

GIMNAZIJA PTUJ

Inhibicija korozije cinka z azoli v okolju natrijevega klorida

Kemija

Raziskovalna naloga

Avtorja: Tomaž Horvat in Lara Roškar

Mentorja: Barbara Petovar in Boris Zmazek

Šola: Gimnazija Ptuj

Ptuj, marec 2019

GIMNAZIJA PTUJ

Inhibicija korozije cinka z azoli v okolju natrijevega klorida

Kemija

Raziskovalna naloga

Ptuj, marec 2019

Zahvala

Najini mentorici na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru se zahvaljujeva za pomoč pri razlagi snovi in zbiranju literature, za pomoč pri izbiri metode dela, laboratorijske opreme in kemikalij ter za pomoč pri izvajanju raziskovalnega dela.

Prav tako se zahvaljujeva mentorju na šoli za pomoč pri vodenju dela in za pomoč pri pisanju naloge.

POVZETEK

V nalogi sva raziskala vpliv nekaterih organskih spojin (azolov) na inhibicijo korozije cinka. Raziskala in primerjala sva učinkovitost inhibicije korozije enajstih različnih azolov. Kot korozjsko sredstvo sva uporabila 5-odstotno raztopino natrijevega klorida. Enajst ploščic cinka sva potopila v raztopino natrijevega klorida z enim od atolov. Dvanajsto ploščico cinka pa sva potopila samo v raztopino natrijevega klorida, brez azola, za primerjalni test. Cink sva izpostavila koroziji šest tednov; v tem času sva mase cinka izmerila šestkrat. Rezultati testiranj kažejo, da je največja učinkovitost inhibicije za azol 1,3-benzoksazol-2(3H)-tion (MBO), podobno učinkovitost imata še 1,3-dihidrobenzimidazol-2-tion (MBI) in 5-metil-1H-benzotriazol (TTA). Primerjave korozijske hitrosti kažejo na neinhibitiran cink 0,057 mm na leto, hitrost korozije cinka v prisotnosti inhibitorja MBO pa je bila 0,036 mm na leto.

ABSTRACT

This study analyses the corrosion inhibitory efficiency of certain azoles for zinc in 5.0 % sodium chloride solution by employing immersion tests. For this purpose, eleven zinc plates were transferred to 5.0 % sodium chloride solution, together with one of the eleven azoles. The twelfth zinc plate was submerged in sodium chloride solution without the presence of an azole – as a comparison test. Zinc was exposed to corrosion for six weeks, during which time the masses of zinc were measured six times. The test results show us the best inhibition efficacy for azole 1,3-benzoxazol-2(3H)-tion (MBO), 1,3-dihydro benzimidazol-2-tiol (MBI) and 5-methyl-1H-benzotriazole (TTA). Corrosion rate for uninhibited zinc is determined 0.060 mm per year, while for inhibited zinc corrosion rate is 0.033 mm per year in the presence of MBO as inhibitor.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1	Korozija.....	3
	2.1.1 Protikorozjska zaščita.....	4
2.2	Cink	5
	2.2.1 Lastnosti cinka.....	5
	2.2.2 Uporaba cinka.....	6
2.3	Azoli	7
2.4	FTIR spektralna analiza	10
2.5	Namen naloge.....	11
3	EKSPERIMENTALNI DEL	13
3.1	Priprava raztopine natrijevega klorida	13
3.2	Priprava raztopine azola	13
3.3	Priprava ploščic cinka	14
3.4	Tehtanje cinka	14
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	15
4.1	Tehtanje mase cinka	15
	4.1.1 Sprememba mase cinka	15
	4.1.2 Učinkovitost inhibitorja.....	24
	4.1.3 Hitrost korozije	24
4.2	FTIR analiza.....	25
5	ZAKLJUČEK	29
6	LITERATURA	30

PREGLED UPORABLJENIH SIMBOLOV

A – površino kovine

I – učinkovitost inhibitorja

t - čas

v – hitrost korozije

w – masni delež snovi

Δm sprememba mase

ρ – gostota

PREGLED UPORABLJENIH OKRAJŠAV

2-MI – 2-metil-1H-imidazol

MBT – 3H-1,3-benzotiazol-2-tion

3-AT – 1H-1,2,4-triazol-5-amin

4-MI – 5-metil-1H-imidazol

ABI – 1H-benzimidazol-2-amin

IMD - imidazol

MBI – 1,3-dihidrobenzimidazol-2-tion

MBO – 1,3-benzoksazol-2(3H)-tion

MePhl – 4-metil-2-fenil-1H-imidazol

TAH – 1H-1,2,4-triazol

TTA – 5-metil-1H-benzotriazol

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy (IR spektroskopija s Fourierjevo transformacijo)

1 *Uvod*

Kovine v naravi niso prisotne v elementarni obliki, pač pa jih s pomočjo velikih energij pridobivamo iz rud, ki se nahajajo v zemeljski skorji. Danes poznamo okrog 74 kovin, ki so po lastnostih zelo različne, zato pa je različna tudi njihova uporaba. Kovine odlikujejo lastnosti, kot so togost, razteznost, natezna trdnost, električna in topotna prevodnost, visoka trpežnost, odpornost na naravno obrabo, zato jih je človek uporabljal že od nekdaj. Z razvojem tehnologij se je njihova uporaba zelo povečala. Lahko rečemo, da je vsak predmet, proizveden v procesu neke tehnologije, uporabljeni kovina v takšni ali drugačni obliki.

Sodobni človek se je tudi naučil pripravljati zlitine, s čimer je še izboljšal nekatere lastnosti kovin. Zato je uporaba kovin v našem vsakdanjem življenju postala neizogibna in jih srečamo v elektronskih napravah, v medicini, v gradbeništvu, za nakit, za orodja v kmetijstvu, v gospodinjstvu, za pohištvo, za varnostne sisteme, v avtomobilski industriji itd. Človek pa je ob uporabi kovin spoznal tudi njihovo slabo lastnost, to je da korodirajo. Že Platon opisuje 400 let p.n.š. rjavenje železa kot usedanje kovine. Od leta 1845 se propadanje kovin zaradi kemijskih reakcij imenuje korozija. Gre za poškodbo materiala, ki nastane zaradi različnih vplivov okolja. Analize različnih inštitucij v svetu kažejo, da znašajo škode, ki jih povzroča korozija v industrijsko razvitih držav od 2 do 4,2 % narodnega dohodka, v ZDA npr. cca. 126 milijard dolarjev na leto.¹ V to škodo vrednost pa niso všetki stroški, ki nastanejo posredno zaradi zastojev proizvodnje, lahko pride do velike izgube produkta, kot je razlita nafta, onesnaženje produkta ali okolja.

V to škodno vrednost tudi niso všetki stroški, ki nastanejo zaradi škode pri tehnoškem procesu, strukturnih postavitvah in drugi opremi, posledična zaustavitev procesa med popravljanjem škode, tveganje zaradi močne poškodbe osebja, kontaminacija produkta, izguba produkta, slabša učinkovitost procesa, potrebe po novih postavitvah, neželena publiciteta, onesnaženje okolja, izguba strank, zmanjšanje varnosti in zanesljivosti pri uporabi ter rokovaju s toksičnimi, eksplozivnimi, vnetljivimi ali radioaktivnimi snovmi,

neprijeten estetski izgled opreme in proizvoda. S tega vidika vidimo, da je vmesno uvrščati korozijo med največje uničevalce človeških dobrin in energije.

S široko rabo kovin se je zato razvijal tudi študij korozije, z namenom, da se razume in obvlada proces korozije, predvsem pa uspešno zaščiti oziroma prepreči korozijo in se s tem podaljša uporaba kovin. Protikorozijske zaščite niso poceni, odvisne pa so od pomembnosti, velikosti in cene kovinskega proizvoda.

V svoji nalogi sva se ukvarjala s cinkom, ki je po razširjenosti v zemeljski skorji na 24. mestu. Je četrta najbolj uporabljeni kovini na svetu, za železom, aluminijem in bakrom. Cink se na površini prekrije z zelo obstojno oksidno plastjo in je dokaj obstojen oziroma zmerno reaktiv, zato se uporablja v galvanizaciji jekla. Kljub temu pa, ker je uporaba cinka velika, pod določenimi pogoji in po daljšem času tudi korozija cinka ni zanemarljiva.

Namen najine raziskave je bil najti uspešno protikorozijsko zaščito z nekaterimi organskimi spojinami, ki imajo skupno ime azoli. Nekatere od teh spojin so že uspešno uporabili za inhibicijo korozije jekla v slani raztopini s toliltriazolom² ter bakra z benzotriazolom.³

Glede na uspešno delovanje azolov kot inhibitorji korozije sva predvidevala, da se bo kateri od uporabljenih azolov ustrezno vezal na površini cinka in s tem inhibiral njegovo korozijo.

2 Teoretične osnove

2.1 Korozija

Korozija (*corrodo* = nagristi, nagrizenje) je razkroj kovine, ki se začne na površini zaradi kemijskih ali elektrokemijskih procesov. Notranje napetosti in zunanje obremenitve pospešijo napredovanje korozijskih procesov. Korodirajoča kovina se postopoma pretvarja v oksidno obliko. Produkt korozije pri jeklu imenujemo rja, proces pa rjavenje. Pri bakru je to patina in je zelene barve, pri aluminiju pa se tvori kompakten oksidni sloj, ki popolnoma zaščiti površino. Korozija je razdiralni napad na kovino, ki temelji na kemičnih ali elektrokemičnih reakcijah; te potekajo zaradi termodinamične nestabilnosti materiala v nekem okolju. Pri tem pojavu kovina postane lokalni člen, ki porablja samega sebe. Propadanje materiala zaradi različnih fizikalnih vzrokov ni korozija, ampak erozija, čeprav je koroziji napad pogosto povezan s fizikalnim propadanjem. Ker je večina kovin v naravi v obliki sulfidov ali oksidov, jih z uporabo energije pretvorimo v čiste kovine. Po zakonih termodinamike je vračanje kovin v stanje oksidov in sulfidov, oziroma korozija, spontan in neizogiben proces, ki zaradi široke uporabe kovin povzroča veliko škode.^{4,5}

Korozija se glede na svoje mehanizme deli na elektrokemijsko in kemijsko. Elektrokemijska korozija poteka po zakonitostih elektrokemijske kinetike z nastanjem električnega toka, kemijska pa po zakonitostih kemijske kinetike heterogenih reakcij. Vsakdanji korozijijski procesi, ki potekajo v naši okolici so večinoma elektrokemijske narave.⁴

Korozijijski proces je kemijska reakcija spontanega raztplavljanja kovine v različnih okoljih. Korozija je rezultat anodnega in katodnega procesa na površini kovine. Na anodnem delu prihaja do raztplavljanja kovine ($M \rightarrow ne^- + M^{n+}$), na katodnem delu pa prihaja do redukcije elektron-akceptorske vrste elektrolita oziroma raztopine ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$). Sami procesi na obeh delih so bolj zapleteni kot to prikazujeta obe enačbi.

Korozijo lahko merimo oziroma spremljamo na različne načine. Lahko spremljamo izgubo mase, merimo koncentracijo sproščenih produktov pri koroziji ali opravljamo

elektrokemijske meritve, ki jih lahko dopolnjujemo s številnimi površinskimi analizami. Najpreprostejši, a dolgotrajen način je metoda izgubljanja mase. Pri tem načinu hitrost korozije izmerimo s potopitvijo očiščenega vzorca v medij, ki nas zanima (raztopina z različnimi dodatki korozivnih snovi), in tehtanjem njegove mase na določene intervale v daljšem časovnem obdobju. Hitrost korozije izračunamo s pomočjo enačbe 1:

$$v(\text{korozije}) = \frac{87600 \Delta m}{\rho A t} \quad (1)$$

Kjer je Δm sprememba mase v gramih, ρ je gostoto kovine v g cm⁻³, A površino kovine pred preskusom v cm², t je čas izpostave v urah.⁶ Hitrost korozije izrazimo v mm/leto.

Najbolj razširjena vrsta korozije je enakomerna oziroma splošna korozija (angl. *uniform corrosion*), ki v globino napreduje enakomerno. V atmosferskih pogojih na ta način korodirajo mnoge jeklene konstrukcije, kar je posledica njihove homogene mikrostrukturi. Ta tip korozije je dobro zaznaven – opazimo ga lahko že s prostim očesom – in ga je možno uspešno reševati oziroma kontrolirati s protikorozjsko zaščito, kot so premazna sredstva, inhibitorji, katodna zaščita. Splošna korozija najpogosteje nastopi ob porušenju ustrezne zaščite površine, kar je lahko tudi posledica korozjskega delovanja bakterij, raztaljenih soli ali kovin in oksidacije pri visokih temperaturah.

Za cink oziroma cinkove zlitine pa je značilna selektivno razapljanje ali izluževanje (angl. *dealloying or selective leaching*). Nastaja v različnih zlitinah zaradi nizkega elektrokemijskega potenciala nekaterih faz v zlitini. Pri tem pojavu se en element iz zlitine hitreje razaplja. Najbolj znan primer selektivnega razapljanja je razapljanje cinka iz medenine oziroma razcinkanje. Posledica so izjede, ki lahko vodijo tudi do preluknjanja izdelkov in poslabšanja trdnostnih lastnosti materialov.^{4,5}

2.1.1 Protikorozjska zaščita

Za zaščito pred korozijo oziroma za upočasnitev elektrokemijske korozije moramo vplivati na anodo, tako da preprečimo stik anode z elektrolitom ali samo anodno reakcijo. Lahko vplivamo tudi na katodo, tako da preprečimo stik katode z elektrolitom ali samo katodno reakcijo. Vplivamo lahko še na elektrolit ali same katodne reaktante, kot sta H₃O⁺ ali O₂.⁵

Elektrokemijsko korozijo lahko preprečimo oziroma upočasnimo s pravilno izbiro materiala in njegove oblike, spremembo elektrolita, spremembo elektrodnega potenciala in zaščito površine.^{4,5}

2.1.1.1 Inhibitorji

Inhibitorji so vse snovi, ki lahko pasivirajo kovine, reducirajo oksidacijska sredstva, zmanjšujejo elektrodno površino galvanskih členov in polarizirajo sisteme, ki korodirajo. Njihova učinkovitost je odvisna od njihove koncentracije, temperature, hitrosti gibanja raztopine in ostalih dejavnikov. Inhibitorje delimo na tri načine; po vrsti delovanja jih ločimo na anodne in katodne inhibitorje ter inhibitorje mešanega tipa, po izvoru pa na organske in anorganske. Glede na način vezave in vnosa pa inhibitorje delimo na obarjalne in hlapne inhibitorje.

- a) Anodni inhibitorji se z adsorbcijo pritrdijo na anodna mesta na površini kovine ter s tem zavirajo oksidacijo kovine na teh mestih; delujejo kot pasivatorji, saj s kovino tvorijo težko topne spojine, ki na površini kovine sestavljajo pasivni film. Pomembni inhibitorji anodnega tipa so kisik, kromati, nitrati, bikarbonati, karbonati, fosfati in halogenidi.
- b) Katodni inhibitorji so snovi, ki reducirajo oksidacijska sredstva in povečujejo prenapetost na katodi; s svojo prisotnostjo zmanjšajo hitrost katodne reakcije. So manj učinkoviti kot anodni, vendar nimajo negativnih učinkov pri nobeni koncentraciji. Najbolj znani inhibitorji katodnega tipa so natriev sulfit, hidrazin, kalcijev bikarbonat in cinkov sulfat.
- c) Inhibitorji mešanega tipa vplivajo na anodno in katodno reakcijo hkrati.

Organski inhibitorji so organski koloidi in površinsko aktivne snovi, ki se predvsem uporabljajo v kislih medijih. Mednje sodijo amini, aldehydi, ketoni, fenoli, alkoholi, organske spojine z žveplom, azoli itd. Anorganski inhibitorji se večinoma uporabljajo v nevtralnih in bazičnih medijih.^{4,5}

2.2 Cink

2.2.1 Lastnosti cinka

Cink (Zn) so poznali že v bronasti dobi, kot element pa ga je prvi opisal kemik Andreas Sigismund Marggraf leta 1746. Ime cink je prvi uporabil Paracelzus zaradi izgled minerala galmeija (nemško Zinken ali Zacken, kar pomeni roglji).⁷ Cink spada med barvne kovine, modrikasto sive barve z gostoto $7,14 \text{ g cm}^{-3}$, s tališčem $419,6^\circ\text{C}$ in vreliščem $907,0^\circ\text{C}$. Cink je v raztopinah kislin in soli neobstojen, na vlažnem zraku pa

tvori varovalno prevleko bazičnega cinkovega karbonata. Kot ostale kovine je umirjeno reaktivni, spaja se s kisikom in drugimi nekovinami. V manjših količinah je cink za mnoge organizme nujno potreben za aktivacijo številnih genov in kot kofaktor v encimskih reakcijah. V večjih količinah je cink lahko strupen.⁸

Najpomembnejša cinkova ruda je cinkov sulfit (sfalerit ali cinkova svetlica, ZnS). Cink se pridobiva s flotacijo rude, praženjem in na koncu z elektrolizo. Pri normalnih temperaturah je cink na zraku in na vlagi precej obstojen. Od cinkovih spojin je najpomembnejši cinkov oksid (ZnO), ki se uporablja kot barvilo.⁹

2.2.2 Uporaba cinka

Cink je kovina modrikasto sive barve, ki se večinoma uporablja kot protikorozjska zaščita v obliki cinkove pločevine in vročega oz. galvanskega pocinkanja, saj je cink izredno protikorozjska kovina. Uporablja se tudi kot konstrukcijski material, za tiskarske plošče in anodne galvanske elektrolite, galvanske člene ter za izdelavo pločevine, medenine in ostalih spojin. Izredna korozjska odpornost cinka je produkt reakcije cinka s kisikom in ogljikovim dioksidom v vlažni atmosferi. Cink se pri tej reakciji najprej prekrije s tanko plastjo cinkovega oksida ZnO, nato pa s plastjo bazičnega hidrogenkarbonata $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, ki proces korozije močno upočasni, a ne ustavi. Zaradi te lastnosti je cink eden od najbolj uporabljenih kovin v galvanizaciji.



Slika 1. Cink, čistoče 99,995 %. Levo: kristalni fragment ingota, desno: sublimirandendritičen. Zraven je cinkova kocka prostornine 1 cm^3 za primerjavo.¹⁰

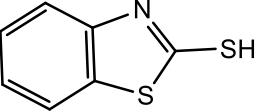
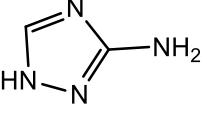
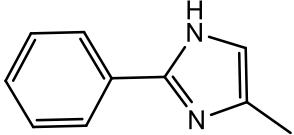
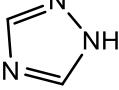
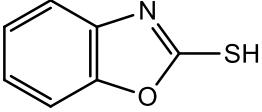
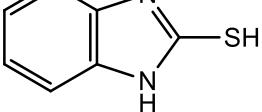
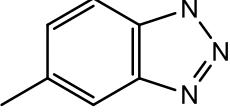
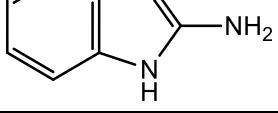
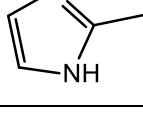
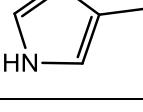
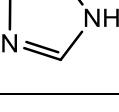
Na splošno se cin rabi kot katodna zaščita jekla proti koroziji. Zaradi svoje praktične uporabe je korozjski mehanizem cinka raziskan tako na samem področju izpostavljenosti kot tudi v laboratoriju v nadzorovanih okoljih. Študije izpostavljenosti cinka v bazični raztopini NaOH in v raztopini NaCl so pokazale, da je zunanjja tvorjena plast cinka izpostavljena 0,5 M raztopini NaOH, bolj kompaktna od tiste, ki je nastala v 0,6 M raztopini NaCl. Pri analizi korozjske plasti cinka, ki je bil v 0,6 M raztopini NaCl sta nastala cinkov hidroksid klorid ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$) in cinkov hidroksid karbonat ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ^{11 12}, v 0,5 M raztopini NaOH, pa cinkov oksid (ZnO), cinkov hidroksid ($Zn(OH)_2$) in cinkov hidroksid karbonat ($Zn_5(OH)_6(CO_3) \cdot 2H_2O$).¹³ Čeprav je cink dokaj odporen proti koroziji, so dodatni načini preprečitve oz. upočasnitve korozije zelo zaželeni.

2.3 Azoli

Eden od najbolj razširjenih metod za nadzor korozije je dodajanje zelo majhnih količin inhibitorjev korozije v korozivni medij in spremljanje izgube mase kovine. Organske spojine so že desetletja obsežno testirane kot inhibitorji korozije. Zaradi svoje strukture imajo azoli velik potencial za uporabo kot inhibitorji korozije. Azoli so heterociklične spojine s petčlenskim obročem, ki vsebuje dušik in vsaj en hetero atom (dušik, žveplo ali kisik). Nekateri azoli, kot so 3-amino-1,2,4-triazol, 2-trifluorometil-4,5-diklorobenzimidazol in 1,3,4-tiadiazol, se uporablajo kot herbicidi. Poleg tega se 1,3,4-tiadiazol uporablja za čiščenje letališč, gradbišč in območij, ki obdajajo visokonapetostne prenosne vode. Nekateri azoli se uporablajo kot insekticidi, zlasti proti ušem in klopom. Derivati imidazola in 1,2,4-triazola se uporablajo v fungicidih proti okužbam gliv kože, nohtov in las, kot tudi proti okužbam z vrstami *Candida* in *Aspergillus*. Azola so bili uporabljeni kot inhibitorji korozije za različne vrste kovin. V raziskavah učinkovitost inhibicije korozije jekla z 2-merkaptobenzimidazolom (MBI) in 2-merkaptobenzoksazolom (MBO) v 1,0 M NaCl se je pokazalo, da je MBI bolj učinkovit korozjski inhibitor kot MBO.¹⁴ Pri raziskavi učinkovitosti inhibicije korozije jekla z benzotriazolom (BTA) in njegovimi derivati, tj. 5-klorobenzotriazol (5-Cl-BTA) in 5-nitrobenzotriazol (5-NO₂-BTA) v nasičeni naravnih prezračevanih raztopini Ca(OH)₂, ki vsebuje 0,0001 M ali 0,05 M koncentracijo Cl⁻ ionov, je bilo ugotovljeno, da je učinkovitost inhibicije korozije odvisna od vrste in koncentracije azola in od koncentracije Cl⁻ v raztopini.¹⁵ Učinkovitost inhibicije korozije se povečuje 5-NO₂-BTA < BTA < 5-Cl-BTA. Pri raziskovanju

inhibicije korozije jekla v raztopinah z različnimi koncentracijami NaCl (2,5 % in 3,5 %) se je pokazalo, da je inhibicija različnih azolov učinkovita v obeh raztopinah.² Pregled azolov, ki sva jih uporabila pri svoji nalogi, je podan v preglednici 1.

Preglednica 1. Pregled azolov uporabljenih pri raziskovalni nalogi.

Oznaka azola	IUPAC ime azola	Skeletna formula azola
MBT	3H-1,3-benzotiazol-2-tion	
3-AT	1H-1,2,4-triazol-5-amin	
MePhl	4-metil-2-fenil-1H-imidazol	
TAH	1H-1,2,4-triazol	
MBO	1,3-benzoksazol-2(3H)-tion	
MBI	1,3-dihidrobenzimidazol-2-tion	
TTA	5-metil-1H-benzotriazol	
ABI	1H-benzimidazol-2-amin	
2-MI	2-metil-1H-imidazol	
4-MI	5-metil-1H-imidazol	
IMD	imidazol	

2.4 FTIR spektralna analiza

Infrardeča (IR) spektroskopija je spektroskopska metoda, pri kateri opazujemo interakcijo infrardeče svetlobe s snovjo. Del spektra resonančno vzbudi nihanja atomov v molekulih, s čimer pride do absorpcije svetlobe. Za dani vzorec snovi se lahko s pomočjo infrardeče spektroskopije z napravo, ki se imenuje infrardeči spektrometer, izmeri infrardeči spekter opazovane snovi. Osnovni IR spekter snovi je graf absorpcije infrardeče svetlobe (ali njene transmisivnosti) na navpični osi in valovno število v enotah recipročnih centimetrov, cm^{-1} , na vodoravni osi.

Ker imajo molekule različne resonančne frekvence, pride do absorpcije v različnih delih infrardečega spektra. Molekule imajo različne resonančne frekvence zaradi različne strukture. Infrardeča spektroskopija se tako uporablja predvsem za identifikacijo in opazovanje kemijskih spojin, ki se jih prepozna iz značilnega infrardečega spektra. Glavna uporaba IR spektroskopije je v organski kemiji.

FTIR (IR spektroskopija s Fourierjevo transformacijo) je merska metoda, ki s posebnim instrumentom posname infrardeči spekter vzorca. Infrardečo svetobo se vodi skozi interferometer in nato skozi vzorec (ali obratno). Najbolj pogost tip interferometra v uporabi danes je Michelsonov interferometer. S premikanjem enega izmed zrcal se spreminja optična pot enega izmed žarkov. Intenziteta svetlobe na detektorju se s premikanjem zrcala spreminja zaradi konstruktivne ali destruktivne interference obeh žarkov. Graf intenzitete svetlobe v odvisnosti od razlike optične poti žarkov imenujemo interferogram. Ta je osnovna meritve metode FTIR. Spekter vzorca izračunamo s Fourierovo transformacijo interferograma.

Do leta 1950 so vsi instrumenti za detekcijo absorpcije IR svetlobe uporabljali disperzijske spektrometre. Do danes so jih nadomestili FTIR spektrometri, saj imajo poleg ugodnejše cene številne prednosti pred disperzijskimi interferometri. Med pomembnimi prednostmi FTIR metode je visoko razmerje med absorpcijskim signalom vzorca in šumom sistema. Poleg tega so meritve spektrov zelo dobro ponovljive. Tako lahko z več zaporednimi meritvami interferogramov še dodatno izboljšamo razmerje med signalom in šumom. Zaradi visokega razmerja signal/šum je mogoča meritve spektra že zelo majhne količine snovi. Poleg tega lahko zaradi visoke natančnosti bolj točno določimo razmerja koncentracij snovi v vzorcu¹⁶.

2.5 Namen naloge

Namen najine raziskave je bil raziskati možnost inhibicije korozije cinka s pomočjo azolov, ki so se kot inhibitorji že uspešno uveljavili pri zaviranju korozije jekla in bakra^{2,17}. V nalogi sva uporabila enajst različnih azolov, da bi ugotovila uspešnost inhibicije korozije tudi pri cinku. V dosedanjih raziskavah sta se pri uporabljenih azolih najbolje pokazala 1,3-benzoksazol-2(3H)-ton (MBO) in 1,3-dihidrobenzimidazol-2-ton (MBI). Ker je uspešnost inhibicije povezana z vezavo inhibitorja na površino kovine, s katero tvori kompleks, sva v nalogi prisotnost azolov na površini cinka ugotavljala s FTIR analizo. Med vsemi azoli, ki sva jih uporabljala je torej nain namen bil, ugotoviti najboljšega inhibitorja za zaščito cinka v 5,0 % NaCl.

3 Eksperimentalni del

Ploščice cinka, dimenzijskih $5,0\text{ cm} \times 2,0\text{ cm} \times 0,1\text{ cm}$ sva očistila v etanolu na ultrazvočni kopeli, jih posušila in stehtala. Potem sva jih potopila v 5,0 % raztopne NaCl brez ali z 1,0 mM dodatkom različnih azolov. V času od 9. januarja do 21. februarja 2019 sva tedensko izvajala meritve mase cinkovih ploščic, ki sva jih izpostavila delovanju raztopine natrijevega klorida. V enajstih primerih sva k raztopinam dodala organske spojine – azole, v enem primeru pa sva uporabila samo raztopino natrijevega klorida, ki nama je služila kot kontrolna raztopina. Tako sva spremembe mase cinkovih ploščic, ki so bile v prisotnosti azolov, primerjala s spremembom mase cinka, ki je bila v kontrolni raztopini - brez azola.

3.1 Priprava raztopine natrijevega klorida

Raztopino natrijevega klorida (5,0 %) sva pripravila tako, da sva stehtala 100 g natrijevega klorida in ga raztopila v 1900 g vode. Po 100 mL te raztopine sva odpipetirala v 12 plastičnih posodic s pokrovi.

3.2 Priprava raztopine azola

Ker sva pri nalogi uporabljala 11 različnih azolov sva 11 plastičnih posodic s pokrovi in jih označila od 1 do 11. Vsaka številka pomeni določen azol, kot je označeno v preglednici 2. Dvanajsto posodico sva uporabila za raztopljanje cinka v NaCl, a brez dodanega azola. Pripravila sva 1,0 mM raztopine azolov v 5,0 % NaCl. V ta namen sva zatehtala preračunane mase azolov in jih raztopila v 100 mL 5,0 % raztopinah NaCl. Vsak azol sva stehtala z analizno tehnicno ma 0,1 mg natančno.

Preglednica 2. Pregled azolov, ki sva jih uporabljala pri nalogi kot inhibitorje.

Oznaka	Inhibitor	M / g mol ⁻¹	m / g
1	MBT	167,25	0,0171
2	3-AT	84,080	0,0090
3	MePhl	158,20	0,0167
4	TAH	158,20	0,0065
5	MBO	69,060	0,0159
6	MBI	151,19	0,0153
7	TTA	150,20	0,0192
8	ABI	133,15	0,0134
9	2-MI	82,100	0,0081
10	4-MI	82,100	0,0082
11	IMD	68,080	0,0068

3.3 Priprava ploščic cinka

Ploščice cinka sva očistila v etanolu na ultrazvočni kopeli, jih sprala z vodo (z upornostjo $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) in jih na koncu posušila s hladnim fenom. Dimenziije ploščic so bile $5,0 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$.

3.4 Tehtanje cinka

Cink sva v raztopinah pustila šest tednov, od 10. januarja do 21. februarja. Vsaki četrtek sva ploščice vzela iz raztopin, jih očistila korozijskih produktov, posušila in stehtala. Tehtala sva z elektronsko tehtnico na 0,1 mg natančno. Tehtnica je bila pregledana in kalibrirana v januarju 2019. Po tehtanju sva ploščice potopila nazaj v iste raztopine.

4 Rezultati in diskusija

4.1 Tehtanje mase cinka

Rezultate meritev mase cinkove ploščice, ki je bila potopljena samo v 5,0 % raztopino natrijevega klorida, podaja preglednica 4. V preglednicah od 2 do 12, pa so podani rezultati meritev mas cinkovih ploščic za primere inhibicije cinka z azoli v 5,0 % raztopini NaCl. Rezultate meritev sva grafično podala tudi na slikah od 2 do 4. Za izdelavo tabel, obdelavo podatkov in risanje grafov sva uporabljala Microsoft Excel 2014.

4.1.1 Sprememba mase cinka

Zraven mas, ki sva jih stehtala, so v preglednicah podane še razlike v masi od začetka poskusa do vsakega naslednjega tehtanja, kot tudi sprememba mase v odstotkih.

Preglednica 1. Rezultati spremembe mase cinkove ploščice, potopljene v 5,0 % raztopini NaCl, brez dodanega azola.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9576	0	0
1	6,9433	0,0143	0,2055
2	6,9268	0,0308	0,4436
3	6,9106	0,0470	0,6785
4	6,8950	0,0626	0,9059
5	6,8741	0,0835	1,2110
6	6,8521	0,1055	1,5347

Masa cinkove ploščice se je zmanjševala bolj ali manj enakomerno skozi ves čas merjenja in se je na dan zmanjšala za $2,5 \pm 0,4$ mg. V preglednici 5 so podane meritve mas cinkove ploščice, ki sva jo izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola MBT.

Preglednica 2. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM MBT.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9853	0	0
1	6,9774	0,0079	0,1131
2	6,9645	0,0208	0,2981
3	6,9467	0,0386	0,5542
4	6,9336	0,0517	0,7442
5	6,9183	0,0670	0,9663
6	6,9028	0,0825	1,1925

Masa cinka se je v prisotnosti MBT povprečno zmanjšala za $2,0 \pm 0,4$ mg na dan. V preglednici 6 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola 3-AT.

Preglednica 3. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM 3-AT.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9619	0	0
1	6,9485	0,0134	0,1925
2	6,9351	0,0268	0,3857
3	6,9230	0,0389	0,5609
4	6,9069	0,0550	0,7945
5	6,8941	0,0678	0,9816
6	6,8801	0,0818	1,1865

Masa cinka se je v prisotnosti azola 3-AT povprečno zmanjševala za $1,9 \pm 0,2$ mg na dan. V preglednici 7 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola MePhI.

Preglednica 4. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM MePhI.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	7,0025	0	0
1	6,9887	0,0138	0,1971
2	6,9745	0,0280	0,4006
3	6,9584	0,0441	0,6323
4	6,9438	0,0587	0,8436
5	6,9292	0,0773	1,0556
6	6,9125	0,0900	1,2989

Masa cinka se je v prisotnosti azola MePhI povprečno zmanjšala za $2,1 \pm 0,1$ mg na dan. V preglednici 8 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola TAH.

Preglednica 5. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM TAH.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9320	0	0
1	6,9153	0,0167	0,2409
2	6,9011	0,0309	0,4468
3	6,8854	0,0466	0,6753
4	6,8700	0,0620	0,9005
5	6,8541	0,0779	1,1339
6	6,8391	0,0929	1,3554

Masa cinka se je v prisotnosti azola TAH zmanjševala zelo enakomerno in sicer v povprečju za $2,2 \pm 0,1$ mg na dan. V preglednici 9 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola MBO.

Preglednica 6. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM MBO.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9969	0	0
1	6,9902	0,0067	0,0958
2	6,9817	0,0152	0,2174
3	6,9706	0,0263	0,3767
4	6,9627	0,0342	0,4906
5	6,9502	0,0467	0,6707
6	6,9385	0,0584	0,8403

Masa cinka se je v prisotnosti azola MBO najmanj zmanjšala v celotnem obdobju meritev. Masa cinka se tako zmanjšala v povprečju za $1,4 \pm 0,3$ mg na dan. V preglednici 10 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola MBI.

Preglednica 7. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM MBI.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9844	0	0
1	6,9785	0,0059	0,0845
2	6,9681	0,0163	0,2336
3	6,9585	0,0259	0,3717
4	6,9450	0,0394	0,5662
5	6,9308	0,0536	0,7718
6	6,9171	0,0673	0,9710

V prisotnosti azola MBI se je masa cinka v povprečju zmanjšala za $1,6 \pm 0,4$ mg na dan.

V preglednici 11 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola TTA.

Preglednica 8. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM TTA.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9426	0	0
1	6,9316	0,0110	0,1584
2	6,9191	0,0235	0,3390
3	6,9066	0,0360	0,5203
4	6,8949	0,0477	0,6906
5	6,8822	0,0604	0,8760
6	6,8701	0,0725	1,0534

Tudi v prisotnosti inhibitorja TTA se je masa cinka najmanj zmanjšala, v povprečju za $1,7 \pm 0,1$ mg na dan. Meritve pa kažejo dejansko enakomerno raztapljanje. V preglednici 12 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola ABI.

Preglednica 9. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM ABI.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	7,0096	0	0
1	6,9937	0,0159	0,2268
2	6,9789	0,0307	0,4390
3	6,9661	0,0435	0,6233
4	6,9532	0,0564	0,8096
5	6,9392	0,0704	1,0125
6	6,9249	0,0847	1,2206

Masa cinka se je v prisotnosti azola ABI zmanjševala v povprečju za $2,0 \pm 0,2$ mg na dan. V preglednici 13 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola 2-MI.

Preglednica 10. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM 2-MI.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	7,0146	0	0
1	6,9986	0,0160	0,2281
2	6,9836	0,0310	0,4429
3	6,9674	0,0472	0,6759
4	6,9544	0,0602	0,8640
5	6,9346	0,0800	1,1504
6	6,9131	0,1015	1,4637

Masa cinka se je v prisotnosti azola 2-MI zmanjševala za $2,4 \pm 0,4$ mg na dan. Masa raztopljenega cinka v primeru azola 2-MI je najbliže masi raztopljenega cinka v raztopini natrijevega klorida brez inhibitorja. To lahko vidimo tudi iz primerjave hitrost raztapljanja cinka, v primeru nihibirane korozije je ta $2,5 \pm 0,4$ mg/dan, v primeru z 2-MI nihibirane korozije pa $2,4 \pm 0,4$ mg/dan. V preglednici 14 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola 4-MI.

Preglednica 11. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM 4-MI.

teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9498	0	0
1	6,9365	0,0133	0,1914
2	6,9218	0,0280	0,4037
3	6,9076	0,0422	0,6097
4	6,8905	0,0593	0,8585
5	6,8734	0,0764	1,1088
6	6,8529	0,0969	1,4079

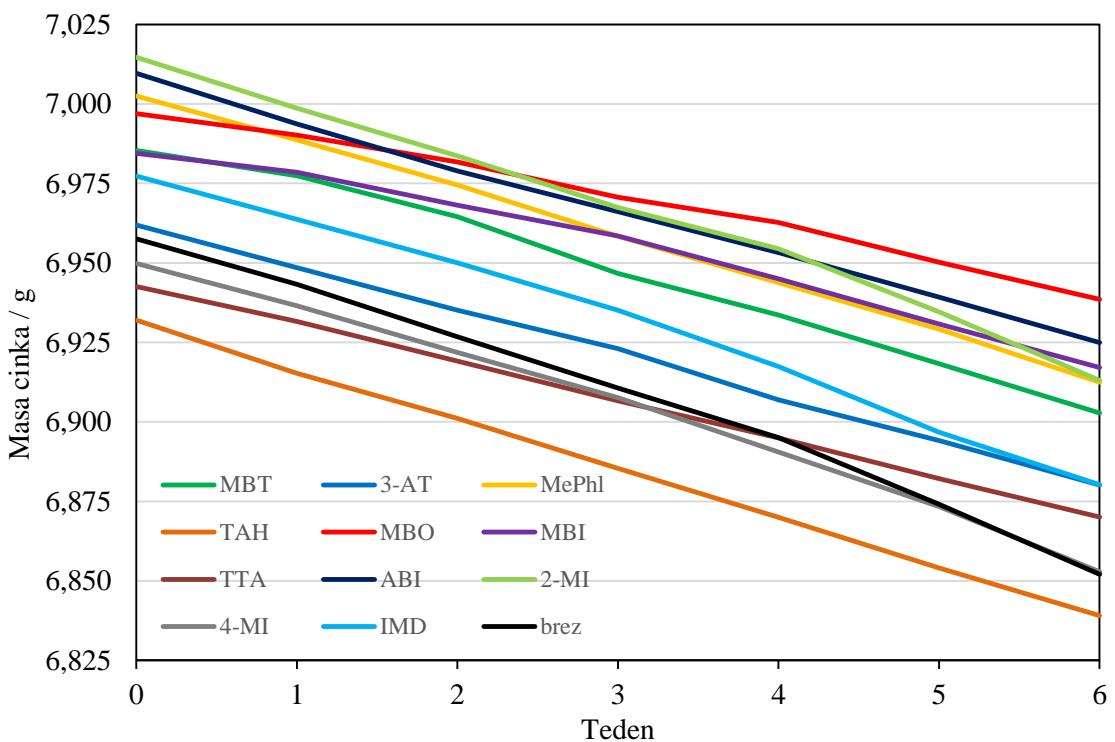
Masa cinkove ploščice v raztopini azola 4-MI se je zmanjševala bolj ali manj enakomerno oz. v povprečju za $2,3 \pm 0,3$ mg na dan. V preglednici 15 so podane meritve mas cinka, ki sva ga izpostavila raztopini natrijevega klorida v prisotnosti azola IMD.

Preglednica 12. Rezultati spremembe mase cinka, potopljenega v 5,0 % raztopini NaCl in 0,1 mM IMD.

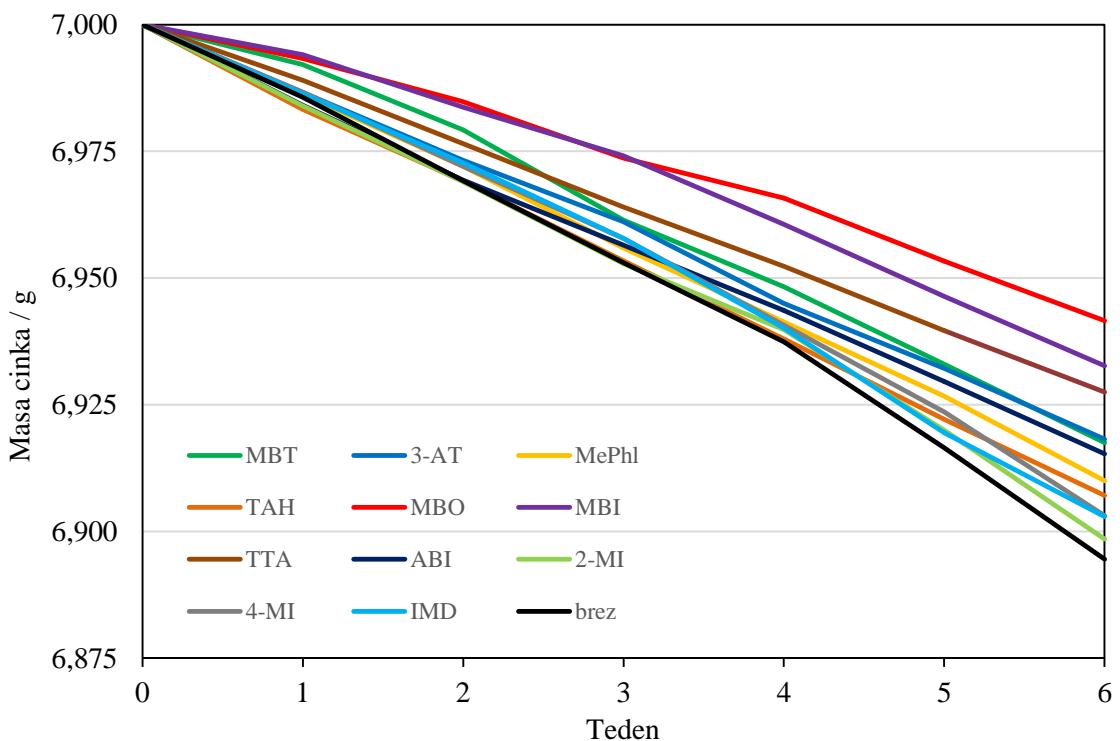
teden	Masa Zn / g	Sprememba mase /g	Sprememba mase / %
0	6,9773	0	0
1	6,9637	0,0136	0,1949
2	6,9500	0,0273	0,3920
3	6,9351	0,0422	0,6072
4	6,9174	0,0599	0,8637
5	6,8968	0,0805	1,1637
6	6,8802	0,0971	1,4079

Masa cinkove ploščice v raztopini azola IMD se je zmanjševala v povprečju za $2,3 \pm 0,4$ mg na dan.

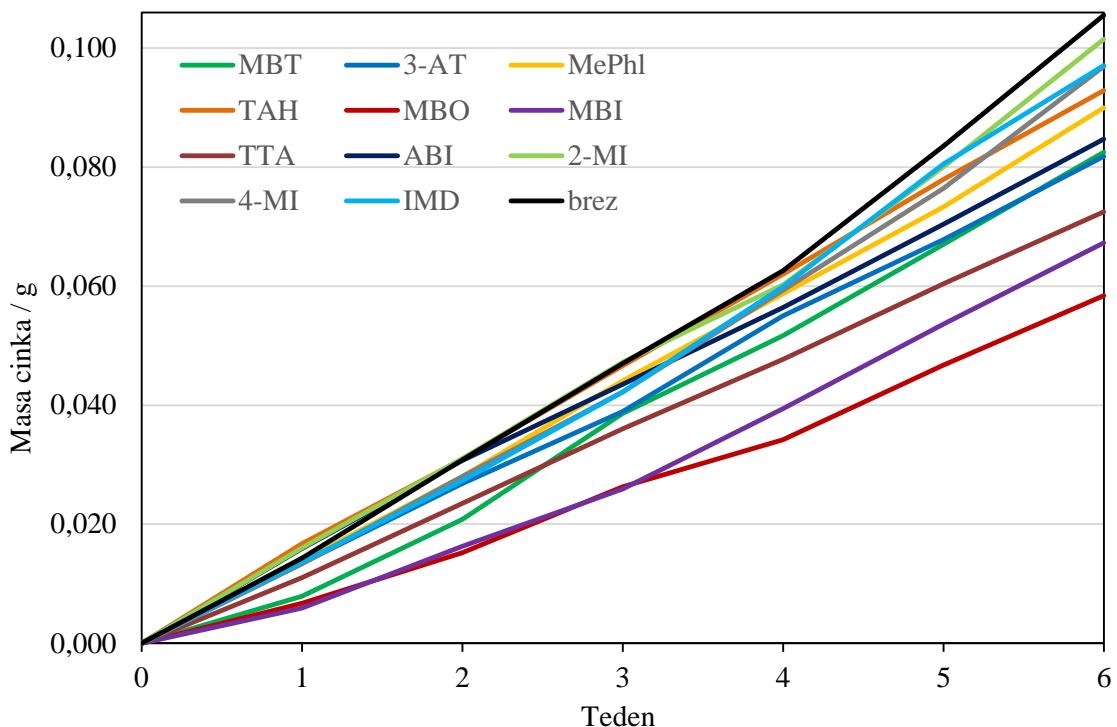
Rezultati raztapljanja cinka v vseh raztopinah so podani grafično na sliki 2. Črna krivulja prikazuje zmanjševanje mase cinkove ploščice v 5,0 % raztopini natrijevega klorida brez dodanega azola (inhibitorja korozije). Podobno prikazuje graf na sliki 3, le da so začetne mase normalizirane na isto izhodiščno maso 7,0000 g. Iz tega grafa se lepo vidijo, da je v primeru inhibicije korozije cinka najmanjše zmanjšanje mase cinka v primeru azola MBO, MBI in TTA. V primeru azolov 2-MI, 4-MI in IMD pa vidimo, da so spremembe mas cinka primerljive s spremembo mase cinka, ki ni bil inhibiran.



Slika 2. Zmanjševanje mase cinkovih ploščic, ki sva jih za 6 tednov izpostavila 5,0 % raztopini natrijevega klorida v prisotnosti 1 mM različnih azolov (inhibitorji korozije).

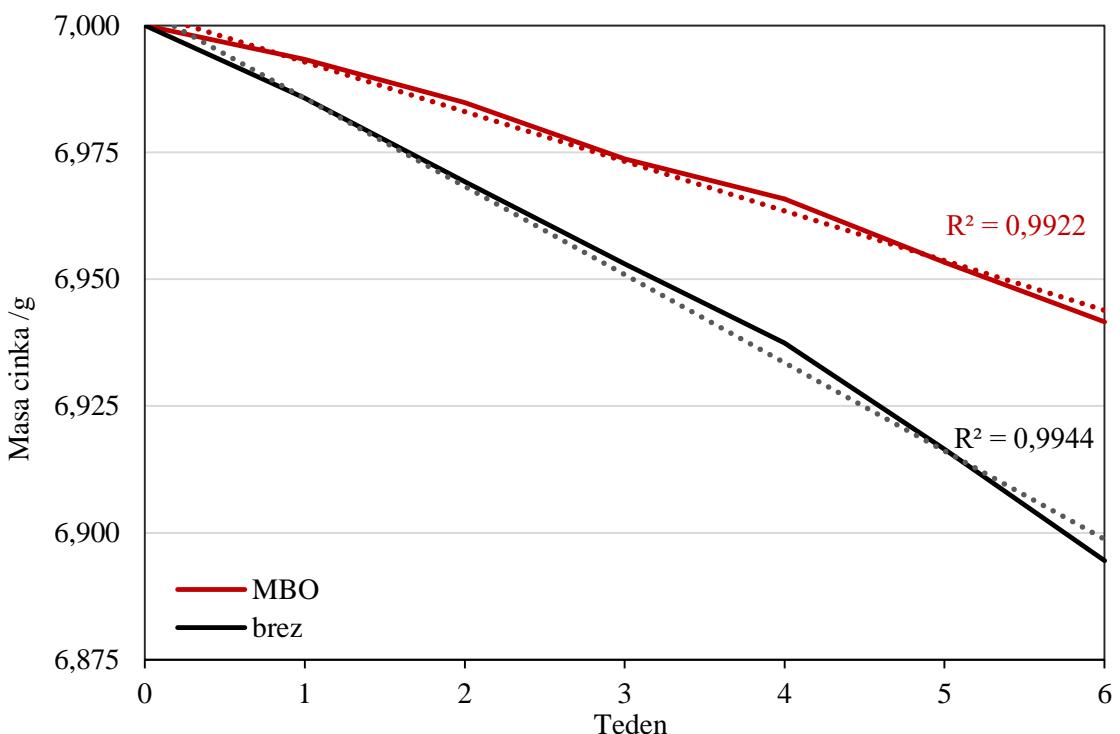


Slika 3. Zmanjševanje mase cinkovih ploščic, ki sva jih za 6 tednov izpostavila 5,0 % raztopini natrijevega klorida v prisotnosti 1 mM različnih azolov (inhibitorji korozije). Vse mase so normalizirane na maso 7,000 g.

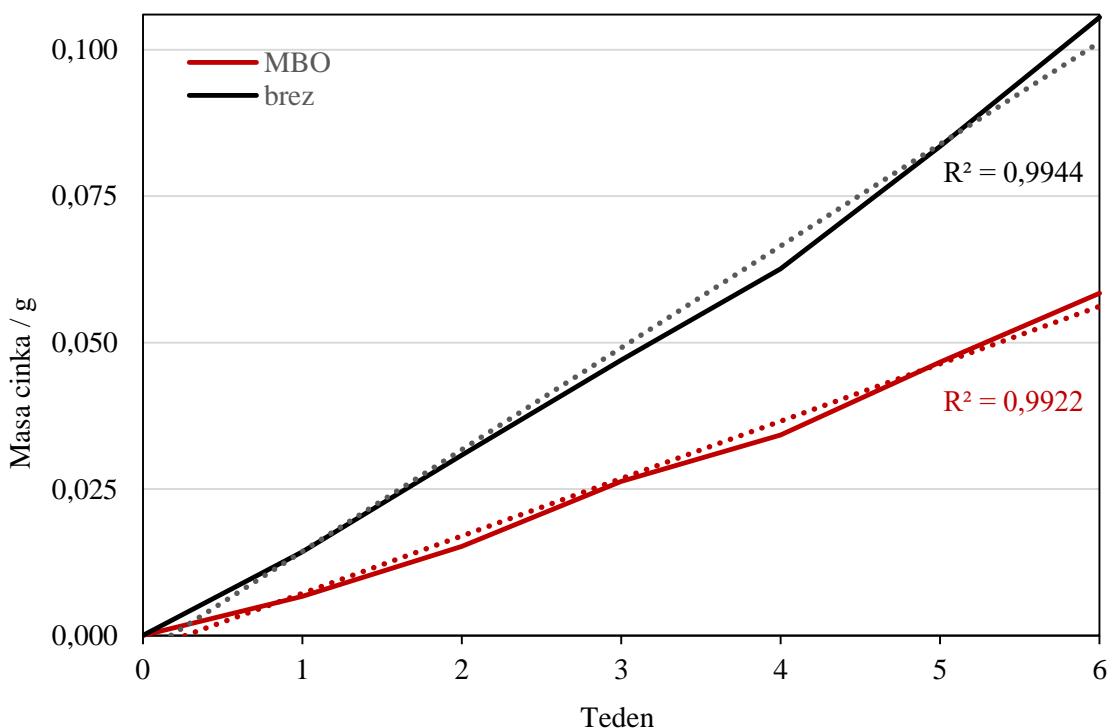


Slika 4. Prikazuje maso cinka, ki se je raztopila v 5,0 % raztopini natrijevega klorida ob prisotnosti 1 mM različnih azolov (inhibitorji korozije).

Iz vseh azolov sva izločila tistega, ob prisotnosti katerega se je masa cinkove ploščice najmanj zmanjšala, to je MBO. Rezultat zmanjševanje mase cinkove ploščice sva primerjala z zmanjševanjem cinkove ploščice v neinhibirani raztopini. Na sliki 5 je prikazano zmanjševanja mase cinka v času šestih tednov, na sliki 6 pa povečanje raztopljene mase cinka v času šestih tednov. Grafom sva dodala regresijsko premico (trendno črto), da sva lahko sklepala na enakomernost razapljanja cinka v najinih raztopinah. Determinacijski koeficient R^2 to dobro potrjuje, saj je v obeh primerih večji od 0,99. Torej je delež ujemanja regresijske premice z izmerjenimi vrednostmi več kot 99 %.



Slika 5. Prikazuje maso cinka, ki se je 6 tednov zmanjševala v 5,0 % raztopini natrijevega klorida ob prisotnosti azola MBO – rdeča krivulja in brez azola – črna krivulja. S pikčasto črto sta prikazani regresijski premici.



Slika 6. Prikazuje maso raztopljenega cinka, ki se je 6 tednov razapljal v 5,0 % raztopini natrijevega klorida ob prisotnosti azola MBO – rdeča krivulja in brez inhibicije – črna krivulja. S pikčasto črto sta prikazani regresijski premici.

4.1.2 Učinkovitost inhibitorja

Učinkovitost inhibitorja I^{18} v odstotkih sva izračunala iz enačbe 2. Δm_o je sprememba mase cinka v neinhibirani raztopini, Δm_i pa je sprememba mase cinka v inhibirani raztopini.

$$I = \frac{\Delta m_o - \Delta m_i}{\Delta m_o} \quad (2)$$

Pri rezultatih razlike mas sva upoštevala meritve po šestih tednih. Rezultati so podani v preglednici 16. Po učinkovitosti glede inhibicije korozije cinka v primerjavi z neinhibiran cinkom, sva jih razvrstila v tri skupine: učinkoviti (učinkovitost inhibicije več kot 30 % - levo), srednje učinkoviti (učinkovitost inhibicije med 10 in 30 % - na sredini) in manj učinkoviti (učinkovitost inhibicije manj kot 10 % - desno).

Preglednica 13. Učinkovitost inhibitorja v primerjavi z rezultati cinka v neinhibirani raztopini.

oznaka	Inhibitor	$I / \%$	oznaka	Inhibitor	$I / \%$	oznaka	Inhibitor	$I / \%$
5	MBO	44,64	2	3-AT	22,46	10	4-MI	8,15
6	MBI	36,21	1	MBT	21,80	11	IMD	7,96
7	TTA	31,28	8	ABI	19,72	9	2-MI	3,79
			3	MePhl	14,69			
			4	TAH	11,94			

4.1.3 Hitrost korozije

S pomočjo enačbe 1 sva izračunala hitrost korozije v mm na leto za vseh dvanajst primerov. Rezultate sva podala v preglednici 17. Iz hitrosti korozije sva prav tako izračunalo učinkovitost inhibitorja po enačbi 3, kjer je v_o hitrost korozije neinhibiranega cinka in v_i , hitrost korozije inhibiranega cinka.

$$I = \left(1 - \frac{v_i}{v_o}\right) \quad (3)$$

Pri rezultatih razlike mas sva upoštevala meritve po šestih tednih. Rezultati učinkovitosti inhibitorja, ki sva jih dobila na ta način so prav tako podani v preglednici 17 in so primerljivi oz. enaki s tistimi v preglednici 16. Tudi v preglednici 17 sva azole razvrstila po učinkovitosti od najbolj učinkovitega do najmanj učinkovitega inhibitorja.

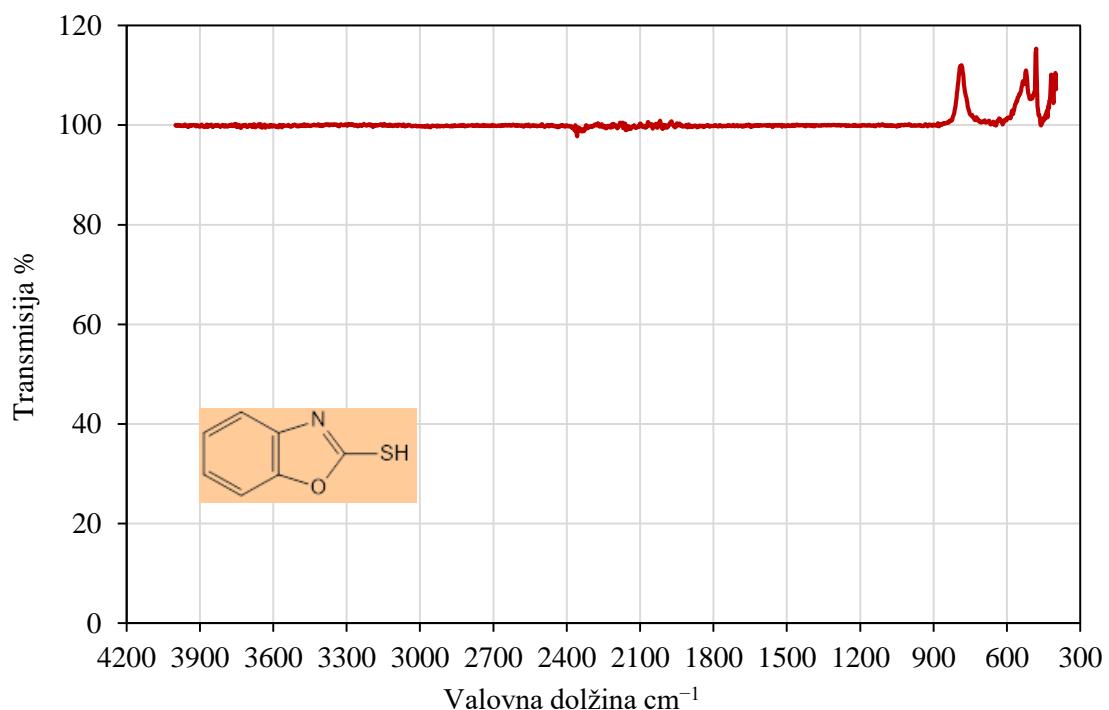
Preglednica 14. Hitrost korozije cinka za vse inhibirane in neinhibirane ploščice cinka. Rezultati so podani od najmanjše do največje hitrosti. Podana je tudi učinkovitost korozije, ki sva jo dobila s pomočjo enačbe 3.

Oznaka azola	Azol	Hitrost korozije / mm leto ⁻¹	I / %
5	MBO	0,0332	44,64
6	MBI	0,0383	36,21
7	TTA	0,0412	31,28
2	3-AT	0,0465	22,46
1	MBT	0,0469	21,80
8	ABI	0,0482	19,72
3	MePhl	0,0512	14,69
4	TAH	0,0528	11,94
11	4-MI	0,0551	8,15
9	IMD	0,0552	7,96
10	2-MI	0,0577	3,79
12	brez	0,0600	0,00

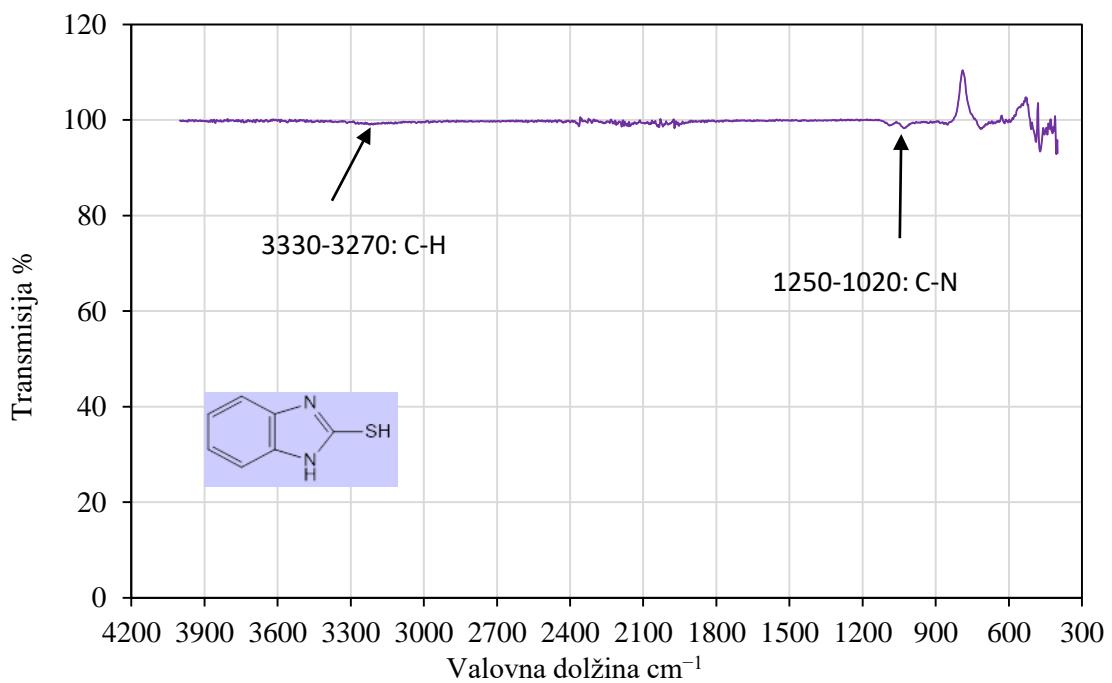
4.2 FTIR analiza

Ob zaključku raztplavljanja cinkovih ploščic v raztopini natrijevega klorida, sva prisotnost azolov na površini ploščic raziskala s pomočjo FTIR analize. IR spektre sva izmerila Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru s pomočjo FTIR spektrometra IRAffinity-1, Specac, Golden Gate. Vsako ploščico sva pomerila na treh poljubno izbranih mestih. Ugotavljala sva prisotnost azolov na površini cinka. Na slikah od 7 do 12 so prikazani FTIR spektri za primere cinkovih ploščic iz raztopin z dodatkom azolov, ki so najbolje (MBO, MBI in TTA) oz. najslabše (2-MI, 4-MI in IMD) inhibirali korozijo cinka. Predvsem v primeru azola MBO ni vidnih manjših transmisij v pričakovanih območjih adsorbcije zaradi prisotnosti aromatske skupine, amina ali v primeru MBO in MBI, -SH skupine, za katero pa je sicer značilna manjša absorbcija. V spektru MBI in TTA so vidne manjše absorbcije pri valovnih dolžinah, ki še se najbolj ujema s spektrom te spojine, ki je dosegljiv v literaturi.¹⁹ V tem spektru je ujemanje z metilno skupino, viden je aromatski obroč, manj vidna je prisotna sekundarna amino skupina. Na slikah sprekrov sva absorpcijske vrhove povezala z domnevнимi funkcionalnimi skupinami azolov. FTIR spektri za ploščice z manj učinkovitim inhibitorji kažejo večjo aktivnost pri manjših valovnih dolžinah, ki so značilne za vezi

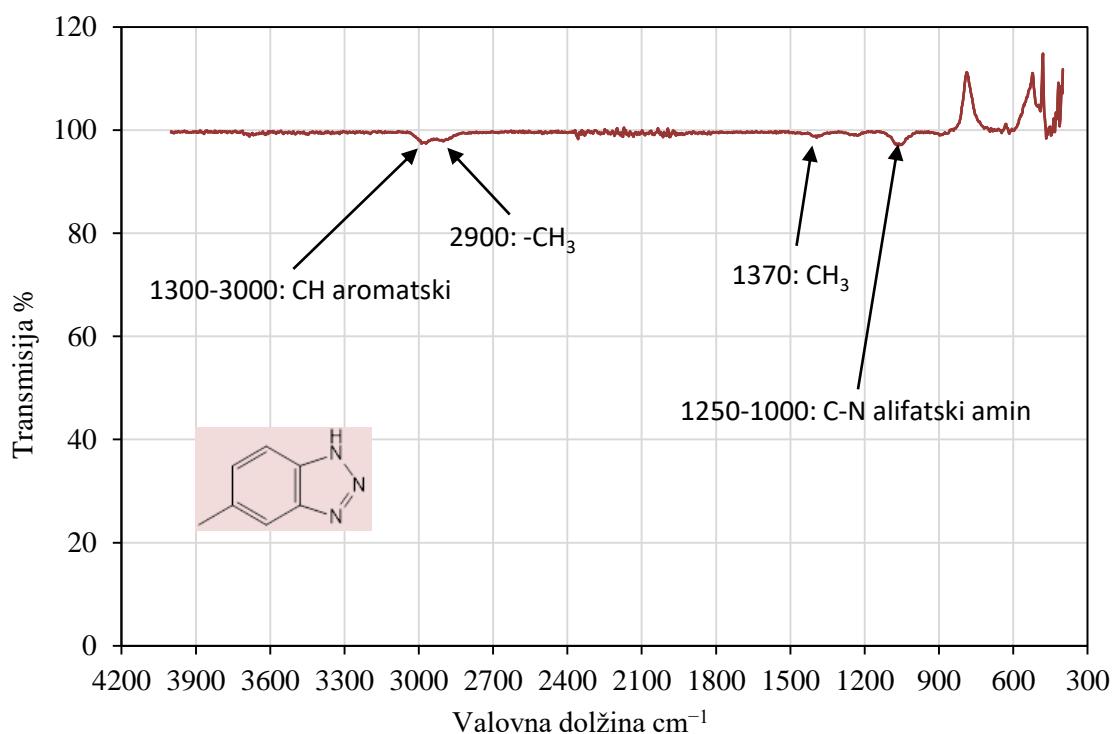
Zn-Cl. Pri 4-MI, je opaziti večjo adsorbcijo pri valovni dolžini med 3000 in 3600 cm^{-1} , ki bi jo lahko pripisali vezi O-H in s tem prisotnostjo tvorbe hidroksida na površini cinka. Oboje je posledica korozije v raztopini natrijevega klorida. Možne prisotne funkcionalne skupine na površini cinka so zapisane na samih grafih (slike od 8 do 12). Za potrditev absorpcije azolov na površini cinka bi pa morali narediti druge površinske analize.



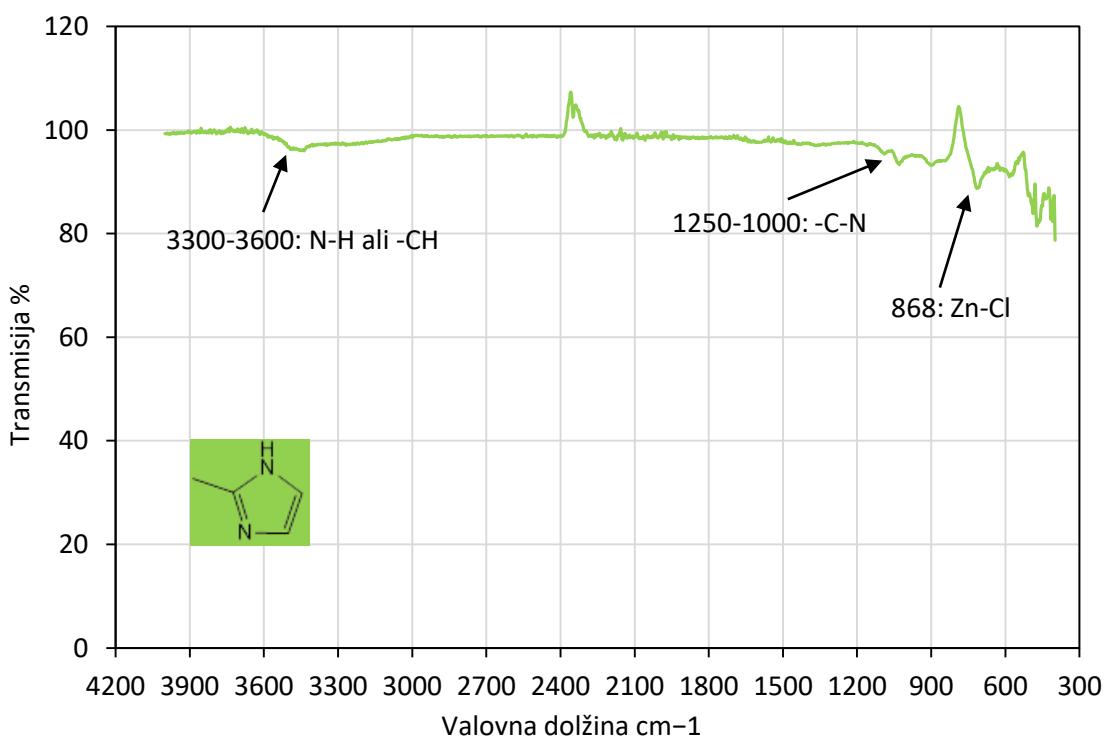
Slika 7. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z MBO.



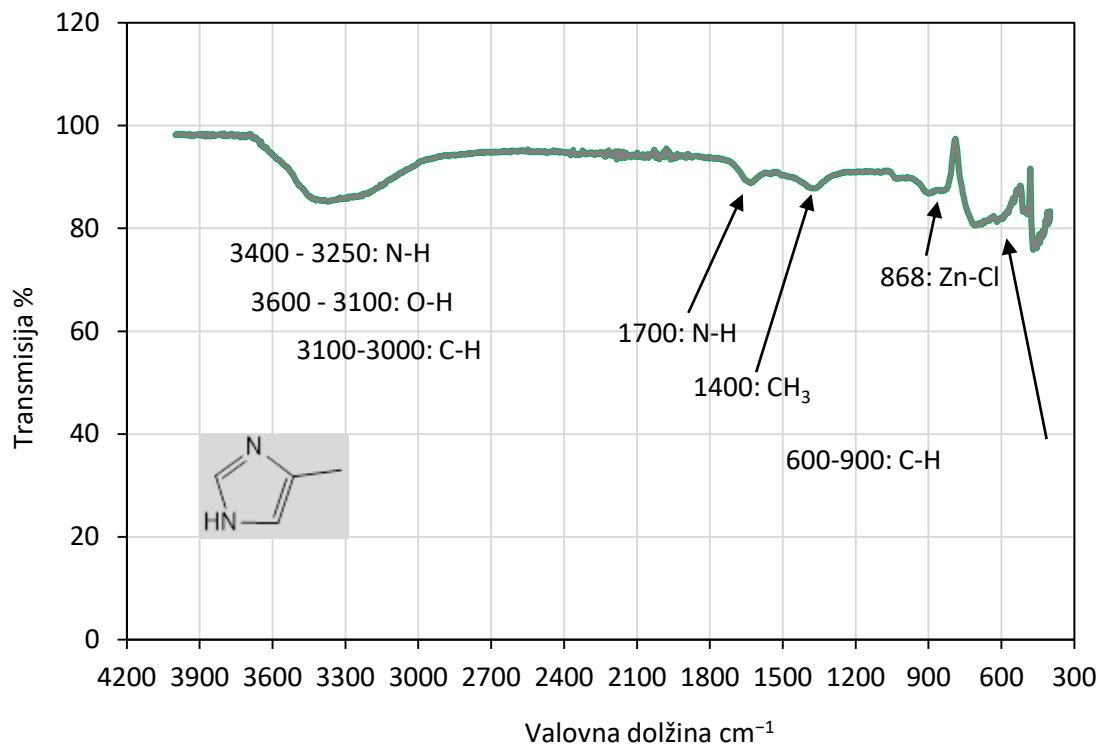
Slika 8. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z MBI.



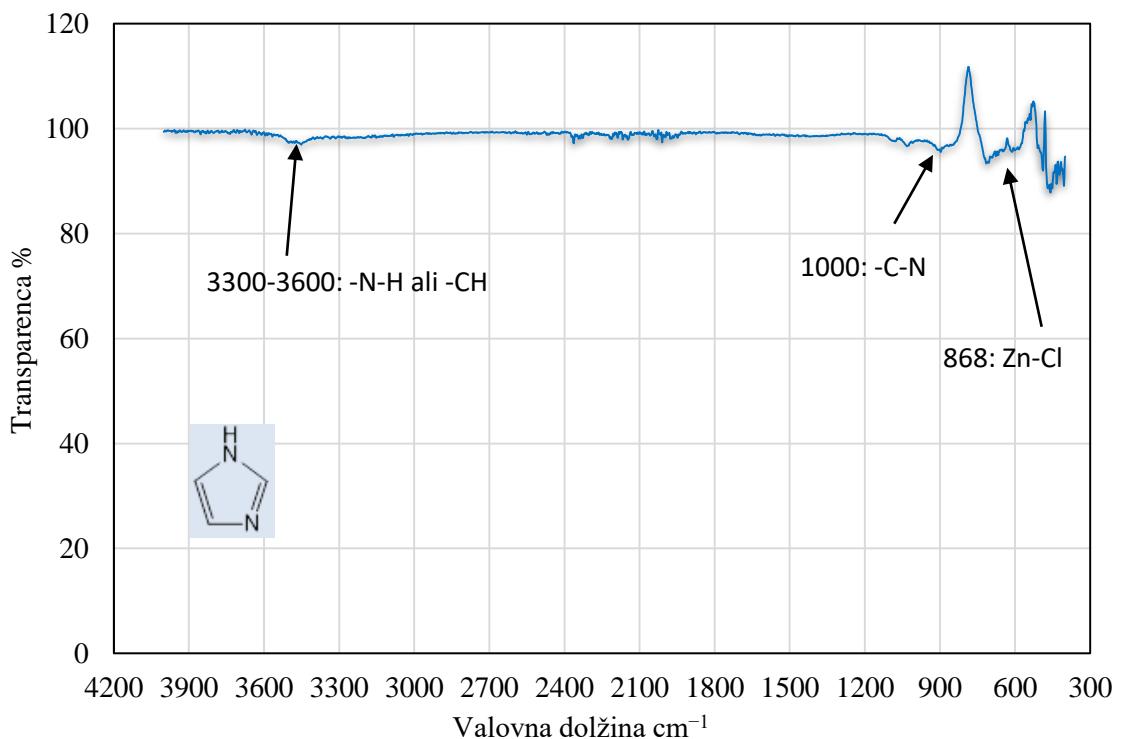
Slika 9. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z TTA.



Slika 10. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z 2-MI.



Slika 11. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z 4-MI.



Slika 12. FTIR spekter površine cinka, ki je bil inhibiran z IMD.

5 Zaključek

V raziskovalni nalogi sva ugotavljala možnost uporabe nekaterih azolov za inhibicijo korozije cinka v 5,0 % raztopini NaCl. V ta namen sva uporabila enajst različnih azolov: MBT, 3-AT, MePhI, TAH, MBO, MBI, TTA, ABI, 2-MI, 4-MI in IMD. Namen naloge je bil najti azol z najboljšimi inhibicijskimi lastnostmi. Šest tednov sva spremljala raztpljanje cinkovih ploščic v 5,0 % raztopini natrijevega klorida. V enajstih primerih sva dodala enega od azolov, v dvanajsem primeru pa sva cink izpostavila samo raztopini natrijevega klorida. Korozijo sva spremljala z metodo izgube mase. Tako sva v času eksperimenta izgubo mase preverjala šest krat. V nalogi sva ugotovila največjo učinkovitost inhibicije pri azolu MBO. Nekoliko manj učinkovita sta MBI in TTA. Najmanjšo učinkovitost inhibicije sva ugotovila pri azolih 2-MI, 4-MI in IMD, medtem ko azoli 3-AT, ABI, MBT, TAH in MePhI kažejo srednjo učinkovitost inhibicije. Primerjava korozijskih hitrosti cinka kaže, da je v prisotnosti najbolj učinkovitega inhibitorja MBO, le ta 0,033 mm na leto, medtem ko je koroziska hitrost za cink, ki ni bil inhibiran, 0,060 mm na leto. FTIR analiza je pokazala manjšo prisotnost azolov na vseh površinah cinka, ki so bili inhibirani, medtem ko je na cinku z manj učinkovitimi inhibitorji, zaznati na površini cinka prisotnost cinkovega klorida in hidroksida. Za potrditev prisotnosti posameznih skupin na površini cinka pa bi morali narediti druge površinske analize.

6 Literatura

¹ L. Vehovar. "Predstavljamo vam laboratorij za korozjske raziskave v slovenskih železarnah - Metalurškem inštitutu.." Železarski zbornik, 25, 1, 1991.

² M. Finšgar, B. Petovar, K. Xhanari, U. Maver, The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: Electrochemistry and surface analysis, Corrosion Science, 111, 2016.

³ M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*, 52, 2010.

⁴ L. Vehovar, Korozija kovin in korozjsko preskušanje (samozaložba, Ljubljana, 1991).

⁵ T.K. Mikić, I. Milošev, korozjski procesi, vrste korozije inn jihove zaščite, Vakuumist 24/1–2 (2004).

⁶ B. Petovar, Elektrokemijska in površinska analiza azolov na jeklu, Magistrsko delo, Fakultata za kemijo in kemijsko tehnologijo Maribor, 2016.

⁷ F. Lazarini in J. Brenčil, splošna in anorganska kemija, DZS, Ljubljana 1992.

⁸ Duden, LEKSIKON KEMIJE, Učila International Ljubljana, 2004.

⁹ Kemija (leksikon) 2. izd., Cankarjeva založba, Ljubljana, 1981.

¹⁰ Zinc. Wikipedia. Dosegljivo na spletu 20.2.2019:
https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc#/media/File:Zinc_fragment_sublimed_and_1cm3_cube.jpg.

¹¹ Y. Menga, L. Liua, D. Zhangb, C. Dongb, Y. Yanb, A. A. Volinskyd, L.N. Wanga, Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, *Bioactive Materials*, 4, 1, 2019.

¹² M. Mouanga, P. Berçot, J.Y. Rauch, Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization, *Corros. Sci.* 52, 2010.

¹³ P. Kalinauskas, I. Valsiunas, M. Samuleviciene, E. Juzeliunas, *Corros. Sci.* 43, 2001.

¹⁴ M. Mahdavian, S. Ashhari, Mercapto functional azole compounds as organiccorrosion inhibitors in a polyester-melamine coating, *Prog. Org. Coat.* 68, 2010.

¹⁵ S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, A. Bahgat, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel, *Corros. Sci.* 87 2014.

¹⁶ Fourier-transform infrared spectroscopy, Wikipedia. Dosegljivo na spletu, 18.2.2019.
https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy

¹⁷ M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corros. Sci.*, 52, 2010.

¹⁸ A. A. Abdel-Azim, R. Milad, R.El-Ghazawy, R.Kamal, Corrosion inhibition efficiency of water soluble ethoxylated trimethylol propane by gravimetric analysis, *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 1, 2014.

¹⁹ Spectrabase. Dosegljivo na spletu 28.2.2018. <https://spectrabase.com/spectrum/KRd88Xcod0W>