

Inhibitori korozije bakra

Analizirana je literatura koja se bavi elektrohemijom korozijom bakra i mogućnošću prevencije korišćenjem inhibitora. Ispitivana su i neorganska jedinjenja, ali u mnogo većem broju organska jedinjenja i njihovi derivati. Istraživanja su usmerena na uticaj strukture jedinjenja, koncentracije, načina primene kao i sredine u kojoj se inhibitor primenjuje na efikasnost inhibitorskog dejstva. Takođe, proučavani su i mehanizmi dejstva. Značajni su i pokušaji da se kombinovanjem teorije i prakse na osnovu ispitivanja supstanci koje imaju međusobnu sličnost u strukturi pronađu modeli na osnovu kojih bi se mogle predvideti mogućnosti novih sintetizovanih jedinjenja da deluju kao inhibitori korozije.

Ključne reči: bakar, korozija, inhibitori

1. UVOD

Bakar je metal koji zbog svojih dobrih osobina ima veoma široku primenu. Koristi se u elektrotehnici, za izradu žica, limova, cevi, kao i za dobijanje legura. Otporan je na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija, međutim, poznato je da u agresivnim sredinama podleže koroziji. Upotreba inhibitora korozije bakra je u ovim slučajevima neophodna zato što se ne može očekivati stvaranje zaštitnog pasivnog sloja. Mogućnost prevencije korozije bakra privukla je veliki broj istraživača tako da je do danas ispitivan veliki broj mogućih inhibitora. Među njima su i neorganski inhibitori [1], ali mnogo su brojnija organska jedinjenja i njihovi derivati kao što su jedinjenja iz grupe azola [2-49], amini[50-56], amino kiseline [57, 58] i mnoga druga. Primećeno je da prisustvo heteroatoma kao što su azot, sumpor, fosfor u molekulu organskog jedinjenja poboljšava njegovo dejstvo kao inhibitora korozije bakra. To se objašnjava prisustvom nepopunjenih d orbitala u atomu Cu, koji sa atomima koji imaju mogućnost da daju elektrone, gradi koordinativne veze. Takođe je prisutna i interakcija sa prstenovima sa konjugovanim vezama tj. π elektronima. Na osnovu tih rezultata u skorije vreme sve se više sintetizuju jedinjenja koja poseduju veći broj heteroatoma i funkcionalnih grupa jer je primećeno da su upravo ti činioци jedinjenja zaslužni za dobre karakteristike prilikom inhibiranja korozije jer omogućavaju hemisorpciju. I sve su veće molekulske mase jedinjenja jer to povoljno utiče na povećanje fizičke adsorpcije.

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, Vojske Jugoslavije 12, Srbija

Postoje i pokušaji da se kombinovanjem teorije i prakse na osnovu ispitivanja nekih supstanci koje imaju određenu međusobnu sličnost u strukturi pronađu modeli na osnovu kojih bi se mogle predvideti mogućnosti novih sintetizovanih jedinjenja da deluju kao inhibitori korozije.

Iz ovih razloga uočena je potreba da se napravi prikaz koji bi objedinio do sada objavljene rezultate i dao smernice za buduća istraživanja.

2. NEORGANSKI INHIBITORI KOROZIJE BAKRA

Korišćenje neorganskih inhibitora kao alternative organskim jedinjenjima je zasnovano na mogućnosti degradacije organskih jedinjenja sa vremenom i temperaturom. Proučavana su tri različita neorganska inhibitora: hromat CrO_4^{2-} , molibdat MoO_4^{2-} i tetraborat $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ čije su koncentracije iznosile 0,033M u rastvoru koji sadrži 850g/l LiBr i ima pH 6,9. Opšte je prihvaćeno da je hromat efikasan inhibitor korozije koji može da pasivira metale formiranjem monoatomnih ili poliatomnih oksidnih filmova na površini elektrode, ali takođe je poznato da može i da promoviše koroziju dejstvom kao katodni reagens. Mogući način delovanja hromata je redukcija ili dekompozicija inhibitora na površini metala praćena precipitacijom. Hromati se redukuju do Cr(III)hidroksida ili oksihidroksida na površini metala što rezultira smanjenjem gustine struje korozije. Ipak glavna mana je toksičnosti hroma (VI) oksidacionog stanja. Ovo je dalo povoda traganju za manje toksičnim alternativama. Logična alternativa može biti analog šestovalentnog hroma vrsta molibdata koji je ekološki inhibitor. Međutim, molibdat i tetraborat nisu pokazali

zapaženu inhibiciju. Otpornost prema koroziji nije poboljšana zato što formiranje filma nije favorizovano u ovom elektrolitu koji sadrži jako agresivne bromidne jone. Efikasnost inhibicije se povećava po sledećem redosledu: molibdat (1,56%) – tetraborat (51,0%) – hromat (78,6%) [1].

3. ORGANSKI INHIBITORI KOROZIJE BAKRA

3.1. Jedinjenja iz grupe azola

Azoli su grupa organskih jedinjenja koja sadrže azotove atome sa slobodnim elektronskim parovima koji su potencijalna mesta za vezivanje sa bakrom što omogućava inhibitorsko dejstvo. Takođe, postoji mogućnost uvođenja i drugih heteroatoma i grupa u molekule ovih jedinjenja pa postoji širok dijapazon derivata koji su se pokazali kao dobri inhibitori korozije bakra.

El-Sayed M. Sherif [2-5] ispitivao je uticaj 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD) na koroziju bakra u aerisanom rastvoru HCl [2] kao i uticaj 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD) [3], 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola (AETDA) [4] i 5-(fenil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (PTAT) [5] u rastvoru NaCl. Očekivano je da ova jedinjenja pokažu visoku efikasnost inhibicije jer su heterociklična jedinjenja koja sadrže više donorskih atoma, a uz to su netoksična i jeftina. Pokazalo se da su AETD, AETDA i PTAT dobri inhibitori korozije bakra mešovitog tipa pri čemu se efikasnost inhibicije povećava sa koncentracijom [2-5], vremenom izlaganja [2, 4, 5] i sadržajem kiseonika [3,4]. Molekuli AETD, AETDA i PTAT su jako adsorbovani na bakru pri čemu formiraju komplekse sa jonima bakra i onemogućavaju formiranje i Cu hlorida i oksihloridnih kompleksa. Dobijene vrednosti efikasnosti inhibicije prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1: Rezultati ispitivanja efikasnosti inhibicije korozije bakra korišćenjem AETD, AETDA i PTAT

Rastvor	Koncentracija AETD	EI (%)	Literatura	
0,5M HCl •nakon 12h izlaganja	1,0mM	40,00	[2]	
	5,0mM	59,00		
	10,0mM	77,00		
3% NaCl	1,0mM	83,00	[3]	
	5,0mm	94,00		
Metoda; rastvor 3% NaCl	Koncentracija AETDA	EI (%)		[4]
		odmah	Nakon 10 dana	
Gubitak mase	$1 \cdot 10^{-3}$ M	60,00	60,00-62,00	
	$5 \cdot 10^{-3}$ M	97,00	97,00-100,00	
Potenciodinamička polarizacija; $5 \cdot 10^{-3}$ M AETDA	de aerisani	aerisani	oksigenisani rastvor	
	41,00	71,40	87,40	
Koncentracija PTAT 1500ppm; 3,5% NaCl	Prekrivenost površine		[5]	
	Nakon uranjanja			
Miran rastvor	0,87	0,97		
Mešan rastvor	0,71	1,00		

U svom radu Gy.Vastag [6] ispitivao je derivate tiazola: 5-benziliden-2,4-dioksotetrahidro-1,3 - tiazol (BDT); 5-(4-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (IPBDT); 5-(3-teniliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (TDT) i 5-(3,4-dimetoksibenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MBDT) kao inhibitori korozije bakra u 0,1M rastvoru natrijum sulfata, pH=2,94. Rezultati su prikazani u tabeli 2. Najbolja je zaštita sa IPBDT što je i očekivano nakon analize strukture tj. zbog prisustva izopropil grupe. Pokazalo se da ispitivani derivati tiazola (naročito IPBDT) imaju potencijala da zamene toksične inhibitori (kao što su triazoli) koji se primenjuju u zatvorenim sistemima.

Tabela 2: vrednosti efikasnosti inhibicije u prisustvu derivata tiazola [6]

	Metoda	Inhibitor			
		IPBDT	BDT	TDT	MBDT
EI (%)	Gubitak mase	89,00	86,00	65,00	73,00
	EIS	93,00	86,00	80,00	71,00

F.Zucchi et al. [7] proučavali su inhibitorsko dejstvo derivata tetrazola u 0,1M rastvoru NaCl. Ispitivana su sledeća jedinjenja: tetrazol (T), 5-merkpto-1-metil-tetrazol (5Mc-1Me-T), 5-merkpto(Naso)-1-metil-tetrazol (5NaMc-1Me-T), 5-merkpto-1-

acetatna kiselina (Na so)-tetrazol (5-Mc-1Ac-T), 5-merkaptio-1-fenil-tetrazol (5Mc-1Ph-T), 5-fenil-tetrazol (5Ph-T) i 5-amino-tetrazol (5NH₂-T) u opsegu pH od 4 do 8 i na temperaturama 40 i 80°C. Prikupljeni podaci prikazani su u tabeli 3. Svi inhibitori osim 5Mc-1Ac-T koji stimuliše koroziju pokazali su efikasnost inhibicije od 50 do 99%. EI se povećava sa porastom pH i koncentracije dok temperatura nema isti efekat na različite derivate na dejstvo nekih od njih utiče pozitivno dok u drugim slučajevima smanjuje EI. Najbolje zaštitne karakteristike pokazali su 5Mc-1Ph-T i 5Ph-T. Redosled po kome se smanjuje EI je sledeći: 5Ph-T>5Mc-1Ph-T>5Mc-1Me-T>>5NH₂-T>5NaMc-1Me-T>T. Prethodno izlaganje u rastvoru inhibitora je efikasano jedino u slučaju 5Mc-1Ph-T, dok tokom dužeg vremena izlaganja sredini jedino u prisustvu 5Ph-T nije primećen korozioni napad. Dejstvo inhibitora se objašnjava adsorpcijom na površini bakra i građenjem kompleksa sa bakrom.

Tabela 3: Efikasnost inhibicije derivata tetrazola (Temperatura 40 °C, pH rastvora inhibitora bez podešavanja) [7].

Inhibitor	Koncentracija	EI%
T	10 ⁻³ M u rastvoru	53,50
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	36,80
5Ph-T	10 ⁻³ M u rastvoru	99,40
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	1,30
5Mc-1Ph-T	10 ⁻³ M u rastvoru	98,40
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	93,00
5Mc-1Me-T	10 ⁻³ M u rastvoru	93,40
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	25,90
5NH ₂ -T	10 ⁻³ M u rastvoru	85,30
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	-4,10
5NaMc-1Me-T	10 ⁻³ M u rastvoru	66,20
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	28,00
5-Mc-1Ac-T	10 ⁻³ M u rastvoru	-110,00
	Izlaganje u 10 ⁻³ M rastvoru tokom 1h i mereno nakon 1h u NaCl	-25,70

Proučavan je i uticaj dodavanja 1-fenil-5-merkaptio-1,2,3,4-tetrazola (PMT) na korozionu otpornost Cu u 0,1M HNO₃. Dejstvo PMT poređeno je sa dejstvom drugih organskih jedinjenja iste vrste kao što

su 1,2,3,4-tetrazol (TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazol (AT) i 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT). Rezultati su prikazani u tabeli 4. Ponašaju se kao mešoviti inhibitori. Mehanizam dejstva je hemisorpcija na površini bakra koja odgovara modelu Lengmirove izoterme. Efikasnost inhibicije prati sledeći redosled: TTZ<AT<<PT<PMT. Efikasnost inhibicije raste sa povećanjem koncentracije i smanjuje se sa porastom temperature od 25 do 50°C. Takođe zavisi i od vremena izlaganja. Povećava se sa vremenom i postiže maksimalnu vrednost nakon 48h, a zatim se smanjuje [8].

Tabela 4: Efikasnost inhibicije u prisustvu 10⁻³M tetrazola [8]

Inhibitor	Metoda	EI%
TTZ	Gubitak mase nakon uranjanja u 0,1M HNO ₃ tokom 72h	31,50
	Polarizacija	29,80
AT	Gubitak mase nakon uranjanja u 0,1M HNO ₃ tokom 72h	56,40
	Polarizacija	59,60
PT	Gubitak mase nakon uranjanja u 0,1M HNO ₃ tokom 72h	94,50
	Polarizacija	93,70
PMT	Gubitak mase nakon uranjanja u 0,1M HNO ₃ tokom 72h	97,50
	Polarizacija	95,40

E.Szöcs [9] u svom radu ispitivao je inhibitor 5-merkaptio-1-fenil-tetrazol (5-MPhTT) u 1mmol/dm³ H₂SO₄ rastvoru. Rezultati su pokazali da su gustina anodne struje i gubitak mase elektrode dvostruko manji u prisustvu 5-MPhTT. Ispitivana koncentracija iznosi 0,5mmol/dm³. Tokom gravimetrijskih merenja koja su vršena u tri intervala među kojima prvi podrazumeva merenje u čistom rastvoru, drugi u rastvoru koji sadrži inhibitor dok je treći ponovo u čistom rastvoru primećena je promena mase tokom prvog intervala dok se tokom 2. i 3. masa nije menjala. Efikasnosti inhibicije iznose za drugi interval 99,93%, a za treći 99,8%. Zaključeno je da inhibitor stvara zaštitni film pri čemu je hemisorbovan na površini. Strukturu zaštitnog filma detaljnije je ispitivao X.R.Ye [10] i došao do sledećeg zaključka. Film se sastoji od sloja inertnog, nerastvornog i dugotrajnog polimernog Cu(I) kompleksa. Ovi filmovi su verovatno nagrađeni preko Cu₂O sloja preko površinske reakcije PMTA sa Cu(I) jonima. Površina bakra tretirana sa PMTA može biti opisana kao kompozitna struktura Cu-PMTA/Cu₂O/Cu. Svaki molekul PMTA povezuje dva ili više Cu(I) jona preko N i S atoma. Hidrofobni deo PMTA liganda u Cu-PMTA sprečava kontakt između hidratiranih korozivnih jona i metalne površine i sprečava koroziju supstrata. Optimalni uslovi za tretiranje sa PMTA su: 0,005mol/l rastvor

PMTA, pH=3, temperatura 20-50°C i 30minuta trajanja tretmana. Pokazalo se da su filmovi koordinacionih jedinjenja formirani reakcijom PMTA sa površinom bakra efikasniji u inhibiciji korozije (pod uticajem atmosfere, sulfida i hlorida) od onih formiranih sa TTA (tetrazol), BTA (benzotriazol), HBTA (hidroksibenzotriazol), MBT (2-merkaptobenzotriazol), MBI (2-merkaptobenzimidazol), 2-AP(2-aminopirimidin), IBM(imidazol) i hromatima.

J. C. Marconato [11] ispitivao je uticaj 2-merkaptobenzotriazola u rastvoru etanola. Korišćen je rastvor HClO₄ koncentracije 10⁻²M u etanolu. Kada je dodat MBT primećena je inhibicija i anodnog rastvaranja bakra i katodne reakcije izdvajanja vodonika. Koncentracija MBT 0,001M dovela je do smanjenja gustine struje 4 puta što je povezano sa formiranjem kompleksa između jona metala i inhibitora. MBT se oksidiše do 2,2'-ditiobis(benzotriazol) a i/ili 2,2'-tio-bis(benzotriazola) i formira kompleks u kome učestvuje njegova jonizovana tiolna forma i joni bakra Cu(II). Proučavane su i karakteristike adsorpcije i uticaj merkaptobenzotriazola (MBT) i tetrazola (TTA) na rast oksidnog filma na bakru u 0,1M NaOH [12]. Efikasnost inhibicije jako zavisi od strukture i hemijskih osobina vrsta formiranih pod određenim eksperimentalnim uslovima. MBT ima tri atoma dostupna za koordinaciju N i S atome prstena i S atom tiokarbonil grupe. S atom tiokarbonil grupe (C=S) koji je jonizovan u baznoj sredini može da reaguje sa Cu i formira debeo polimerni film pri čemu prekrivenost površine iznosi 0,89 što je najviša vrednost zabeležena od svih ispitivanih jedinjenja. TTA ne deluje kao inhibitor korozije bakra u 0,1M NaOH.

Ispitivano je dejstvo 3-benzilidene amino 1,2,4-triazol fosfonata (BATP), 3-cinamaliden amino 1,2,4-triazol fosfonata (CATP), 3-salicilaliden amino 1,4,2-triazol fosfonata (SATP), 3-paranitro benziliden amino 1,2,4-triazol fosfonata (PBATP) u neutralnoj vodenoj sredini i njihova interferencija sa biocidima. Korišćeni su sintetizovani triazo fosfonati kao inhibitori zajedno sa molibdatima i cetil tri metil amonijum bromidom (CTAB) kao biocidom. SATP je najefikasniji zbog prisustva OH grupe koja ima mogućnost otpuštanja elektrona PBATP ima najmanju efikasnost zbog komplarnosti p-NO₂ grupe sa fenilnim prstenom što uzrokuje privlačenje elektrona. Molibdati su se pokazali kao inhibitori korozije u neutralnim i baznim rastvorima. Postoji sinergizam između molibdata i inhibitora i može se povezati sa interakcijom između jedinjenja inhibitora ili interakcijom između inhibitora i jona u vodenoj sredini. CTAB je korišćen kao biocid i zbog toga što je ne samo katjonski surfaktant već je kvaternerna amonijumova so sa dugim ugljovodiničnim lancem čiji se homolozi koriste kao inhibitori i biocidi. Halidi su

najefikasniji derivati zato što povećavaju inhibiciju pozitivnih kvaternernih amonijum jona preko sinergetskog efekta. U sistem su dodavani inhibitori i biocid istovremeno i sa vremenskim razmakom. Primećeno je da je drugi način efikasniji. Najbolja efikasnost postignuta je u prisustvu 15ppmCTAB+4ppm SATP+5ppmMo. Najbolja su jedinjenja sa metoksi fenil supstituentima koji su elektron donorske grupe. Elektron privlačeće grupe kao p-nitro ometaju prenos elektrona i smanjuju EI. Što se tiče strukture zaštitnih filmova može se reći sledeće: formira se P-O-M veza, uz formiranje kompleksa metala i inhibitora, a može se i kompleks CTAB-Cu²⁺ deponovati kao sloj i kao deo zaštitnog filma [13].

Tabela 5: Rezultati postignuti tretmanom triazo fosfonatima [13]

Inhibitor	Sredina	Koncentracija	EI (%)
BATP	Jezerska voda	+Mo 5ppm	71,25
			72,50
	+CTAB 15ppm	istovremeno	73,12
		Inhibitor posle 24h	81,25
CATP	Jezerska voda	4ppm	73,12
		+Mo 5ppm	74,37
	+CTAB 15ppm	istovremeno	75,62
		Inhibitor posle 24h	82,50
SATP	Jezerska voda	4ppm	75,00
		+Mo 5ppm	76,25
	+CTAB 15ppm	istovremeno	78,12
		Inhibitor posle 24h	83,75
PBATP	Jezerska voda		62,50
		+Mo 5ppm	65,62
	+CTAB 15ppm	istovremeno	71,25
		Inhibitor posle 24h	76,25
CTAB	Jezerska voda	15ppm	77,50
Mo	Jezerska voda	5ppm	50,40

El-Sayed M. Sherif [14, 15] ispitivao je dejstvo 3-amino-1,2,4-triazola (ATA) na koroziju bakra u 0,5M HCl [14] i 3,5% NaCl [15]. Primećeno je da se ATA u hloridnom rastvoru jako adsorbuje na Cu površini, formira kompleks sa Cu⁺ i inhibira koroziju Cu preko smanjenja formiranja CuCl₂⁻ preko koga se odvija rastvaranje Cu. Maksimalna efikasnost inhibicije u rastvoru HCl pri 5•10⁻⁴M ATA postignuta je nakon 48h i iznosila je ~60% što se povećalo na ~67% i ~72% kada je koncentracija povećana na 1•10⁻³M odnosno 5•10⁻³M ATA, a u rastvoru NaCl u prisustvu 1mM iznosi 94,4%, a nakon 50h čak 96,1%. Efekat je

dugotrajan i maksimalna EI% postignuta nakon 24 dana za 0,5mM ATA je 83%, i povećava se na 90% pri koncentraciji 1,0mM.

U radu A.Lalitha [16] ispitivano je dejstvo više amino triazola i površinski aktivnih jedinjenja u kiselom vodenom rastvoru koji sadrži kalijum hidrogen ftalat i hlorovodoničnu kiselinu (pH 2). Inhibitori su 3-amino 1,2,4-triazol (ATA), 3-amino 5-me-rkapto 1,2,4 triazol (AMT), 3-amino 5-metiltio 1,2,4 triazol (AMTT) i cetil trimetil amonium bromid

(CTAB) i natrijum dodecil sulfat (SDS). Performanse se mogu rangirati kao ATA<AMT<AMTT, a SDS se pokazao kao bolji od CTAB. Azolna jedinjenja adsorbuju se na površini metala formirajući hemisorbovani zaštitni film, a površinski aktivne supstance zahvaljujući svom hidrofobnom karakteru ugljovodoničnog lanca mogu da popune defekte filma triazola. AMTT+SDS ima najveći parametar sinergizma što je u skladu sa efikasnom inhibicijom koju pokazuje. Rezultati su dati u tabeli 6.

Tabela 6: Rezultati ispitivanja dejstva triazola u kiselom vodenom rastvoru [16]

Inhibitor	Sredina	Koncentracija	EI (%)	Parametar sinergizma
ATA	KH ftalat +HCl pH=2	100ppm	62,50(p 63,08)	
		+CTAB 10ppm	89,71(90,00)	1,42
		+SDS 2500ppm	92,36(93,08)	1,72
AMT	KH ftalat +HCl pH=2	100ppm	68,91(p70,00)	
		+CTAB 10ppm	91,17(92,31)	1,50
		+SDS 2500ppm	92,48(94,31)	1,70
AMTT	KH ftalat +HCl pH=2	100ppm	78,40(79,23)	
		+CTAB 10ppm	91,50(94,62)	1,48
		+SDS 2500ppm	93,32(96,15)	1,74
CTAB		10ppm	61,22(61,54)	
SDS		2500ppm	66,35(67,69)	

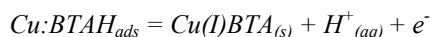
Ispitivana je i efikasnost dva novo razvijena organska jedinjenja tipa triazola: bis [4-amino-5-hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metan (D₁) i bis[4-amino-5-hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]butan (D₂) kao inhibitora korozije bakra u rastvoru 4,0M HNO₃ na 25°C. Pokazalo se da je dejstvo dominantno katodno i da su efikasni tokom dužeg vremena sa EI > 99%. D₁ se pokazao kao efikasniji inhibitor što se pripisuje zaštitnom dejstvu -CH₂- lanca jedinjenja D₂, efikasnost se povećava sa koncentracijom i primećena je promena mehanizma na nižim i višim koncentracijama. Formira se film male rastvorljivosti i dobrog prijanjanja koji sprečava prilaz komponenti rastvora do metala što pruža optimalnu zaštitu [17].

Najpoznatiji inhibitor korozije bakra iz grupe azola je benzotriazol. Postoje zaista opširna ispitivanja inhibitorskog dejstva BTA na koroziju bakra u raznim sredinama kao što su rastvori koji sadrže hloridne jone [18-22], zatim preko približno neutralnih [23,24] do jako kiselih [21,25-27] i jako baznih sredina [12] pa i pri dejstvu vlage iz vazduha [28,29]. Pored uobičajene primene pokazalo se da se može koristiti i za zaštitu arheoloških artefakta od bakra tokom procesa obrade radi prezervacije pri čemu se pokazao kao jedini efikasan inhibitor [24,29], iako nije najefikasniji pokazao je određen stepen zaštite elektrodeponovanog bakarnog praha [28]. Međutim, primećeno je da je dejstvo BTA dosta slabije u jako

kiseloj i jako alkalnoj sredini i sredini koja sadrži agresivne jone, pa su sprovedena i istraživanja dejstva njegovih derivata. Benzotriazol je organsko jedinjenje koje se sastoji od benzenovog i triazolnog prstena, i čija je formula C₆H₅N₃. Prisustvo azotovih atoma u triazolnom prstenu omogućava formiranje veze sa bakrom i samim tim je osnova inhibitorskog dejstva BTA. Uopšteno o dejstvu BTA može se reći da je anodni [21,23,30,31] inhibitor korozije bakra čiji mehanizam dejstva podrazumeva hemisorpciju [12,23,31-34], ređe fizisorpciju [27,35] na površini bakra koja sledi model Lengmirove izoterme [12,23,26,27,32,35] nakon čega dolazi do formiranja kompleksa Cu(I)BTA [12,18-20,22,23,25,26,32,36-38]. Koordinacija molekula BTA sa površinom Cu elektrode odvija se preko atoma azota u triazolnom prstenu [12,23,27,32,38]. Molekuli BTA pri tome mogu biti orijentisani paralelno [12,23] sa površinom ili vertikalno [33,34] u odnosu na nju. Orijehtacija molekula inhibitora na površini metala je značajna zbog mogućnosti formiranja jače veze prilikom paralelne orijentacije pri čemu π elektroni prstena mogu učestvovati u vezi sa praznim d orbitalama bakra [12]. Predložen je i mehanizam formiranja kompleksa preko sledećih reakcija [18]: Cu_(s) + BTAH_(aq) = Cu:BTAH_(ads) + H⁺_(aq)

Gde se Cu:BTAH_(ads) odnosi na BTAH adsorbovan na Cu površini. U prisustvu oksidanasa ili anod-

nom polarizacijom može se oksidovati do kompleksa koji ima zaštitna svojstva:



Na osnovu ove reakcije vidi se da povećanje koncentracije BTA pomera reakcije prema formiranju veće količine zaštitnog kompleksa Cu(I)BTA, što je i potvrđeno u mnogobrojnim eksperimentima [12, 18, 22 - 24, 27, 29, 30, 35-38]. Takođe se može primetiti da porast pH vrednosti favorizuje formiranje kompleksa [12].

Na osnovu karakteristika samog BTA može se objasniti efikasnost inhibicije u određenoj sredini. Naime, BTA može se naći u tri forme zavisno od pH vrednosti rastvora [36]. U jako kiseljoj sredini je u protonisanom obliku BTAH_2^+ , u slabo kiseljoj, neutralnoj i slabo alkalnoj u obliku BTAH, dok je u jako alkalnoj sredini u obliku BTA^- . S obzirom na to da je Cu površina u rastvoru pozitivno naelektrisana može se lako doći do zaključka koji je oblik više, a koji manje delotvoran. Tromans [37] je došao i do E-pH dijagrama za sisteme koji sadrže Cu i BTA i na osnovu njih može se videti kada se zaštitno dejstvo može očekivati, a kada ne, zavisno od pH vrednosti, potencijala i koncentracije inhibitora. Kako je mehanizam dejstva adsorpcija na površini Cu koja je inače egzoterman proces jasno je da porast temperature negativno utiče na efikasnost inhibicije [23, 33, 34].

Kada su u pitanju derivati BTA ponašanje je jako slično. Uvođenje supstituentnih grupa ne utiče na mehanizam dejstva inhibitora dok utiče na efikasnost inhibicije [23, 27, 30, 32, 35, 39].

P. Yu [23] i **B.H. Loo** [32] ispitivali su dejstvo BTA i TTA na inhibiciju korozije bakra u dejonizovanoj vodi [23] i u rastvorima hlorida [32]. Tolitriazoli (TTA) imaju tri izomera sa metil grupom supstituisanom na 4, 5 ili 6-toj poziciji benzenovog prstena. Oba jedinjenja pokazala su inhibitorsko dejstvo, ali u oba slučaja TTA se pokazao kao efikasniji. Na osnovu toga može se zaključiti da uvođenje nepolarne metil grupe koja utiče na povećanje hidrofobnosti filma deluje povoljno na prevenciju korozije bakra. **A. Frignani** [30] je ispitivao uticaj uvođenja alkil lanaca različite dužine na efikasnost inhibicije korozije bakra u 0,1M Na_2SO_4 i 0,1M NaCl pri čemu je pH vrednost iznosila 2,5. Korišćeni su 1,2,3-benzotriazol (BTAH) i 5-alkil-derivati benzotriazola, metil-benzotriazol (C1-BTAH), butil-benzotriazol (C4-BTAH), heksil-benzotriazol (C6-BTAH), oktil-benzotriazol (C8-BTAH) i dodecil-benzotriazol (C12-BTAH). U rastvoru Na_2SO_4 efikasnost inhibicije korozije raste sa uvođenjem alkil grupa od BTAH do C6-BTAH dok C8-BTAH ima približno isti efekat kao C6-, a C12-BTAH nije imao uticaja zbog male rastvorli-

vosti. Agresivnija sredina utiče nepovoljno na dejstvo manje efikasnih inhibitora tako da su se u rastvoru NaCl samo C4-BTAH i C6-BTAH pokazali kao jako efikasni inhibitori pri čemu je najefikasniji C6-BTAH. Može se zaključiti da uvođenje alifatičnog lanca na poziciji 5 benzotriazola poboljšava dejstvo osnovnog molekula uglavnom prema anodnoj reakciji. Pozitivni efekti su izraženi sa dužinom lanca do 6 C atoma.

A. Arancibial [35] je ispitivao dejstvo BTA i njegovih derivata 5-metil BTA i 5-hloro BTA na inhibiciju korozije bakra u aerisanom 0,1M rastvoru HCl. BTA i 5-metil BTA deluju kao katodni inhibitori i njihovo dejstvo je povezano sa fizisorpcijom BTAH_2^+ na Cu. 5-hloro-BTA zavisno od koncentracije ima mešoviti, a na većim koncentracijama anodni mehanizam dejstva povezan sa pasivacijom i formiranjem CuBTA. Hloro u 5-toj poziciji omogućava formiranje parcijalno protonisane vrste BTAH pri čemu je azot mesto veze sa bakrom. Primećeno je da se interakcija inhibitora sa površinom pojačava supstituentima na 5. poziciji, pri čemu elektron-akceptorske grupe na 5-toj poziciji daju bolji efekat od elektron donorskih.

V. Otieno-Alego [38] ispitivao je inhibitorsko dejstvo 4- i 5-karboksibenzotriazola (4- i 5-CBT) i BTAH na koroziju bakra u 0,1M Na_2SO_4 (pH 0 i 4) i u $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Primećeno je da je u rastvoru pH 4 manja efikasnost inhibicije u odnosu na rastvor pH 0, ali se povećava sa dužim izlaganjem. Može se reći da je optimalna koncentracija oko $7,5\cdot 10^{-4}\text{M}$, a u smeši 4- i 5-CBT komponenta koja ima inhibitorsko dejstvo je 5-CBT. Mehanizam dejstva je kao i kod BTAH adsorpcija i koordinacija sa bakrom preko N atoma triazolnog prstena. Primećeno je da uvođenje grupe koja privlači elektrone (-COOH) u 4-toj poziciji deluje nepovoljno dok u 5-toj dolazi do manjeg elektrofilnog efekta i javlja se jača hemisorpcija i bolja efikasnost inhibicije. **J. Bartley** [27] je radio ispitivanja dejstva serije alkil estara (metil, butil, heksil i oktil) sintetizovanih od mešavine 4-CBT i 5-CBT u aerisanom rastvoru pH=0. Primećeno je da se efikasnost inhibicije povećava sa dužinom ugljovodoničnog lanca. Ovo se objašnjava time što se pored hemisorpcije preko azota triazolnog prstena javlja i fizisorpcija alkil lanca koja je jača kada se uvede više metil grupa. Da bi se postigla ista pokrivenost površine smanjuje se potrebna koncentracija inhibitora što je veći molekul što ukazuje na to da efikasnije blokira površinu. Na osnovu iznesenih podataka može se reći da se esterifikacija BTAH naročito uvođenjem dužih ugljovodoničnih lanaca korisna. Do istih rezultata došli su i **N. Huynh** i saradnici [40] koji su ispitivali inhibitorsko dejstvo filmova formiranih uranjanjem bakra u rastvore alkil estara

(metil, butil, heksil i oktil) karboksibenzotriazola (mešavina 4- i 5-CBTAH, i posebno 4- i 5-CBTAH-OE) u 0,5M rastvoru Na_2SO_4 pH vrednosti 0 i 8. Efikasnost inhibicije zavisi od rastvarača koji se koristi za formiranje filma (voda, alkohol, aceton), temperature (30-100°C) i vremena uranjanja (5min-6h). Kao najefikasnije pokazalo se uranjanje bakra u vruć (70°C) vodeni rastvor (koncentracije $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$) tokom približno 2-3h. Film formiran u vodenim rastvorima inhibitora može biti stabilan u kiselom rastvoru (pH~0) do tri dana, a u približno neutralnom sulfatnom rastvoru i do 10 dana. I u kiselom i u neutralnom rastvoru efikasnost inhibicije zaštitnog filma povećava se sa dužinom alkil lanca estra po sledećem redosledu: metil<butil<heksil<oktil. Može se reći da su alkil estri karboksibenzotriazola efikasni kao inhibitori korozije bakra i kada se dodaju u rastvor i kada se film formira prethodnim izlaganjem rastvoru inhibitora.

Guo-Ding Zhou [20] ispitivao je dejstvo 1-(2,3-dikarboksipropil)benzotriazola (BT-250) koji je derivat BTA ali pokazao se kao manje efikasan inhibitor korozije bakra u rastvoru NaCl. **Da-quan Zhang [41]** je ispitivao uticaj novog inhibitora korozije bis-(1-benzotriazolimetilen)-(2,5-tiadiazoli)-disulfida (BBTD) na koroziju bakra u 3% NaCl i 0,5M HCl. BBTD sadrži dve BTA jedinice i jednu tiadiazoli jedinicu. Pokazalo se da je BBTD dobar inhibitor i u neutralnom i u kiselom rastvoru, ali da se ponaša bolje u 3% NaCl nego u 0,5M HCl. Ovo se može pripisati stabilnosti kupro oksida u neutralnom rastvoru. BBTD se adsorbuje na površini Cu i formira zaštitni kompleks sa Cu(I) jonom. Kompleks je identifikovan kao BBTD-Cu(I) i štiti površinu bakra od agresivnih Cl^- jona. BBTD se pokazao kao efikasniji u odnosu na BTA u ovim uslovima, što se može videti na osnovu podataka iz tabele 7. **M.A.Elmosri i saradnici [42]** ispitivali su inhibiciju korozije bakra u aerisanom rastvoru 0,5M H_2SO_4 u prisustvu derivata dve klase heterocikličnih jedinjenja fenilazo-pirazolona (PAP) ili hidroksi kinolina i bromobenzil-karboksi-1,2,3 triazola (BCT). Za BCT EI ima vrednosti od 75-97%, a za PAP 90-97% pri čemu ne postoji pravilna promena EI sa koncentracijom inhibitora. Uticaj temperature ispitivan je u opsegu 300-343K pri čemu je primećeno nepovoljno dejstvo povišene temperature. Uticaj PAP pripisuje se adsorpciji, praćenju precipitaciji Cu-helata na površini bakra koja rezultira iz interakcije C=O i N=N grupa molekula inhibitora sa Cu-jonima polarizovane površine. Uticaj BCT-derivata može biti rezultat formiranja π -kompleksa između adsorbovanog triazolnog prstena inhibitora u Cu-jona. I PAP i BCT su katodni inhibitori sa znatnom razlikom u stepenu adsorpcije ili formiranja zaštitnih Cu-kompleksa.

Tabela 7: Vrednosti efikasnosti inhibicije postignute korišćenjem BTAH i njegovih derivata

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI %	Literatura
BTAH	10ppm	Dejonizovana voda	84,48	[23]
TTA	10ppm		95,48	
BTAH	10^{-5}M	0,1M Na_2SO_4 ; pH 2,5; 3h izloženosti	83,30	[30]
C1-BTAH	10^{-5}M		83,30	
C4-BTAH	10^{-5}M		97,30	
C6-BTAH	10^{-5}M		99,30	
C8-BTAH	Zasićen rastvor		99,00	
BTAH	10^{-2}M	0,1M HCl	90,80	[35]
5-metil-BTAH	10^{-2}M		97,87	
5-hloro-BTAH	10^{-2}M		99,79	
4-CBT	$7 \cdot 10^{-4}\text{M}$	0,1M Na_2SO_4 ; pH 0; 3 dana	20,00	[39]
5-CBT	$7 \cdot 10^{-4}\text{M}$		70,00	
BTAH	$7 \cdot 10^{-4}\text{M}$		40,00	
4-CBT	$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$	0,1M Na_2SO_4 ; pH 4; 10 dana	10,00	
5-CBT	$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$		55,00	
BTAH	10^{-4}M	pH 0	58,00	[27]
CBTAH-ME	10^{-4}M		57,00	
CBTAH-BU	10^{-4}M		67,50	
CBTAH-HE	10^{-4}M		85,00	
CBTAH-OE	10^{-4}M		98,00	
BTAH	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	45,10	[40]
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	63,40	
CBTAH-ME	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	30,20	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	60,20	
CBTAH-BU	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	58,20	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	76,20	
CBTAH-HE	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	63,60	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	86,80	
CBTAH-OE	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	95,10	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	99,00	
4-CBTAH-OE	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	94,80	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	99,10	
5-CBTAH-OE	10^{-4}M	0,5M Na_2SO_4 pH 0	95,10	
		0,5M Na_2SO_4 pH 8	99,10	
BTAH	0,1M	atmosfera	99,00	[29]
BTAH	10^{-3}M	0,5M HCl	26,20	[21]
BTAH	0,1M	1M HCl; pH0	99,73	[38]
BTAH	10^{-3}M	0,5M H_2SO_4	58,20	[25]
BTAH + KJ	$5 \cdot 10^{-4}\text{M} + 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$		67,60	
BBTD	10^{-3}M	3% NaCl	87,60	[41]
BBTD	10^{-3}M	0,5M HCl	79,20	

Zanimljiva je pojava sinergetskog dejstva na inhibiciju korozije bakra. **D-Q.Zhang [25]** i **Y-C. Wu [43]** su primetili takvo ponašanje u prisustvu BTA i jodidnih jona u rastvoru sumporne kiseline. Smatra se

da sinergijski efekat rezultira od inicijalne kontaktne adsorpcije anjona jodida na bakru, praćene smanjenjem pozitivnosti metala što poboljšava adsorpciju protonisanog BTA na Cu površinu [25] ili zbog formiranja polimernog filma Cu(IBTA) kompleksa [43]. **R.F.V. Villamil** [26] takođe je zapazio pojavu sinergizma u slučaju kada su u rastvoru sumporne kiseline prisutni benzotriazol (BTA) i natrijum dodecilsulfat (SDS).

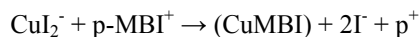
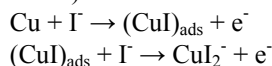
Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da uvođenje supstituisanih grupa u molekule BTA dovodi do poboljšanja njegovih karakteristika kao inhibitora i zaštitnog dejstva. Takođe je značajna i pojava sinergetskog dejstva BTA sa pojedinim jedinjenjima ili jonima koje znatno poboljšava efikasnost BTA. Rezultati ispitivanja sumirani su u tabeli 7.

Drugo jedinjenje iz grupe azola kome je takođe posvećena veća pažnja je imidazol kao i njegovi derivati. Imidazol je planarno, aromatično heterociklično organsko jedinjenje sa dva atoma N koji formiraju petočlani prsten. Jedan od N atoma je tipa pirola, a drugi piridina. Na osnovu strukture vidi se da molekule imidazola ima dva mesta pogodna za povezivanje sa površinom: N atom sa usamljenim sp^2 parom elektrona i aromatični prsten. Povoljnost njegove primene leži u netoksičnosti i velikoj efikasnosti inhibicije.

Mehanizam dejstva je kao i u slučaju drugih azolnih jedinjenja adsorpcija molekula na površini bakra i formiranje zaštitnog kompleksa sa bakrom. Efikasnost se povećava sa porastom koncentracije, dok povećanje temperature utiče nepovoljno. Uvođenje grupa utiče na efikasnost ali ne i na mehanizam inhibicije. Posebno su se povoljno pokazale fenil grupa, merkaptogrupa, prisustvo više heteroatoma kao potencijalnih centara za vezivanje sa bakrom kao i benzenov prsten.

Pokazali su se kao efikasni inhibitori korozije bakra u mnogim sredinama kao što su: azotna kiselina [44], sumporna kiselina [25, 45], hlorovodnična kiselina [21, 46], natrijum hlorid [47], atmosfera [48], natrijum hidroksid [12].

Sinergizam je postao jedan od najvažnijih efekata u procesu inhibicije i služi kao baza za sve moderne formulacije inhibicije korozije. **D-Q. Zhang** [25] ispitivao je dejstvo MBI i KI na koroziju bakra u 0,5M sumpornoj kiselini. Rezultati ukazuju na to da MBI i KI imaju sinergijski efekat u sprečavanju korozije bakra. Ovaj efekat se može pripisati formiranju kompleksa kuprojodida CuI_2 koji je relativno stabilan i kupro joni mogu da reaguju sa protonisanim MBI i formiraju $(Cu+MBI)$ filma sa najboljom zaštitom od korozije. Stoga formiranje inhibitoranskog filma $(Cu+MBI)$ može teći kroz sledeće korake:



Jodid nije inkorporiran u inhibitoranski film MBI na površini bakra. Sinergijski efekat rezultira od inicijalne kontaktne adsorpcije anjona jodida na bakru, praćene smanjenjem pozitivnosti metala što poboljšava adsorpciju protonisanog MBI na Cu površinu. Organski molekul MBI ima bolji inhibitoranski efekat na koroziju bakra u poređenju sa BTAH u aerisanom rastvoru sumporne kiseline, efikasniji je za oko 20%.

Iskorišćena je i sposobnost koordinacije derivata imidazola sa metalima da se konstruiše uređena hijerarhijska mezostruktura većeg obima [49]. U ovu svrhu upotrebljen je 4,5-difenilimidazol (DPI). Mogu se na ovaj način postići različite karakteristike zavisno od uslova. Mezostruktura može učiniti površinu bakra superhidrofobnom i znatno inhibirati koroziju bakra. Na strukturu utiču rastvor, vreme... Pokazalo se da kompleks formiran koordinacijom DPI i Cu ima važnu ulogu i obezbeđuje centar nukleacije i rasta sloja.

Tabela 8: Rezultati dobijeni korišćenjem imidazola kao inhibitora korozije bakra

Inhibitor	Sredina	Koncentracija	EI%	Literatura
1-(p-tolil)-4-metilimidazol	0,5M H ₂ SO ₄	0,05M	86,00	[45]
1-fenil-4-metilimidazol		0,50M	94,30	
4-metil-5-hidroksimetilimidazol		0,30M	65,40	
Imidazol		0,50M	44,00	
MBI	0,5M H ₂ SO ₄	1mM	74,20	[25]
MBI + KJ		0,75mM+ +0,25mM	95,30	
MBI	0,5M HCl	1mM	91,60	[21]
IM	1M HCl	10 ⁻³ M	33,00	[46]
TMI		10 ⁻³ M	54,00	
MMI		10 ⁻³ M	87,50	
Imidazol	3% NaCl	10 ⁻⁴ M	49,79	[47]
4-metilimidazol		10 ⁻⁴ M	63,31	
4-metil-5-imidazolkarbaldehid		3•10 ⁻⁴ M	71,24	
etil-4-metilimidazolkarboksilat		10 ⁻³ M	80,50	
4-metil-1(4-metoksifenil)imidazol		2•10 ⁻⁴ M	83,95	
1-(p-tolil)-4-metilimidazol		7•10 ⁻⁴ M	93,03	
1-fenil-4-metilimidazol	5•10 ⁻³ M	94,31		
imidazol	1M HNO ₃	0,1M	94,93	[44]
BIMD	0,1M NaOH	2,0mM	82,00	[12]
MBIMD		2,0mM	74,00	
IMD		2,0mM	46,00	

3.2 Jedinjenja iz grupe amina

Ispitivana je inhibicija korozije bakra u deaerisanim, aerisanim i oksigenisanim rastvorima HCl [50] i NaCl [51] pomoću N-fenil-1,4-fenilendiamina (NPPD). Javlja se adsorpcija NPPD na površini bakra

koji se oksidiše do Cu^+ i formira se nerastvoran Cu^+ -NPPD na površini. Efikasnost se povećava sa vremenom i koncentracijom inhibitora. Vrednosti efikasnosti inhibicije prikazane su u tabeli i može se reći da je NPPD dobar inhibitor korozije bakra u HCl mada su vrednosti EI nešto niže nego u rastvoru NaCl. Rezultati su prikazani tabeli 9.

Tabela 9: Efikasnost inhibicije korozije bakra korišćenjem 10mM NPPD u rastvoru 0,5M HCl [50]

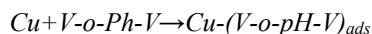
	Deaerisani	aerisani	Oksigenisani
EI(%), polarizacione krive	81,70	83,75	68,42
EI(%), Nikvistovi dijagrami	79,80	73,60	83,00

Takođe je istraživano ponašanje sekundarnih amina kao inhibitora korozije bakra u kiseloj sredini

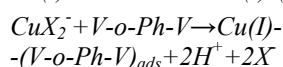
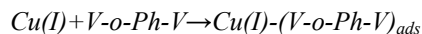
Tabela 10: Efikasnost inhibicije korozije bakra u prisustvu sekundarnih amina [52]

Inhibitor 0,01M	N-2-furfuril-p-toluidin	N-5-hloro-2-furfuril-p-toluidin	N-5-bromo-2-furfuril-p-toluidin	N-5-nitro-2-furfuril-p-toluidin	N-5-metil-2-furfuril-p-toluidin
EI % u 0,5M HCl	36,00	78,00	62,00	84,00	86,00
EI % u 0,5M H_2SO_4	/	81,00	84,00	31,00	/

Šifove baze su kondenzacioni produkti amina i ketona ili aldehida čija je uopštena formula $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$, poseduju i heteroatome i π elektrone koji omogućavaju vezu sa bakrom. H.Ma [53] je ispitivao efikasnost inhibicije korozije bakra u 0,5M NaCl i NaBr rastvorima pomoću tri Šifove baze N, N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalicilidenimin) (V-o-Ph-V), N, N'-p-fenilen-bis(3-metoksisalicilidenimin) (V-p-Ph-V) i N-[(2-hidroksi-3-metoksifenil) metilen]-histidin (V-His). Efikasnost inhibicije jako zavisi od geometrijske strukture i smanjivala se po sledećem redosledu: V-o-Ph-V(oko 90%); V-p-Ph-V(oko 80%); V-His(oko 40%). Dejstvo je posledica adsorpcije na površini bakra praćene kompleksiranjem sa Cu(I) ili Cu(II) jonima čime je formirana barijera za koroziju bakra. Primećeno je da ova jedinjenja jako inhibiraju koroziju bakra u hloridnim rastvorima različitih pH vrednosti i nisu štetni po okolinu. V-o-Ph-V jedinjenje ima planarnu strukturu sa velikim konjugovanim vezama između tri aromatična prstena i dve $-\text{CH}=\text{N}$ -grupe pretpostavlja se da se brzo apsorbuje na površini bakra i formira tanak zaštitni sloj preko formiranja N-Cu koordinatne veze ili interakcije π elektrona. Dolazi su formiranju helata Cu(I)-(V-o-Ph-V), a zatim i Cu(II)-(V-o-Ph-V). Kristal helata precipitira na površini iz rastvora što rezultira jako zaštitnim debelim filmom i anodno rastvaranje je inhibirano. Dugo vreme izlaganja i visoka koncentracija povoljno deluju na efikasnost inhibicije.



– 0,5M hlorovodonična kiselina i 0,5M sumporna kiselina.[52] Ispitivana je serija homologa aromatičnih sekundarnih amina sa različitim supstituentima. Sva ispitivana jedinjenja sadrže amino grupu koja ima sposobnost adsorpcije i koordinacije sa metalom kao i polarne i nezasićene veze kao što je heterociklični prsten sa kiseonikom (furan) supstituisan u 5-toj poziciji i aromatični prsten sa metil grupom u p-poziciji. Pokazalo se da je nesupstituisani sekundarni amin (N-(2-furfuril)-p-toluidin) najmanje efikasan dok supstitucija vodonikovog atoma (-Cl, -Br, -NO₂, -CH₃) u 5-poziciji povećava zaštitno dejstvo bilo da je supstituent elektrofilan -Cl, -Br, -NO₂, ili nukleofilan CH₃. U hlorovodoničnoj kiselini svi su pokazali dobre inhibitorske karakteristike dok su u sumpornoj kiselini samo amini sa halidnim supstituentima pokazali dobre efikasnosti inhibicije što se vidi i iz tabele 10.



V-p-Ph-V je takođe planarno jedinjenje sa velikom konjugovanim π vezom. Razlika je u rasporedu $-\text{C}=\text{N}$ - grupa. V-His je neplanarno jedinjenje pa se ne može formirati velika konjugovana π veza. Sve tri Šifove baze mogu da formiraju helate sa Cu(I) ili Cu(II) ali kompleksi Cu sa V-p-Ph-V i V-His su manje kompaktni. V-o-Ph-V i V-p-Ph-V u rastvoru halida menjaju mehanizam rastvaranja Cu ili smanjuju difuziju rastvorenog kiseonika ka Cu površini, ponašaju se kao mešoviti inhibitori ali jače utiču na katodnu reakciju.

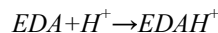
Maryam Ehteshamzadeh i saradnici [54,55] ispitivali su dejstvo novih molekula Šifovih baza na koroziju bakra. Ispitivano je dejstvo N,N'-etilen-bis(salicilidenimin) (S1), N,N'-izopropilen-bis(salicilidenimin) (S2) i N,N'-orto-fenilen acetil aceton imin (2-hidroksi benzofenon imin) (S3) na koroziju bakra tokom tretmana kiselinom 1M HCl [54]. Pokazalo se da su dobri inhibitori sa efikasnošću do 92%. Razlike u efikasnosti između molekula povezane su sa njihovom strukturom. S2 može da ima komplarnu konformaciju što omogućava optimalnu interakciju aromatičnih π elektrona sa površinom metala i stoga ima prednost kao inhibitor nad S1 i S3. Deluju kao katodni inhibitori. Adsorbuju se prema Lengmirovoj izotermi pri čemu energije adsorpcije ukazuju na meša-

nu fizičku i hemijsku adsorpciju. Ispitivano je i inhibitorско dejstvo samosastavljenih filmova Šifovih baza N,N'-etilen-bis(salicilidenimin) (S-E-S) i N,N'-orto-fenilen-bis(salicilidenimin) (S-o-ph-S) na površini bakra u hloridnim (0,88M NaCl) i kiselim (0,5M H₂SO₄) rastvorima [55]. Pokazalo se da je S-o-ph-S efikasniji od S-E-S. Pri većim koncentracijama efikasnost inhibicije se povećava ali nije ekonomična takva upotreba u industrijskim uslovima, međutim modifikacija filmova propantiolom i 1-dodekantio- lom znatno poboljšava otpornost prema koroziji pri nižim koncentracijama. C₁₂H₂₅SH SAMs pokazali su se bolje od C₃H₇SH SAMs. Parametar sinergizma dobijen u prisustvu 25ppm Šifovih baza i 5mM dodekantiola iznosi za S-o-ph-S 1,92, a za S-E-S čak 5,6. Rezultati su prikazani u tabeli 11.

Tabela 11: Efikasnost inhibicije korozije bakra u prisustvu Šifovih baza [55]

Inhibitor	Koncen. ppm	Sredina	Metoda	Vreme izla- ganja, min	EI, %
S-E-S	25	0,88M NaCl	EIS	30	87,00
	300	0,88M NaCl	EIS	30	96,00
	25	0,5M H ₂ SO ₄	EIS	30	65,00
	300	0,5M H ₂ SO ₄	EIS	30	92,00
	300	0,5M H ₂ SO ₄	Polari- zacija	30	78,00
S-o-ph-S	25	0,88M NaCl	EIS	30	88,00
	300	0,88M NaCl	EIS	30	99,00
	25	0,5M H ₂ SO ₄	EIS	30	69,00
	300	0,5M H ₂ SO ₄	EIS	30	96,00
	300	0,88M NaCl	polariza- cija	30	92,00

A. A. El Warraky [56] ispitivao je dejstvo etilen diamina (EDA) na Cu u 0,01M HCl pH vrednosti 1,8-2 sa i bez prisustva Na₂S aditiva. Inhibitor je do- davan nakon što je uzorak bio izložen 2h različitim koncentracijama Na₂S aditiva. U prisustvu 2ppm Na₂S javljaju se pitovi zato što je CuHS film nesposoban da zaštiti Cu površinu od napada. U prisustvu većih koncentracija nema pojave pitinga. Potpuna pokrivenost površine jako adsorbovanim HS⁻ postignuta je pri koncentraciji od 10ppm Na₂S, što ukazuje na to da povećanje koncentracije S²⁻ jona olakšava adsorpciju HS⁻ na površini bakra što sprečava pojavu piting korozije. Dodavanje različitih koncentracija etilen diamina (EDA) promovisalo je brzinu rastvaranja zbog povećanja autokatalitičkog rastvaranja na površini Cu. Ipak postoji sinergetski inhibitorски efekat u prisustvu EDA i Na₂S koji je rezultat adsorpcije HS⁻ na Cu i time poboljšanja adsorpcije EDA. Primećeno je da različiti organski inhibitori postaju protonisani u kiselom rastvoru:



Adsorpcija (EDAH)⁺ je olakšana u prisustvu ad- sorbovanog HS⁻ pa inhibitorски film može biti bakar hidrogen sulfid EDA kompleks (CuHSEDA).

3.3 Jedinjenja iz grupe aminokiselina

Aminokiseline formiraju klasu netoksičnih or- ganskih jedinjenja koja su potpuno rastvorna u vode- noj sredini i proizvedena sa velikom čistoćom i nis- kom cenom. Ovo ih čini pogodnim da se koriste kao inhibitori.

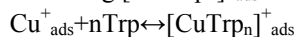
J.B.Matos [57] proučavao je efekat cisteina (Cys) na anodno rastvaranje bakra u sumpornoj kise- lini, na sobnoj temperaturi korišćenjem elektrohe- mijskih metoda. Cys (HSCH₂CHNH₂COOH) sadrži tri protona koji mogu da disosuju, pri čemu u vode- nim rastvorima jonizacija zavisi od pH. Prema meha- nizmu rastvaranja bakra predloženom za sulfatnu sre- dinu u odsustvu cys osnovna prisutna vrsta na površi- ni bakra na niskim nadnaponima je intermedijar Cu(I)ads. Na osnovu toga zaključeno je da inhibitor- ski efekat cys potiče od ovog intermedijara i sugerise da je film formiran na višim cys koncentracijama (0,001 i 0,01 mol/l) kompleks Cu(I)-cys. Film ima inhibitorско svojstvo primećeno je da je gustina struje oko 20 puta manja u prisustvu cys. Na nižim koncentracijama cys je adsorbovan na površini ali ne može da se formira kompleks. Uticaj cys je neznatan na visokim nadnaponima gde je glavna vrsta prisutna na površini bakra Cu(II)ads. **G.Moretti** [58] ispitivao je mogućnost primene triptofana (Trp) kao inhibitora korozije bakra u 0,5M aerisanoj sumpornoj kiselini u temperaturnom opsegu od 20 do 50°C. Trp ima dobar efekat inhibicije pri kratkoročnim testovima i pri naj- većim koncentracijama. Povišena temperatura deluje nepovoljno na njegovu efikasnost.

Tabela 12: Vrednosti efikasnosti inhibicije u prisus- tvu 0,01M triptofana pri različitim temperatu- rama izračunate na osnovu potenciodinamič- kih krivih [58]

T(°C)	20	30	40	50
EI(%)	86,90	93,40	77,90	84,90

Trp se adsorbuje na površini bakra pod odre- đenim uglom pri čemu se može javiti fizisorpcija ili hemisorpcija i sledi Bokris-Svinkelovu izotermu sa x=2 što znači da se Trp bar u kratkom periodu adsor- bovao na površini metala zamenjujući dva molekula vode. U prisustvu inhibitora mehanizam rastvaranja bakra se menja tako da se Cu oksiduje primarno do Cu⁺ koji ima mogućnost da formira malo rastvoran [Cu-Trp_n]⁺ ads kompleks kao glavni produktat elektro- oksidacije u prisustvu "čiste" površine (Cu/Cu₂O sis- tem). Ovaj kompleks smanjuje koncentraciju Cu⁺ či- neći dalju oksidaciju do Cu²⁺ neznatnom. U prisustvu

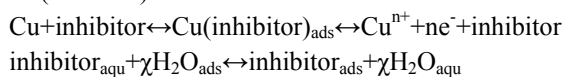
inhibitora može se posredno formirati $[Cu^{+}_{(ads)}]$ zavisno od hemijske stabilnosti i oksidativnih osobina adsorbovanog $[Cu-Trp_n]^{+}_{ads}$ kompleksa:



Inhibicija se održava dok je kompleks adsorbovan. Iako Trp podleže određenom procesu fotodegradacije molekuli inhibitora su dobro adsorbovani na aktivnim mestima metala i/ili pasivnog sloja na 20°C na šta ukazuje i procenat inhibicije (IP) koji je bio 80% kako za rastvore držane u mraku tako i za one izložene svetlu.

3.4. Derivati trifenilmetana

Dva organska jedinjenja koja sadrže azot i derivati su trifenilmetana ($(C_6H_5)_3CH$), fuksin baza FB (roznilin hlorid) ($C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$) i natrijumova so fuksin kiseline FA ($C_{20}H_{17}N_3O_9S_3Na_2$) su ispitivani kao novi inhibitori korozije bakra. [33,34] Misli se da su dobri kandidati zbog prisustva hloridnog jona u FB i polarne ili naelektrisanе prirode kompleksnijeg FA molekula surfaktanta. Ispitivanja su vršena u rastvorima sumporne kiseline [33] i u rastvorima HCl [34] različitih koncentracija i na različitim temperaturama u prisustvu više koncentracija inhibitora. FB je efikasniji od FA što se može pripisati razlici u molekularnoj strukturi. Fremkinova izoterma daje najbolje poklapanje pri čemu inhibitor okupira više od jednog aktivnog mesta. Mehanizam inhibicije FB i FA može se objasniti preko intermedijara reakcije $Cu(inhibitor)_{ads}$:



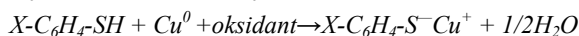
Na početku kada nema dovoljno $Cu(inhibitor)_{ads}$ da prekrije površinu Cu zato što je niska koncentracija inhibitora ili je brzina adsorpcije mala, rastvaranje metala se odigrava na slobodnoj površini Cu. Sa visokom koncentracijom inhibitora na Cu se formira kompaktan i koherentan sloj koji smanjuje hemijski napad. Dodavanje FB uvodi hloridne jone koji se prvo adsorbuju da bi se preko sinergetskog efekta FB katjoni elektrostatički adsorbovali na Cu površini prekrivenoj primarno hemisorbovanim hloridnim jonima. Inhibitorsko dejstvo FA može biti rezultat blokirajućeg efekta zbog fizičke adsorpcije negativno naelektrisanog $C_{20}H_{17}N_3O_9S_3^{2-}$ na pozitivno naelektrisanu površinu Cu preko elektrostatičke privlačne sile. Temperatura negativno utiče na EI. Pri poređenju ovih rezultata sa onim postignutim upotrebom BTA u istim uslovima može se primetiti da je u rastvoru sumporne kiseline BTA najefikasniji, dok je u rastvoru hlorovodonične kiseline FB najefikasniji dok mu je EI BTA bliska.

3.5. Jedinjenja iz grupe tiola

H. Baeza [59] ispitivao je inhibiciju korozije bakra pomoću 1,3,4-tiadiazole-2,5-ditiola (bizmutiol) u

0,5M HCl na 25°C. Sa porastom koncentracije inhibitora raste i efikasnost inhibicije pri čemu je maksimalna vrednost EI dostignuta pri koncentraciji od $80 \cdot 10^{-5}M$ i iznosi 84,1%. Dolazi do hemisorpcije na površini bakra koja se pokorava Lengmirovoj izotermi, a s obzirom na pojavu pikova koji odgovaraju formiranju kompleksa bismuthiol - Cu (I) i bismuthiol - Cu (II) zaključuje se da mehanizam inhibicije potiče od ovih kompleksa na površini metala.

Y. S. Tan [60] ispitivao je dejstvo samouređenih monoslojeva (SAM) serije supstituisanih molekula benzeniola (BT) X- C_6H_4 -SH (X=meta- NH_2 3-aminobenzeniol 3-A-BT, orto- NH_2 2-aminobenzeniol 2-A-BT, para- NH_2 4-aminobenzeniol 4-A-BT, para- $NHCOCH_3$ 4-acetamidbenzeniol 4-AA-BT, para-F 4-fluorobenzeniol 4-F-BT, para- CH_3 4-metilbenzeniol 4-M-BT i para- $CH(CH_3)_2$ 4-izopropilbenzeniol 4-IP-BT). SAM su pripremljeni adsorpcijom iz rastvora koncentracije 5mM u etanolu tokom 1h na sobnoj temperaturi na čistu površinu bakra. Hidrofilna merkaptogrupa (-SH) u molekulu BT ima jak afinitet prema bakru i molekuli inhibitora vezuju se za površinu bakra preko tiolatne veze dok hidrofobni benzenov prsten sa raznim supstituentima formira ultratanak zaštitni monosloj. Formiranje benzotiolat-Cu kompleksa zahteva gubitak -SH vodonika mada nije sa sigurnošću utvrđeno da li preko H_2 ili H_2O : $X-C_6H_4-SH + Cu^0 \rightarrow X-C_6H_4-S^-Cu^+ + 1/2H_2$



Ovaj gubitak potpomažu grupe koje primaju elektrone mada se prema rezultatima može primetiti da bilo kakva supstitucija u benzenovom prstenu bilo da grupa daje ili prima elektrone poboljšava inhibiciju korozije hemisorbovanih filmova. SAMs benzeniola hemisorbovani na površini Cu su dobri inhibitori korozije bakra u 0,5M sumpornoj kiselini. Struktura inhibitora jako utiče na efikasnost inhibicije i znatno zavisi od tipa i pozicije supstituisane funkcionalne grupe u BT. Rezultati ukazuju na to da se EI para supstituisanih BT molekula povećava prema sledećem redosledu:

$-CH(CH_3)_2 > -CH_3 > -F > -NHCOCH_3 > -NH_2$. Efekat pozicije supstituenta u prstenu na EI povećava se od orto > meta > para, u odnosu na poziciju -SH. Ovi rezultati su važni jer omogućavaju realnu selekciju i molekularni dizajn inhibitora korozije bakra u vodenoj sredini.

Proučavana je i inhibicija korozije bakra u 1,5% NaCl rastvorima na 25, 35 i 45°C uz korišćenje tri inhibitora: tiosemikarbazida (inh 1), fenil izocijanata (inh 2) i njihovog kondenzacionog produkta 1-fenil-2,5-ditiohidrazodikarbonamida (inh 3). [61] Zaključeno je da su sva tri jedinjenja efikasni inhibitori korozije pri čemu efikasnost inhibicije prati sledeći redosled: inh3>inh1>inh2. Bolja efikasnost inh 3

može se povezati sa strukturom i veličinom molekula, inh 3 ima 4 azotova atoma, dva atoma sumpora i delokalizovanu gustinu π elektrona koji deluju kao aktivni centri i najveću površinu. Mehanizam inhibicije preko adsorpcije je predložen za inh 2; inh 1 pri manjim koncentracijama inhibira koroziju preko

adsorpcije dok pri većim koncentracijama dolazi do formiranja Cu(I) kompleksa koji postepeno oksidira do Cu(II) kompleksa. Filmovi ovih kompleksa su odgovorni za inhibiciju korozije; inh 3 sledi oba mehanizma istovremeno. Može se primetiti i da se EI povećava sa temperaturom.

Tabela 13: Dejstvo SAM benzentiola na koroziju bakra u 0,5M sumpornoj kiselini [60]

inhibitor	BT	4-IP-BT	4-M-BT	4-F-BT	4-AA-BT	4-A-BT	3-A-BT	2-A-BT
EI%, polarizacione krive	74,39	86,47	82,53	80,53	66,01	53,51	60,25	72,30
EI%, EIS	74,10	90,60	89,10	87,10	82,60	76,80	78,00	80,40

Tabela 14: Inhibitorsko dejstvo tiosemikarbazida (inh 1), fenil izocijanata (inh 2) i 1-fenil-2,5-ditiohidrazodikarbonamida (inh 3) na koroziju bakra u 1,5% NaCl[61]

Inhibitor	Koncentracija (ppm)	Metoda	EI (%)		
			25°C	35°C	45°C
Inh 1	100	gubitak mase	72,00	76,00	84,00
		polarizacija	69,00	74,00	83,00
Inh 2	100	gubitak mase	62,00	66,00	70,00
		polarizacija	60,00	63,00	67,00
Inh 3	100	gubitak mase	82,00	88,00	93,00
		polarizacija	80,00	85,00	92,00

3.6. Fosfati kao inhibitori korozije bakra

Korozija bakra otpuštanjem produkata u pijaću vodu je kompleksna funkcija starosti cevi, kvaliteta vode, vremena stagnacije i tipa fosfatnog inhibitora. Fosfati mogu biti fosforna kiselina, kombinacije ortofosforne kiseline i cink ortofosfata, polifosfata ili mešavine ortofosforne kiseline i polifosfata. Primećeno je [62] da dodavanje 1mg/l ortofosfata vodi do smanjenja otpuštanja bakra u intervalu od 43-90% u poređenju sa istim uslovima bez inhibitora bez obzira na starost cevi, kvalitet vode i period stagnacije. Ortofosfat i heksametafosfat imali su povoljan efekat na otpuštanje bakra, ali ortofosfat dovodi do manjeg otpuštanja bakra u odnosu na heksametafosfat. Shiyin Li [63] ispitivao je i nepovoljan uticaj organskih materija na inhibiciju korozije pomoću ortofosfata u simuliranoj mekoj vodi. Natrijum alginat i "fulvic" kiselina su odabrani da simuliraju ekstraćelijske polimerne supstance proizvedene od strane bakterija i prirodnu organsku materiju u pijaćoj vodi. Primećeno je da i organske materije jako utiču na efikasnost inhibicije korozije bakarnih cevi različite starosti ortofosfatima (1mg/l kao P), natrijum alginat u malim koncentracijama povećava rastvaranje Cu ali se smanjuje na koncentraciji 16mg/l, "fulvic" kiselina u koncentraciji 16mg/l jako utiče na otpuštanje rastvornog Cu (otpuštanje se povećava i to najviše kod novih cevi), na većim pH vrednostima smanjuje se rastvaranje Cu.

Samouređeni monoslojevi dva fosfatna jedinjenja, trietil-fosfata (TEP) i trifenil-fosfata (TPP), formirani u $1 \cdot 10^{-3}$ M rastvoru u etanolu, su korišćeni kao inhibitori korozije bakra u rastvoru $0,2 \text{ mol/dm}^3$

NaCl. [64] Rezultati su pokazali da sa povećanjem vremena uranjanja elektrode u rastvor pomenutih jedinjenja u etanolu raste stepen inhibicije, ali samo do nekog kritičnog vremena, nakon kojeg stepen inhibicije počinje da opada. Najbolji efekat postignut je nakon uranjanja tokom 12h pri čemu prekrivenost površine iznosi za TEP 93,80%, a za TPP 96,50%, na osnovu čega se vidi da je pri istom vremenu formiranja monosloja, TPP pokazao veći inhibicioni efekat nego TEP. Ispitivano je i dejstvo, na koroziju bakra u 0,2M vodenom rastvoru NaCl, samouređenih monoslojeva (SAMs) trietil fosfata (TEP – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$) i mešovitih monoslojeva TEP sa cetil trimetil amonijum bromidom (CTAB – $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-)$) formiranih na površini bakra. [65] Filmovi su formirani iz $1 \cdot 10^{-3}$ M rastvora TEP u etanolu, i $1 \cdot 10^{-3}$ M rastvora CTAB u vodi. Pokazalo se da efikasnost inhibicije (EI) raste sa povećanjem vremena izlaganja bakra u rastvoru TEP. Kada je film TEP modifikovan sa CTAB takođe je došlo do poboljšanja efikasnosti. Izlaganje spoljnom magnetnom polju poboljšava efikasnost inhibicije i ona raste sa povećanjem jačine polja. TEP reaguje sa površinom bakra preko atoma kiseonika na kraju molekula.

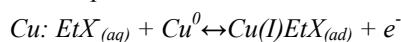
Tabela 15: Rezultati ispitivanja samouređenih slojeva TEP [65]

Inhibitor	Vreme uranjanja (h)	Jačina magnetnog polja (mT)	EI (%)
TEP	1	0	81,00
TEP	20	0	95,00
TEP	1	160	97,60
TEP+CTAB	1 + 24	0	99,40

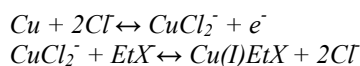
Inositol heksafosfat (IP₆) poznat i kao 'phytic acid' i njene soli, je predložen kao ekološki reagens za prevenciju korozije površine metala preko metode samouređenih monoslojeva (SAMs). [66] Jeftin je i dostupan kao prirodno polifosforizovan ugljovodonik koji se javlja u pasulju, braon pirinču, kukuruzu, susamu, pšenici. Korišćen je 10⁻²M vodeni rastvor IP₆ za formiranje monosloja. Polarizacija je vršena u 0,1M KCl rastvoru na sobnoj temperaturi. Dolazi do formiranja monoslojeva na površini bakra koji poboljšavaju otpornost prema koroziji, ali efikasnost dostiže samo 41,20% zbog koadsorpcije vode.

4. OSTALA JEDINJENJA

Ispitivano je dejstvo kalijum etil ksantata na anodno rastvaranje bakra u kiselom rastvoru 1,0M NaCl pH=1-3. [67] Sa povećanjem koncentracije i pH vrednosti rastvora povećava se i efikasnost inhibicije tako da u rastvoru pH=3 u prisustvu 5•10⁻³M KETX EI iznosi 83%. Inhibitorsko dejstvo može biti vezano za formiranje adherentnog i kompaktnog filma Cu(I) kompleksa na površini



Cu(I)EtX_(ad) predstavlja površinski dipol formiran hemisorpcijom EtX⁻ jona na Cu elektrodu ili rast višeslojnog Cu(I)EtX filma. Uzimajući u obzir da je prvi korak u rastvaranju bakra u prisustvu inhibitora formiranje CuCl₂⁻ proces može da izgleda kao:



Rastvorni CuCl₂⁻ može bilo da difunduje u rastvor ili da reaguje sa EtX⁻ da formira zaštitni film. Ograničena EI je verovatno prouzrokovana formiranjem poroznog filma Cu(I)EtX na površini Cu kroz koji penetriraju hloridni joni što povećava brzinu korozije.

Ispitivan je uticaj natrijum dodecil sulfata (SDS) na koroziju bakra u rastvoru 0,5M H₂SO₄ + xSDS. [68] Pokazalo se da je kritična koncentracija 8•10⁻⁴M, i da efikasnost inhibicije raste sa povećanjem koncentracije pri čemu u prisustvu 5•10⁻²M SDS dostiže 97,80%. Primećeno je da je SDS dobar anodni inhibitor u blizini korozionog potencijala. Adsorpcija se pokorava Lengmirovoj izotermi. Vrednosti ΔG ukazuju na to da inhibitorsko dejstvo potiče od elektrostatičke adsorpcije C₁₂H₂₅SO₄⁻ jona na pozitivno naelektrisanu površinu bakra. Slobodna energija adsorpcije je negativnija kada je koncentracija SDS veća od kritične što je posledica formiranja agregata koji su jako naelektrisani i zbog jače elektrostatičke privlačnosti adsorpcija se povećava i smanjuje korozija.

Derivati ftalazina su ispitivani kao inhibitori korozije bakra u 1M H₂SO₄. [69] Studija je pratila uticaj supstituenata na inhibitorski efekat. Ispitivana su

sledeća jedinjenja: (I) 2-[(5-Mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-il) metil] ftalazin- 1(2H)-one; (II) 2-[(6-fenil-5H-[1,2,4]triazolo [3,4-b] [1,3,4]tiadiazin -3-il) metil] ftalazin- 1(2H)-one; (III) 2-[(7-Anilino- 5H-[1, 2, 4] triazolo [3,4-b] [1,3,4]tiadiazin- 3-il) metil] ftalazin- 1(2H)-one (IV) 2-[(6-Metil- 7-[(E)-fenildiazinil] -5H-[1,2,4]triazolo [3,4-b] [1,3,4]tiadiazin -3-il) metil] ftalazin- 1(2H)-one. Primećen je mešoviti uticaj inhibitora i znatno smanjenje korozije koje je izraženije sa porastom koncentracije. Molekuli inhibitora se adsorbuju na površini metala preko para elektrona sumpora, kiseonika i azota kao i preko π elektrona aromatičnog prstena, pri čemu adsorpcija prati model Lengmirove izoterme. Struktura i sastav utiču na efikasnost inhibicije tako da se EI smanjuje prema sledećem redosledu IV>III>II>I. Jedinjenje IV je superiorno među ispitivanim što može biti posledica najveće molekularne mase, prisustva fenil grupe kao i prisustva dodatne N=N, i CH₃ grupa koje imaju mogućnost davanja elektrona praznoj d orbitali metala. Zaključak je da EI derivata ftalazina raste sa supstitucijom. Tabela 16 prikazuje rezultate dobijene pri koncentraciji inhibitora 6•10⁻⁵M, na temperaturi 303K.

Tabela 16: Uticaj derivata ftalazina na koroziju bakra u 1M H₂SO₄ [69]

Inhibitor	EI,% (Tafelova ekstrapolacija)	EI,% (polarizaciona otpornost)	EI,% (gubitak mase)
I	68,70	66,90	71,70
II	73,10	73,50	76,50
III	80,10	78,90	80,60
IV	82,80	83,80	84,30

Ispitivan je efekat gama-piridofenona (γ-PD) [6-(c-piridil) 6,7-dihidro-5H-dibenzo[a,b] ciklo-heptendion-5,7, zvan c-piro-diphenone (gamaPD)] na koroziju bakra u sulfatnim rastvorima (0,1M natrijum sulfat pH 5,6). [70] Pokazalo se da γ-PD potiskuje i aktivno rastvaranje bakra i redukciju kiseonika. Velika EI, u prisustvu 5mg/dm³ iznosi 96,9%, je posledica adsorpcije γ-PD molekula kao prvog koraka i formiranja filma polimerne strukture koordinacijom γ-PD sa Cu₂O pri produženom izlaganju. Prisustvo tri atoma donora i sterna konformacija molekula određuju hemijske osobine i adsorpciju na površini Cu.

Tanini, klasa netoksičnih biorazgradivih organskih jedinjenja, su polifenoli biljnog porekla, ekstrahovani obično iz kore drveta. Glavne komponente tanina su šećeri, galna kiselina, elgična kiselina i flavanoidi. Karakterizacija ekstrakta pokazala je prisustvo glavnih produkata: galne kiseline, digalne kiseline, trigalne kiseline i raznih galoil-O-D-glukoza. Ekstrakt sadrži pored galne kiseline mešavinu polifenol-

nih jedinjenja koja imaju kompleksnu strukturu i veliku molekularnu masu. J. Mabroul [71] u svom radu ispitivao je inhibiciju korozije bakra u 0,1M NaCl rastvoru pH vrednosti 5,0 u prisustvu biljnog tanina dobijenog ekstrakcijom iz Takaout galls (*Tamarix articulata*). Galna kiselina je korišćena kao predstavnik tanina. Primećeno je da su tanini anodni inhibitori pri čemu je na ravnotežnom potencijalu ponašanje slično kao kod galne kiseline ali u anodnom delu dolaze do izražaja druge komponente prisutne u mešavini tanina što se vidi i u povećanju EI (93,2% sa 2g/l tanina i 80,4% u prisustvu 2g/l galne kiseline $E=0,15V$) i smanjenju struje. Efekat inhibicije može se objasniti formiranjem Cu-tanin kompleksa pri čemu se pokrivenost površine Cu povećava sa koncentracijom tanina.

Supstituisani uracili su ispitivani kao inhibitori korozije bakra u 3%NaCl.[72] Ispitivana su sledeća jedinjenja: uracil (Ur); 5,6-dihidrouracil (DHUr); 5-amino-uracil (AUr); 2-tiouracil (TUUr); 5-metil-tiouracil (MTUr); ditiouracil (DTUr), tako da je omogućeno praćenje uticaja supstituenata. Efikasnost opada prema sledećem redosledu: DTUr > MTUr > TUUr > Ur > DHUr > AUr. Pokazalo se da je DTUr najbolji inhibitor i ima mešovito dejstvo. DTUr se adsorbuje na površini Cu prema modelu Fremkinove izoterme. EI se može objasniti prisustvom dve SH grupe u strukturi molekula i dva N atoma, kao i prisustvom S atoma i delokalizovanih elektrona aromatičnog prstena i parova elektrona N atoma koji omogućavaju građenje kompleksa sa bakrom. Rezultati su u tabeli 17.

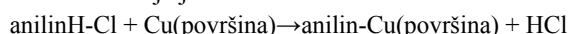
Tabela 17: Dejstvo uracila na inhibiciju korozije bakra u 3% NaCl [72]

Inhibitor, $10^{-3}M$	DTUr	MTUr	TUUr	DHUr	AUr	Ur
EI,%	95,40	82,00	44,10	22,50	-72,20	39,20

Proučavano je dejstvo propargil alkohola (2-propin-1-ol) na elektrohemijско ponašanje bakra u 0,5M H_2SO_4 . [73] Primećeno je da se elektrorastvaranje smanjuje u prisustvu inhibitora. Interakcija između površine elektrode i organskog jedinjenja je relativno brz proces i zavisi od potencijala adsorpcije i koncentracije alkohola. Dolazi do adsorpcije preko π -elektrona trostruke veze bez formiranja polimernog filma, pri čemu je dejstvo izraženije sa povećanjem koncentracije. Duže izlaganje inhibitoru nema efekta. Jače je dejstvo propargil alkohola na nikel i legire Cu/Ni u odnosu na Cu gde je njegov uticaj manji.

Vršena su ispitivanja inhibitoriskog dejstva derivata anilina. [74] Ispitivani su: anilin, p-hloro anilin, p-nitro anilin, p-metoksi anilin, p-metil anilin. Proračuni pokazuju da se molekul anilina prvenstveno adsorbuje na visoko reaktivnim mestima kao što su defekti. Interakcija je favorizovana deficitom naelek-

trisaanja na površini metala. Elektron donorski supstituenti ($-CH_3$, $-OCH_3$) u para poziciji molekula anilina stvaraju efektivniju interakciju sa površinom što je uglavnom posledica povećanja neto naelektrisanja amino grupe. U slučaju elektron akceptorskih supstituenata ($-NO_2$, $-Cl$), primećeno je suprotno. U slučaju kada su prisutni i hloridni joni može se primetiti da je protonisani anilin iz AH-Cl jon vrsta najpogodnija za interakciju sa mestima adsorpcije na površini bakra pri čemu se oslobađaju hloridi i H joni ostavljajući za sobom anilin adsorbovan na površini bakra. Reakcija je sledeća:



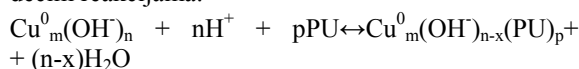
Primećeno je i da Lengmir-Blodžet (LB) filmovi formirani od poli(N-heksadecilanilin)/dokosanola štite bakra od korozije u morskoj vodi. Čak i nakon 8 nedelja efikasnost inhibicije je ~95%. [75]

Ispitivano je dejstvo N-(3-metoksifenilaminometil) ftalimida (a); N-(3-metilfenilaminometil) ftalimida (b) i N-(fenilaminometil) ftalimida (c) na koroziju bakra u 2M HNO_3 . [76] Efikasnost inhibicije smanjuje se sledećim redosledom $a > b > c$, povećava se sa porastom koncentracije, a sa porastom temperature se smanjuje. Dejstvo inhibitora objašnjava se fizičkom adsorpcijom na površini bakra koja sledi Temkinovu izotermu. Efikasnost je bolja kada jedinjenje ima veću molekularnu masu i više centara za vezu sa bakrom.

Tabela 18: Vrednosti EI dobijene metodom polarizacije na 30°C u prisustvu $1 \cdot 10^{-4}M$ derivata ftalimida u 2M HNO_3 rastvoru [76]

inhibitor	a	b	c
EI (%)	93,10	80,90	79,10

Proučavan je uticaj purina (PU) na koroziju bakra u 1,0M NaCl rastvoru pH 6,8 [77]. Pokazalo se da se efikasnost inhibicije povećava sa porastom koncentracije PU, pri čemu se formira zaštitni sloj hemisorpcijom purina na površini elektrode koja se pokorava Lengmirovoj izotermi. Mehanizam se predstavlja sledećim reakcijama:



U prisustvu $1 \cdot 10^{-2}M$ PU EI iznosi 76% (polarizacione krive) ili gubitak mase $5 \cdot 10^{-3}M$ EI= 97%. Purin je relativno jeftin i lako se proizvodi sa velikom čistoćom. Netoksičan je i biorazgradiv te neškodljiv po okolinu. Kafein (1,3,7-trimetilksantin) je ispitivan kao inhibitor korozije bakra u 0,5M KNO_3 kao i u prisustvu hloridnih jona [78]. Pokazalo se da dolazi do adsorpcije kafeina i interakcije sa bakrom pri čemu je efikasnost inhibicije u prisustvu 1,5mM kafeina oko 60%.

Ispitivano je dejstvo isatina na koroziju bakra u aerisanom 0,5M rastvoru H₂SO₄ u temperaturnom opsegu 25-55°C. [79] Pokazalo se da je efikasan u celom temperaturnom opsegu, pri čemu efikasnost inhibicije dostiže 94%. Dejstvo se pripisuje adsorpciji i formiranju kompleksa sa bakrom prema sledećoj reakciji: $\text{Cu}^+_{(\text{ads})} + n \cdot \text{isatin} \leftrightarrow [\text{Cu} \cdot (\text{isatin})_n]^+_{(\text{ads})} + 1e^-$

Javljaju se i fizička i hemijska adsorpcija.

5. SAMOUREĐENI MONOSLOJEVI

Samouredeni monoslojevi raznih jedinjenja pokazali su se kao dobar način zaštite površine metala od korozije. Glavna karakteristika je mali utrošak hemikalija za postizanje visoke efikasnosti, tako da ne dolazi do prevelikog opterećenja industrije pa i prirode.

Ispitivana je sposobnost samouredenih slojeva organotiola da zaštite površinu bakra od korozije. Korišćena su sledeća jedinjenja: n-dodekantiol (DT) [80]; (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTS) [80], 11-perfluorobutilundekantiol (F₄H₁₁) [80], oktadekantiol (ODT) [81] i dodekantiol [82]. Pokazalo se da imaju dobro zaštitno dejstvo prilikom izlaganja vazduhu [82], vodi [80], u alkalnoj sredini [80,82] kao i u prisustvu hloridnih jona [80,82].

Ispitivano je i dejstvo slojeva poli(o-anisidina) (POA) [83,85], poli(o-toluidina) (POT) [84, 85] i poli(o-anisidina-ko-o-toluidina) (OAOT) [85] formiranih na površini bakra na ponašanje bakra u rastvoru 3%NaCl. Pokazalo se da su efikasni inhibitori korozije i da se pri koncentraciji od 0,1M postiže visoka efikasnost inhibicije pri čemu su vrednosti sledeće: POA – 85,81%; POT – 98,00; OAOT5 – 99,66% [85]. Na osnovu toga vidi se da je kopolimerni film efikasniji i najbolja je zaštita kada je odnos o-anisidina i o-toluidina 1:1.

Primećeno je da i filmovi formirani u prisustvu polianilina (PANI) i poli (metil metakrilata) (PMMA)

Tabela 19: Rezultati ispitivanja dejstva silana na koroziju bakra [91]

Nakon 1h u 0,6M NaCl	pH	Vreme, min	PropS-SH	OctadecS	PhS	BTSE
EI, %	4	60	99,96	99,81	86,60	32,00
EI, %	7	60	99,59	99,49	/	/
EI, %	10	60	99,88	99,30	/	/

Tabela 20: Rezultati postignuti primenom SAM hidroksamidne kiseline [94]

Sredina: 0,5M Na ₂ SO ₄ ; pH 3; vreme izlaganja 1h [1]				
Inhibitor	[Cu+C ₉ CONHOH]SAM	[Cu+C ₁₁ CONHOH]SAM	[Cu+C ₁₅ CONHOH]SAM	[Cu+C ₁₇ CONHOH]SAM
EI, %	76,00	81,00	82,00	85,00

Ispitivano je formiranje samouredenih monoslojeva (SAMs) natrijum S-alkil tiosulfata (CH₃(CH₂)_n.₁S₂O₃⁻Na⁺) na površini bakra u rastvorima u vodi i organskim rastvaračima [96]. Pokazalo se da se u zavisnosti od rastvarača efikasnost dejstva smanjuje sledećim redosledom etanol>tetrahidrofuran>voda>toluen. Takođe je primećen i uticaj dužine alkil lanca

štite površinu bakra od korozije [86, 87]. Ispitivani su polianilin (Pani) i poli(orto-metoksianilin) (Poma) u 0,1M NaCl. Najbolji rezultati postignuti su sa Pani zato što polimerni film učestvuje u formiranju oksidnog filma na polimer-metal površini, fenomen koji nije primećen sa Poma. Ovaj oksidni film povećava efekat barijere koji ima sam polimerni film [88]. Ispitivano je dejstvo filmova formiranih od polipirola (PPy) i poliindola i polipirola (PPy/PIn) [89] i polipirola i politiofena (PPy/PTh) [90] na koroziju bakra u 3,5% NaCl. Pokazalo se da i PPy štiti površinu bakra od korozije, ali PPy/PIn i PPy/PTh filmovi su se pokazali kao efikasniji. F.Zucchi i saradnici [91, 92] ispitivali su dejstvo 3-merkpto-propil-trimetoksisilana (PropS-SH), bis-trietoksi-silil-etana (BTSE), n-oktadecil-trimetoksi-silana (OctadecS), fenil-trimetoksi-silana (PhS) na koroziju bakra u 0,6M NaCl rastvorima pH vrednosti 4, 7 i 10. Rastvori u kojima su u periodu od 2 do 60min na sobnoj temperaturi formirani filmovi imaju sledeći sastav: 90/6/4 v/v metil alkohol/voda/silan. Kao optimalan pokazao se tretman u rastvoru pH=4, u prisustvu PropS-SH. Efikasnost se povećava u prisustvu merkpto grupe i dužeg alkil lanca.

Samouredeni filmovi 1H,1H,2H,2H-perfluorodecildimetilhlorosilana (PFMS) formirani na površini bakra takođe su se pokazali kao dobra i stabilna zaštita od korozije [93].

Ispitivan je uticaj vremena formiranja i dužine lanca jedinjenja koje formira samouredeni molekularni sloj amfifila hidroksamidne kiseline

(C_nH_{2n+1}CONHOH, n=9-17) na površini bakra na njegovo antikorozivno dejstvo. Primećuje se da sa dužinom lanca molekula [94] i brojem monoslojeva [95] raste efikasnost inhibicije. Postignuti rezultati prikazani su u tabeli 20.

pri čemu tiosulfati sa dužim lancem mogu biti korišćeni za inhibiciju korozije bakra u vodenoj sredini.

Primećeno je da i čestice Au i Ag sa natrijum oleatom mogu da formiraju samouredeni sloj na površini bakra. Pokazalo se da poboljšavaju inhibitorsko dejstvo pri čemu čestice Au više nego Ag. U rastvoru 0,5M NaCl nakon formiranja SAM tokom

1h dobijene su sledeće vrednosti efikasnosti inhibicije: natrijum oleat 91,20% < natrijum oleat+Ag 98,00% < natrijum oleat+Au 98,70% [97].

ZAKLJUČAK

Na osnovu svega izloženog može se videti da su jedinjenja koja se mogu koristiti kao inhibitori korozije bakra zaista veoma brojna i da mogućnost njihove primene zavisi od više faktora.

Sredina u kojoj se primenjuje inhibitor je veoma značajna prilikom izbora. Prisustvo agresivnih jona i pH vrednost su među najvažnijim parametrima.

Razlikuju se i mehanizmi dejstva. Neorganska jedinjenja utiču preko formiranja oksidnih filmova. Organska jedinjenja uglavnom deluju preko adsorpcije na površini metala i formiranja kompleksa. Otuda i nepovoljan uticaj povišene temperature na efikasnost organskih jedinjenja.

Povećanje koncentracije inhibitora i duže vreme izlaganja bakra u rastvoru inhibitora dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije.

Struktura molekula inhibitora ima najveći uticaj na njegove karakteristike. Prisustvo heteroatoma (S,N,O) sa slobodnim elektronskim parovima, aromatičnih prstena sa delokalizovanim π elektronima, alkil lanaca velike molekulske mase, uopšte supstituentskih grupa dovodi do poboljšanja efikasnosti inhibicije. Naročito je povoljno dejstvo elektron donorskih grupa. Takođe i pozicija u kojoj se nalazi grupa utiče na efikasnost. Kao povoljnije pokazale su se 2. i 5. pozicija.

Primećeno je da je veća efikasnost inhibicije postignuta primenom organskih jedinjenja u odnosu na neorganska. Tiazoli, benzotriazol, triazoli pružaju dobru zaštitu osim u jako kiselj sredini, gde su se tetrazoli i imidazoli pokazali kao dobri. Međutim, uvođenjem supstituentskih grupa to se može promeniti. Amini su pokazali dobru efikasnost inhibicije korozije u hloridnim i kiselim sredinama, ali uz veliku koncentraciju tako da takva primena nije ekonomična. Ispitivanja derivata trifenilmetana, tanina, aminokiselina pokazuju da je moguće koristiti jedinjenja koja su pristupačna, neškodljiva i efikasna. Samouređeni slojevi inhibitora pokazuju veliku efikasnost inhibicije pri maloj potrošnji inhibitora što je velika prednost takvog tretmana.

Ne postoji univerzalno rešenje za efikasnu inhibiciju korozije bakra, efikasnost inhibicije korozije korišćenjem određenog inhibitora je kompleksna funkcija više značajnih parametara.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Srbije za finansiranje ovog rada u okviru projekta 142 012.

REFERENCE

- [1] A.Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guiñón, V. Pérez Herranz –Electrochimica Acta 50 (2004) 957-966
- [2] E.M.Sherif, Su-Moon Park – Electrochimica Acta Volume 51, Issue 28, 15 September 2006, Pages 6556-6562
- [3] El-Sayed M. Sherif – Applied surface science 252 (2006) 8615-8623
- [4] E.M.Sherif, Su-Moon Park – Corrosion science volume 48, issue 12, December 2006, Pages 4065-4079
- [5] El-Sayed M.Sherif, A.M.Shamy, Mostafa M. Ramla, Ahmed O.H.El Nazhawy – Materials chemistry and physics 102 (2007) 231-239
- [6] Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kálmán- Pure Appl. Chem. , Vol. 73, No. 12, pp. 1861-1869, 2001.
- [7] F.Zucchi, G.Trabanelli, M.Fonsati – Corrosion science, Vol. 38, No. 11, pp. 2019-2029, 1996
- [8] M. Mihit, R.Salghi, S.El Issami, L.Bazzi, B. Hammouti, El.Ait Addi, S.Kertit – Pigment & Resin Technology 35/3 (2006) 151-157
- [9] E.Szöcs, Gy.Vastag, A.Shaban, E.Kálmán – Corrosion Science 47 (2005) 893-908
- [10] X.R.Ye, X.Q.Xin, J.J.Zhu, Z.L.Xue – Applied Surface Science 135 (1998)307-317
- [11] J.C.Marconato, L.O.Bulhões, M.L.Temperini-Electrochimica Acta Vol.43, No.7, pp.771-780, 1998
- [12] R.Subramanian, V. Lakshminarayanan –Corrosion Science 44 (2002) 535-554
- [13] S. Ramesh, S.Rajeswari - Corrosion science 47 (2005) 151-169
- [14] El-Sayed M.Sherif, R.M.Erasmus, J.D.Comins- Journal of colloid and interface science 311 (2007) 144-151
- [15] El-Sayed M.Sherif, R.M.Erasmus, J.D.Comins- Journal of colloid and interface science 309 (2007) 470-477
- [16] A.Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari – Electrochimica Acta 51 (2005) 47-55
- [17] M.M.El-Naggar- Corrosion science 42 (2000) 773-784
- [18] Aoubakr M. Abdullah, Faiza M. Al-Kharafi, Badr G. Ateya –Scripta Materialia 54 (2006) 1673-1677
- [19] Yan-Zhong Hao, Mai-Zhi Yang, Chen Yu, Sheng-Min Cai, Guo-Ding Zhou –Thin Solid Films 347 (1999) 289-294
- [20] Guo-Ding Zhou, Hua Shao, B.H. Loo –Journal of Electroanalytical Chemistry 421 (1997) 129-135
- [21] Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou – Corrosion science 46 (2004) 3031-3040
- [22] S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, A. Koc – Materials chemistry and physics 93 (2005) 41-47

- [23] P.Yu, D.-M. Liao, Y.-B. Luo, Z.-G. Chen – Corrosion; Apr 2003; Vol. 59, No. 4; ProQuest Science Journals pg. 314
- [24] E. Guilminot, J.-J. Rameau, F. Dalard, C. Degrigny, X. Hiron – Journal of Applied Electrochemistry 30: 21-28, 2000.
- [25] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou – Journal of Applied Electrochemistry 33: 361-366, 2003
- [26] R.F.V. Villamil, G.G.O. Cordeiro, J. Matos, E. D'Elia, S.M.L. Agostinho – Materials chemistry and physics 78 (2002) 448-452
- [27] J. Bartley, N. Huynh, S.E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D.P. Schweinsberg – Corrosion Science 45 (2003) 81-96
- [28] M.G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N. D. Nikolić – Hydrometallurgy 73 (2004) 155-162
- [29] Robert B. Faltermeier – Studies in Conservation 44 (1998) 121-128
- [30] A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo – Corrosion science 41 (1999) 1205-1215
- [31] J.O. Zerbino – Electrochimica Acta 45 (1999) 819-825
- [32] B.H. Loo, A. Ibrahim, M.T. Emerson – Chemical Physics Letters 287 (1998) 449-454
- [33] J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo, S. Miguel – Corrosion Science 45 (2003) 427-449
- [34] J.L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J.M. Bastidas – Corrosion; May 2003; Vol. 59, No. 5; ProQuest Science Journals pg. 414
- [35] A. Arancibia, J. Henriquez-Roman, M.A. Páez, L. Padilla-Campos, J.H. Zagal, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón – Journal of solid state electrochemistry current research and development in science and technology, Springer-Verlag 2005, 10. 1007/s10008-005-0014-x
- [36] Desmond Tromans, Ru-hong Sun – Journal of the Electrochemical Society Vol. 138, No. 11, November 1991
- [37] Desmond Tromans – Journal of the Electrochemical Society Vol. 145, No. 3, March 1998
- [38] J.B. Matos, E.D'Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet – Electrochimica Acta 46 (2001) 1377-1383
- [39] V. Otieno-Alego, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schweinsberg – Corrosion Science 41 (1999) 685-697
- [40] N. Huynh, S.E. Bottle, T. Notoya, D.P. Schweinsberg – Corrosion Science 44 (2002) 2583-2596
- [41] Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou – Applied Surface Science 225 (2004) 287-293
- [42] M.A. Elmorsi, A.M. Hassanein – Corrosion science 41 (1999) 2337-2352 –
- [43] Y.-C. Wu, P. Zhang, H.W. Pickering, D.L. Allara – J. Electrochem. Soc., vol 140, issue 10, pp 2791-2800, October 1993
- [44] Woo-Jin Lee – Materials science and engineering A348 (2003) 217-226
- [45] E. Stupnisek Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac – Electrochimica acta 47 (2002) 4189-4194
- [46] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek – Applied Surface Science 253 (2006) 1371-1378
- [47] Helena Otmačić, Ema Stupnišek-Lisac – Electrochimica Acta 48 (2003) 985-991
- [48] E. Stupnisek-Lisac, V. Cinotti, D. Reichenbach – Journal of applied electrochemistry 29 (1999) 117-122
- [49] Yong Sheng Zhao, Wensheng Yang, Guangjin Zhang, Ying Ma, Jiannian Yao – Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 277 (2006) 111-118
- [50] E.M. Sherif, Su-Moon Park – Electrochimica Acta 51 (2006) 4665-4673
- [51] E.M. Sherif, S.-M. Park – J. Electrochem. Soc. 152 2005 B428
- [52] E. Stupnišek-Lisac, A. Brnada, A.D. Mance – Corrosion science 42 (2000) 243-257-
- [53] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li – Journal of Applied Electrochemistry 32: 65-72, 2002.
- [54] Maryam Ehteshamzadeh, Taghi Shahrabi, Mirghasem Hosseini – Anti-Corrosion Methods and Materials 53/5 (2006) 296-302
- [55] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini – Applied surface science 252 (2006) 2949-2959
- [56] A.A. El Warraky – Anti-corrosion methods and materials volume 50 number 1 2003 pp. 40-46
- [57] J.B. Matos, L.P. Pereira, S.M.L. Agostinho, O. E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E.D'Elia – Journal of electroanalytical chemistry 570 (2004) 91-94
- [58] G. Moretti, F. Guidi – corrosion science 44 (2002) 1995-2011
- [59] H. Baeza, M. Guzman, P. Ortega, L. Vera – Journal of the Chilean chemical society 48 (3), pp. 23-26
- [60] Y.S. Tan, M.P. Srinivasan, S.O. Pehkonen, Simon Y. M. Chooi – Corrosion science 48 (2006) 840-862
- [61] M.M. Singh, R.B. Rastogi, B.N. Upadhyay, M. Yadav – Materials chemistry and physics 80 (2003) 283-293
- [62] Marc Edwards, Loay Hidmi, Dawn Gladwell – Corrosion science 44 (2002) 1057-1071
- [63] Shiyin Li, Lixiao Ni, Cheng Sun, Liansheng Wang – Corrosion science 46 (2004) 137-145
- [64] Wenjuan Guo, Shenhao Chen, Houyi Ma – J. Serb. Chem. Soc. 71 (2) 167-175 (2006)
- [65] W.J. Guo, S.H. Chen, B.D. Huang, H.Y. Ma, X. G. Yang – Electrochimica Acta 52 (2006) 108-113
- [66] Haifeng Yang, Yu Yang, Yunhui Ynag, Hong Liu, Zongrang Zhang, Guoli Shen, Ruquin Yu – Analytica chimica acta 458 (2005) 159-165

- [67] M. Scendo – Corrosion science 47 (2005) 1738-1749
- [68] R. Fuchs-Godec, V. Doleček – Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 244 (2004) 73-76
- [69] S.A. Abd El-Maksoud – Electrochimica Acta 49 (2004) 4205-4212
- [70] G. Petkova, E.Sokolova, S.Raicheva, P.Ivanov – Journal of applied electrochemistry 28 (1998) 1067-1071
- [71] J. Mabrou, M.Akssira, M.Azzi, M.Zertoubi, N.Saib, A.Messaoudi, A.Albizane, S.Tahiri – Corrosion science 46 (2004) 1833-1847
- [72] A. Dafali, B.Hammouti, R.Mokhlisse, S.Kertit – Corrosion science 45 (2003) 1619-1630
- [73] Reinaldo Simões Gonçalves, Denise Schermann Azambuja, Alzira Maria Serpa Lucho - Corrosion science 44 (2002) 467-479
- [74] Jaime H. Henríquez-Román, Luis Padilla-Campos, Maritza A. Páez, José H. Zagal, María A. Rubio, Carmen M. Rangel, Juan Costamagna, Gloria Cárdenas-Jirón - Journal of Molecular Structure: Theochem 757 (2005) 1-7
- [75] R.K.Gupta, R.A.Singh – Materials chemistry and physics 97 (2006) 226-229
- [76] A.S.Fouda, A.Abd El-Aal, A.B.Kandil – Desalination 201 (2006) 216-223
- [77] M.Scendo - Corrosion science 49 (2007) 373-390
- [78] Thuanny Fallavena, Muriel Antonow, Reinaldo Simões Gonçalves - Applied surface science 253 (2006) 566-571
- [79] G.Quartarone, T.Bellomi, A.Zingales – Corrosion science 45 (2003) 715-733
- [80] F.Sinapi, I.Lejeune, J.Delhalle, Z.Mekhalif - Electrochimica Acta 52 (2007) 5182-5190
- [81] David A. Hutt, Changqing Liu – Applied surface science (2005) in press
- [82] O. Azzaroni, M.Cipollone, M.E.Vela, R.C.Salvarezza – Langmuir 2001, 17, 1483-1487
- [83] Sonal Patil, S.R.Sainkar, P.P.Patil – Applied surface science 225 (2004) 204-216
- [84] Vandana Shinde, S.R.Sainkar, P.P.Patil – Corrosion science 47 (2005) 1352-1369
- [85] Pritee Pawar, A.B.Gaikwad, P.P.Patil - Electrochimica Acta 52 (2007) 5958-5967
- [86] Roberto M. Torresi, Solange de Souza, José E.Pereira da Silva, Susana I.Córdoba de Torresi – Electrochimica Acta 50 (2005) 2213-2218
- [87] Solange de Souza - Surface & coatings technology 201 (2007) 7574-7581
- [88] R.Vera, R.Schrebler, P.Cury, R.Del Rio and H.Romero – Journal of applied electrochemistry – Springer science+business media, Inc 2007, 10.1007/s10800-006-9284-y
- [89] T. Tüken, B.Yazici, M.Erbil – Surface & coatings technology (2005) in press
- [90] T.Tüken, B.Yazici, M.Erbil – Progress in organic coatings 53 (2005) 38-45
- [91] F. Zucchi, V. Grassi, A.Frignani, G.Trabanelli - Corrosion science 46 (2004) 2853-2865
- [92] F.Zucchi, A.Frignani, V.Grassi, G.Trabanelli, M.DalColle - Corrosion science 49 (2007) 1570-1583
- [93] E.Hoque, J. A.DeRose, R.Houriet, P.Hoffmann, H.J.Mathieu - Chem. Mater. 2007, 19, 798-804
- [94] J.Telegdi, H. Otmačić-Ćurković, K.Marušić, F.Al-Taher, E.Stupnišec-Lisac, E.Kálmán – Chem. Biochem. Eng. Q. 21 (1) 77-82 (2007)
- [95] J. Telegdi, T.Rigó, E.Kálmán – Journal of electroanalytical chemistry (2005) in press
- [96] A. Todd Lusk, G.Kane Jennings – Langmuir 2001, 17, 7830-7836
- [97] Degang Li, Shenhao Chen, Shiyong Zhao, Houyi Ma – Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects 273 (2006) 16-23

ABSTRACT

CORROSION COPPER INHIBITORS

The literature dealing with the electrochemical corrosion of copper and possibility of its prevention using inhibitors is examined. Inorganic compounds are investigated as well, but organic compounds and their derivatives in much greater numbers. Researches are directed to influence of compounds structure, concentration, method of application as well as media that inhibitor is used in on inhibition efficiency. Moreover, action mechanisms are studied. The attempts to find models, which can enable prediction of possibilities of newly synthesized compounds to act as corrosion inhibitors, combining theory and practical investigations of substances with similar structure are also significant.

Key words: copper, corrosion, inhibitors