaživanjem osnovnog rastvora inhibitora vodenim rastvorom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) i etanolom ( $\sim 4\%$ ) dobijena je serija rastvora u koncentracionom opsegu  $1 \cdot 10^{-6}$ – $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . pH vrednost rastvora podešena je na 3 dodatkom 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pripremljene razblaživanjem 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilovanom vodom. Za podešavanje pH vrednosti rastvora korišćen je pH metar Metrohm 744 pH Meter. Rastvor u koji nije dodat inhibitor služio je kao slepa proba za poređenje. Sva merenja rađena su sa sveže pripremljenim rastvorima. Svi rastvori pripremljeni su od hemikalija kvaliteta p.a.,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  „Zorka” Šabac, etanol „Zorka” Šabac,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  „Zorka” Šabac. Ispitivani inhibitori

korozije bakra sintetisani su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na Katedri za organsku hemiju.

## 3.2. METODE

### 3.2.1. Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase

Uzorci bakra koji su korišćeni u gravimetrijskoj metodi određivanja gubitka mase bile su pločice dimenzija 6,0 cm x 1,3 cm x 0,2 cm. Površina uzoraka je mehanički polirana stupnjevito papirom za glačanje (SiC) do finoće 1200. Bakarne pločice su potom isprane česmenskom i destilovanom vodom, osušene na vazduhu i izmerene na analitičkoj vagi Denver instrument (tačnost  $\pm 0,1$  mg). Nakon toga uzorci su uronjeni u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora tokom 22 dana na sobnoj temperaturi ( $25 \pm 2$  °C). Pločice su postavljene u vertikalnom položaju tako da je gornji deo bio najmanje 5 cm ispod nivoa rastvora pri čemu nisu dodirivale zidove i dno posude sa rastvorom. Po isteku predviđenog vremena izlaganja uzorci su izvađeni, oprani mekom četkom pod česmenskom vodom da bi se uklonili produkti korozije, isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu. Uzorci su potom ponovo izmereni da bi se odredio gubitak mase tokom dejstva ispitivanih rastvora. Metoda merenja gubitka mase izvedena je tri puta i srednja vrednost merenja je prikazana u radu. Maksimalna standardna devijacija dobijenih rezultata iznosi  $\pm 5\%$ .

### 3.2.2. Elektrohemijske metode

**Potenciostatska polarizaciona merenja i elektrohemijska impedansna merenja** rađena su potenciostatom PGZ301 VoltaLab40 kontrolisanim kompjuterom koji je podržan softverom VoltaMaster4. Merenja su rađena u klasičnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom, platinskom mrežicom kao pomoćnom elektrodom i bakarnom elektrodom kao radnom elektrodom. Bakarna elektroda je bila u obliku diska, zatopljena u epoksidnu smolu tako da je samo jedna površina aktivna i izložena dejstvu ispitivanog rastvora. Radna površina bakra je iznosila  $0,7 \text{ cm}^2$ .

Neposredno pre ispitivanja, površina radne elektrode je mehanički polirana stupnjevito papirom za glačanje (SiC) do finoće 1200, isprana česmenskom i destilovanom vodom i osušena na vazduhu. Radna elektroda je po uranjanju u ispitivan rastvor ostavljena na potencijalu pri otvorenom kolu 30 do 60 minuta do uspostavljanja stabilnog korozionog potencijala.

Nakon očitavanja korozionog potencijala bakarna elektroda je **polarizovana**. Elektroda je prvo polarizovana u katodnom smeru od  $E_{\text{kor}}$  do  $-300 \text{ mV}$ , a potom u anodnom smeru od  $E_{\text{kor}}$  do  $300 \text{ mV}$ , pri čemu je brzina promene potencijala iznosila  $10 \text{ mV min}^{-1}$ . Ispitivanja su izvedena na konstantnoj temperaturi od 15, 25, 35 i 45 °C ( $\pm 0,3$  °C) kontrolisanim temperature ćelije vodenim kupatilom. Sva merenja su izvedena uz neprekidno mešanje rastvora magnetnom mešalicom IKA RH basic 2. Za sve zadate

vrednosti potencijala registrovani su strujni odzivi. Dobijeni rezultati su konvertovani u Excel dokument i dalje obrađivani u programu Origin 6.1.

Po uspostavljanju stabilnog korozionog potencijala merenje **elektrohemijske impedanse** rađeno je nametanjem radnoj elektrodi sinusoidalnog potencijala amplitude od 10 mV u opsegu frekvencija 0,01–10000 Hz sa deset tačaka po dekadi. Sva merenja su izvedena na konstantnoj temperaturi od 25 °C ( $\pm 0,3$  °C) kontrolisanjem temperature ćelije vodenim kupatilom uz kontinuirano mešanje rastvora korišćenjem magnetne mešalice. Eksperimentalni rezultati su konvertovani u Excel dokument, grafički prikazani u programu Origin 6.1. i dalje obrađivani u programu EIS Spectrum Analyser.

Za svaki ispitivani rastvor urađena su najmanje tri polarizaciona i impedansna merenja, uz dobru ponovljivost. U ovom radu prikazani su reprezentativni rezultati izvršenih elektrohemijskih merenja.

### 3.2.3. Merenja kvarc kristalnom mikrovagom

*In situ* merenja promene mase bakarne elektrode u toku korozionih procesa izvršena su korišćenjem elektrohemijske kvarc kristalne mikrovage EQCN-701 kontrolisane kompjuterom koji je podržan softverom VOLTSCAN Real-Time Data Acquisition System. Korišćen je AT sečeni kristal kvarca (prečnika 12 mm) nominalne frekvencije 10 MHz.

Kristal kvarca je sa obe strane obložen slojem zlata (debljine 180 nm) preko sloja hroma (debljine 15 nm). Kvarcni kristal je zalepljen silikonskim lepilom (Elchema SS-430) za specijalno napravljenu staklenu elektrohemijsku ćeliju tako da je samo sa jedne strane bio u kontaktu sa ispitivanim rastvorom. Neposredno pre ispitivanja na kristalu kvarca galvanostatski je izdvojen sloj bakra (debljine 250 nm) iz kupatila koje se sastojalo iz 1,0 mol dm<sup>-3</sup> etanola, 0,5 mol dm<sup>-3</sup> rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,5 mol dm<sup>-3</sup> rastvora CuSO<sub>4</sub> (p.a., „Merck”). Površina ovako pripremljene radne elektrode iznosila je 0,3 cm<sup>2</sup>.

*In situ* merenja kvarc kristalnom mikrovagom rađena su na korozionom potencijalu u dva intervala. U prvom intervalu, sveže izdvojen bakar je izložen dejstvu 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) u toku 3600 s. U drugom intervalu, elektrolit je zamenjen kiselim rastvorom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u prisustvu 10·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> inhibitora i promena mase bakarne elektrode praćena je u toku 7200 s. Sva merenja su izvedena na sobnoj temperaturi (25  $\pm$  2 °C).

### 3.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Za praćenje promene morfologije i mikrostrukture površine bakra u toku korozionih procesa korišćen je skenirajući elektronski mikroskop ZEISS EVO40 XVP spregnut sa energetska disperzivnim spektrometrom. Merenja su rađena na bakarnim pločicama dimenzija 1,0 cm x 1,0 cm x 0,2 cm, pri uvećanju od 5000. Priprema površine uzoraka vršena je poliranjem brusnim papirom (SiC) do finoće 2000, nakon toga dijamantskom suspenzijom do čestica veličine 0,25  $\mu$ m. Uzorci su nakon poliranja isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu. Ispitivanje strukture bakra vršeno je na vazduhu i nakon 24 sata izlaganja dejstvu 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu 10·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> inhibitora na sobnoj temperaturi (25  $\pm$  2 °C).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA

#### 4.1.1. Merenja gubitka mase

Inhibicija korozije bakra ispitivana je merenjem gubitka mase nakon 22 dana izlaganja uzoraka bakra dejstvu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i sa dodatkom ispitivanih derivata tiazola na sobnoj temperaturi ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Brzina korozije bakra ( $V_{\text{kor}}$ ) izračunata je prema izrazu (2.18), a inhibitorska efikasnost ( $\eta_g$  (%)) korišćenjem sledeće jednačine:

$$\eta_g (\%) = \frac{V_{R(o)} - V_{R(i)}}{V_{R(o)}} \cdot 100 \quad (4.1.)$$

gde  $V_{R(o)}$  i  $V_{R(i)}$  predstavljaju brzinu korozije bakra u rastvoru bez i sa dodatkom inhibitora, ponaosob. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Parametri korozije bakra u kiselom rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bez i u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih inhibitora na sobnoj temperaturi dobijeni hemijskom metodom

$c$ ( $\cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )	$\Delta m$ (mg)	$V_R$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\eta_g$ (%)
Slepa proba	42,9	0,25	-
MFDT			
1	38,60	0,22	12,00
3	34,00	0,20	20,00
5	31,40	0,18	28,00
7	27,10	0,16	36,00
10	22,30	0,13	48,00
TEBOT			
1	35,80	0,21	16,00
3	30,70	0,18	28,00
5	25,80	0,15	40,00
7	21,10	0,12	52,00
10	15,30	0,090	64,00
DABDT			
1	22,30	0,13	48,00
3	13,70	0,080	68,00
5	8,60	0,050	80,00
7	6,90	0,040	84,00
10	5,10	0,030	88,00

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.1 može se uočiti da brzina korozije bakra, kao što je i očekivano, opada, a inhibitorska efikasnost raste sa porastom koncentracije ispitivanih inhibitora. Dobijeni rezultati mogu se objasniti porastom adsorpcije inhibitora i samim tim povećanjem stepena pokrivenosti površine bakra molekulima tiazola, sa porastom koncentracije inhibitora [77]. Sva tri ispitivana derivata tiazola pokazuju maksimum inhibitorske efikasnosti pri najvećoj upotrebljenoj koncentraciji ( $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ), pri čemu efikasnost inhibitora prati redosled:  $\eta_g(\text{DABDT}) > \eta_g(\text{TEBOT}) > \eta_g(\text{MFDT})$ .

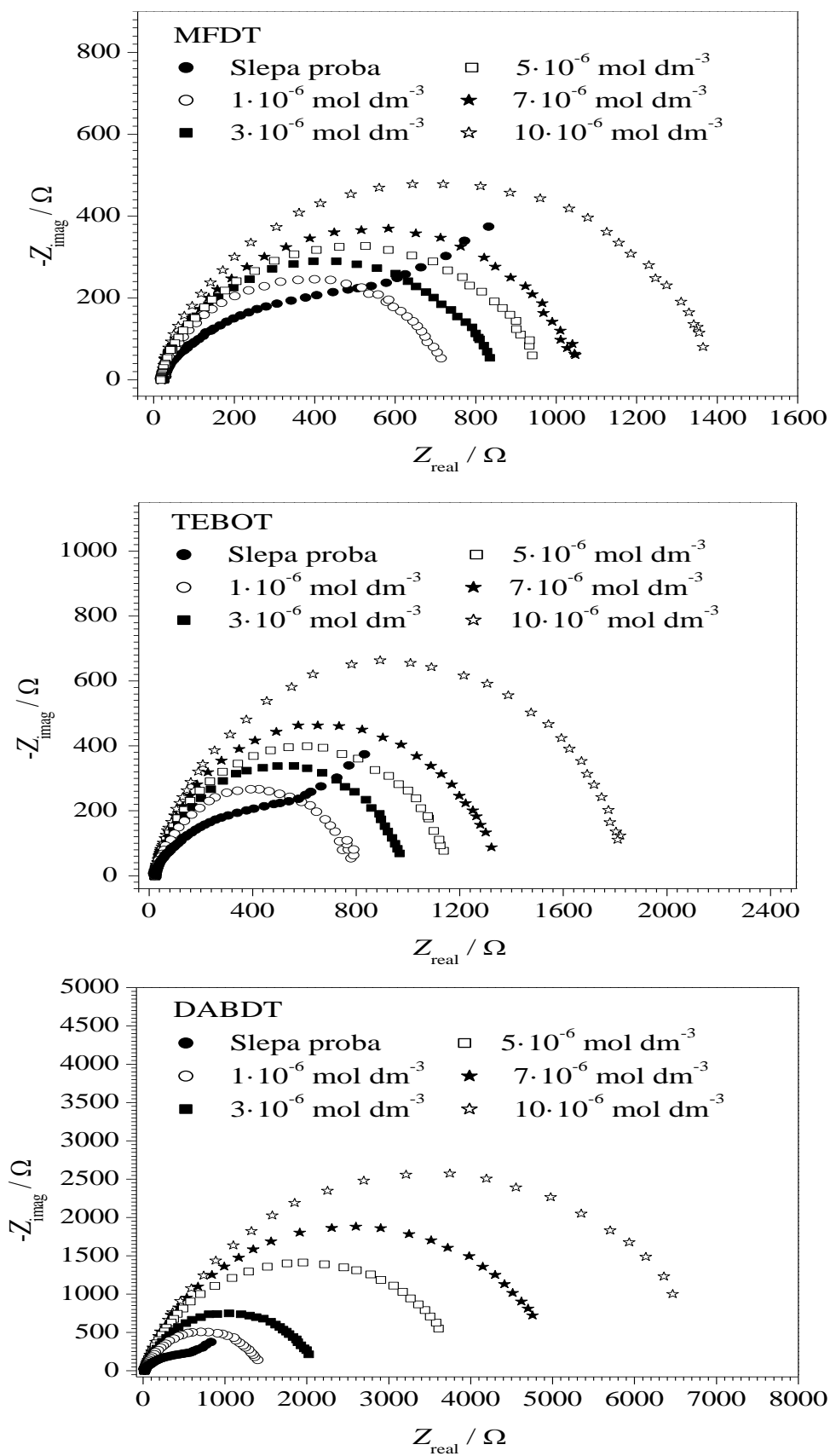
#### 4.1.2. Elektrohemijska impedansna merenja

Cilj ovog dela ispitivanja bio je određivanje mehanizma elektrohemijskog rastvaranja bakra u kiselom rastvoru sulfata bez i u prisustvu derivata MFDT, TEBOT i DABDT. Najkvistove krive za bakarnu elektrodu dobijene merenjima elektrohemijske impedansne spektroskopije u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu odabranih derivata tiazola u opsegu koncentracija  $1 \cdot 10^{-6}$ – $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  prikazane su na slici 4.1.

Najkvistova kriva bakarne elektrode u rastvoru slepe probe prikazana na slici 4.1 je u obliku nepravilnog polukruga u oblasti visokih frekvencija praćenim pravom linijom u oblasti niskih frekvencija. Visokofrekventni polukrug pripisuje se procesu prenosa naelektrisanja [78], dok prava linija predstavlja Warburgovu impedansu i rezultat je difuzije rastvorenog kiseonika do površine bakra i/ili transporta rastvorljivih proizvoda korozije bakra od elektrode u zapreminu rastvora [79]. Prisustvo Warburgove impedanse ukazuje da je korozija bakra u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) pretežno difuziono kontrolisana.

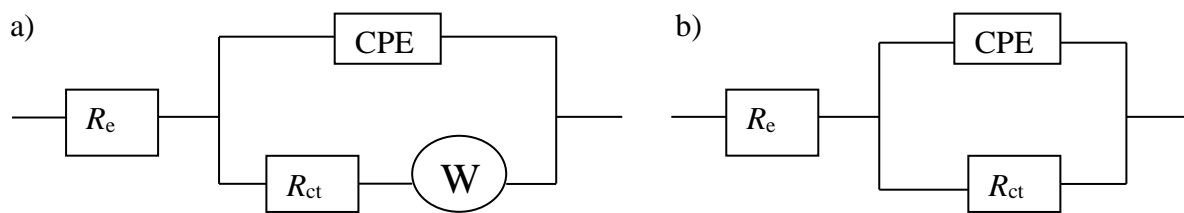
U prisustvu inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT u različitim koncentracijama Najkvistova kriva je u obliku nepravilnog polukruga od oblasti visokih do niskih frekvencija (slika 4.1). Odsustvo Warburgove impedanse u inhibitorским rastvorima može se objasniti adsorpcijom molekula inhibitora na metalnoj površini, usled čega prenos naelektrisanja postaje otežan, tako da difuzija kiseonika više ne predstavlja limitirajući faktor pri elektrohemijskom rastvaranju bakra u datim uslovima. Shodno tome, u prisustvu odabranih derivata tiazola prenos naelektrisanja postaje dominantan u kontroli procesa korozije bakra. Pored toga, povećanje prečnika polukruga sa porastom koncentracije inhibitora, kao što je prikazano na slici 4.1, ukazuje na poboljšanu korozionu otpornost bakra.

Na osnovu navedenog, za analizu rezultata dobijenih merenjem impedanse bakarne elektrode u korozionoj sredini i inhibitorским rastvorima predložena su dva modela ekvivalentnog kola elektrode prikazana na slici 4.2. Model a) korišćen je za simulaciju korozionih procesa u rastvoru slepe probe, dok model b) opisuje elektrohemijsko rastvaranje bakra u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu inhibitora. Odstupanje Najkvistove krive od idealnog polukruga, što je veoma česta pojava pri koroziji bakra u kiseloj sulfatnoj sredini, može se objasniti uticajem disperzije [80] kao posledice nesavršenosti elektrodne površine. U skladu s tim u modelu ekvivalentnog kola elektrode kapacitet dvojnog sloja zamenjen je konstantno faznim elementom kako bi model bio bolje prilagođen rezultatima merenja.



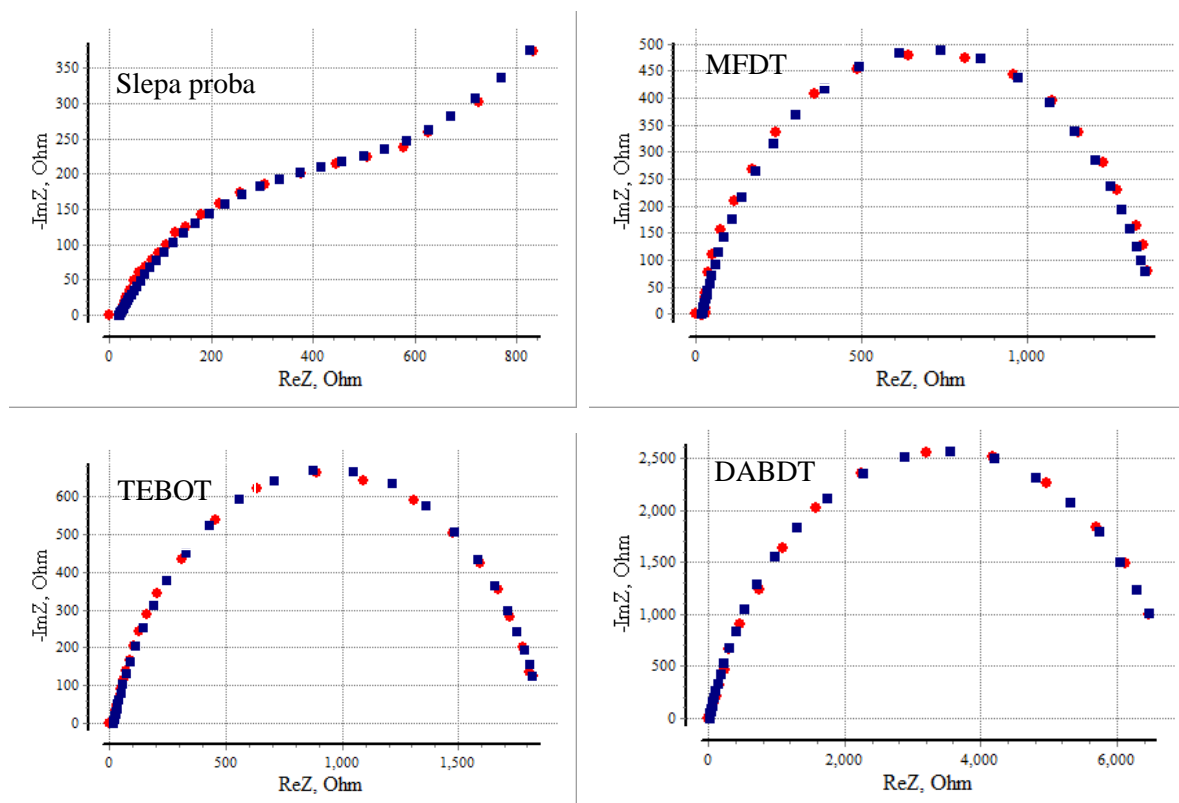
Slika 4.1. Najkvistove krive bakarne elektrode u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$





Slika 4.2. Ekvivalentno kolo elektrode za modelovanje eksperimentalnih rezultata merenja impedanse a) sa Warburgovom impedansom, b) bez Warburgove impedanse

Crveno obojenim simbolima na slici 4.3 prikazane su eksperimentalno dobijene Najkvistove krive bakarne elektrode u kiselom rastvoru sulfata bez i u prisustvu inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT u koncentraciji od  $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  na  $25^\circ\text{C}$ , dok plavo obojeni simboli predstavljaju simuliranu Najkvistovu krivu dobijenu korišćenjem modela prikazanih na slici 4.2. Sa slike 4.3 uočava se dobro podudaranje eksperimentalnih podataka sa simuliranim krivama, što predstavlja dokaz da su predloženi modeli adekvatni za analizu eksperimentalno dobijenih podataka. Modeliranje rezultata merenja impedanse bakarne elektrode u kiselom  $0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih inhibitora na  $25^\circ\text{C}$  prikazano je u prilogu 1. Impedansni parametri korozije bakra određeni modeliranjem eksperimentalnih Najkvistovih krivi navedeni su u tabeli 4.2.



Slika 4.3. Modeliranje rezultata merenja impedanse bakarne elektrode u  $0,1$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu  $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  ispitivanih derivata tiazola na  $25^\circ\text{C}$

Konstantno fazni element sastoji se iz konstante  $Q$  i eksponenta  $n$ , koji kvantifikuje različite fizičke pojave, kao što su nehomogenost elektrodne površine, usled hrapavosti površine, adsorpcije inhibitora, formiranja poroznih slojeva, itd. [81]. U rastvoru slepe probe vrednost eksponenta  $n$  iznosi 0,60 što predstavlja deformisanu Warburgovu impedansu [82]. U prisustvu inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT dolazi do povećanja vrednosti  $n$  što implicira smanjenje nehomogenosti elektrodne površine usled adsorpcije inhibitora. Vrednosti za  $n$  u prisustvu organskih molekula u intervalu 0,76–0,81 (tabela 4.2) takođe ukazuju na relativno nizak stepen korozije bakarne elektrode [83] usled adsorpcije molekula.

Osim navedenog, vrednosti eksponenta  $n$  često se koriste i za određivanje stupnja koji kontroliše brzinu elektrohemijske reakcije u datom sistemu. Vrednosti za  $n$  koje se kreću u granicama od 0,70 do 0,90 ukazuju da je brzina korozije određena sporim stupnjem prenosa naelektrisanja, dok je vrednost manja od 0,7 znak da je elektrohemijski proces pod difuzionom kontrolom. Vrednosti eksponenta prikazane u tabeli 4.2, potvrđuju da je brzina korozije bakra u rastvoru slepe probe pod difuzionom kontrolom, dok u inhibitorским rastvorima limitirajući faktor za elektrohemijsko rastvaranje bakra predstavlja prenos naelektrisanja. Dobijeni rezultati takođe potvrđuju ispravnost odabranih modela ekvivalentnog kola elektrode.

Vrednost kapaciteta dvojnog sloja može biti izračunata na osnovu vrednosti elemenata CPE prema sledećoj jednačini [84]:

$$C_{dl} = (QR_{ct}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (4.2.)$$

Evidentno je iz rezultata sumiranih u tabeli 4.2 smanjenje vrednosti  $C_{dl}$  u prisustvu sva tri ispitivana inhibitora u poređenju sa slepom probom, kao i smanjenje vrednosti  $C_{dl}$  sa porastom koncentracije inhibitora. Dobijeni rezultati mogu se objasniti adsorpcijom molekula inhibitora. Naime, molekuli vode na granici faza elektroda|elektrolit postepeno se supstituišu adsorbovanim molekulima inhibitora dovodeći do smanjenja lokalne dielektrične konstante i povećanja debljine dvojnog električnog sloja što izaziva smanjenje  $C_{dl}$  [77].

Iz podataka prikazanih u tabeli 4.2 takođe je uočljivo da su vrednosti otpora prenosa naelektrisanja veće u prisustvu inhibitora u odnosu na slepu probu i da za svaki ispitivani inhibitor rastu sa porastom koncentracije. Povećanje vrednosti  $R_{ct}$  direktno je povezano sa smanjenjem brzine korozije bakra. Vrednosti  $R_{ct}$  su upotrebljene za izračunavanje inhibitorske efikasnosti ( $\eta_i$  (%)), u funkciji koncentracije tri ispitivana derivata tiazola, pomoću sledećeg izraza:

$$\eta_i (\%) = \frac{R_{ct(i)} - R_{ct(o)}}{R_{ct(i)}} \cdot 100 \quad (4.3.)$$

gde su  $R_{ct(i)}$  i  $R_{ct(o)}$  vrednosti otpora prenosa naelektrisanja u rastvorima sa i bez dodatka inhibitora, ponaosob. Pri svakoj ispitivanoj koncentraciji inhibitora:  $R_{ct}$  (MFDT) <  $R_{ct}$  (TEBOT) <  $R_{ct}$  (DABDT), samim tim je i redosled inhibitorske efikasnosti:  $\eta_i$  (MFDT) <  $\eta_i$  (TEBOT) <  $\eta_i$  (DABDT). U slučaju sva tri ispitivana jedinjenja maksimum inhibitorske efikasnosti ostvaren je pri najvećoj upotrebljenoj koncentraciji od  $10 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>.

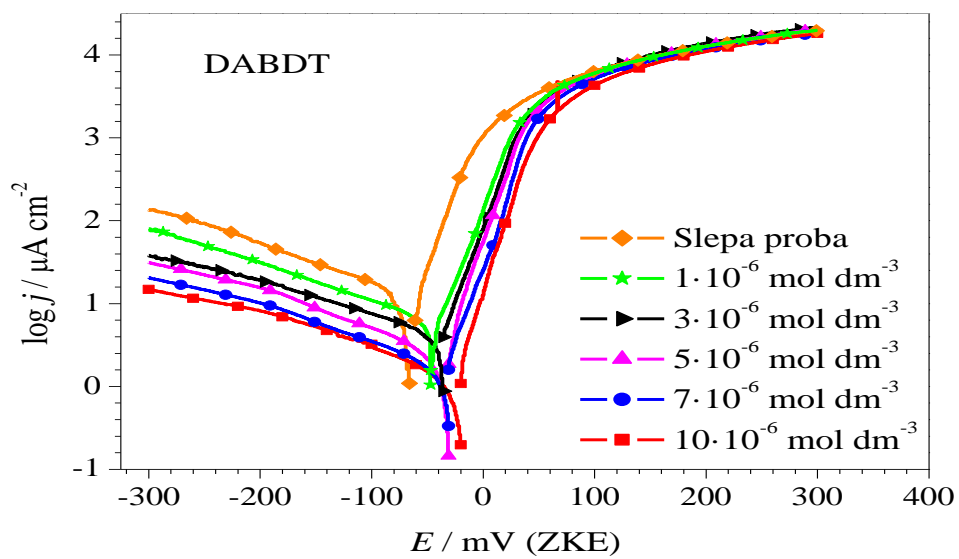
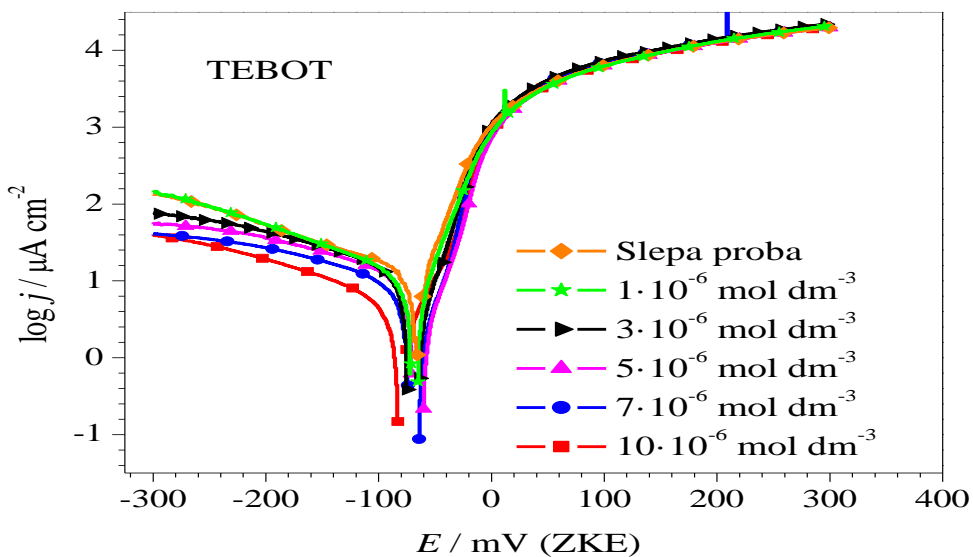
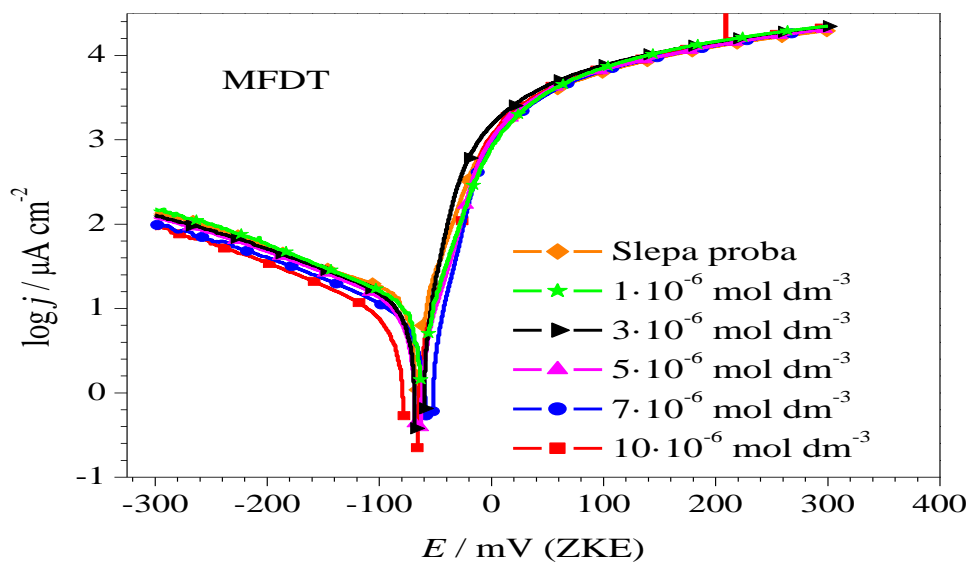
Tabela 4.2. Elektrohemijski impedansni parametri korozije bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih inhibitora na 25 °C

<i>c</i> (·10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup> )	<i>R<sub>s</sub></i> (Ω)	<i>R<sub>ct</sub></i> (Ω)	<i>CPE</i>		<i>W</i> (Ω s <sup>-0,5</sup> )	<i>C<sub>dl</sub></i> (mF)	<i>η<sub>i</sub></i> (%)
			<i>Q</i> (·10 <sup>-3</sup> )	<i>n</i>			
Slepa proba	19	660	4,4	0,60	27	8,96	-
MFDT							
1	15	730	5,2	0,76	-	7,92	9,59
3	17	845	4,3	0,77	-	6,32	21,89
5	16	950	3,7	0,77	-	5,39	30,53
7	17	1050	3,2	0,78	-	4,52	37,14
10	18	1370	2,6	0,79	-	3,64	51,82
TEBOT							
1	20	775	5,0	0,77	-	7,49	14,84
3	20	980	4,0	0,77	-	6,02	32,65
5	23	1160	3,3	0,78	-	4,82	43,10
7	19	1335	3,0	0,79	-	4,34	50,56
10	17	1850	2,3	0,80	-	3,30	64,32
DABDT							
1	18	1450	4,0	0,78	-	6,57	54,48
3	17	2100	3,0	0,79	-	4,89	68,57
5	15	3900	2,5	0,80	-	4,42	83,08
7	13	5100	2,0	0,81	-	3,45	87,06
10	15	6950	1,5	0,81	-	2,60	90,50

#### 4.1.3. Potenciostatska polarizaciona merenja

U cilju određivanja optimalne radne koncentracije ispitivanih derivata tiazola kao i utvrđivanja zavisnosti inhibitorske efikasnosti od primenjene koncentracije vršena su potenciostatska polarizaciona merenja u kiselom rastvoru sulfata u opsegu koncentracija ispitivanih jedinjenja od 1·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> do 10·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> na 25 °C. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih derivata tiazola na 25 °C prikazane su na slici 4.4.

Dobijene polarizacione krive tipične su za bakarnu elektrodu u kiseloj nekompleksirajućoj sredini. Katodni deo polarizacione krive bakra u osnovnom rastvoru odnosi se na redukciju kiseonika, dok anodni deo ukazuje na pojavu značajnog rastvaranja bakra u datim uslovima. Sa slike 4.4 može se uočiti da inhibitori MFDT i TEBOT dovode do smanjenja katodne gustine struje u mnogo većoj meri nego anodne. Na osnovu toga može se zaključiti da je inhibicija korozije bakra u kiselom rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pod dominantnom katodnom kontrolom u prisustvu derivata tiazola MFDT i TEBOT. Očigledno je da prisustvo derivata DABDT u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) izaziva pomeranje katodne i anodne krive ka nižim vrednostima gustine struje, što sugerise da ispitivano jedinjenje deluje kao inhibitor korozije mešovito tipa.



Slika 4.4. Polarizacione krive bakra u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

U tabeli 4.3 navedene su vrednosti za gustinu struje korozije ( $j_{kor}$ ) i korozioni potencijal ( $E_{kor}$ ), određene Tafelovom ekstrapolacijom katodne i anodne polarizacione krive i vrednosti za efikasnost inhibicije ( $\eta_p$  (%)), izračunate primenom jednačine (4.4):

$$\eta_p (\%) = \frac{j_{kor(o)} - j_{kor(i)}}{j_{kor(o)}} \cdot 100 \quad (4.4.)$$

gde  $j_{kor(o)}$  i  $j_{kor(i)}$  predstavljaju gustinu struje korozije u neinhibiranom i inhibiranom rastvoru, ponaosob.

Tabela 4.3. Elektrohemijski polarizacioni parametri korozije bakra u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih inhibitora na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$c$ ( $\cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )	$E_{kor}$ (mV / ZKE)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta_p$ (%)
Slepa proba	-60	12,33	-
MFDT			
1	-58	11,32	8,19
3	-55	10,03	18,65
5	-51	8,94	27,49
7	-53	8,05	34,71
10	-59	6,44	47,77
TEBOT			
1	-57	10,62	13,87
3	-47	8,67	29,68
5	-39	7,31	40,71
7	-41	6,33	48,66
10	-54	4,63	62,45
DABDT			
1	-40	5,88	52,31
3	-36	4,15	66,34
5	-32	2,43	80,29
7	-35	1,76	85,73
10	-24	1,31	89,38

Na osnovu podataka iz tabele 4.3 može se uočiti smanjenje gustine korozione struje u prisustvu sva tri ispitivana jedinjenja u odnosu na slepu probu. Smanjenje gustine struje korozije sa porastom koncentracije inhibitora je rezultat adsorpcije inhibitora na površini bakra [85]. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.3, takođe se uočava da sa porastom koncentracije inhibitora raste i inhibitorska efikasnost koja dostiže najvišu vrednost pri maksimalnoj koncentraciji od  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  za sva tri ispitivana derivata tiazola. Redosled inhibitorske efikasnosti na osnovu rezultata polarizacionih merenja je:  $\eta_p$  (DABDT) >  $\eta_p$  (TEBOT) >  $\eta_p$  (MFDT).

Inhibitorske efikasnosti određene metodom merenja gubitka mase, elektrohemijom i impedansnom spektroskopijom i potenciostatskom polarizacijom su u dobroj saglasnosti. Male razlike u efikasnosti inhibicije dobijene različitim metodama mogu se objasniti činjenicom da hemijske metode daju srednju vrednost brzine korozije, dok elektrohemijske metode daju trenutne vrednosti brzine korozije [86].

Iz tabele 4.3 se takođe vidi da prisustvo inhibitora izaziva malu promenu vrednosti korozionog potencijala u odnosu na vrednost izmerenu u rastvoru slepe probe. Na osnovu literaturnih podataka [87,88] ako je pomeranje  $E_{kor}$  veće od 85 mV u odnosu na slepu probu inhibitor se može klasifikovati kao katodni ili anodni. Maksimalna pomeranja korozionog potencijala u prisustvu inhibitora DABDT, TEBOT i MFDT su 36, 18 i 21 mV, redom, što sugeriše da deluju kao inhibitori mešovito tipa.

U cilju detaljnijeg upoznavanja i boljeg razumevanja mehanizma korozije bakra i inhibitorskog dejstva odabranih derivata tiazola praćeni su kinetički parametri procesa korozije bakarne elektrode u kiselom rastvoru sulfata u odsustvu i prisustvu ispitivanih derivata tiazola i termodinamički parametri procesa adsorpcije inhibitora.

## 4.2. UTICAJ TEMPERATURE NA EFIKASNOST INHIBITORA

Uticaj temperature na brzinu korozije bakarne elektrode u kiselom rastvoru sulfata u odsustvu i prisustvu ispitivanih derivata tiazola takođe je proučavan primenom potenciostatskih polarizacionih merenja. Polarizacione krive za bakar u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) koji sadrži 1·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> inhibitora u temperaturnom opsegu 15–45 °C prikazane su na slici 4.5. U prilogu 2 date su polarizacione krive bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) u odsustvu i prisustvu različitih koncentracija MFDT, TEBOT i DABDT na 15, 35 i 45 °C.

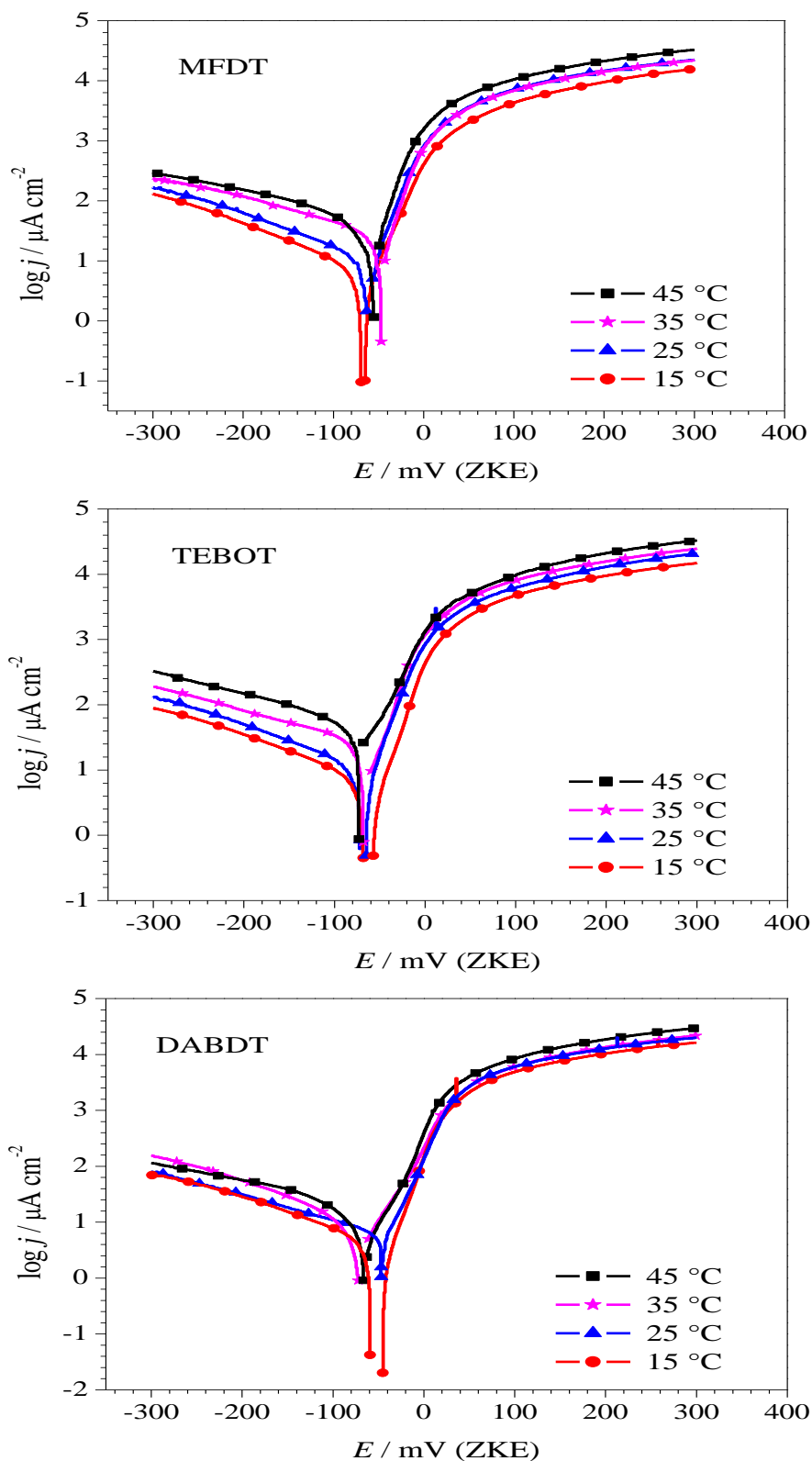
U tabeli 4.4, tabeli 4.5 i tabeli 4.6 navedene su vrednosti elektrohemijskih parametara,  $j_{kor}$  i  $E_{kor}$ , vrednosti za  $\eta_p$  (%) i stepen pokrivenosti površine ( $\theta$ ) bakra izračunat primenom jednačine (4.5):

$$\theta = \frac{\eta_p (\%)}{100} \quad (4.5.)$$

za sva tri ispitivana inhibitora na svim temperaturama iz razmatranog intervala.

Dobijeni rezultati ukazuju da sva tri derivata tiazola ispoljavaju inhibitorско dejstvo u razmatranom temperaturnom opsegu. Kao što se može videti iz tabele 4.4, tabele 4.5 i tabele 4.6 vrednosti za  $j_{kor}$  rastu sa porastom temperature u odsustvu i prisustvu inhibitora, ali je ovaj porast znatno izraženiji u odsustvu inhibitora usled čega vrednosti za  $\eta_p$  (%) rastu sa porastom temperature. Porast inhibitorske efikasnosti sa porastom temperature može se tumačiti adsorpcijom i desorpcijom molekula inhibitora koje se neprekidno odigravaju na metalnoj površini, a sa porastom temperature ravnoteža između ova dva suprotna procesa se pomera u pravcu adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra [89]. Na osnovu drugih tumačenja [90] porast inhibitorske efikasnosti sa temperaturom predstavlja znak postojanja specifične interakcije između organskih molekula i metalne površine ili indikaciju promene

tipa adsorpcije. Naime, na nižim temperaturama molekuli inhibitora se fizisorbuju na metalnoj površini, dok porast temperature favorizuje hemisorpciju.



Slika 4.5. Uticaj temperature na polarizacione krive bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) u prisustvu 1·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> odabranih derivata tiazola

Tabela 4.4. Polarizacioni parametri korozije bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija MFDT na različitim temperaturama

$t$ (°C)	$c$ ( $\cdot 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> )	$E_{kor}$ (mV / ZKE)	$j_{kor}$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	$\eta_p$ (%)	$\theta$
15	Slepa proba	-62	6,47	-	-
	1	-56	6,08	6,03	0,0603
	3	-52	5,50	14,99	0,1499
	5	-50	5,02	22,41	0,2241
	7	-43	4,57	29,37	0,2937
	10	-42	4,01	38,02	0,3802
25	Slepa proba	-60	12,33	-	-
	1	-64	11,32	8,19	0,0819
	3	-55	10,03	18,65	0,1865
	5	-51	8,94	27,49	0,2749
	7	-50	8,04	34,79	0,3479
	10	-59	6,44	47,77	0,4777
35	Slepa proba	-45	28,54	-	-
	1	-37	25,10	12,05	0,1205
	3	-36	20,81	27,08	0,2708
	5	-31	17,86	37,42	0,3742
	7	-30	15,46	45,83	0,4583
	10	-25	11,46	59,85	0,5985
45	Slepa proba	-46	54,83	-	-
	1	-43	44,57	18,71	0,1871
	3	-41	33,99	38,01	0,3801
	5	-48	27,84	49,22	0,4922
	7	-54	22,85	58,33	0,5833
	10	-44	15,88	71,04	0,7104

Fizička adsorpcija nastaje kao rezultat elektrostatičkog privlačenja između molekula inhibitora i površine metala. Fizički adsorbovani inhibitori interaguju brzo, ali se takođe i lako uklanjaju sa površine. Povećanje temperature obično potpomaže desorpciju fizički adsorbovanih molekula inhibitora, usled čega njihova inhibitorska efikasnost obično opada sa porastom temperature. Mnogo efikasniji inhibitori su oni koji se hemijski adsorbuju na metalnu površinu. Hemisorpcija je proces koji uključuje deljenje ili transfer elektrona između molekula inhibitora i metalne površine i nasuprot fizisorpciji povećava se sa porastom temperature usled jačanja hemijskih veza.

Osim toga, porast temperature obično ne pogoduje organskim inhibitorima iz razloga što se veliki broj organskih molekula lako razlaže na povišenim temperaturama. Uopšteno, inhibitori koji se fizisorbuju pokazuju manju efikasnost na povišenim temperaturama tako da su potrebne veće koncentracije inhibitora da bi se održala zaštita metala, dok s druge strane efikasnost hemisorbovanih inhibitora se povećava sa temperaturom sve do temperature na kojoj dolazi do razlaganja molekula.



Tabela 4.5. Polarizacioni parametri korozije bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija TEBOT na različitim temperaturama

<i>t</i> (°C)	<i>c</i> (· 10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup> )	<i>E</i> <sub>kor</sub> (mV / ZKE)	<i>j</i> <sub>kor</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	<i>η</i> <sub>p</sub> (%)	<i>θ</i>
15	Slepa proba	-62	6,47	-	-
	1	-47	5,89	8,96	0,0896
	3	-39	5,04	22,10	0,2210
	5	-30	4,48	30,76	0,3076
	7	-32	3,98	38,49	0,3849
	10	-40	3,30	49,00	0,4900
25	Slepa proba	-60	12,33	-	-
	1	-57	10,62	13,87	0,1387
	3	-47	8,67	29,68	0,2968
	5	-39	7,31	40,71	0,4071
	7	-41	6,33	48,66	0,4866
	10	-54	4,63	62,45	0,6245
35	Slepa proba	-45	28,54	-	-
	1	-49	23,24	18,57	0,1857
	3	-48	17,56	38,47	0,3847
	5	-44	14,07	50,70	0,5070
	7	-44	11,73	58,90	0,5890
	10	-41	8,23	71,16	0,7116
45	Slepa proba	-46	54,83	-	-
	1	-55	40,94	25,33	0,2533
	3	-42	27,82	49,26	0,4926
	5	-46	21,29	61,17	0,6117
	7	-45	17,05	68,90	0,6890
	10	-47	11,96	78,19	0,7819

Važno je napomenuti da su u prisustvu sva tri odabrana derivata tiazola u ispitivanom opsegu koncentracija i razmatranom temperaturnom intervalu oblik anodnih polarizacionih krivi i vrednosti anodne gustine struje na potencijalima većim od oko 55 mV približno isti kao za anodnu polarizacionu krivu bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) (prilog 2). Navedeni potencijal predstavlja potencijal desorpcije. Ova činjenica znači da inhibicija korozije metala zavisi od potencijala metalne elektrode. U tom slučaju potencijal desorpcije povezan je sa formiranjem dvodimenzionalnog sloja adsorbovanih molekula inhibitora na metalnoj površini [91,92].

Na potencijalima većim od potencijala desorpcije dolazi do značajnog rastvaranja bakra. Ovo rastvaranje metala dovodi do desorpcije adsorbovanog inhibitora sa površine bakra u kiselom rastvoru sulfata kada je i brzina desorpcije molekula inhibitora veća u odnosu na brzinu adsorpcije. Ipak, svi ispitivani inhibitori korozije bakra u datim uslovima usporavaju anodnu reakciju korozionog procesa na potencijalima nižim od 55 mV. Sa polarizacionih krivi (prilog 2), takođe se vidi da na potencijalima u blizini korozionog

potencijala inhibitor DABDT dovodi do smanjenja anodne gustine struje u mnogo većoj meri od derivata MFDT i TEBOT.

Tabela 4.6. Polarizacioni parametri korozije bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija DABDT na različitim temperaturama

$t$ (°C)	$c$ ( $\cdot 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> )	$E_{kor}$ (mV / ZKE)	$j_{kor}$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	$\eta_p$ (%)	$\theta$
15	Slepa proba	-62	6,47	-	-
	1	-36	4,29	33,69	0,3369
	3	-37	2,88	55,49	0,5549
	5	-38	1,89	70,79	0,7079
	7	-33	1,35	79,13	0,7913
	10	-28	1,12	82,69	0,8269
25	Slepa proba	-60	12,33	-	-
	1	-40	5,88	52,31	0,5231
	3	-36	4,15	66,34	0,6634
	5	-32	2,43	80,29	0,8029
	7	-35	1,76	85,73	0,8573
	10	-24	1,31	89,38	0,8938
35	Slepa proba	-45	28,54	-	-
	1	-54	8,48	70,29	0,7029
	3	-76	5,69	80,06	0,8006
	5	-68	3,63	87,28	0,8728
	7	-57	2,43	91,49	0,9149
	10	-42	1,90	93,34	0,9334
45	Slepa proba	-46	54,83	-	-
	1	-36	13,84	74,76	0,7476
	3	-29	9,03	83,53	0,8353
	5	-22	5,53	89,91	0,8991
	7	-26	3,80	93,07	0,9307
	10	-11	2,80	94,89	0,9489

Nasuprot tome, katodna polarizaciona kriva je na svim vrednostima potencijala u razmatranom koncentracionom i temperaturnom opsegu u prisustvu sva tri ispitivana derivata tiazola u kiselom rastvoru sulfata pomena ka nižim vrednostima gustine struje u odnosu na katodnu krivu dobijenu polarizacionim merenjima u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3).

Dobijeni rezultati idu u prilog tome da sa porastom temperature mehanizam dejstva inhibitora ostaje nepromenjen, što znači da na svim temperaturama na kojima su rađena polarizaciona merenja MFDT i TEBOT deluju kao dominantno katodni tip inhibitora, dok se DABDT može klasifikovati kao inhibitor korozije mešovito tipa u razmatranom temperaturnom opsegu.

Kao što je već navedeno, korozija bakra u kiseloj sredini je posledica istovremenog odigravanja katodne reakcije redukcije kiseonika rastvorenog u rastvoru i anodne reakcije oksidacije metala. Kiseonik rastvoren u kiselom aerisanom rastvoru redukuje se do vode [93]:



K.F. Khaled u svom radu [94], predlaže da se mehanizam anodnog rastvaranja bakra u kiselim vodenim rastvorima odvija uz formiranje bakar(I)-oksida kao intermedijera:



S obzirom da su oksidi bakra nestabilni u kiseloj sredini i da se rastvaraju uz obrazovanje različitih soli bakra, u zavisnosti od prirode anjona prisutnih u rastvoru, može se, dakle, zaključiti da se u datim uslovima ne formira kompaktni pasivni film na metalnoj površini ili da je nastali zaštitni film jako tanak. Na osnovu toga doneta je pretpostavka da se molekuli inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT adsorbuju direktno na površinu bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3).

#### 4.2.1. Kinetički parametri procesa korozije bakra

Kvantitativna veza između temperature i brzine korozije u literaturi se pretežno izražava Arenijusovom jednačinom:

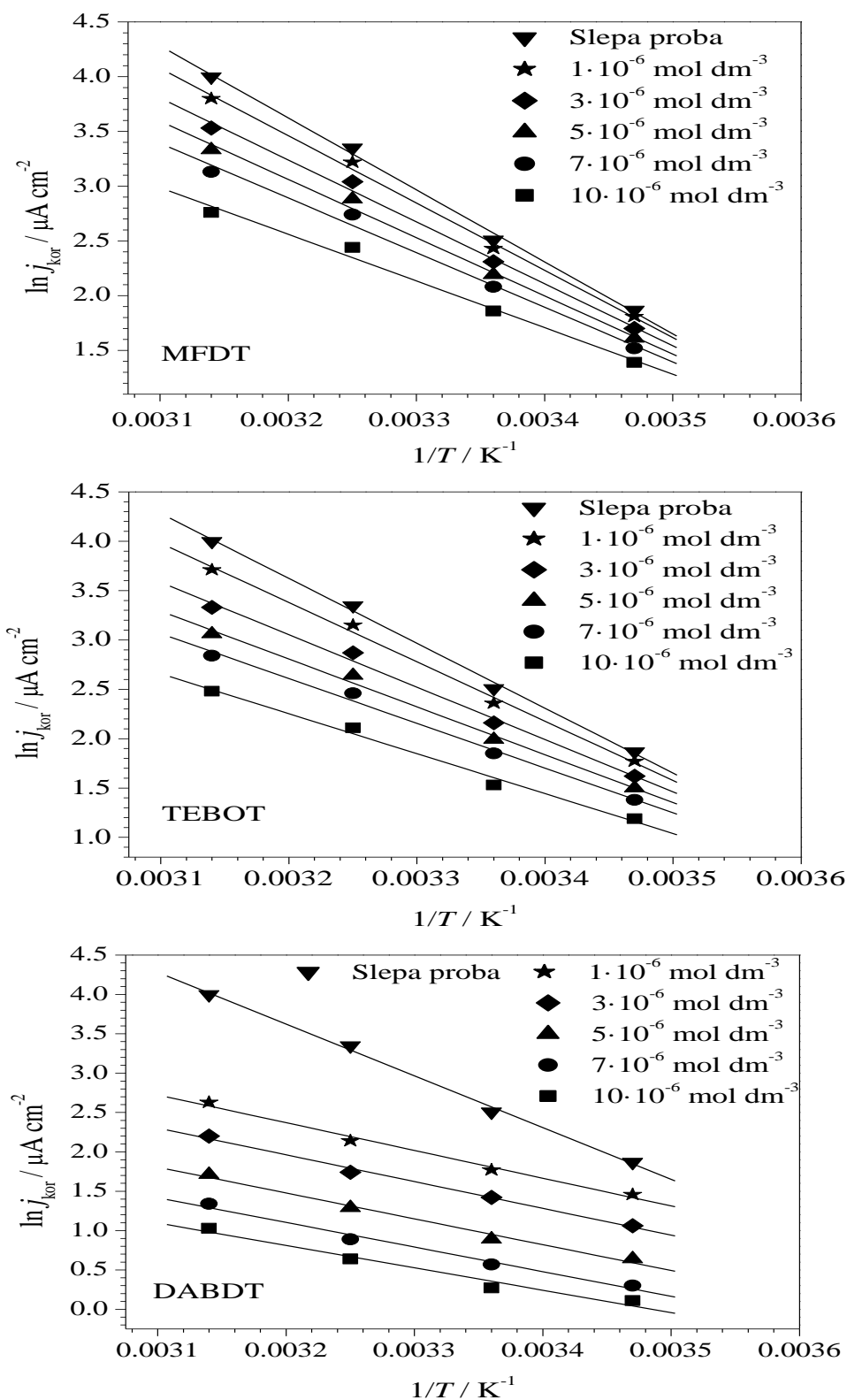
$$j_{\text{kor}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.9.)$$

gde je  $j_{\text{kor}}$  gustina struje korozije koja je direktno proporcionalna brzini korozije bakra u kiseloj sredini,  $A$  je Arenijusov predeksponencijalni faktor,  $E_a$  je prividna energija aktivacije,  $R$  je univerzalna gasna konstanta,  $T$  je apsolutna temperatura. Grafički prikazana zavisnost  $\ln j_{\text{kor}}$  od  $1/T$  je prava sa nagibom  $(-E_a/R)$  i odsečkom  $\ln A$ . Arenijusove prave  $\ln j_{\text{kor}}$  u funkciji  $1/T$  za 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu MFDT, TEBOT i DABDT prikazane su na slici 4.6. Parametri linearne regresije između  $\ln j_{\text{kor}}$  i  $1/T$  za kiseli rastvor sulfata i sve koncentracije inhibitora sumirani su u tabeli 4.7.

Sa slike 4.6 i iz podataka prikazanih u tabeli 4.7 vidi se da svi koeficijenti korelacije ( $r$ ) imaju vrednost veoma blizu jedinici što sugeriše da korozija bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija sva tri ispitivana derivata tiazola dobro prati Arenijusovu jednačinu.

Rezultati prikazani u tabeli 4.7 pokazuju da su vrednosti za  $E_a$  u prisustvu sva tri inhibitora korozije niže u odnosu na vrednost dobijenu za slepu probu i da opadaju ravnomerno sa porastom koncentracije inhibitora. U mnogim istraživanjima [95,96], zapaženo je povećanje prividne energije aktivacije u prisustvu inhibitora u poređenju sa rastvorom bez dodatka inhibitora što je tumačeno pojavom fizičke adsorpcije. U ostalim ispitivanjima [97,98], utvrđeno je smanjenje  $E_a$  sa porastom koncentracije inhibitora što ukazuje na hemisorpciju molekula inhibitora. Niže vrednosti prividne energije aktivacije za MFDT, TEBOT i DABDT nego za slepu probu znak su po navedenim merilima da se molekuli inhibitora hemisorbuju na površini bakra. Najniža prividna energija aktivacije

registrovana je u prisustvu DABDT i to pri najvećoj koncentraciji, što dovodi do zaključka da bakarna površina sa ovim derivatom tiazola ostvaruje najjaču interakciju.



Slika 4.6. Arenijusove prave bez  $i$  u prisustvu inhibitora u različitim koncentracijama u kiselom rastvoru sulfata

Iz podataka datih u tabeli 4.7 takođe se vidi da promene vrednosti predeksponencijalnog faktora prate sličan trend kao i vrednosti prividne energije aktivacije. Jasno je na osnovu jednačine (4.9) da više vrednosti za  $E_a$  i niže vrednosti za  $A$  dovode do nižih vrednosti za  $j_{kor}$ . Tako da je u slučaju ispitivanih derivata tiazola smanjenje gustine korozione struje određeno smanjenjem Arenijusovog predeksponencijalnog faktora.

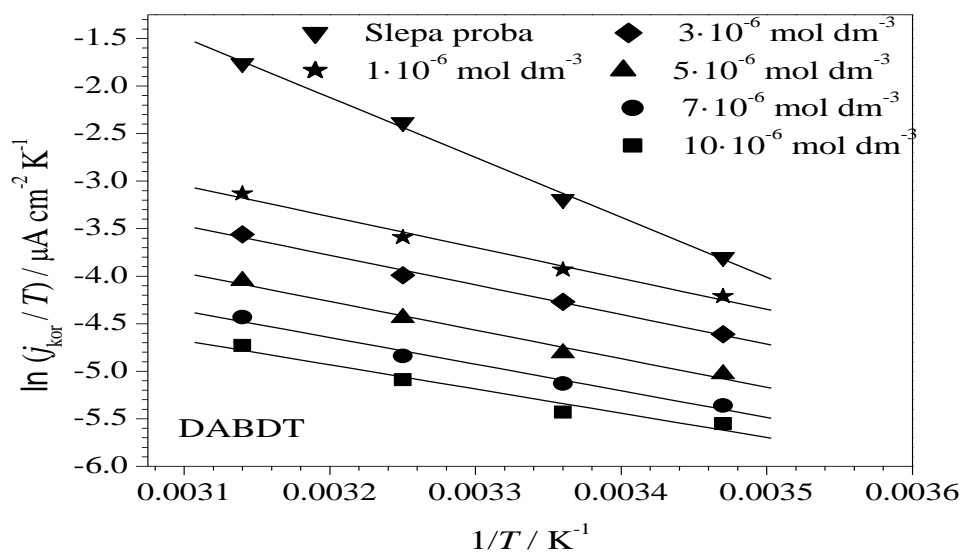
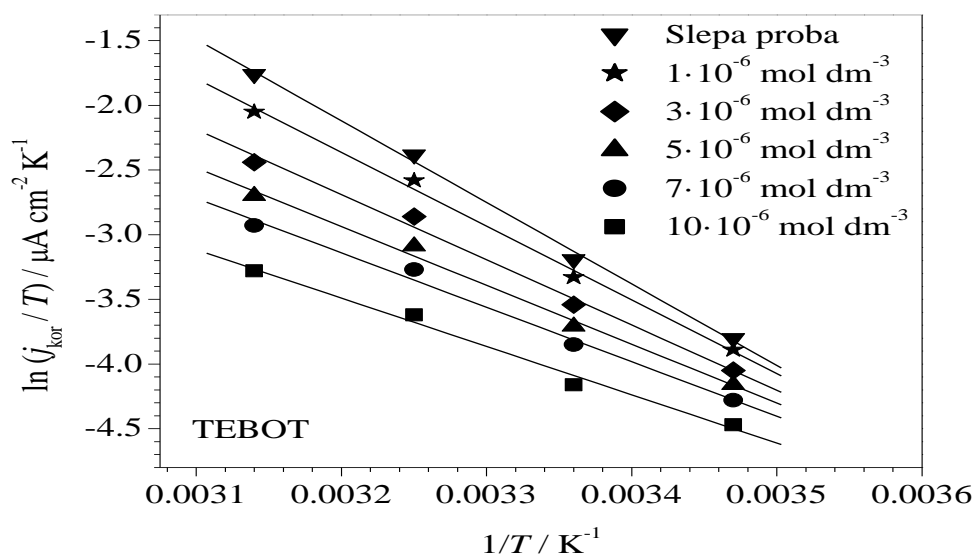
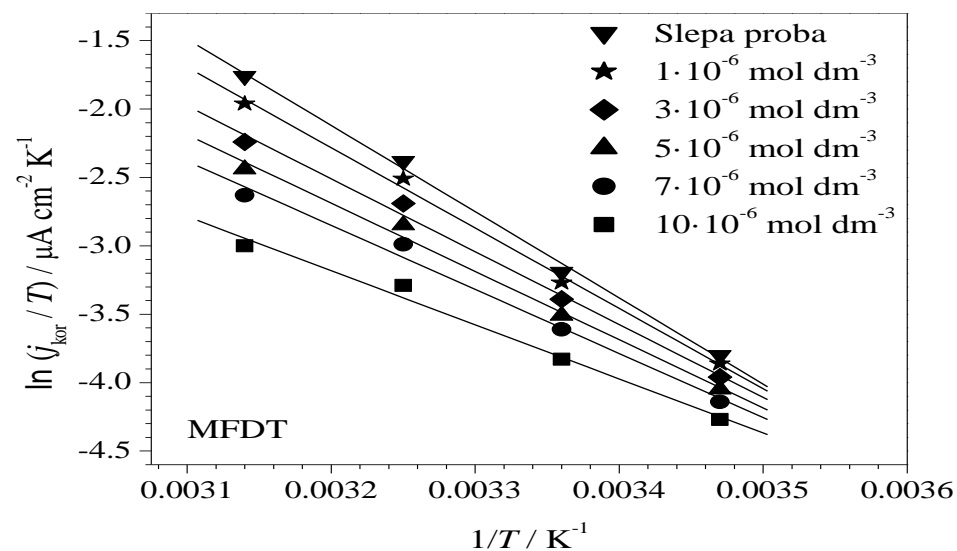
Tabela 4.7. Parametri prave  $\ln j_{kor}-1/T$  u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3)

$c$ ( $\cdot 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> )	$r$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )
Slepa proba	0,999	54,65	$5,67 \cdot 10^{10}$
MFDT			
1	0,998	51,09	$1,22 \cdot 10^{10}$
3	0,997	47,01	$2,02 \cdot 10^9$
5	0,997	44,22	$5,72 \cdot 10^8$
7	0,995	41,49	$1,69 \cdot 10^8$
10	0,994	35,45	$1,17 \cdot 10^7$
TEBOT			
1	0,998	49,96	$7,25 \cdot 10^9$
3	0,997	44,14	$5,51 \cdot 10^8$
5	0,997	40,29	$9,70 \cdot 10^7$
7	0,996	37,72	$2,95 \cdot 10^7$
10	0,995	33,63	$4,25 \cdot 10^6$
DABDT			
1	0,995	29,33	$9,06 \cdot 10^5$
3	0,997	28,27	$3,99 \cdot 10^5$
5	0,994	27,29	$1,68 \cdot 10^5$
7	0,993	26,00	$7,02 \cdot 10^4$
10	0,985	23,66	$2,11 \cdot 10^4$

Na osnovu rezultata polarizacionih merenja pri različitim temperaturama i koncentracijama ispitivanih inhibitora takođe su izračunata dva važna kinetička parametra korozije bakra u datim uslovima: entalpija aktivacije ( $\Delta H_a^\circ$ ) i entropija aktivacije ( $\Delta S_a^\circ$ ), korišćenjem jednačine prelaznog stanja [99]:

$$j_{kor} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (4.10.)$$

gde je  $N$  Avogadrov broj i  $h$  je Plankova (Planck) konstanta. Grafički prikazan  $\ln(j_{kor}/T)$  u funkciji  $1/T$  je prava sa nagibom ( $-\Delta H_a^\circ/R$ ) i odsečkom [ $(\ln(R/Nh)) + (\Delta S_a^\circ/R)$ ]. Prave  $\ln(j_{kor}/T)-1/T$  za 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) i sve koncentracije inhibitora prikazane su na slici 4.7. Određeni kinetički parametri korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata bez i u prisustvu ispitivanih derivata tiazola dati su u tabeli 4.8.



Slika 4.7. Prave zavisnosti  $\ln(j_{kor}/T)$  od  $1/T$  za kiseli rastvor sulfata bez i u prisustvu različitih koncentracija odabranih derivata tiazola

Tabela 4.8. Parametri prave  $\ln(j_{kor}/T)-1/T$  u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3)

$c$ ( $\cdot 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> )	$r$	$\Delta H_a^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Slepa proba	0,998	52,38	-47,56
MFDT			
1	0,998	48,83	-60,28
3	0,997	44,29	-76,68
5	0,996	41,49	-87,11
7	0,995	38,92	-96,68
10	0,994	32,88	-118,79
TEBOT			
1	0,998	47,39	-65,54
3	0,996	41,65	-86,69
5	0,996	37,79	-101,03
7	0,996	34,99	-111,67
10	0,994	31,06	-127,15
DABDT			
1	0,994	27,06	-139,00
3	0,996	25,92	-146,01
5	0,993	25,02	-152,95
7	0,991	23,28	-161,67
10	0,980	21,16	-170,83

Iz rezultata sumiranih u tabeli 4.8 vidi se da su vrednosti za  $\Delta H_a^\circ$  pozitivne u svim sistemima ali su niže u prisustvu ispitivanih inhibitora korozije nego u njihovom odsustvu i da se konstantno smanjuju sa porastom koncentracije inhibitora. Pozitivne vrednosti za entalpiju aktivacije ukazuju da je rastvaranje bakra u kiselom rastvoru sulfata otežano [100].

Iz tabele 4.8 takođe se vidi da su vrednosti za  $\Delta S_a^\circ$  negativne i velike za rastvor slepe probe kao i u prisustvu MFDT, TEBOT i DABDT i da sa porastom koncentracije inhibitora postaju negativnije. Dobijeni rezultati mogu se objasniti činjenicom da je brzina korozije određena stupnjem formiranja aktiviranog kompleksa koji predstavlja asocijaciju u većoj meri nego disocijaciju što ukazuje na smanjenje neuređenosti u procesu stvaranja aktiviranog kompleksa iz reaktanata [101].

### 4.3. ADSORPCIONE IZOTERME

Poznato je da se proces inhibicije korozije metala zasniva na adsorpciji organskih molekula na metalnoj površini, stoga je bitno utvrditi model adsorpcione izoterme koji odgovara eksperimentalnim rezultatima i način na koji se adsorpcija inhibitora odvija. Efikasan organski inhibitor poseduje sposobnost adsorpcije koja se može posmatrati kao proces supstitucije koji se odvija na granici faza elektroda|elektrolit prema jednačini reakcije [102]:



gde su  $\text{Org}_{(\text{aq})}$  i  $\text{Org}_{(\text{ads})}$  molekuli organskih inhibitora u rastvoru i adsorbovani na površini metala, ponaosob,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  predstavlja molekule vode na metalnoj površini,  $X$  je odnos veličina i označava broj molekula vode supstituisan sa jednim molekulom organskog inhibitora.

Vrednosti za stepen pokrivenosti površine bakra u funkciji koncentracije za sva tri inhibitora, određene metodom potenciostatskih polarizacionih merenja u temperaturnom intervalu 15–45 °C (tabela 4.4, tabela 4.5, tabela 4.6), korišćene su pri izboru izoterme koja najviše odgovara procesu adsorpcije ispitivanih jedinjenja. U cilju određivanja izoterme u koju se najbolje uklapaju eksperimentalni rezultati merenja razmatrane su različite izoterme uključujući Lengmirovu, Frumkinovu, Temkinovu, Flori-Haginsovu, Bokris-Svinkels (Bokris-Svinkels), čiji koeficijenti korelacije ukazuju koja jednačina izoterme najviše odgovara rezultatima polarizacionih merenja.

U slučaju inhibitora MFDT i TEBOT, daleko najbolje uklapanje rezultata dobijenih polarizacionim merenjima u ispitivanom temperaturnom opsegu (15–45 °C) ostvareno je sa Bokris-Svinkels adsorpcionom izotermom [103]:

$$K_{\text{ads}}c = \frac{\theta}{(1-\theta)^X} \frac{[\theta + X(1-\theta)]^{(X-1)}}{X^X} \quad (4.12.)$$

koja se može napisati u obliku:  $f(\theta, X) = K_{\text{ads}}c$ , gde je  $K_{\text{ads}}$  ravnotežna konstanta procesa adsorpcije. Prema Bokris-Svinkels adsorpcionoj izotermi grafički prikazan logaritama leve strane funkcionalne zavisnosti jednačine (4.12),  $f(\theta, X)$ , u funkciji logaritma koncentracije inhibitora je prava sa nagibom jednakim jedinici. Za dva odabrana derivata tiazola, MFDT i TEBOT, na svim ispitivanim temperaturama, dobijena je prava sa nagibom čija je vrednost približno 1,000 samo u slučaju kada je vrednost za  $X = 1$ . Dobijeni rezultat sugerise da je jedan molekul vode na površini metala zamenjen jednim adsorbovanim molekulom inhibitora, odnosno da je molekul inhibitora normalno orijentisan u odnosu na metalnu površinu.

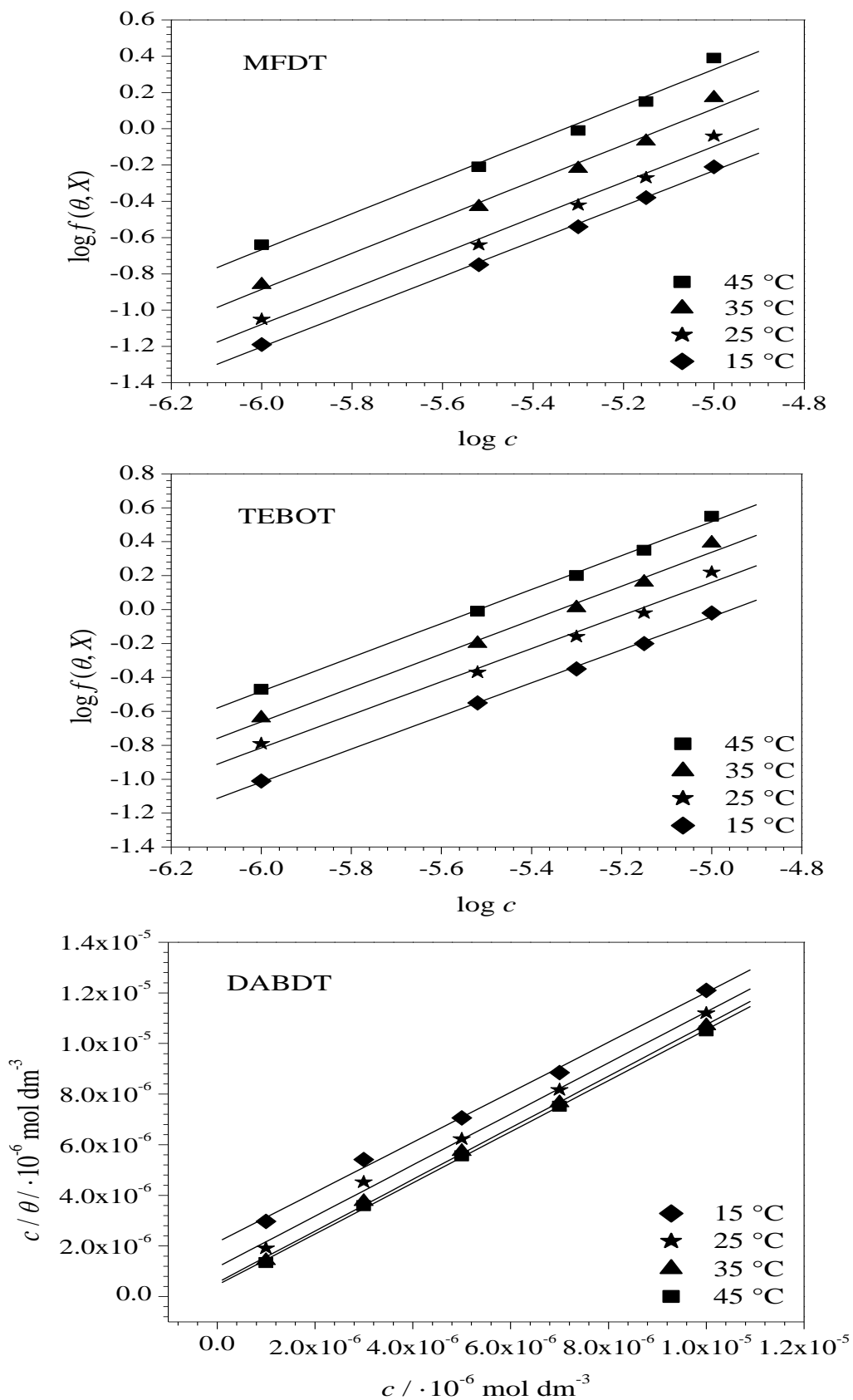
Prave zavisnosti  $\log f(\theta, X)$  od  $\log c$  za ispitivana jedinjenja MFDT i TEBOT na svim razmatranim temperaturama prikazane su na slici 4.8 i odgovarajući parametri linearne regresije navedeni su u tabeli 4.9. Sa slike 4.8 i iz rezultata sumiranih u tabeli 4.9 jasno je da su vrednosti nagiba blizu 1,000 i da su vrednosti za koeficijent korelacije gotovo jednake sa 1,000, što ukazuje da adsorpcija inhibitora MFDT i TEBOT na površini bakra prati Bokris-Svinkels adsorpcionu izotermu.

Za razliku od inhibitora MFDT i TEBOT, vrednosti stepena pokrivenosti površine bakra u funkciji koncentracije derivata DABDT dobijene polarizacionim merenjima na temperaturama od 15 do 45 °C najbolje se uklapaju u Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Prema Lengmiru veza između stepena pokrivenosti površine metala i koncentracije inhibitora data je jednačinom:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{\text{ads}}c \quad (4.13.)$$

Preuređenjem izraza (4.12) dobija se:





Slika 4.8. Adsorpcione izoterme inhibitora na površini bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) na različitim temperaturama: Bokris-Svinkels adsorpciona izoterma za MFDT i TEBOT, Lengmirova adsorpciona izoterma za DABDT

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c \quad (4.14.)$$

model Lengmirove adsorpcione izoterme koji se intenzivno koristi u literaturi za različite metal|inhibitor|kisela sredina sisteme [104,105,106].

Grafički prikazana zavisnost  $c/\theta$  od  $c$  u slučaju derivata DABDT na svim proučavanim temperaturama je prava, kao što je i prikazano na slici 4.8, i odgovarajući parametri linearne regresije sumirani su u tabeli 4.9. Jako dobre korelacije ( $r \geq 0,998$ ) potvrđuju ispravnost ovog pristupa. Za inhibitor DABDT vrednosti nagiba su veoma blizu jedinici što je u skladu sa jednačinom (4.14).

Tabela 4.9. Parametri linearne regresije između  $\log f(\theta, X)$  i  $\log c$  za MFDT i TEBOT i između  $c/\theta$  i  $c$  za DABDT u kiselom rastvoru sulfata na različitim temperaturama

$t$ (°C)	Nagib	$r$	$K_{\text{ads}}$ ( $\cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
MFDT			
15	0,971	0,999	0,42
25	0,982	0,994	0,65
35	0,996	0,995	1,24
45	0,995	0,994	2,01
TEBOT			
15	0,975	0,999	0,68
25	0,976	0,994	1,10
35	1,000	0,996	2,18
45	1,000	0,998	3,31
DABDT			
15	0,988	0,998	4,67
25	1,009	0,998	8,63
35	1,020	0,999	18,29
45	1,010	1,000	22,27

Po Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi ne postoje interakcije između adsorbovanih molekula i energija adsorpcije ne zavisi od pokrivenosti površine. Osim navedenog, na čvrstoj površini nalazi se određen broj mesta adsorpcije pri čemu svako mesto sadrži jedan adsorbovan molekul što sugeriše da adsorbovani molekuli formiraju monosloj [107].

Na osnovu vrednosti odsečka pravi  $\log f(\theta, X) - \log c$  i  $c/\theta - c$  izračunate su vrednosti za konstantu adsorpcije i date u tabeli 4.9. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih u tabeli 4.9, vrednosti za  $K_{\text{ads}}$  rastu sa porastom temperature u slučaju sva tri ispitivana inhibitora, što se može tumačiti na osnovu činjenice da povećanje temperature dovodi do veće stabilnosti koordinatne veze između adsorbovanih molekula inhibitora i površine bakra, što znači da povišena temperatura potpomaže adsorpciju inhibitora. Uopšteno, velike vrednosti konstante adsorpcije znače da se inhibitor lako i snažno adsorbuje na površini metala što zatim dovodi do bolje performanse inhibicije [108]. Na svakoj ispitivanoj

temperaturi vrednosti  $K_{\text{ads}}$  prate redosled:  $K_{\text{ads}}(\text{MFDT}) < K_{\text{ads}}(\text{TEBOT}) < K_{\text{ads}}(\text{DABDT})$ , što je u dobroj saglasnosti sa vrednostima za  $\eta$  koje su određene svim hemijskim i elektrohemijskim metodama primenjenim u ovom radu:  $\eta(\text{MFDT}) < \eta(\text{TEBOT}) < \eta(\text{DABDT})$ .

### 4.3.1. Termodinamički parametri procesa adsorpcije inhibitora

Termodinamički parametri procesa adsorpcije ispitivanih derivata tiazola na površini metala važni su za dublje razumevanje mehanizma inhibicije korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini. Kako bi se rezultati merenja brzine korozije mogli primeniti u izračunavanju termodinamičkih parametara koji se odnose na adsorpciju inhibitora, bilo je neophodno odrediti model adsorpcione izoterme koji najviše odgovara stepenu pokrivenosti površine metala i izračunati ravnotežnu konstantu procesa adsorpcije ispitivanih inhibitora. Ravnotežna konstanta procesa adsorpcije povezana je sa standardnom slobodnom energijom adsorpcije ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) prema jednačini:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (4.15.)$$

gde je 55,5 vrednost koncentracije vode u rastvoru izražena u mol dm<sup>-3</sup>. Izračunate vrednosti  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  za sva tri ispitivana inhibitora, prikazane u tabeli 4.10, su kao što je i očekivano negativne, što je u skladu sa spontanom procesom adsorpcije inhibitora i stabilnim adsorbovanim slojem formiranim na površini metala [109]. Vrednosti za  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  pozitivnije od -20 kJ mol<sup>-1</sup> odnose se na elektrostatičke interakcije između naelektrisanih molekula i naelektrisane površine metala (fizisorpciju), dok vrednosti negativnije od -40 kJ mol<sup>-1</sup> podrazumevaju deljenje ili transfer elektrona od molekula inhibitora do metalne površine u procesu obrazovanja koordinatnog tipa veze (hemisorpciju) [110]. U ovom radu vrednosti  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  za MFDT kreću se u intervalu od -35,12 do -42,90 kJ mol<sup>-1</sup>, za TEBOT između -36,28 i -44,22 kJ mol<sup>-1</sup> i za DABDT su u rasponu od -40,87 do -49,26 kJ mol<sup>-1</sup>, što sugerise da je adsorpcija ispitivanih jedinjenja na površini bakra u razmatranom temperaturnom intervalu mešovito tipa i uključuje dve vrste interakcija: fizisorpciju i hemisorpciju. U suštini, adsorpcija organskih molekula ne može se smatrati samo fizičkim ili hemijskim procesom [111]. Pored toga, generalno je prihvaćeno da se pre hemisorpcije molekuli fizisorbuju na površini metala u prekursorskom stanju [112]. Međutim, na osnovu rezultata temperature zavisnosti efikasnosti inhibicije, kao i usled smanjenja vrednosti prividne energije aktivacije u prisustvu ispitivanih derivata tiazola, možemo zaključiti da je adsorpcija inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT pretežno hemijski proces neizbežno praćen fizisorpcijom. M. Mobin i S. Masroor [113], došli su do sličnog zaključka u svom radu. Vrednosti  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  za sva tri inhibitora opadaju sa porastom temperature, što dodatno potvrđuje da inhibitori na višim temperaturama pokazuju jaču tendenciju ka adsorpciji na površini bakra. Na svim ispitivanim temperaturama u slučaju sva tri derivata tiazola apsolutna vrednost standardne slobodne

energije adsorpcije prati rastući niz:  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  (MFDT) <  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  (TEBOT) <  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  (DABDT), koji odgovara redosledu inhibitorske efikasnosti:  $\eta$  (MFDT) <  $\eta$  (TEBOT) <  $\eta$  (DABDT).

Tabela 4.10. Standardni termodinamički parametri adsorpcije ispitivanih derivata tiazola na površini bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) na različitim temperaturama

<i>t</i> (°C)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
MFDT			
15	-35,12	40,29	261,84
25	-37,41	40,29	260,74
35	-40,31	40,29	261,69
45	-42,90	40,29	261,60
TEBOT			
15	-36,28	40,97	268,23
25	-38,70	40,97	267,35
35	-41,76	40,97	268,60
45	-44,22	40,97	267,89
DABDT			
15	-40,87	41,27	285,21
25	-43,82	41,27	285,54
35	-47,21	41,27	287,27
45	-49,26	41,27	284,69

Veza između standardne slobodne energije adsorpcije sa standardnom entalpijom i entropijom procesa adsorpcije,  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  i  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ , ponaosob, izražava se osnovnom jednačinom termodinamike:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \quad (4.16.)$$

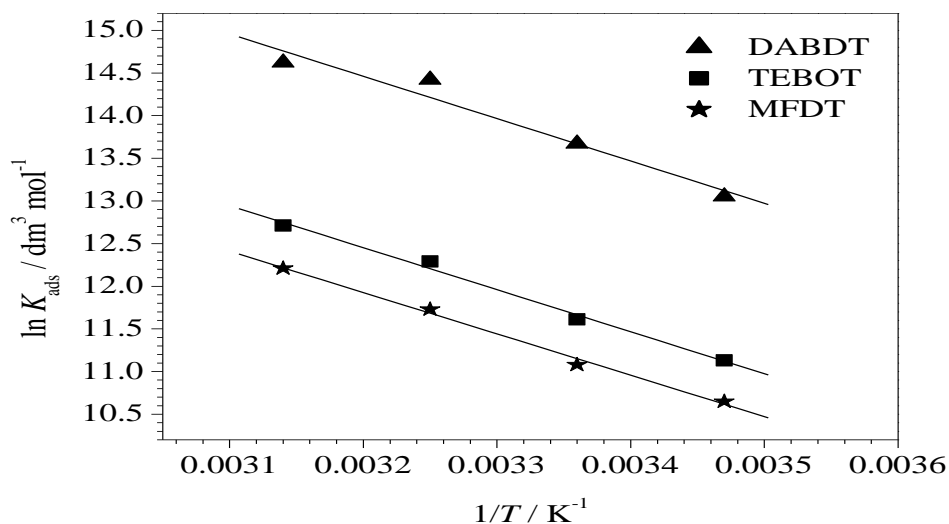
Temperaturna zavisnost konstante adsorpcije omogućava izračunavanje vrednosti  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  koristeći Vanthofovu (Van't Hoff) jednačinu [114]:

$$\ln K_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} + \text{const} \quad (4.17.)$$

Na slici 4.9 prikazane su prave  $\ln K_{\text{ads}}-1/T$  za sva tri ispitivana inhibitora i kao što se može uočiti sve dobijene prave pokazuju dobru linearnu zavisnost (koeficijenti korelacije su: 0,997; 0,996 i 0,978, za MFDT, TEBOT i DABDT, redom). Iz vrednosti nagiba pravi ( $-\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}/R$ ) izračunate su vrednosti standardne entalpije adsorpcije. Nakon što su određene vrednosti za dva standardna termodinamička parametra adsorpcije,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  i  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ , vrednosti za  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  izračunate su korišćenjem jednačine (4.16) u sledećem obliku:

$$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{T} \quad (4.18.)$$

Izračunate vrednosti standardnih termodinamičkih parametara adsorpcije za sve ispitivane inhibitore sumirane su u tabeli 4.10.



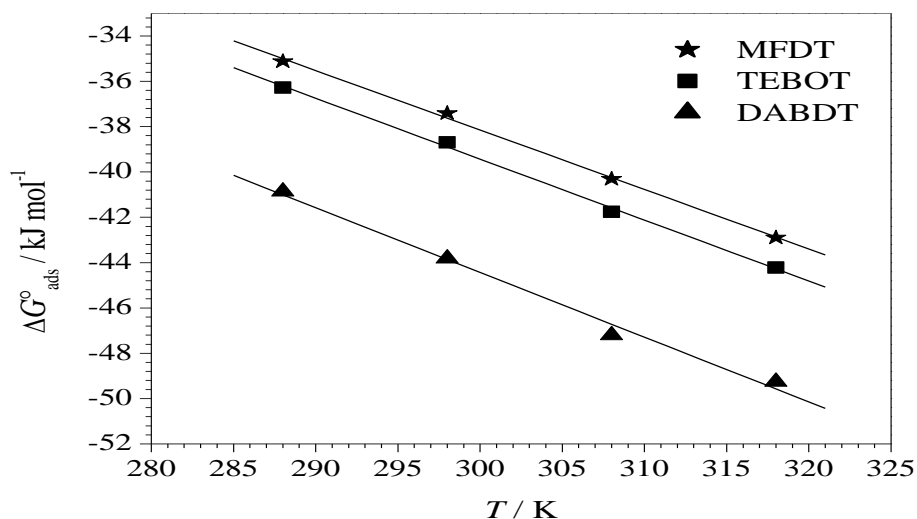
Slika 4.9. Vanthofove prave za odabrane derivate tiazola adsorbovane na bakarnoj površini u kiselom rastvoru sulfata

Dobijene pozitivne vrednosti  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  znak su da se adsorpcija sva tri odabrana derivata tiazola odigrava kao endoterman proces. Prema podacima u literaturi [115], endoterman proces karakterističan je za hemisorpciju, na osnovu čega pozitivan predznak standardne entalpije adsorpcije nedvosmisleno predstavlja još jedan znak da je adsorpcija inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT kompleksna i pretežno hemijskog karaktera.

Tabela 4.10 pokazuje da su vrednosti  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  pozitivne i velike za sve ispitivane inhibitore, što je u suprotnosti sa onom što je očekivano, s obzirom da je proces adsorpcije najčešće praćen smanjenjem entropije. Dobijeni rezultati mogu se tumačiti na osnovu činjenice da adsorpciju molekula inhibitora istovremeno prati i desorpcija molekula vode sa površine metala. Dok je opšte prihvaćeno da je proces adsorpcije inhibitora povezan sa smanjenjem entropije rastvorka, suprotno važi za rastvarač. Dobijene vrednosti termodinamičkog parametra  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  predstavljaju algebarski zbir adsorpcije organskih molekula i desorpcije molekula vode [116]. Prema tome, povećanje entropije pripisuje se povećanju entropije rastvarača [116,117]. Pozitivne vrednosti  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  takođe znače da je proces adsorpcije praćen povećanjem entropije koja predstavlja pokretačku silu za adsorpciju inhibitora na površini bakra [118].

Vrednosti za  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  i  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  su takođe izračunate i na osnovu jednačine (4.16). Slika 4.10 jasno pokazuje da postoji dobra linearna zavisnost između  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  i  $T$  (koeficijenti

korelacije su: 0,999; 0,999 i 0,996, za MFDT, TEBOT i DABDT, redom), što znači da postoji dobra korelacija između ovih termodinamičkih parametara.



Slika 4.10. Variranje  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  sa  $T$  za bakarnu elektrodu u kiselom  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u prisustvu inhibitora

Na osnovu vrednosti odsečka pravi  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} - T$ , vrednosti  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  su: 40,57; 41,21 i 41,25 kJ mol<sup>-1</sup>, za MFDT, TEBOT i DABDT, ponaosob. Koristeći vrednost nagiba pravi,  $-\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ , izračunate su vrednosti za  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ : 262,40; 268,80 i 285,60 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, za MFDT, TEBOT i DABDT, redom. Očigledno je da su ove vrednosti termodinamičkih parametara veoma blizu onima koje su navedene u tabeli 4.10. Prema tome, vrednosti  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  i  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  određene pomoću dve metode su u dobroj saglasnosti.

#### 4.4. MEHANIZAM ADSORPCIJE I STRUKTURA INHIBITORA

Mehanizam dejstva derivata tiazola koji su razmatrani u ovom radu u procesu inhibicije korozije bakra u kiseloj sredini zasniva se kao što je već više puta navedno pretežno na adsorpciji. Proces adsorpcije zavisi od više faktora, kao što su: naelektrisanje metalne površine, vrsta elektrolita, hemijska struktura inhibitora i distribucija naelektrisanja u molekulu inhibitora [119].

Sposobnost adsorpcije ispitivanih jedinjenja može se pripisati prisustvu heteroatoma (kiseonik, azot i sumpor), karbonilne grupe,  $>\text{C}=\text{S}$  i  $-\text{CH}=\text{C}<$  grupe i aromatičnih prstenova (furan i benzen). Samim tim, mogući reakcioni centri su nesporeni elektronski parovi hetero atoma,  $\pi$ -elektroni karbonilne,  $>\text{C}=\text{S}$  i  $-\text{CH}=\text{C}<$  grupe i aromatičnih prstenova.

Generalno, usled složene prirode adsorpcije i inhibitornog dejstva derivata MFDT, TEBOT i DABDT, proces adsorpcije organskih molekula na površini metala ne odvija se na samo jedan način. Adsorpcija i efikasnost derivata tiazola u inhibiciji korozije bakra u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) mogu se tumačiti na osnovu moguće protonacije sva tri inhibitora u kiselom rastvoru prema jednačinama reakcija:



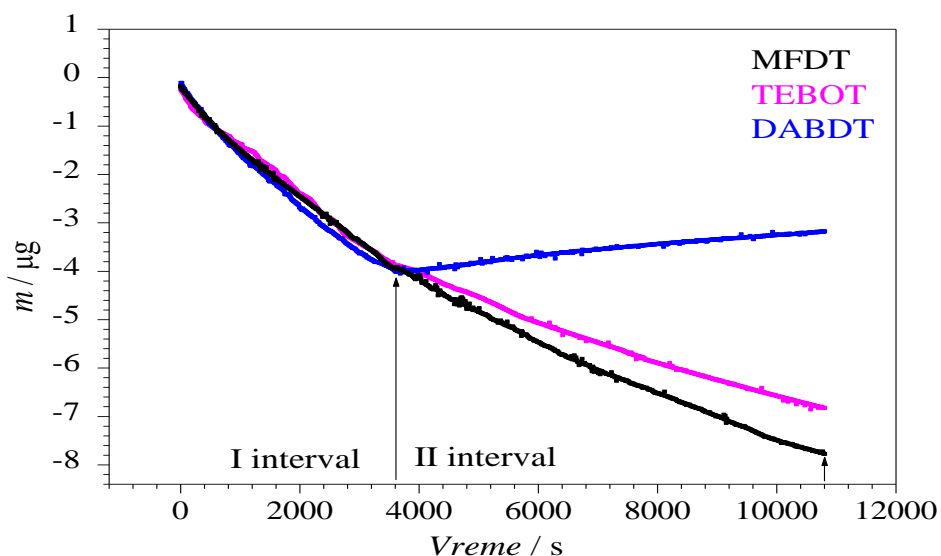
Tako, ispitivani derivati tiazola u kiselom rastvoru sulfata mogu biti prisutni i kao neutralni molekuli i u obliku katjona.

Na osnovu navedenog, dva načina adsorpcije inhibitora se mogu uzeti u obzir kao mogući procesi na granici faza elektroda|elektrolit. Prema rezultatima zavisnosti inhibitorске efikasnosti od temperature i vrednostima određenih kinetičkih ( $E_a$ ) i termodinamičkih parametara ( $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{ads}}^\circ$ ), mehanizam adsorpcije neutralnih molekula MFDT, TEBOT i DABDT na bakarnoj površini je hemisorpcija prema kojem dolazi do desorpcije molekula vode sa površine metala i razmene elektrona između hetero atoma i bakra. Hemijska adsorpcija molekula inhibitora na površini bakra takođe se ostvaruje i donor-akceptorskim interakcijama između  $\pi$ -elektrona molekula i praznih  $d$ -orbitala metala. S druge strane, vrednosti  $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$  pokazuju da je moguća i fisorpcija ispitivanih inhibitora na površini bakra, pre svega na nižim temperaturama iz razmatranog temperaturnog intervala. S obzirom da je površina bakra pozitivno naelektrisana u kiseloj sredini [120], dolazi do elektrostatičkog odbijanja između protonovanih molekula,  $[\text{MFDTH}_x]^{x+}$ ,  $[\text{TEBOTH}_x]^{x+}$ ,  $[\text{DABDTH}_x]^{x+}$ , i pozitivno naelektrisane površine metala. Ipak, protonovani molekuli inhibitora mogu da se fisorbuju na površini bakra posredstvom sulfatnih jona koji formiraju vezujuće mostove između pozitivno naelektrisane metalne površine i protonovanih molekula [121].

Jačina adsorpcije, samim tim i efikasnost ispitivanih derivata tiazola u inhibiciji korozije bakra u kiseloj sredini u velikoj meri je određena prirodom supstituenta, metil, etoksi i dimetil-amino grupe, na položaju četiri u molekulima MFDT, TEBOT i DABDT, redom. Prisutni supstituenti pokazuju težnju da doniraju elektrone i povećavaju gustinu elektrona u aromatičnom prstenu (furan i benzen), zatim u  $-\text{CH}=\text{C}<$ ,  $>\text{C}=\text{S}$  i karbonilnoj grupi, kao i na heteroatomima (kiseonik, azot i sumpor), čime je omogućen lakši transfer elektrona od funkcionalnih grupa molekula inhibitora do površine bakra, što rezultira jačom adsorpcijom molekula ispitivanih jedinjenja. Među razmatranim supstituentima najjači elektron donor je dimetil-amino grupa, sledeća u nizu je etoksi grupa, dok metil grupa pokazuje najmanju težnju da donira elektrone, na osnovu čega je redosled inhibitorске efikasnosti ispitivanih jedinjenja:  $\eta$  (MFDT) <  $\eta$  (TEBOT) <  $\eta$  (DABDT). Dobijeni rezultat je u dobroj saglasnosti sa efikasnošću inhibicije koja je određena na osnovu rezultata eksperimentalnih merenja primenom svih hemijskih i elektrohemijskih metoda korišćenih u ovom radu.

#### 4.5. *IN SITU* ISPITIVANJA KOROZIJE BAKRA

*In situ* merenja promene mase bakarne elektrode u toku korozionih procesa rađena su elektrohemijskom kvarc kristalnom mikrovagom na sveže izdvojenoj bakarnoj elektrodi u 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) bez i u prisustvu  $10 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT na sobnoj temperaturi ( $25 \pm 2$  °C). Rezultati merenja prikazani su na slici 4.11 i u tabeli 4.11.



Slika 4.11. Promena mase bakarne elektrode sa vremenom u kiselom rastvoru sulfata na sobnoj temperaturi: I interval: bez dodatka inhibitora, II interval: u prisustvu odabranih derivata tiazola

Tabela 4.11. Parametri korozije bakra u kiselom rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora na sobnoj temperaturi dobijeni merenjem kvarc kristalnom mikrovagom

			$\eta_{\text{QCM}}$ (%)
Slepa proba MFDT	$m(I)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_o$ ( $\cdot 10^{-3} \mu\text{g s}^{-1}$ )	51,91
	3,96	1,10	
	$m(II)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_i$ ( $\cdot 10^{-4} \mu\text{g s}^{-1}$ )	
	3,81	5,29	
Slepa proba TEBOT	$m(I)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_o$ ( $\cdot 10^{-3} \mu\text{g s}^{-1}$ )	63,11
	3,93	1,092	
	$m(II)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_i$ ( $\cdot 10^{-4} \mu\text{g s}^{-1}$ )	
	2,90	4,028	
Slepa proba DABDT	$m(I)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_o$ ( $\cdot 10^{-3} \mu\text{g s}^{-1}$ )	-
	3,96	1,10	
	$m(II)$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta m_i$ ( $\cdot 10^{-4} \mu\text{g s}^{-1}$ )	
	-	-	

Sa slike 4.11 jasno se vidi da tokom prvog intervala, kada je bakarna elektoda u kontaktu sa korozionom sredinom, dolazi do značajnog opadanja mase bakra. Smanjenje mase bakarne elektrode znak je da se u datim uslovima odigrava proces elektrohemijskog rastvaranja bakra. Takođe se uočava da je za sva tri merenja u prvom intervalu registrovan



skoro isti gubitak mase. Gotovo identičan gubitak mase bakra potvrda je dobre reproduktivnosti dobijenih rezultata za prvi interval. Neznatna odstupanja u gubitku mase bakarne elektrode u prvom intervalu, manja od 0,03  $\mu\text{g}$  (tabela 4.11), mogu se objasniti razlikom u hrapavosti elektrodne površine koja se može javiti tokom elektrodepozicije bakra. Nagibi dobijenih krivi odgovaraju stepenu korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata u posmatranom vremenskom intervalu.

U drugom intervalu, tokom izlaganja bakarne elektrode rastvoru derivata MFDT zapaža se smanjenje gubitka mase bakra u odnosu na prvi interval, što znači da dodatak ispitivanog inhibitora dovodi do usporavanja procesa rastvaranja bakra u datim uslovima. Pored toga, manji nagib dobijene krive u odnosu na krivu dobijenu u korozionoj sredini ukazuje na smanjenje stepena korozije bakra u prisustvu inhibitora.

Ista zapažanja važe i za inhibitor TEBOT, s tim da je u prisustvu ovog inhibitora u odnosu na inhibitor MFDT registrovan još manji gubitak mase bakra, odnosno manji nagib dobijene krive. Na osnovu dobijenih rezultata jasno se vidi da derivat TEBOT pruža bolju zaštitu bakru od korozije u poređenju sa derivatom MFDT.

Za razliku od inhibitora MFDT i TEBOT, dodatak derivata DABDT izaziva blago povećanje mase bakarne elektrode u drugom intervalu. Dobijeni rezultati ukazuju da se u prisustvu ovog derivata tiazola mogu registrovati dva efekta. Prvi, da se u prisustvu inhibitora DABDT rastvaranje bakra skoro potpuno zaustavlja i drugi, da dolazi čak i do merljive adsorpcije molekula DABDT i formiranja tankog zaštitnog filma na površini bakarne elektrode. Do sličnih zaključaka došli su H. Otmačić Ćurković i ostali u radu [122]. Iako u slučaju druga dva ispitivana derivata tiazola nije registrovano povećanje mase bakarne elektrode, na osnovu smanjenja gubitka mase bakra može se pretpostaviti da se zaštita od korozije ostvaruje takođe putem adsorpcije molekula MFDT i TEBOT, ali da je adsorbovana količina nemerljiva primenjenom metodom, kao i da je nastali zaštitni film manje kompaktan u odnosu na film koji formiraju molekuli DABDT. U poređenju sa druga dva ispitivana inhibitora, u prisustvu derivata DABDT dolazi do usporavanja elektrohemijskog rastvaranja bakra u mnogo većoj meri zbog čega je i stepen korozije znatno manji.

Promena mase bakarne elektrode u rastvoru bez inhibitora ( $\Delta m_o$ ) izračunata je prema jednačini:

$$\Delta m_o = \frac{m(I)}{vreme(I)} \quad (4.22.)$$

gde je  $m(I)$  gubitak mase bakarne elektrode u toku prvog intervala,  $vreme(I)$  je trajanje prvog intervala. Promena mase bakarne elektrode u rastvoru sa inhibitorom ( $\Delta m_i$ ) izračunata je korišćenjem sledećeg izraza:

$$\Delta m_i = \frac{m(II)}{vreme(II)} \quad (4.23.)$$

gde je  $m(II)$  gubitak mase bakarne elektrode u toku drugog intervala,  $vreme(II)$  je trajanje drugog intervala. Na osnovu poznatih vrednosti za  $\Delta m_o$  i  $\Delta m_i$  izračunata je inhibitorska efikasnost ( $\eta_{\text{QCM}}(\%)$ ):

$$\eta_{\text{QCM}} = \frac{\Delta m_o - \Delta m_i}{\Delta m_o} \quad (4.24.)$$

Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 4.11.

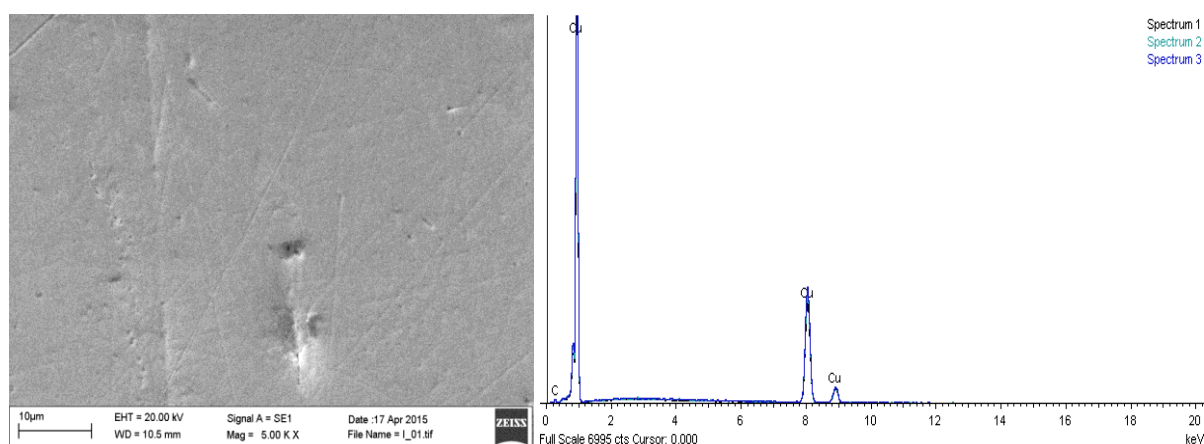
S obzirom da po dodatku inhibitora DABDT, kao što je već rečeno, dolazi do porasta mase bakarne elektrode usled merljive količine adsorbovanog inhibitora, podaci dobijeni u drugom intervalu merenja ne mogu se upotrebiti za određivanje inhibitorne efikasnosti ispitivanog derivata tiazola.

Rezultati dobijeni za inhibitorne efikasnosti jedinjenja MFDT i TEBOT *in situ* merenjem gubitka mase bakarne elektrode elektrohemijском kvarc kristalnom mikrovagom su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim klasičnom metodom merenja gubitka mase kao i primenom ostalih elektrohemijских metoda.

## 4.6. ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE I MORFOLOGIJE POVRŠINE BAKRA

U cilju praćenja morfoloških promena koje se dešavaju pri koroziji bakra u kiselom sulfatnom rastvoru u odsustvu i prisustvu ispitivanih derivata tiazola primenom skenirajuće elektronske mikroskopije analizirana je bakarna površina nakon što je 24 sata bila uronjena u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup> i u rastvore inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT koncentracije 10·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> na sobnoj temperaturi (25 ± 2 °C). Kao model za upoređivanje služila je morfologija netretirane bakarne površine, odnosno površina bakra na vazduhu.

Na slici 4.12 prikazana je morfologija i rezultati EDX mikroanalize netretirane bakarne površine na vazduhu. Kao što se na osnovu prikazane SEM mikrografije može videti, pre izlaganja uzorka ispitivanim rastvorima površina bakra je pretežno glatka. Uočeno je prisustvo ogrebotina zaostalih nakon poliranja, ali ne i korozionih oštećenja i produkata. Sadržaj pojedinih komponenti na površini uzorka na vazduhu određen EDX analizom dat je u tabeli 4.12. Odsustvo oksida, sulfata, i drugih produkata korozije upućuje na to da bakar ne podleže koroziji na vazduhu.

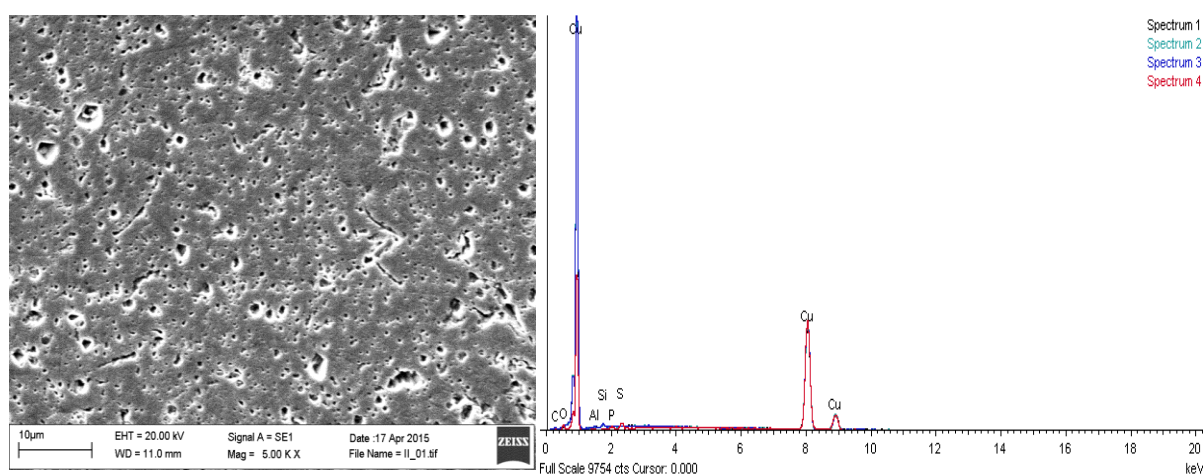


Slika 4.12. SEM snimak i EDX analiza površine bakra na vazduhu

Tabela 4.12. Kvantitativni sastav analizirane površine na vazduhu na osnovu EDX spektara

Spektar	Maseni udeo (%)	
	C	Cu
Spectrum 1	3,44	96,56
Spectrum 2	3,13	96,87
Spectrum 3	2,72	97,28

Morfologija površine bakra nakon 24 sata izlaganja dejstvu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) i dobijen EDX spektar predstavljeni su na slici 4.13.



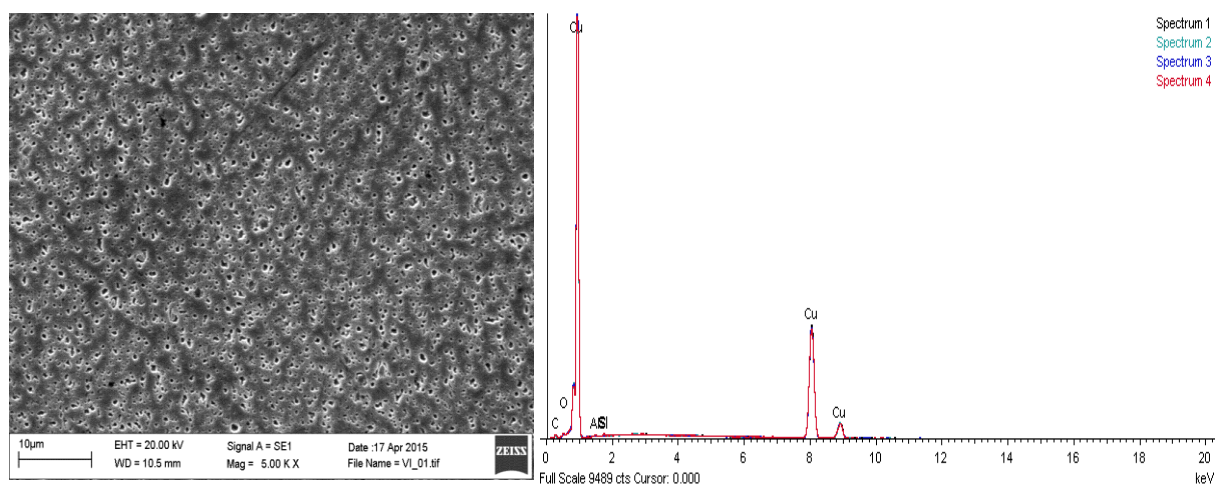
Slika 4.13. SEM snimak i EDX analiza bakarne površine u korozionoj sredini na sobnoj temperaturi

Kao što se iz priloženog SEM snimka vidi, nakon dejstva korozivne sredine bakarna površina je nagrižena. Može se registrovati prisustvo velikog broja korozivnih jamica različitih dimenzija. Iz EDX spektra se vidi da je na površini bakra nakon dejstva korozivne sredine, za razliku od površine koja je bila na vazduhu, prisutna određena količina kiseonika i sumpora što je znak da je površina uzorka prekrivena produktima korozije, odnosno oksidima i/ili sulfatima bakra. Kvantitativni sastav bakarne površine nakon tretiranja kiselim rastvorom sulfata određen EDX analizom takođe je prikazan u tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Kvantitativni sastav analizirane površine u korozionoj sredini na osnovu EDX spektara

Spektar	Maseni udeo (%)						
	C	O	Al	Si	P	S	Cu
Spectrum 1	3,12	-	0,40	0,45	-	-	96,03
Spectrum 2	3,15	-	-	0,38	-	-	96,47
Spectrum 3	2,94	-	-	0,72	-	-	96,34
Spectrum 4	-	1,69	-	-	0,63	0,93	96,75

SEM snimak i rezultati EDX analize bakarne površine nakon 24 sata dejstva kiselog 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u koji je dodat derivat MFDT prikazani su na slici 4.14.



Slika 4.14. SEM snimak i EDX analiza površine bakra u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu 10·10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> MFDT na sobnoj temperaturi

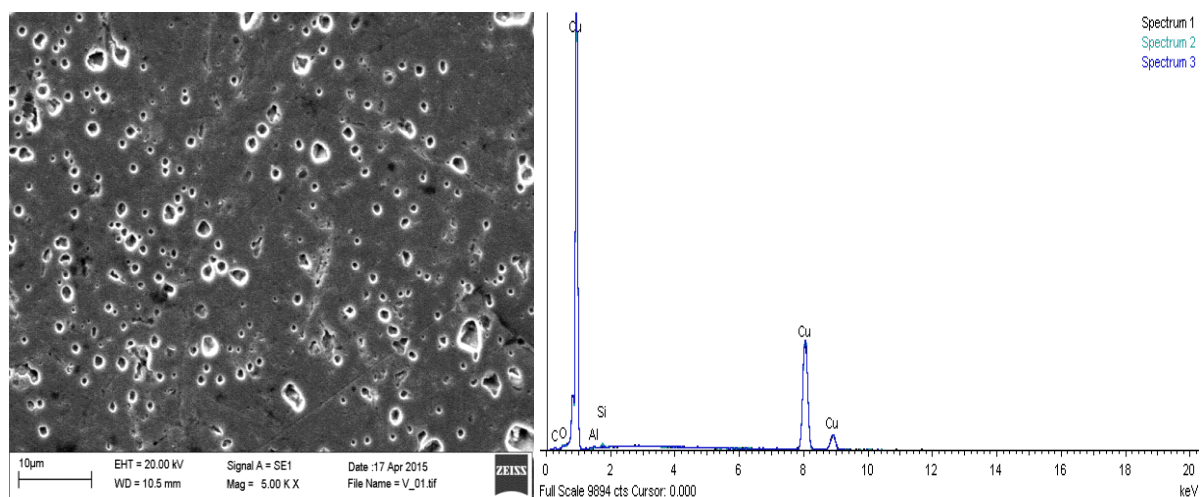
SEM analiza otkriva da je u prisustvu datog inhibitora cela površina bakra nagrižena, mada su koroziona oštećenja po dimenzijama znatno manja nego u odsustvu ispitivanog derivata tiazola. EDX spektri pokazuju pikove koji potiču od kiseonika što dodatno potvrđuje prisutvo korozivnih produkata na ispitivanoj površini. Za razliku od površine koja je bila izložena dejstvu korozivne sredine, prisustvo sumpora nije registrovano što može predstavljati znak da se rastvaranje bakra u datim uslovima odigrava samo do bakar(I)-oksida i ne nastavlja se dalje, kao u korozivnoj sredini, uz formiranje sulfata bakra. Maseni procenti elemenata prisutnih na površini bakra nakon dejstva rastvora inhibitora MFDT određeni EDX analizom sumirani su u tabeli 4.14. Registrovano je znatno manje oksida nego u korozivnoj sredini, iako prisustvo molekula inhibitora na bakarnoj površini nije zabeleženo uz pretpostavku da je inhibitorski film jako tanak usled čega ga snop elektrona iz SEM probija i ne dobija se signal.

Tabela 4.14. Kvantitativni sastav analizirane površine u rastvoru inhibitora MFDT na osnovu EDX spektara

Spektar	Maseni udeo (%)				
	C	O	Al	Si	Cu
Spectrum 1	4,00	0,64	0,32	-	95,05
Spectrum 2	3,40	-	0,31	0,28	96,00
Spectrum 3	4,12	-	-	-	95,88
Spectrum 4	4,05	0,69	-	0,42	94,84

SEM mikrografija dobijena nakon 24 sata izlaganja pločice bakra kiselom rastvoru sulfata u prisustvu inhibitora TEBOT prikazana na slici 4.15, pokazuje da je površina uzorka manje oštećena u odnosu na površinu koja je bila izložena dejstvu korozivne sredine kao i rastvoru inhibitora MFDT. EDX spektar (slika 4.15) potvrđuje prisustvo kiseonika, kao i to

da je prisutan u manjoj količini u poređenju sa EDX spektrima prikazanim na slici 4.13 i slici 4.14. EDX analizom određeni su maseni udeli svih elemenata prisutnih na površini bakra nakon tretiranja rastvorom inhibitora TEBOT i prikazani u tabeli 4.15. Registrovano je oko 38% manje oksida na metalnoj površini nego što je u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  što znači da TEBOT u datim uslovima štiti bakar od korozije iako se zaštita ne ostvaruje preko cele površine uzorka. Kao i u slučaju derivata MFDT, EDX analizom nisu detektovani pikovi koji potiču od pojedinih atoma u molekulu tiazola, a koji bi mogli da potvrde adsorpciju molekula inhibitora na površini uzorka.

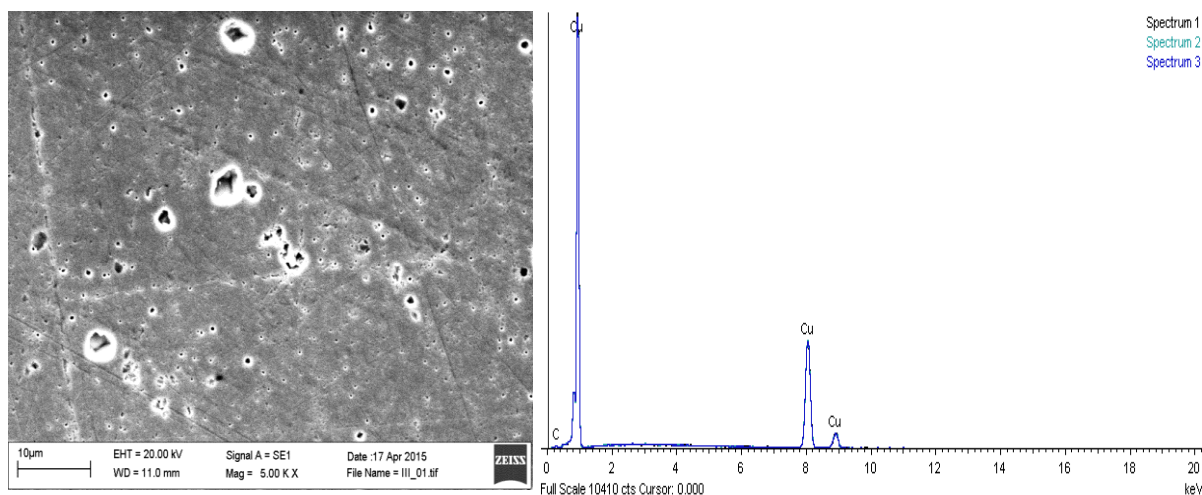


Slika 4.15. SEM snimak i EDX analiza površine bakra u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  TEBOT na sobnoj temperaturi

Tabela 4.15. Kvantitativni sastav analizirane površine u rastvoru inhibitora TEBOT na osnovu EDX spektara

Spektar	Maseni udeo (%)				
	C	O	Al	Si	Cu
Spectrum 1	3,21	-	-	-	96,79
Spectrum 2	3,33	0,64	0,31	0,73	94,99
Spectrum 3	3,76	-	0,30	-	95,93

SEM mikrografija (slika 4.16) površine bakarne pločice nakon 24 sata tretiranja rastvorom inhibitora DABDT, u poređenju sa SEM morfologijom prikazanoj na slici 4.13, slici 4.14 i slici 4.15, pokazuje da je broj korozionih oštećenja znatno smanjen usled čega je površina mnogo homogenija. Izostanak pika koji potiče od kiseonika na EDX spektru (slika 4.16) ukazuje da produkti korozije, tačnije oksidi bakra, nisu prisutni na analiziranoj površini što predstavlja indicaciju da inhibitor DABDT pruža dobru zaštitu bakru od korozije. Takođe nije detektovano prisustvo derivata tiazola na ispitivanoj površini, kao u slučaju inhibitora MFDT i TEBOT. Kvantitativni sastav analizirane površine nakon izlaganja dejstvu rastvora inhibitora DABDT utvrđen EDX analizom sumiran je u tabeli 4.16.



*Slika 4.16.* SEM snimak i EDX analiza površine bakra u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  DABDT na sobnoj temperaturi

*Tabela 4.16.* Kvantitativni sastav analizirane površine u rastvoru inhibitora DABDT na osnovu EDX spektara

Spektar	Maseni udeo (%)	
	C	Cu
Spectrum 1	2,47	97,53
Spectrum 2	3,45	96,55
Spectrum 3	3,10	96,90

Na osnovu morfološke analize površine bakra u različitim sredinama, može se izvesti zaključak da među ispitivanim derivatima DABDT ispoljava najbolje inhibitorско dejstvo, zatim sledi TEBOT, dok MFDT pruža najslabiju zaštitu bakru od korozije. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa rezultatima ostalih metoda ispitivanja korozije koje su primenjene u ovom radu, a na osnovu kojih je određena i inhibitorска efikasnost ispitivanih derivata tiazola.

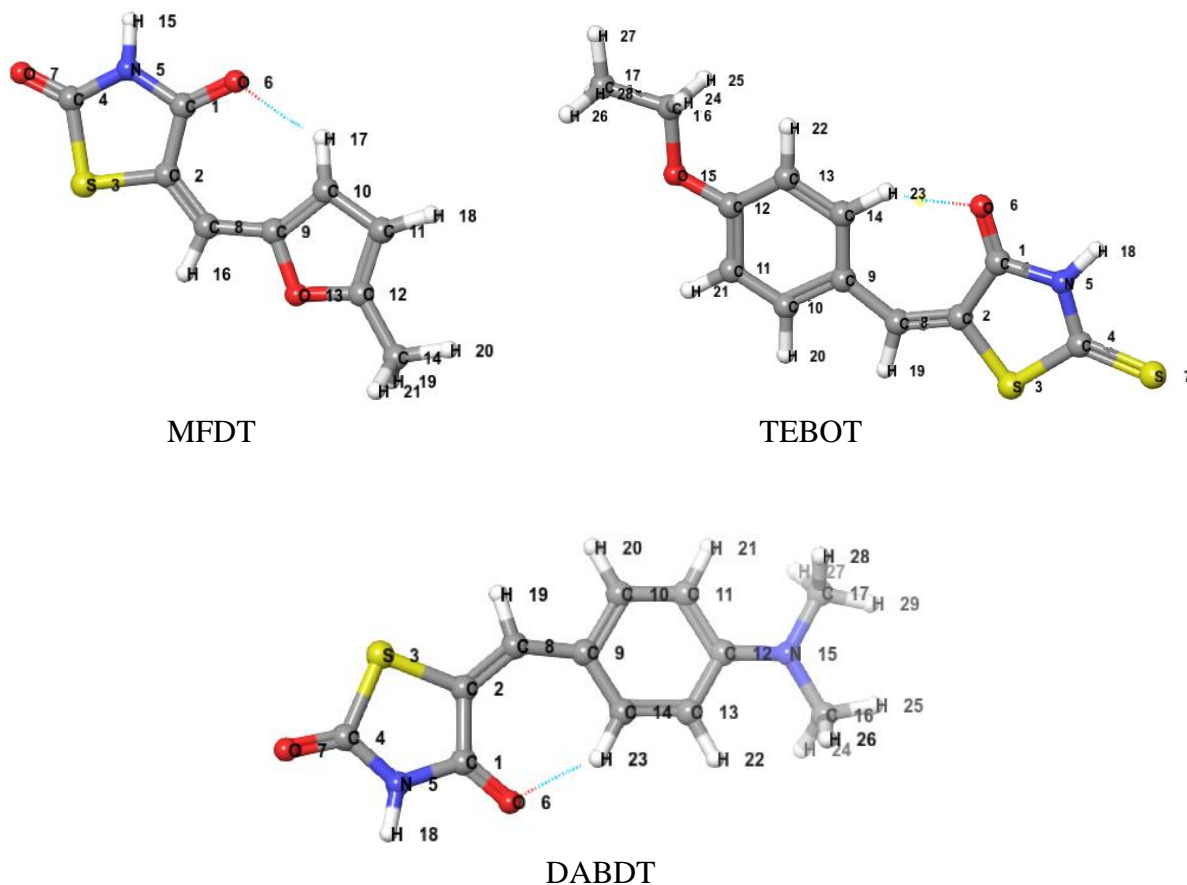
## 4.7. TEORIJSKI PRORAČUNI

Kako bi se podržali eksperimentalni rezultati merenja dobijeni gravimetrijskom metodom određivanja gubitka mase, potenciostatskom polarizacijom, impedansnom spektroskopijom, merenjima kvarc kristalnom mikrovagom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i dobile informacije o donor-akceptorskim interakcijama između ispitivanih derivata tiazola i bakra urađeni su teorijski proračuni na nivou teorije funkcionala gustine.

DFT izračunavanja rađena su u programu Jaguar 8.8, implementiranom u Schrödinger Material Suite 2015-2. Geometrija ispitivanih jedinjenja optimizovana je korišćenjem B3LYP-D3 izmensko-korelacionih funkcionala, sa korekcijom disperzije i 6-31+G(d,p) setom osnovnih funkcija. Na osnovu optimizovane molekulske strukture ispitivanih derivata tiazola izračunati su sledeći kvantno hemijski parametri: energija popunjene orbitale na

najvišem energetsom nivou,  $E_{\text{HOMO}}$ , energija nepopunjene orbitale na najnižem energetsom nivou,  $E_{\text{LUMO}}$ , energetska razlika HOMO-LUMO,  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \Delta E$ .

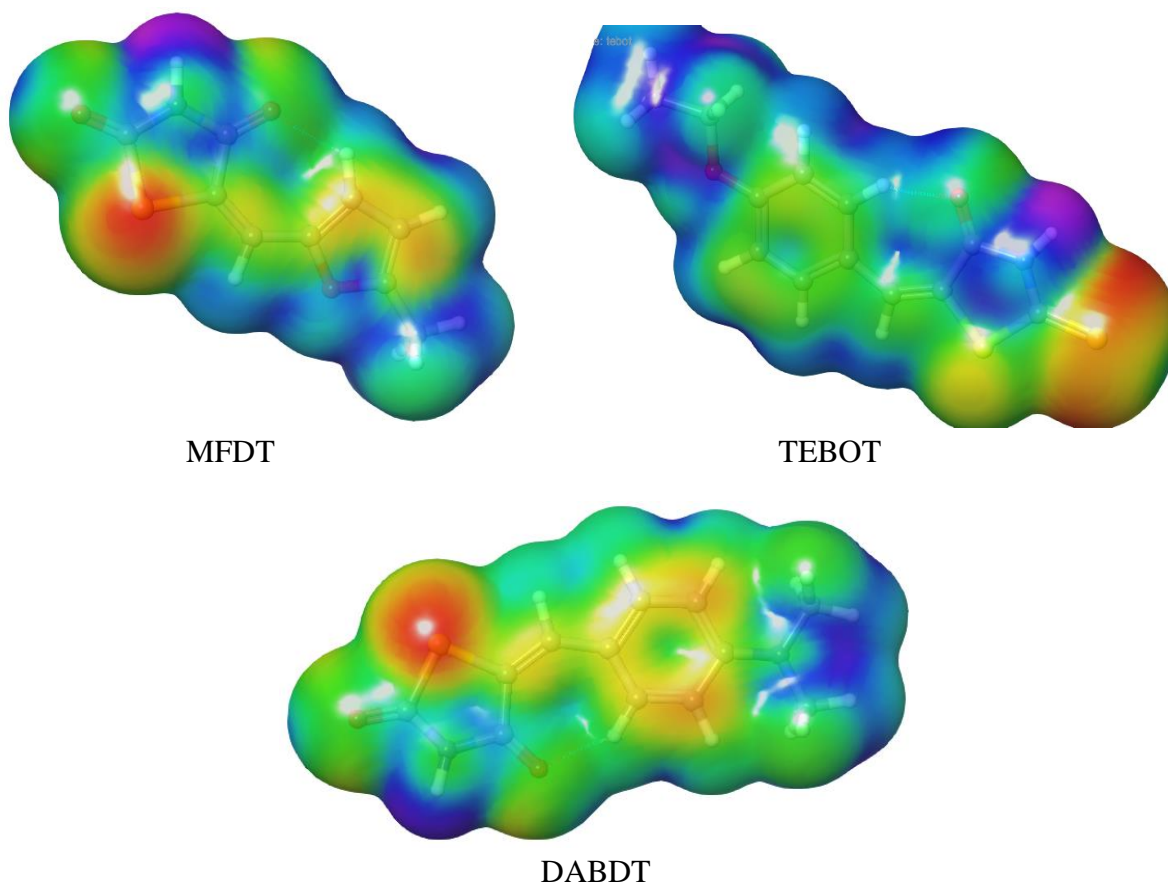
Optimizovane geometrije molekula MFDT, TEBOT i DABDT i numeracija konstitutivnih atoma prikazane su na slici 4.17.



Slika 4.17. Optimizovane strukture ispitivanih inhibitora

Rezultati teorijskih proračuna u okvirima DFT teorije za raspored ukupne površine elektronske gustine u molekulima MFDT, TEBOT i DABDT prikazani su na slici 4.18.

Kao što se sa slike 4.18 vidi najveća gustina elektrona kod inhibitora MFDT i DABDT registrovana je na atomu sumpora tiazolnog prstena, S3 (crvena boja), dok je kod inhibitora TEBOT takođe na atomu sumpora ali S7, što sugerise pretpostavku da se adsorpcija molekula MFDT i DABDT na površini bakra odigrava preko atoma sumpora S3, a molekula TEBOT preko atoma sumpora S7. Ostali reakcioni centri molekula inhibitora su pretežno u oblasti delokalizacije elektrona konjugovanih dvostrukih veza, pri čemu se sa slike 4.18 vidi (žuta boja) da je delokalizacija ovih elektrona značajno veća u molekulu DABDT u odnosu na molekule MFDT i TEBOT.

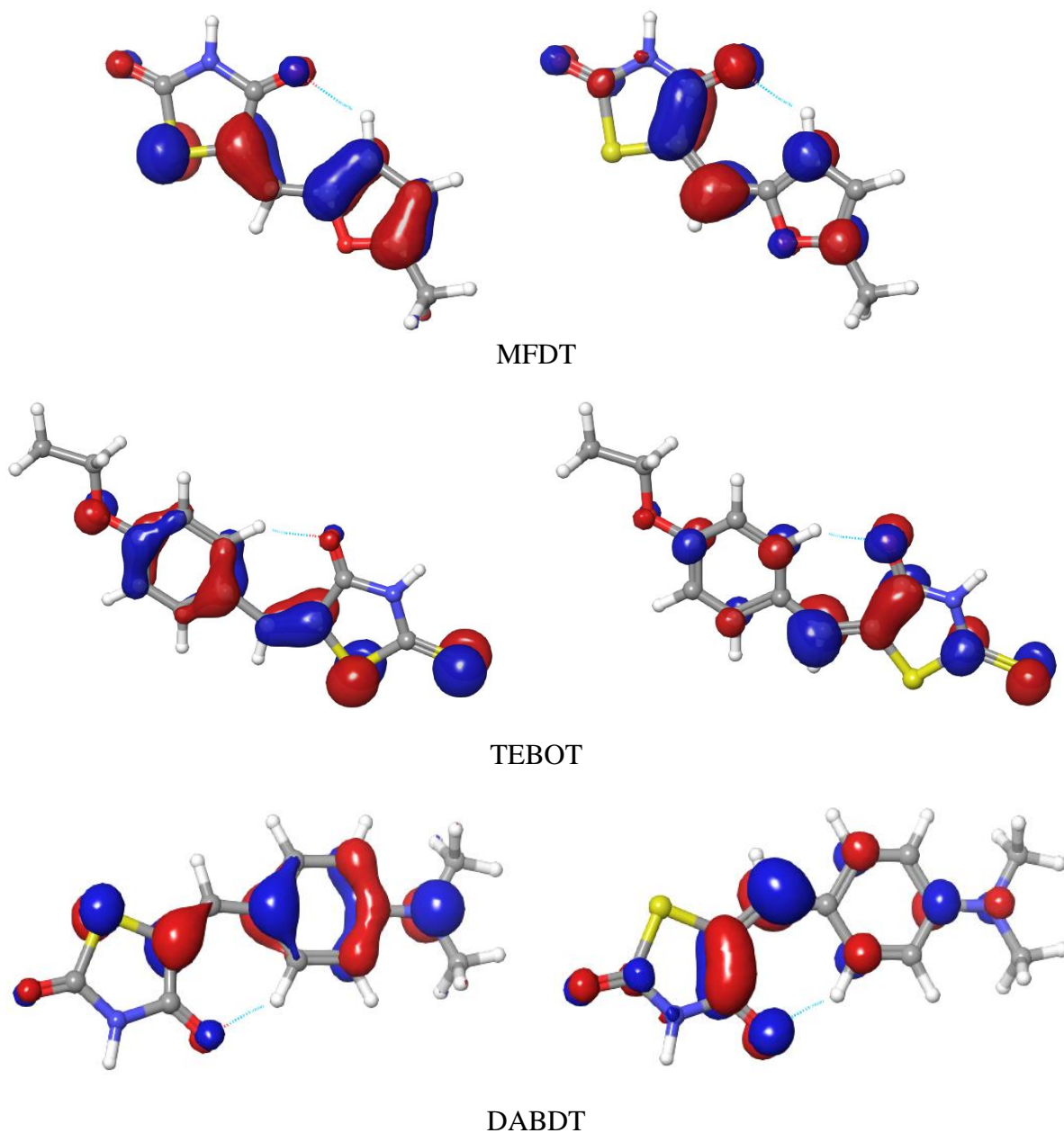


*Slika 4.18.* Raspored ukupne površine elektronske gustine u molekulima ispitivanih derivata tiazola

Detaljnije informacije o mehanizmu razmene naelektrisanja između ispitivanih derivata i bakra mogu se dobiti analizom vrednosti energija HOMO i LUMO orbitala. Naime, na osnovu literaturnih podataka [123], energija HOMO orbitale predstavlja pokazatelj sposobnosti molekula da otpušta elektrone. Veća vrednost energije HOMO orbitale ukazuje na veću tendenciju molekula da donira elektrone u prazne molekulske orbitale molekula akceptora. Nasuprot tome, energija LUMO orbitale izražava sposobnost molekula da primi elektrone. Važno je napomenuti da niža energija LUMO orbitale ukazuje na veću sposobnost molekula da primi elektrone. HOMO i LUMO orbitale molekula MFDT, TEBOT i DABDT prikazane su na slici 4.19.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.19 može se uočiti da je elektronska gustina graničnih molekulskih orbitala srazmerno distribuirana kroz molekule ispitivanih derivata tiazola, kao što je i očekivano uglavnom oko heteroatoma i konjugovanih dvostrukih veza. Elektronska gustina HOMO orbitale približno je proporcionalna elektronskoj gustini LUMO orbitale u molekulima MFDT, TEBOT i DABDT, što ukazuje na činjenicu da pri interakciji između molekula inhibitora i površine bakra može doći do prenosa elektrona.





Slika 4.19. Granične molekulske orbitale ispitivanih inhibitora: HOMO (levo), LUMO (desno)

Vrednosti  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  i  $\Delta E$  ispitivanih derivata tiazola date su u tabeli 4.17. Iz podataka prikazanih u tabeli 4.17 jasno se vidi da molekuli MFDT i TEBOT imaju približno iste vrednosti  $E_{\text{HOMO}}$ , a koje su ujedno i manje od vrednosti  $E_{\text{HOMO}}$  derivata DABDT. Dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanjem, s obzirom da je u svim eksperimentalnim ispitivanjima najbolja zaštitna funkcija registrovana u slučaju derivata DABDT, što je pripisano jačoj adsorpciji ovog molekula na površini bakra usled lakšeg doniranja elektrona, dok je u slučaju druga dva inhibitora utvrđena manja efikasnost, kao i relativno mala međusobna razlika ( $\sim 10\%$ ). S druge strane, ako se uporede vrednosti  $E_{\text{LUMO}}$  ispitivanih derivata tiazola može se uočiti da se one smanjuju sledećim redosledom:  $E_{\text{LUMO}}$  (DABDT) >  $E_{\text{LUMO}}$  (TEBOT) >  $E_{\text{LUMO}}$  (MFDT), što znači da DABDT od svih ispitivanih inhibitora ima

najmanju težnju da primi elektrone. Uz već navedenu pretpostavku da se adsorpcija ispitivanih inhibitora na bakarnoj površini odigrava pretežno doniranjem elektrona molekula tiazola bakru vrednosti  $E_{LUMO}$  su takođe u skladu sa rezultatima eksperimentalnih ispitivanja inhibitorskog dejstva odabranih derivata tiazola.

Energija  $\Delta E$  je važan parametar za praćenje zavisnosti jačine adsorpcije molekula na površini metala od reaktivnosti molekula. Na osnovu literaturnih podataka [124], smanjenje vrednosti  $\Delta E$  indicira porast reaktivnosti molekula, što olakšava adsorpciju i povećava efikasnost inhibitora. Vrednosti  $\Delta E$  smanjuju se redosledom:  $\Delta E$  (TEBOT) >  $\Delta E$  (MFDT) >  $\Delta E$  (DABDT), što potvrđuje da među ispitivanim derivatima DABDT obezbeđuje najveći stepen zaštite bakra od korozije.

Tabela 4.17. Kvantno hemijski parametri molekula ispitivanih inhibitora

Molekul	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
MFDT	-5,756	-2,235	3,521
TEBOT	-5,809	-2,170	3,639
DABDT	-5,266	-1,927	3,339

Primenom dodatnih kriterijuma, tzv. Fukui funkcija može se dobiti još detaljniji uvid u mehanizam prenosa naelektrisanja između molekula ispitivanih derivata tiazola i bakarne površine. Fukui funkcije pružaju informacije o selektivnosti molekula, odnosno o atomima u molekulu koji imaju tendenciju da primaju i doniraju elektrone. Fukui funkcije, nukleofilna ( $f^+$ ) i elektrofilna ( $f^-$ ), mogu se izračunati pomoću izraza [125]:

$$f^+ = q_{(N+1)} - q_{(N)} \quad (4.25.)$$

$$f^- = q_{(N)} - q_{(N-1)} \quad (4.26.)$$

gde  $q_{(N+1)}$ ,  $q_{(N)}$ ,  $q_{(N-1)}$  predstavljaju naelektrisanja atoma. Atomi koji imaju najveće vrednosti  $f^+$  i  $f^-$  najpogodniji su za nukleofilni i elektrofilni napad, ponaosob. Vrednosti  $f^+$  i  $f^-$  konstitutivnih atoma ispitivanih molekula sumirane su u tabeli 4.18.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 4.18 očigledno da je za nukleofilni napad u molekulima sva tri ispitivana inhibitora najreaktivniji centar na atomu C8, preko kojeg molekuli inhibitora mogu da prime elektrone metala. U slučaju sva tri ispitivana jedinjenja ove vrednosti su i brojučano približno iste, što može sugerisati da primanje elektrona od strane ispitivanih molekula nije dominantna reakcija pri zaštiti bakra od korozije pri datim uslovima. S druge strane vrednosti  $f^-$  ukazuju na veoma različit raspored elektrondonorskih centara u molekulima ispitivanih inhibitora. Naime, kod derivata MFDT približno podjednako pogodni centri za elektrofilni napad su distribuirani na veći broja atoma: S3, C2 i C12, kod TEBOT centri mogućih elektrofilnih napada su na atomima sumpora S3 i S7, dok u slučaju derivata DABDT atom azota N15 predstavlja jedini upečatljiv donor elektrona. Iako je centar za mogući elektrofilni napad u slučaju derivata DABDT na samo jednom atomu, neophodno je napomenuti da je vrednost  $f^-$  atoma azota N15 značajno veća u poređenju sa vrednostima  $f^-$  navedenih atoma u molekulima MFDT i TEBOT, stoga se može smatrati da

vrednost  $f^-$  opisuje postojeću razliku u inhibitorskoj efikasnosti ispitivanih derivata tiazola. Potvrda toga jeste jako dobra korelacija ( $r = 0,996$ ) između srednjih vrednost  $f^-$  navedih atoma koji su odgovorni za prenos elektrona bakru i srednje vrednosti inhibitorске efikasnosti ispitivanih derivata tiazola određene gravimetrijskom metodom merenja gubitka mase, impedansnom spektroskopijom i potenciostatskom polarizacijom.

Tabela 4.18. Fukui funkcije atoma odabranih derivata tiazola

Atom	$f^+$			$f^-$		
	MFDT	TEBOT	DABDT	MFDT	TEBOT	DABDT
C1	0,1347	0,1266	0,1453	0,0159	0,0073	0,0137
C2	0,1082	0,0756	0,0925	<b>0,1674</b>	0,1278	0,1324
S3	0,0098	0,0037	0,0072	<b>0,1770</b>	<b>0,1813</b>	0,1004
C4	0,0399	0,0866	0,0411	0,0105	0,0022	0,0082
N5	0,0123	0,0061	0,0130	0,0011	0,0059	0,0012
O6	0,1063	0,1060	0,1078	0,0420	0,0190	0,0338
O7	0,0357	-	0,0356	0,0353	-	0,0232
S7	-	0,1284	-	-	<b>0,1872</b>	-
C8	<b>0,2801</b>	<b>0,2471</b>	<b>0,2848</b>	0,0401	0,0513	0,0127
C9	0,0024	0,0070	0,0074	0,1573	0,1019	0,1398
C10	0,1291	0,0487	0,0600	0,0952	0,0282	0,0203
C11	0,0057	0,0003	0,0036	0,0640	0,0454	0,0917
C12	0,0976	0,0701	0,0807	<b>0,1667</b>	0,0816	0,0552
O13	0,0257	-	-	0,0027	-	-
C13	-	0,0020	0,0034	-	0,0374	0,0850
C14	0,0006	0,0722	0,0719	0,0042	0,0462	0,0171
O15	-	0,0168	-	-	0,0680	-
N15	-	-	0,0307	-	-	<b>0,2021</b>
C16	-	-0,0005	0,0011	-	0,0001	0,0055
C17	-	0,0003	0,0009	-	0,0003	0,0052

## 5. ZAKLJUČAK

1. Na osnovu svih rezultata prikazanih u ovom radu može se kao osnovni zaključak izdvojiti da sva tri ispitivana derivata tiazola, MFDT, TEBOT i DABDT, inhibiraju koroziju bakra u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3). Inhibitorska efikasnost raste sa porastom koncentracije inhibitora i prati redosled: MFDT < TEBOT < DABDT.
2. Efikasnost inhibitora u funkciji koncentracije određena gravimetrijskom metodom merenja gubitka mase pokazuje isti trend kao i vrednosti određene pomoću primenjenih elektrohemijskih metoda u ovom radu.
3. Rezultati dobijeni merenjem impedanse bakarne elektrode ukazuju da je mehanizam elektrohemijskog rastvaranja bakra u kiselom rastvoru sulfata pod dominantnom difuzionom kontrolom, dok je u prisustvu ispitivanih derivata tiazola proces korozije bakra aktivaciono kontrolisan. Otpor prenosa naelektrisanja raste sa porastom koncentracije inhibitora, a dobijene manje vrednosti za kapacitet dvojnog sloja u inhibitorским rastvorima, u poređenju sa vrednošću u korozionoj sredini, sugerišu da se zaštita bakra od korozije ostvaruje adsorpcijom molekula inhibitora na površini metala.
4. Na osnovu pomeranja korozionog potencijala u prisustvu inhibitora u odnosu na korozioni potencijal određen u rastvoru slepe probe sva tri ispitivana jedinjenja mogu se klasifikovati kao inhibitori korozije mešovitoг tipa. Međutim, izrazito smanjenje katodne gustine struje u prisustvu derivata MFDT i TEBOT ukazuje da navedena jedinjenja spadaju u dominantno katodni tip inhibitora. Značajno smanjenje katodne i anodne gustine struje u blizini korozionog potencijala u prisustvu derivata DABDT potvrđuje da je dati derivat mešoviti inhibitor korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata.
5. Polarizacionim merenjima utvrđeno je da inhibitorska efikasnost takođe raste i sa porastom temperature, usled čega su i vrednosti za prividnu energiju aktivacije kao i Arenijusov predeksponencijalni faktor niže u prisustvu inhibitora MFDT, TEBOT i DABDT u poređenju sa vrednostima za slepu probu.
6. Adsorpcija inhibitora MFDT i TEBOT na površini bakra u kiselom  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  odigrava se prema Bokris-Svinkels adsorpcionoj izotermi ( $X = 1$ ), adsorpcija derivata DABDT prati model Lengmirove adsorpcione izoterme, dok se ravnotežne konstante procesa adsorpcije povećavaju sledećim redosledom:  $K_{\text{ads}}$  (MFDT) <  $K_{\text{ads}}$  (TEBOT) <  $K_{\text{ads}}$  (DABDT). Adsorpcija sva tri ispitivana derivata tiazola je endoterman proces praćen porastom ukupne entropije sistema.
7. Porast inhibitorske efikasnosti sa porastom temperature i vrednosti parametara: prividne energije aktivacije, standardne slobodne energije adsorpcije i standardne entalpije adsorpcije, ukazuju da je adsorpcija sva tri ispitivana jedinjenja kompleksne prirode i pretežno hemijskog karaktera.
8. Inhibitorske efikasnosti i razlike u performansu ispitivanih derivata tiazola određene su pre svega hemijskom strukturom molekula i osobinama supstituenata, a zatim i upotrebljenim koncentracijama ispitivanih derivata i temperaturama na kojima su rađena merenja u kiselom  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

9. *In situ* merenja gubitka mase bakarne elektrode elektrohemijском kvarc kristalnom mikrovagom pokazala su da prisustvo sva tri ispitivana inhibitora dovodi do usporavanja procesa elektrohemijского rastvaranja bakra. Merljiva adsorpcija molekula DABDT ukazuje da se na površini bakra formira tanak zaštitni film, dok u slučaju druga dva ispitivana inhibitora registrovan gubitak mase bakarne elektrode sugerise da je adsorbovan film manje kompaktan u poređenju sa filmom koji formiraju molekuli DABDT .
10. Rezultati SEM/EDX analize su pokazali da 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu ispitivanih derivata MFDT, TEBOT i DABDT izaziva morfološke promene na površini bakra u odnosu na netretiranu bakarnu površinu na vazduhu. Nakon dejstva inhibitorских rastvora, u poređenju sa korozionom sredinom, dolazi do smanjenja korozionih oštećenja na metalnoj površini. Praćenjem morfoloških promena površine bakra utvrđeno je da najbolju korozionu zaštitu pruža derivat DABDT, zatim sledi TEBOT i na kraju MFDT, što je u dobroj saglasnosti sa rezultatima hemijske metode i elektrohemijских metoda korišćenih u ovom radu.
11. Teorijskim proračunima na nivou teorije funkcionala gustine utvrđeno je preko kojih reakcionih centara molekula ispitivanih inhibitora je ostvariva donor-akceptorska interakcija sa površinom bakra. Najbolje inhibitorске karakteristike kao i u eksperimentalnim ispitivanjima registrovane su za derivat DABDT.

## 6. SUMMARY

1. Based on the results presented in this work can be extracted as the main conclusion that all three investigated thiazole derivatives, MFDT, TEBOT and DABDT, inhibit corrosion of copper in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH 3). Inhibition efficiency increases with increasing concentration of inhibitors and follows the order: MFDT < TEBOT < DABDT.
2. The efficiency of the inhibitors determined in a function of the concentrations by weight loss method shows the same trend as the values determined by applied electrochemical methods in this paper.
3. The results obtained by measuring the impedance of the copper electrode suggest that the mechanism of electrochemical dissolution of copper in acidic sulfate solution is under dominant diffusion control, while in the presence of tested thiazole derivatives corrosion of copper is controlled by the process of the activation. Charge transfer resistance increases with increasing concentration of inhibitors, and the resulting smaller values of double layer capacitance in inhibiting solutions, relative to the value in a corrosive environment, strongly suggest that protection of copper against corrosion is achieved by adsorption of the inhibitors molecules on the surface of the metal.
4. Based on the displacement of the corrosion potential in the presence of inhibitors relative to the corrosion potential determined in a blank solution all three tested compounds can be classified as a mixed type corrosion inhibitors. However, a marked reduction in the cathodic current density in the presence of derivatives MFDT and TEBOT indicates that these compounds are provided in the dominant cathodic type inhibitors. Significant reduction of cathodic and anodic current density near the corrosion potential in the presence of derivative DABDT confirms that a given derivative is a mixed type inhibitor of copper corrosion in acidic sulfate solution.
5. The polarization measurements showed that the inhibition efficiency also increases with increasing temperature, causing lower values of the apparent activation energy and Arrhenius preexponential factor in the presence of inhibitors MFDT, TEBOT and DABDT compared with the values for the blank solution.
6. The adsorption of inhibitors MFDT and TEBOT on the copper surface in acidic  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution obeys Bockris-Swinkels adsorption isotherm ( $X = 1$ ), adsorption of derivative DABDT follows Lengmir adsorption isotherm model, while the adsorption equilibrium constants increase in the following order:  $K_{\text{ads}} (\text{MFDT}) < K_{\text{ads}} (\text{TEBOT}) < K_{\text{ads}} (\text{DABDT})$ . Adsorption of all three thiazole derivatives is endothermic process accompanied by an increase in the entire entropy of the system.
7. The increase in inhibition efficiency with increasing temperature and the values of the parameters: the apparent activation energy, the standard free energy of adsorption and the standard enthalpy of adsorption, indicating that the adsorption of all three investigated compounds is complex in nature and mainly the chemisorption type.
8. Inhibition efficiencies and differences in the performance of the investigated thiazole derivatives are determined primarily by the structure of molecules and chemical characteristics of the substituents, and then applied concentrations of tested

compounds and the temperatures at which the measurements were carried out in acidic  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution.

9. *In situ* measurements of mass loss copper electrode by electrochemical quartz crystal microbalance have shown that the presence of all three inhibitors leads to slowing down the process of electrochemical dissolution of copper. Measurable adsorption of molecules DABDT point to formation of a thin protective film on copper surface, while in the case of the other two tested inhibitors registered weight loss of the copper electrode suggest that the adsorbed film is less compact in comparison with the film that forming molecules DABDT.
10. Results of SEM/EDX analysis showed that the  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH 3) without and with tested derivatives MFDT, TEBOT and DABDT causes morphological changes on the copper surface in comparison to an untreated copper surface to air. After the influence of the inhibitors solutions, compared to the corrosive environment, there is a reduction of corrosion damage on the metal surface. It has been found by following the morphological changes on the surface of copper that the best corrosion protection providing derivative DABDT, followed TEBOT and eventually MFDT, which is in good agreement with the results of chemical method and electrochemical methods used in this paper.
11. The theoretical calculations at the density functional theory level was established through which reactive centers of the tested inhibitors molecules is feasible donor-acceptor interaction with the copper surface. The best inhibitory characteristics as in experimental investigations were registered for derivative DABDT.

## 7. LITERATURA

- [1] M.G. Fontana, N.D. Green, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1978.
- [2] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2737–2749.
- [3] C. Whitman, M.M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo, T. Omstead, Ultralarge scale integrated metallization and interconnects, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1893–1897.
- [4] M.A.C. Campos, A.K. Trilling, M. Yang, M. Giesbers, J. Beekwilder, J.M.J. Paulusse, H. Zuilhof, Self-assembled functional organic monolayers on oxide-free copper, *Langmuir* 27 (2011) 8126–8133.
- [5] S. Magaino, Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 377–382.
- [6] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, *Corros. Sci.* 46 (2004) 109–135.
- [7] X. Liao, F. Cao, L. Zheng, W. Liu, A. Chen, J. Zhang, C. Cao, Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3289–3298.
- [8] M. Metikoš-Huković, R. Babić, A. Marinović, Spectrochemical characterization of benzotriazole on copper, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4045–4051.
- [9] V. Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush, G.S. Frankel, Copper corrosion with and without inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2253–2259.
- [10] E. Mattsson, J.O'M. Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1586–1601.
- [11] W.H. Smyrl, *Electrochemical Materials Science*, in: J.O'M. Bockris, B. Conway, E. Yager, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1981.
- [12] G.G.O. Cordeiro, O.E. Barcia, O.R. Mattos, Copper electrodisolution mechanism in a 1 M sulphate medium, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 319–324.
- [13] D.K.Y. Wong, B.A.W. Collier, D.R. MacFarlane, A kinetic model for the dissolution mechanism of copper in acidic sulfate solutions, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2121–2127.
- [14] Y. Lu, W. Wang, H. Xu, X. Kong, J. Wang, Copper corrosion and anodic electrodisolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.* 52 (2010) 780–787.
- [15] D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole, *Corros. Sci.* 82 (2014) 271–279.
- [16] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S.M.L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulphuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 112–119.
- [17] R.F.V. Villamil, G.G.O. Cordeiro, J. Matos, E. D'Elia, S.M.L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 448–452.



- [18] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – a review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116.
- [19] G. Gece, Review drugs: a review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3873–3898.
- [20] A. Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, A study of the corrosion inhibition of carbon-steel in diluted ammonia media using 2-mercapto-benzothiazol (MBT), *Acta Chim. Slov.* 51 (2004) 127–136.
- [21] M.R. Louthan Jr., Hydrogen embrittlement of metals: a primer for the failure analyst, *J. Fail. Anal. Prev.* 8 (2008) 289–307.
- [22] A.S. Fouda, A.A. El-Aal, A.B. Kandil, The effect of some phthalimide derivatives on the corrosion behaviour of copper in nitric acid, *Anti-Corros. Method. M.* 52/2 (2005) 96–101.
- [23] G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortato, Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3467–3474.
- [24] G. Tansug, T. Tuken, E.S. Giray, G. Fındıkkıran, G. Sığırcık, O. Demirkol, M. Erbil, A new corrosion inhibitor for copper protection, *Corros. Sci.* 84 (2014) 21–29.
- [25] R. Walker, Benzotriazole a corrosion inhibitor for antiques, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 789–791.
- [26] R.B. Faltermeier, A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts, *Stud. Conserv.* 43 (1998) 121–128.
- [27] M.M. Musiani, G. Mrngoli, An electrochemical and SERS investigation of the influence of pH on the effectiveness of some corrosion inhibitors of copper, *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 187–202.
- [28] G. Xue, J. Ding, Chemisorption of a compact polymeric coating on copper surfaces from a benzotriazole solution, *Appl. Surf. Sci.* 40 (1990) 327–332.
- [29] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, SERS and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1011–1017.
- [30] M. Scendo, J. Malyszko, The influence of benzotriazole and tolyltriazole on the copper electrodeposition on polycrystalline platinum from acidic chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1758–1762.
- [31] A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finšgar, I. Milošev, What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper?, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16657–16668.
- [32] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M.D. Colle, On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1221–1237.
- [33] M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Paić, Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 617–624.
- [34] K.F. Khaled, M.A. Amin, Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO<sub>3</sub>, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2098–2106.

- [35] K.F. Khaled, S.A. Fadl-Allah, B. Hammouti, Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 148–155.
- [36] K.F. Khaled, M.A. Amin, N.A. Al-Mobarak, On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 601–613.
- [37] A. Arancibia, J. Henriquez-Roman, M.A. Paez, L. Padilla-Campos, J.H. Zagal, J. Costamagna, G. Cardenas-Jiron, Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: an experimental and a theoretical approach, *J. Solid. State. Electr.* 10 (2006) 894–904.
- [38] A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1205–1215.
- [39] A. Frignani, M. Fonsati, C. Monticelli, G. Brunoro, Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: formation and characterization of the protective films, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1217–1227.
- [40] J. Bartley, N. Huynh, S.E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corros. Sci.* 45 (2003) 81–96.
- [41] N. Huynh, S.E. Bottle, T. Notoya, A. Trueman, B. Hinton, D.P. Schweinsberg, Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1257–1276.
- [42] N. Huynh, S.E. Bottle, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2583–2596.
- [43] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1073–1082.
- [44] S.E. Nataraja, T.V. Venkatesha, K. Manjunatha, B. Poojary, M.K. Pavithra, H.C. Tandon, Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2651–2659.
- [45] Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, I. Bertoti, K. Popov-Pergal, E. Kálmán, Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on copper surfaces, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 87–91.
- [46] Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kálmán, New inhibitors for copper corrosion, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1861–1869.
- [47] Gy. Vastag, A. Shaban, I. Felhősi, E. Kálmán, Study of inhibition properties of some thiazole derivatives against copper corrosion, *Zaštita Materijala* 53 (2012) 29–32.
- [48] Đ. Vaštag, J. Nakomčić, S. Apostolov, B. Matijević, Inhibitorske karakteristike derivata tiazola na koroziju bakra u kiseloj sredini, *Zaštita Materijala* 54 (2013) 371–376.
- [49] F.H. Al-Hajjar, F.M. Al-Kharafi, 2-amino-thiazole and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine as corrosion inhibitors for copper, *Corros. Sci.* 28 (1988) 163–171.
- [50] I.H.R. Tomi, A.H.R. Al-Daraji, S.A. Aziz, Synthesis, characterization, and study the inhibitory effect of thiazole and thiadiazole derivatives toward the corrosion of copper in

acidic media, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 45 (2015) 605–613.

[51] F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli, Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivatives against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1927–1937.

[52] E.M. Sherif, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8615–8623.

[53] E.M. Sherif, S. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6556–6562.

[54] E.M. Sherif, S. Park, 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4065–4079.

[55] E.M. Sherif, Inhibition of copper corrosion reactions in neutral and acidic chloride solutions by 5-ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine as a corrosion inhibitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2832–2845.

[56] Y.M. Tang, W.Z. Yang, X.S. Yin, Y. Liu, R. Wan, J.T. Wang, Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 479–483.

[57] L. Valek, S. Martinez, Copper corrosion inhibition by *Azadirachta indica* leaves extract in 0.5 M sulphuric acid, *Mater. Lett.* 61 (2007) 148–151.

[58] G. Brahmachari, Neem – an omnipotent plant: a retrospection, *ChemBioChem* 5 (2004) 408–421.

[59] B.S. Siddiqui, F. Afshan, S. Faizi, Three novel tetracyclic triterpenoids of biogenetic interest from the leaves of *Azadirachta indica*, *Tetrahedron* 57 (2001) 10281–10286.

[60] M.A. Quraishi, M. WajidKhan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S.V. Iyer, Influence of some thiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Anti-Corros. Method. M.* 43 (1996) 5–8.

[61] M.A. Quraishi, S. Ahmad, G. Venkatachari, Corrosion inhibition of mild steel in boiling hydrochloric acid by some thiazole derivatives, *B. Electrochem.* 18 (2002) 399–402.

[62] M.A. Quraishi, H.K. Sharma, Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 33–39.

[63] A.A. Al-Sarawy, A.S. Fouda, W.A.S. El-Dein, Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Desalination* 229 (2008) 279–293.

[64] S. Saydam, C. Alkan, Synthesis and characterization of a new thiazole Schiff base 5-bromo-2-hydroxybenzylidene-2-aminobenzothiazole and its complexes with Co(II), Cu(II) and Ni(II), *J. Polish Chem.* 75 (2001) 29–33.

[65] V.S. Bhat, V.S. Ijeri, A.K. Srivastava, Coated wire lead(II) selective potentiometric sensor based on 4-tert butylcalix[6]arene, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 99 (2004) 98–105.

[66] K.I. Aly, M.A. Hussein, Synthesis, characterization and corrosion inhibitive properties of new thiazole based polyamides containing diarylidencyclohexanone moiety, *Chinese. J. Polym. Sci.* 33 (2015) 1–13.

[67] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 868–875.

- [68] A. Manivel, S. Ramkumar, J.J. Wua, A.M. Asiri, S. Anandan, Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2,6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 463–470.
- [69] A.M. Badiea, K.N. Mohana, Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2231–2241.
- [70] A.V. Shanbhag, T.V. Venkatesha, R.A. Prabhu, B.M. Praveen, Inhibition effects of acetyl coumarines and thiazole derivatives on corrosion of zinc in acidic medium, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 571–576.
- [71] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368–3383.
- [72] S.J. Kashyap, V.K. Garg, P.K. Sharma, N. Kumar, R. Dudhe, J.K. Gupta, Thiazoles: having diverse biological activities, *Med. Chem. Res.* 21 (2012) 2123–2132.
- [73] Y. Tan, *Heterogeneous Electrode Processes and Localized Corrosion*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- [74] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, 2007.
- [75] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, New York, 2014.
- [76] I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- [77] D. Wang, B. Xiang, Y. Liang, S. Song, C. Liu, Corrosion control of copper in 3.5 wt.% NaCl solution by Domperidone: experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 85 (2014) 77–86.
- [78] W. Chen, S. Hong, H.B. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer, *Corros. Sci.* 61 (2012) 53–62.
- [79] D.Q. Zhang, X.M. He, Q.R. Cai, L.X. Gao, G.S. Kim, Arginine self-assembled monolayers against copper corrosion and synergistic effect of iodide ion, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1193–1198.
- [80] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – a combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234.
- [81] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276–289.
- [82] Y.C. Pan, Y. Wena, X.Y. Guo, P. Song, S. Shen, Y.P. Dub, H.F. Yang, 2-Amino-5-(4-pyridinyl)-1,3,4-thiadiazole monolayers on copper surface: observation of the relationship between its corrosion inhibition and adsorption structure, *Corros. Sci.* 73 (2013) 274–280.
- [83] C.C. Li, X.Y. Guo, S. Shen, P. Song, T. Xu, Y. Wen, H.F. Yang, Adsorption and corrosion inhibition of phytic acid calcium on the copper surface in 3 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.* 83 (2014) 147–154.
- [84] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation, *Corros. Sci.* 55 (2012) 254–266.

- [85] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acidic solution by Pheniramine drug: experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.
- [86] Z. Tao, W. He, S. Wang, S. Zhang, G. Zhou, A study of differential polarization curves and thermodynamic properties for mild steel in acidic solution with nitrophenyltriazole derivative, *Corros. Sci.* 60 (2012) 205–213.
- [87] O.L. Riggs Jr., *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed., C.C. Nathan, Houston, TX, 1973.
- [88] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129–134.
- [89] M. Yadav, S. Kumar, D. Behera, I. Bahadur, D. Ramjugernath, Electrochemical and quantum chemical studies on adsorption and corrosion inhibition performance of quinoline-thiazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 5235–5257.
- [90] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [91] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenee, 2,5-bis(nmethoxyphenyl)-1,3,4 oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2271–2289.
- [92] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, T.H. Li, Adsorption and inhibition of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4089–4098.
- [93] Y.S. Tan, M.P. Srinivasan, S.O. Pehkonen, S.Y.M. Chooi, Effects of ring substituents on the protective properties of self assembled benzenethiols on copper, *Corros. Sci.* 48 (2006) 840–862.
- [94] K.F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1811–1818.
- [95] S.M.A. Hosseini, M. Salari, E. Jamalizadeh, S. Khezripoor, M. Seifi, Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 100–105.
- [96] X. He, Y. Jiang, C. Li, W. Wang, B. Hou, L. Wu, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazolone on AA5052 in 1.0 M HCl solution, *Corros. Sci.* 83 (2014) 124–136.
- [97] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172–2181.
- [98] X. Wang, Y. Wan, Y. Gu, Y. Ma, F. Shi, W. Nui, Q. Wang, Inhibition and adsorptive behavior of synthesized 1,4-bis (2-benzimidazolyl) benzene on mild steel in 3 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1840–1853.
- [99] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977.

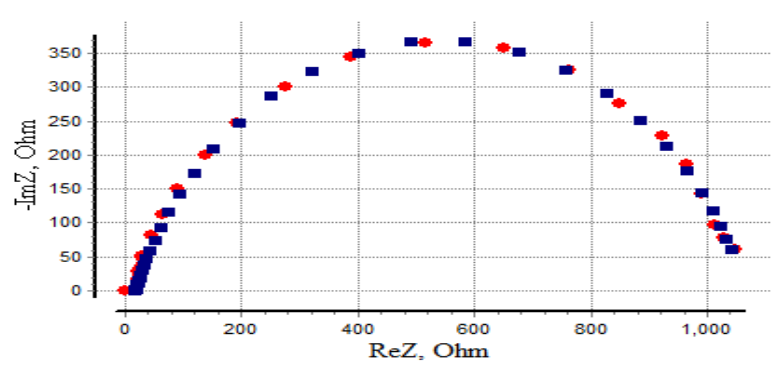
- [100] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.
- [101] J. Fu, J. Pan, Z. Liu, S. Li, Y. Wang, Corrosion inhibition of mild steel by benzopyranone derivative in 1.0 M HCl solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2072–2089.
- [102] A. Zarrouk, I. Warad, B. Hammouti, A. Dafali, S.S. Al-Deyab, N. Benchat, The effect of temperature on the corrosion of Cu/HNO<sub>3</sub> in the presence of organic inhibitor: part-2, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1516–1526.
- [103] J.O'M. Bockris, D.A.J. Swinkels, Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 736–743.
- [104] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, *Corros. Sci.* 68 (2013) 1–13.
- [105] S.M. Tawfik, Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface, *J. Mol. Liq.* 207 (2015) 185–194.
- [106] A.P. Hanza, R. Naderi, E. Kowsari, M. Sayebani, Corrosion behaviour of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with 1,4-di[1'-methylene-3'-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid, *Corros. Sci.* 107 (2016) 96–106.
- [107] S.A. Ali, G.T. Saeed, U.S. Rahman, The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253–266.
- [108] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 87 (2014) 27–39.
- [109] M.A. Ameer, A.M. Fekry, A. Othman, Electrochemical investigation of green inhibitor adsorption on low-carbon steel in produced water, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1964–1985.
- [110] L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M.A. Domínguez-Aguilar, E.A. Flores, P. Arellanes-Lozada, F. Jiménez-Cruz, Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 61 (2012) 171–184.
- [111] A. Doner, R. Solmaz, M. Ozcan, G. Kardas, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913.
- [112] F.P. Wang, W.L. Kang, H.M. Jin, *Corrosion Electrochemistry Mechanism, Methods and Applications*, Chemical Industrial Engineering Press, Beijing, 2008.
- [113] M. Mobin, S. Masroor, Cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6920–6940.
- [114] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, New York, 1998.
- [115] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.

- [116] A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali, F. Bentiss, Inhibitive properties and adsorption of purpald as a corrosion inhibitor for copper in nitric acid medium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2560–2568.
- [117] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 288–297.
- [118] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472–1481.
- [119] A.O. Yuce, G. Kardas, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86–94.
- [120] Y.C. Wu, P. Zhang, H.W. Pickering, D.L. Allara, Effect of KI on improving copper corrosion inhibition efficiency of benzotriazole in sulfuric acid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2791–2800.
- [121] K. Mallaiyaa, R. Subramaniama, S.S. Srikandana, S. Gowria, N. Rajasekaranb, A. Selvarajc, Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3857–3863.
- [122] H. Otmacic-Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2342–2348.
- [123] 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.
- [124] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Elmahi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, M.E. Touhami, M. Bouachrine, H. Oudda, S. Boukhris, An experimental and theoretical investigation of adsorption characteristics of a quinoxaline compound as corrosion inhibitor at carbon steel/hydrochloric acid interface, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 11474–11491.
- [125] S.Q. Hu, J.Q. Hu, C.C. Fan, X.L. Jia, J. Zhang, W.Y. Guo, Theoretical and experimental study of corrosion inhibition performance of new imidazoline corrosion inhibitors, *Acta Chim. Sinica* 68 (2010) 2051–2058.

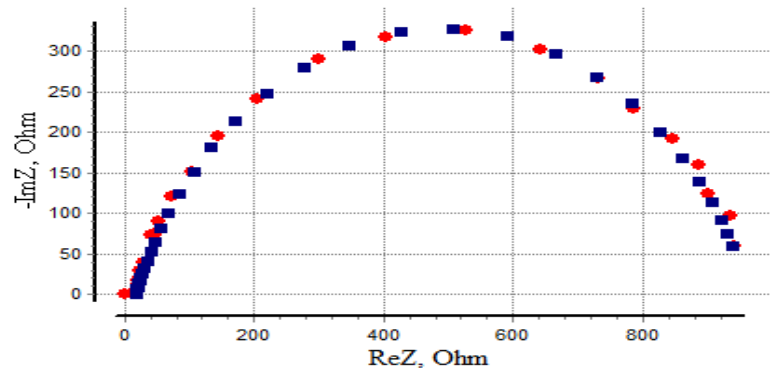
## PRILOG

1. Modeliranje rezultata merenja impedanse bakarne elektrode u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) u prisustvu različitih koncentracija ispitivanih inhibitora na  $25^\circ\text{C}$

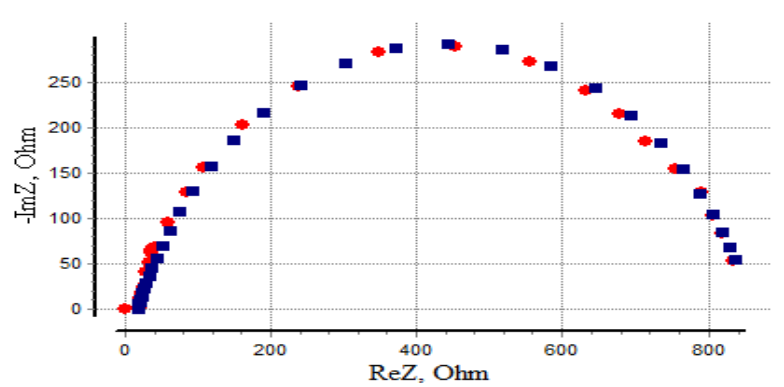
### MFDT



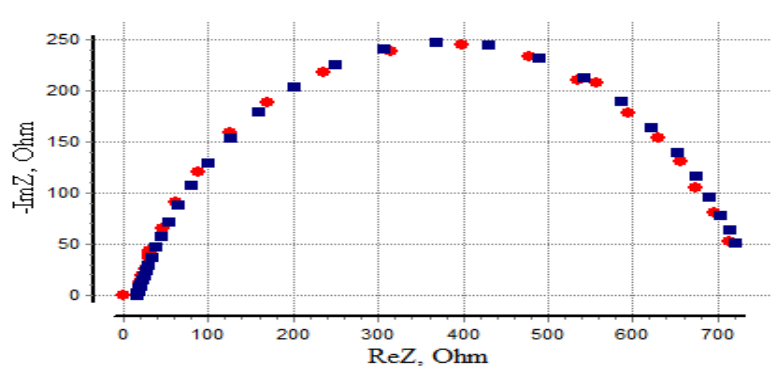
$7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



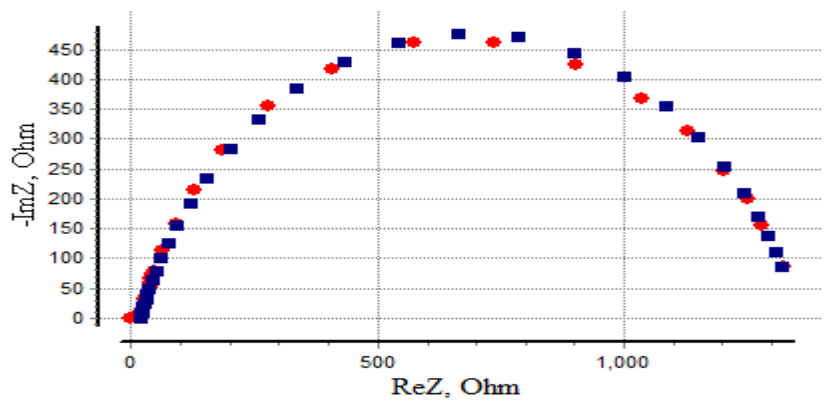
$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



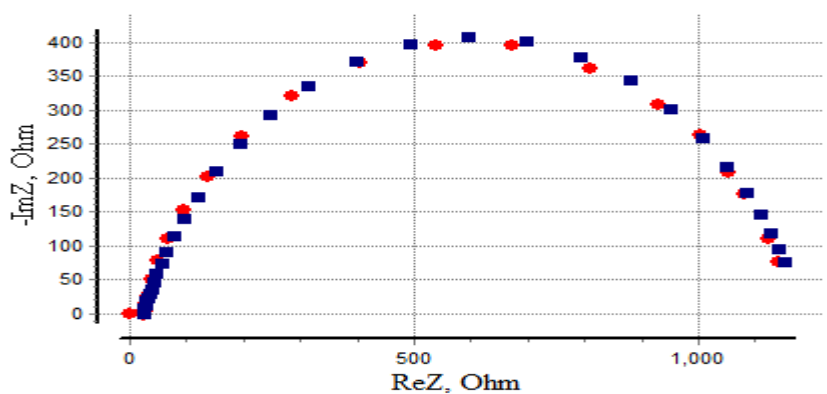
$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



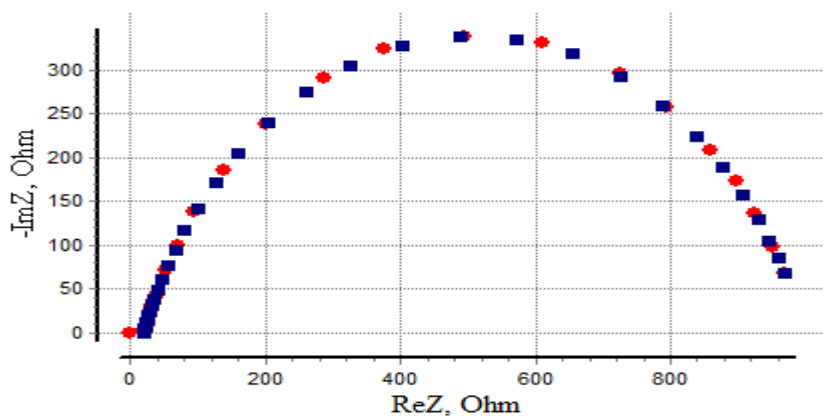
# TEBOT



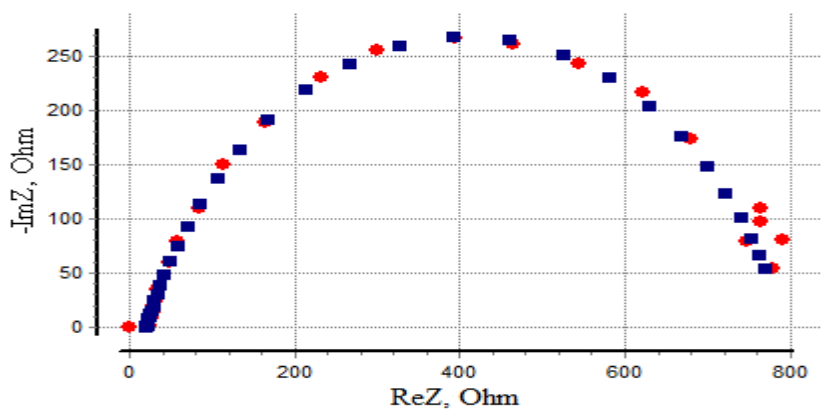
$7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

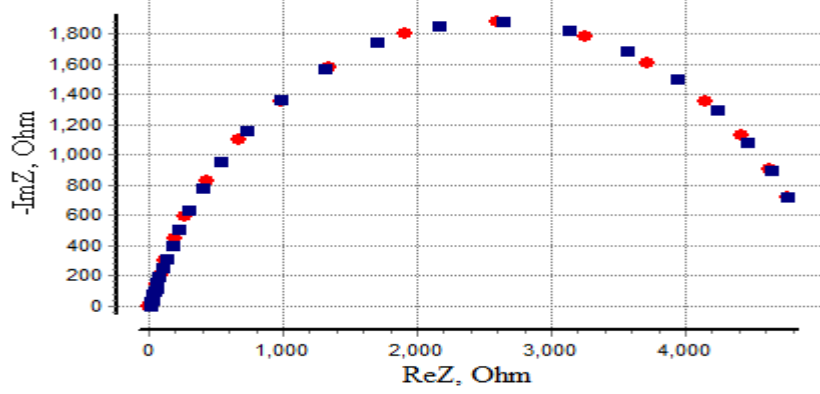


$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

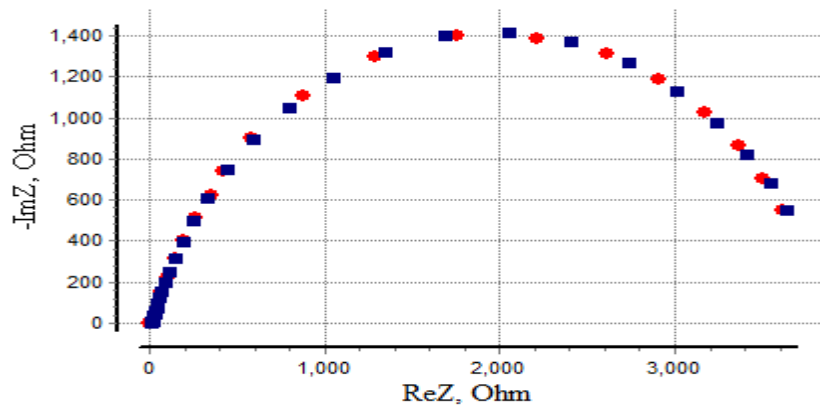


$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

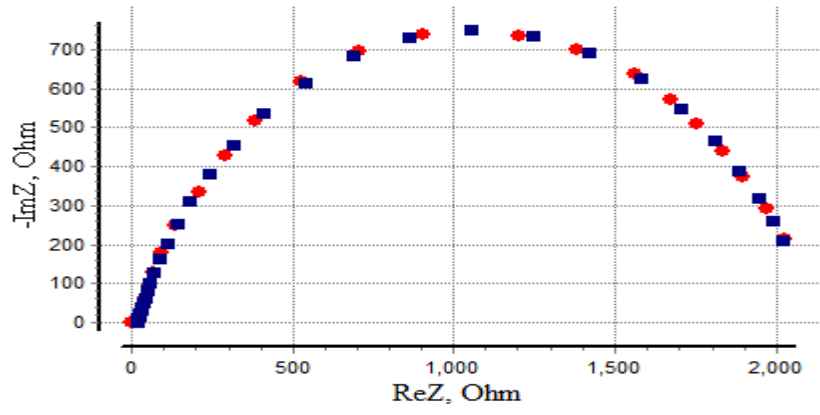
# DABDT



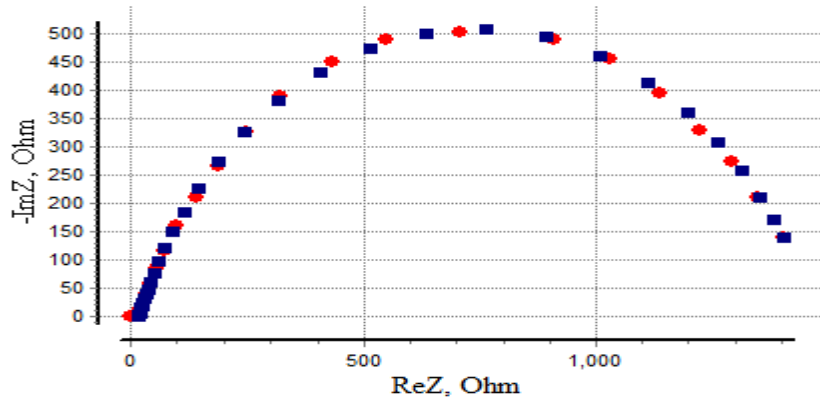
$7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$



$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

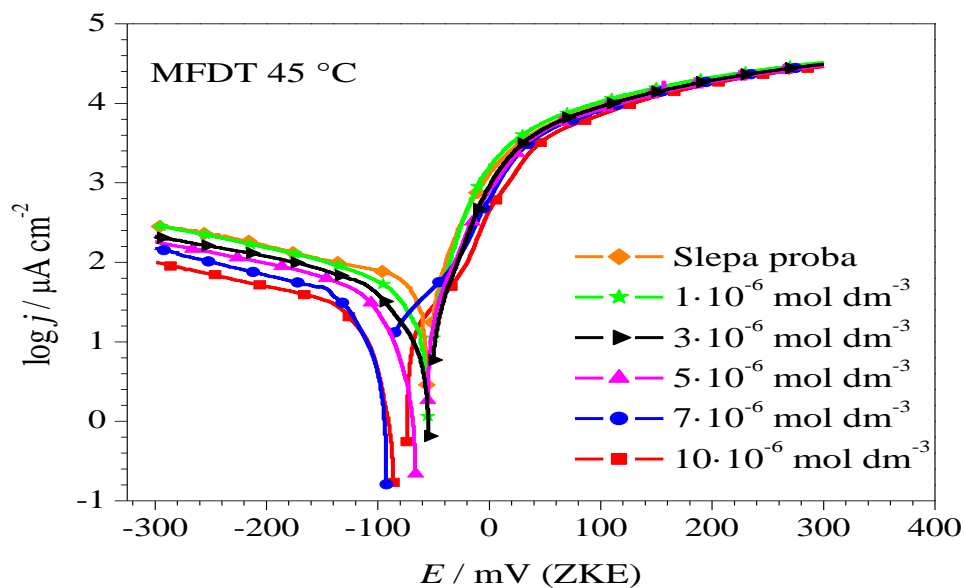
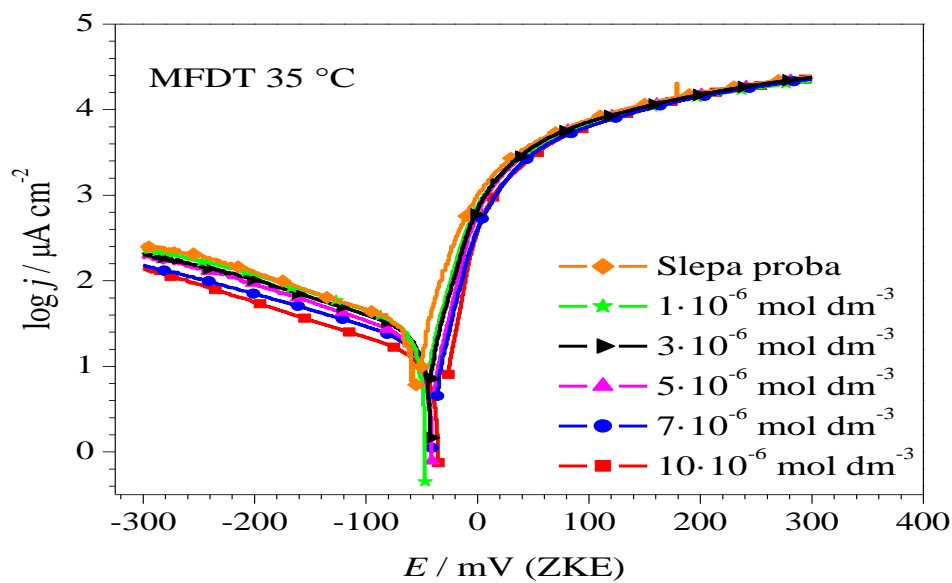
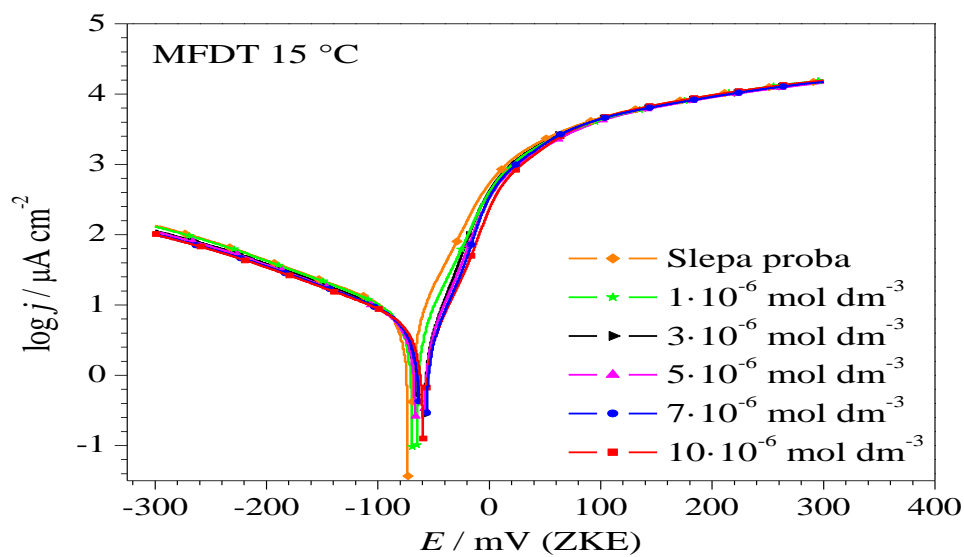


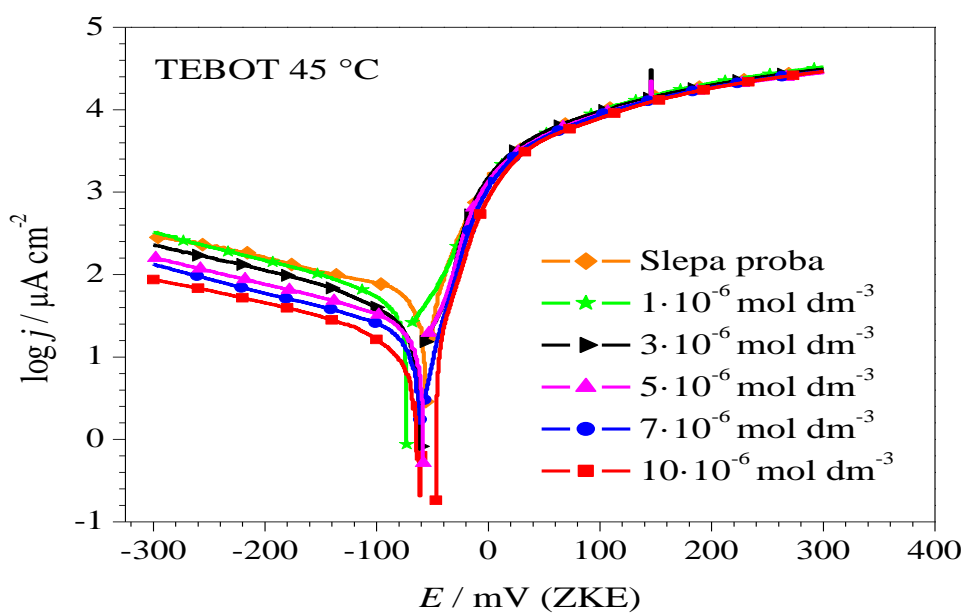
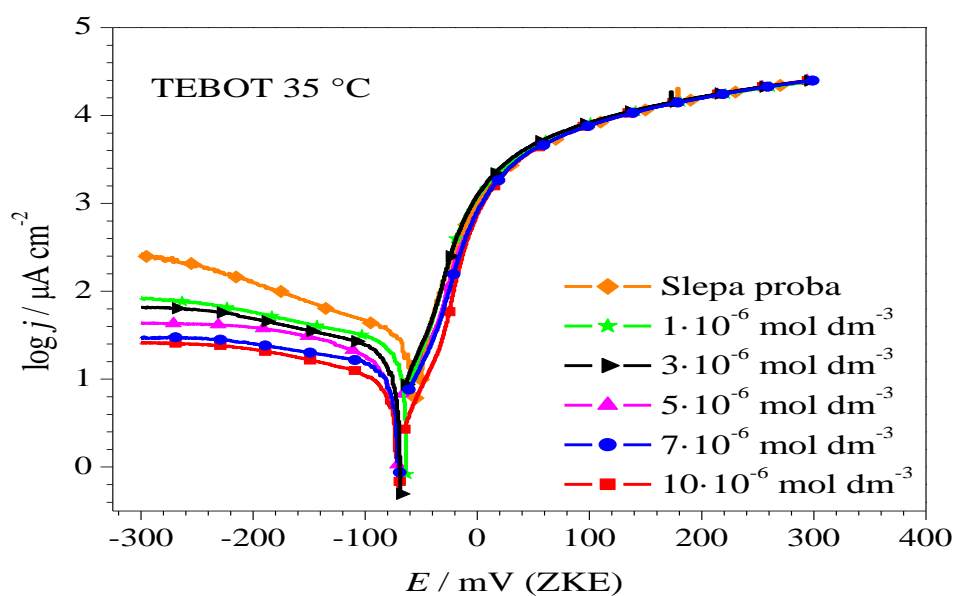
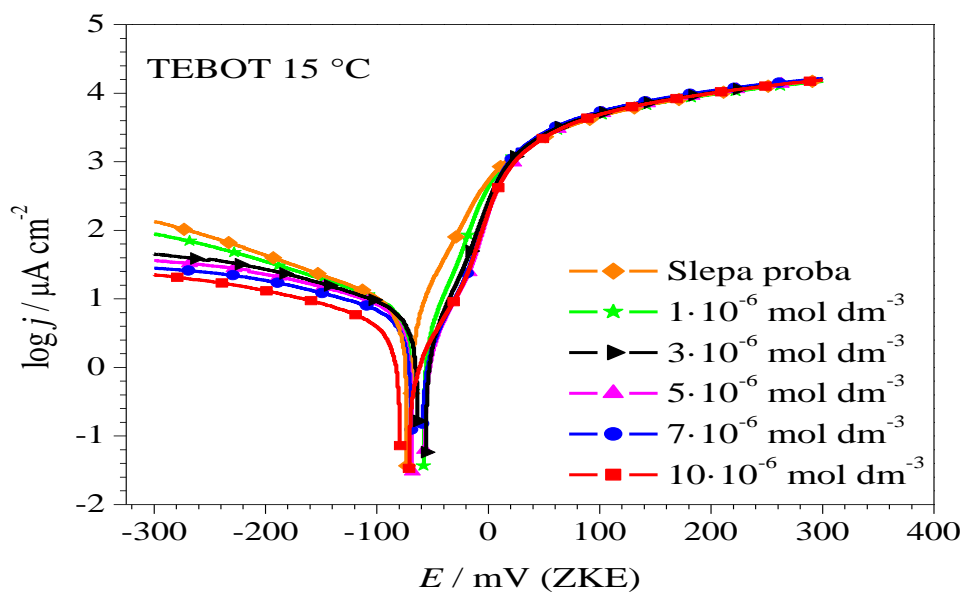
$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

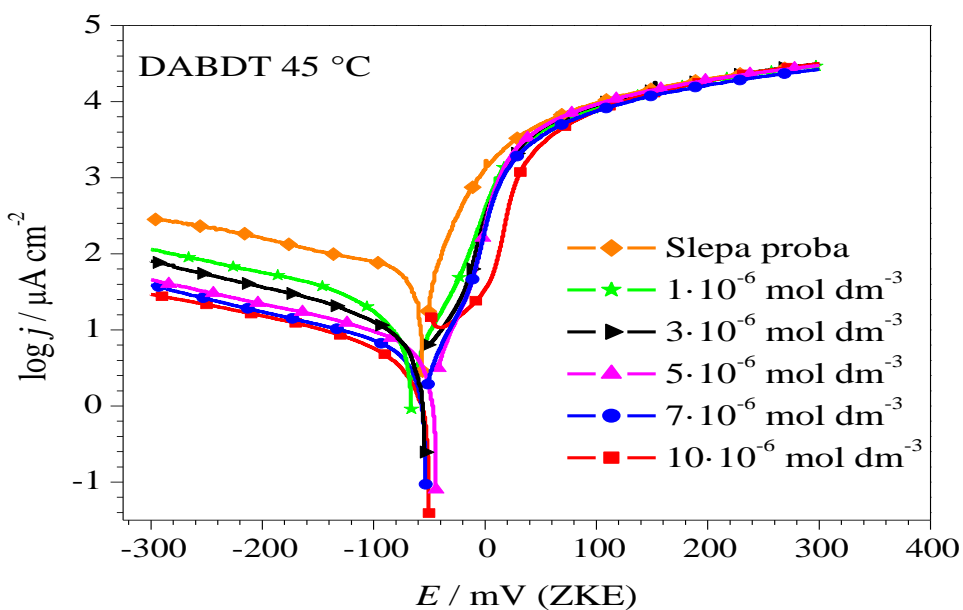
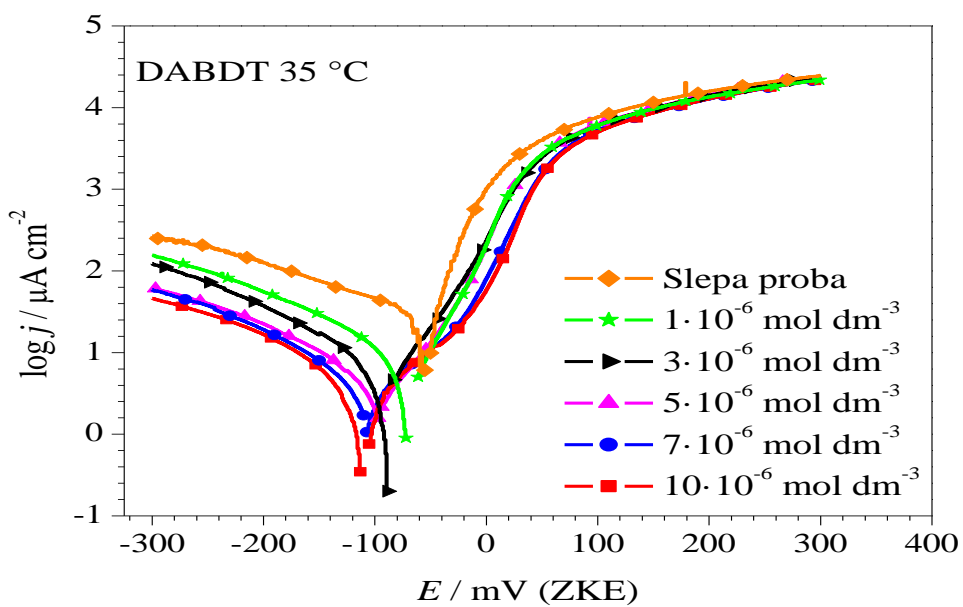
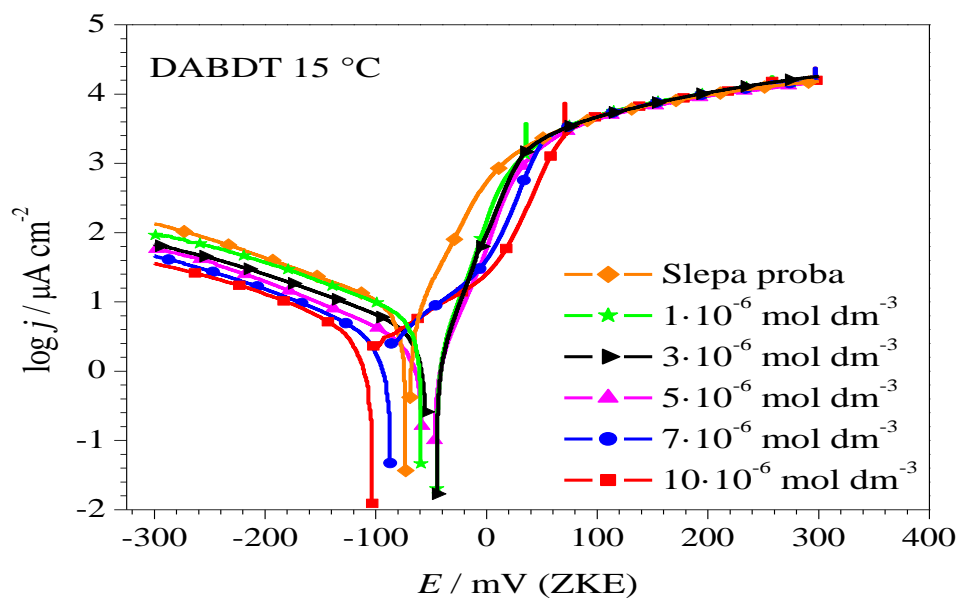


$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

2. Polarizacione krive bakra u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) bez i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora na različitim temperaturama







## BIOGRAFIJA



Jelena Nakomčić je rođena 1987. godine u Zrenjaninu. Završila je osnovnu školu „Đura Jakšić“ u Srpskoj Crnji i srednju „Medicinsku školu“ u Zrenjaninu. Osnovne akademske studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu je upisala 2006. godine, a završila 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,58. Iste godine je upisala master akademske studije hemije na matičnom fakultetu i završila ih 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,80. Na završnim godinama osnovnih i master studija bila je stipendista Fonda za mlade talente Republike Srbije. Od novembra 2011. godine student je doktorskih akademskih studija na matičnom fakultetu, a sve ispite predviđene nastavnim planom i programom položila je sa prosečnom ocenom 9,67. Bila je doktorand-stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije do januara 2016. godine.

Od školske 2011/2012. godine je angažovana u izvođenju vežbi iz predmeta Analitička hemija I i Analitička hemija II na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Školske 2012/2013. godine je bila angažovana u izvođenju vežbi iz predmeta Računanje u hemiji.

Koautor je dvanaest naučnih radova, od kojih su tri publikovana u međunarodnim časopisima sa SCI liste M<sub>23</sub> kategorije i sedam saopštenja na međunarodnim i domaćim naučnim skupovima.

Član je Srpskog hemijskog društva.

Novi Sad, avgust, 2016.

Jelena Nakomčić

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

**Redni broj:**

RBR

**Identifikacioni broj:**

IBR

**Tip dokumentacije:** Monografska dokumentacija

TD

**Tip zapisa:** Tekstualni štampani materijal

TZ

**Vrsta rada:** Doktorska disertacija

VR

**Autor:** Jelena Nakomčić

AU

**Mentor:** dr Đeđi Vaštag, redovni profesor

MN

**Naslov rada:** Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola

NR

**Jezik publikacije:** Srpski (latinica)

JP

**Jezik izvoda:** Srpski (latinica) i engleski

JI

**Zemlja publikovanja:** Republika Srbija

ZP

**Uže geografsko područje:** Vojvodina

UGP

**Godina:** 2016.

GO

**Izdavač:** Autorski reprint

IZ

**Mesto i adresa:** Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,  
Prirodno-matematički fakultet,  
Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

MA

**Fizički opis rada:** broj poglavlja: 7; strana: 83; literaturnih citata: 125; tabela: 25; slika: 31;  
priloga: 2.

FO

**Naučna oblast:** Hemija

NO

**Naučna disciplina:** Fizička hemija - korozija

ND

**Ključne reči:** korozija bakra, tiazoli, inhibitori korozije, koroziona merenja

PO

**Čuva se:** U biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

ČU

**Važna napomena:** Nema

VN

**Izvod:** U ovom radu efikasnost odabranih derivata tiazola u inhibiciji korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini određena je u funkciji koncentracije inhibitora metodom merenja gubitka mase, elektrohemijском impedansnom spektroskopijom i potenciostatskom polarizacijom. Polarizacionim merenjima takođe je određena zavisnost inhibitorske efikasnosti od temperature i kinetički parametri procesa korozije bakra kao i model adsorpcione izoterme prema kojem se odigrava proces adsorpcije inhibitora i odgovarajući termodinamički parametri. Merenjima kvarc kristalnom mikrovagom *in situ* je praćen proces elektrohemijskog rastvaranja bakra i adsorpcije ispitivanih inhibitora. SEM/EDX analizom proučavana je promena morfologije bakarne površine usled dejstva korozione sredine i rastvora inhibitora. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja korelirani su sa teorijskim proračunima na nivou teorije funkcionala gustine.

IZ

**Datum prihvatanja teme od strane NN veća:** 16.7.2015.

DP

**Datum odbrane:** 2016.

DO

**Članovi komisije:**

KO

Predsednik: dr Slobodan Gadžurić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet,  
Univerzitet u Novom Sadu

Mentor: dr Đeđi Vaštag, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u  
Novom Sadu

Član: dr Milan Vraneš, docent, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Nebojša Nikolić, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu



**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE  
KEYWORDS DOCUMENTATION**

**Accession number:**

ANO

**Identification number:**

INO

**Document type:** Monograph type

DT

**Type of record:** Printed text

TR

**Contents Code:** PhD Thesis

CC

**Author:** Jelena Nakomčić

AU

**Mentor:** PhD Đendi Vaštag, Full Professor

MN

**Title:** The study of copper corrosion in the presence of selected triazole derivatives

TI

**Language of text:** Serbian (Latin)

LT

**Language of abstract:** Serbian (Latin) and English

LA

**Country of publication:** Republic of Serbia

CP

**Locality of publication:** Vojvodina

LP

**Publication year:** 2016.

PY

**Publisher:** Author's reprint

PU

**Publ. place:** Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection,  
Faculty of Science,  
Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

**Physical description:** chapters: 7; pages: 83; references: 125; tables: 25; pictures: 31;  
apendixes: 2.

PD

**Scientific field:** Chemistry

SF

**Scientific discipline:** Physical chemistry - corrosion

SD

**Keywords:** copper corrosion, thiazoles, corrosion inhibitors, corrosion measurement

KW

**Holding data:** In the library of Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Science, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

**Note:** None

NO

**Abstract:** In this work, the efficiency of selected thiazole derivatives in the inhibition of corrosion of copper in the acidic sulfate solution is determined in the function of the inhibitors concentration by weight loss method, electrochemical impedance spectroscopy and potentiostatic polarization. The dependence of the inhibition efficiency of temperature and kinetic parameters of the process of corrosion of copper as well as adsorption isotherm model according to which takes place the process of adsorption of inhibitors and the corresponding thermodynamic parameters were also determined by polarization measurements. A process of electrochemical copper dissolution and adsorption of tested inhibitors is followed *in situ* by quartz crystal microbalance measurements. Changes in the morphology of the copper surface due to the effects of corrosive environment and the solutions of the inhibitors were studied by SEM/EDX analysis. The experimental results were correlated with theoretical calculations at the density functional theory level.

AB

**Accepted by the Scientific Board on:** 16.7.2015.

AC

**Defended:** 2016.

DE

**Thesis defend board:**

DB

President: PhD Slobodan Gadžurić, Associate Professor, Faculty of Science, University of Novi Sad

Mentor: PhD Gyöngyi Vastag, Full Professor, Faculty of Science, University of Novi Sad

Member: PhD Milan Vraneš, Assistant Professor, Faculty of Science, University of Novi Sad

Member: PhD Nebojša Nikolić, Senior Scientist, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade