



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Diplomsko delo

TANIN KOT ZAVIRALEC KOROZIJE NA JEKLU

Julij, 2021

Ana Perpar



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Ana Perpar

Tanin kot zaviralec korozije na jeklu

Diplomsko delo

Maribor, 2021



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Tanin kot zaviralec korozije na jeklu

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa I. stopnje

Študent: Ana Perpar

Študijski program: univerzitetni študijski program I. stopnje Kemijska tehnologija

Predvideni strokovni naslov: diplomiran-i/-a inženir/-ka kemijske tehnologije (UN)

Mentor: red. prof. dr. Regina Fuchs-Godec

Somentor: red. prof. dr. Urban Bren

Maribor, 2021



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Datum: 06.11.2020

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM–UPB 12, Uradni list RS, št. 29/2017) izdajam:

SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

Ana Perpar, študent-u/-ki univerzitetnega študijskega programa 1. stopnje KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Mentor/-ica: red. prof. dr. REGINA FUCHS GODEC, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Somentor/-ica: izr. prof. dr. URBAN BREN, univ. dipl. kem.

Naslov zaključnega dela:

TANIN KOT ZAVIRALEC KOROZIJE NA JEKLU

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

TANNIN AS STEEL CORROSION INHIBITOR

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 30.09.2021. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo zaključnega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentor-ja/-ice in morebitne/-ga somentor-ja/-ice o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

DEKAN

red. prof. dr. ZDRAVKO KRAVANJA, univ. dipl. inž.
kem. tehnol.



Obvestiti:

- kandidat-a/-ko,
- mentor-ja/-ico,
- somentor-ja/-ico,
- odložiti v arhiv



FAKULTETA ZA KEMIJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Kazalo

Kazalo.....	I
Izjava.....	II
Zahvala	III
Povzetek.....	IV
Abstract.....	V
Seznam tabel.....	VI
Seznam slik.....	VII
Uporabljeni simboli in kratice	IX
1 Uvod in opredelitev problema.....	1
2 Teorija	2
2.1 Nerjavno jeklo.....	2
2.2 Korozija.....	2
2.3 Klorovodikova kislina (HCl)	2
2.4 Galna kislina	3
3 Eksperimentalni del.....	5
3.1 Priprava vzorcev	5
3.1.1 Brušenje vzorcev	5
3.1.2 Ultrazvočna kopel.....	6
3.2 Priprava raztopin kisline in inhibitorja.....	6
3.3 Diferencialna gravimetrična metoda.....	8
3.4 Svetlobni mikroskop	9
3.5 FTIR-spektrometer.....	10
4 Meritve in izračuni	12
4.1 Razlika mase in inhibicijska učinkovitost.....	12
4.2 Korozijska hitrost.....	15
4.3 Mikroskopiranje	17
4.4 FTIR-spektroskopija	20
5 Rezultati in opažanja	22
5.1 Rezultati diferencialne gravimetrične metode	22
5.2 Rezultati mikroskopijske metode.....	26
5.3 Rezultati ATR-FTIR	27
6 Zaključek.....	28
7 Literatura	29

Izjava

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelala sama, prispevki drugih avtorjev so označeni posebej. Pregledala sem literaturo s področja diplomskega dela po teh geslih:

Vir: DKUM (<https://dk.um.si/Iskanje.php?lang=slv>)

Gesla:	Število referenc
<i>corrosion inhibitor</i>	27
klorovodikova kislina	7
nerjavno jeklo	30

Vir: COBISS+ (<https://plus.si.cobiss.net/opac7/bib/search/advanced?db=cobib>)

Gesla:	Število referenc
kisli mediji	66
<i>stainless steel</i>	1380
galna kislina	30

Vir: ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com/>)

Gesla:	Število referenc
<i>acidic medium IN Green corrosion inhibitor</i>	1104
<i>gallic acid IN stainless steel corrosion</i>	20
<i>hcl solution IN gallic acid IN inhibitor of stainless steel</i>	420

Skupno število pregledanih člankov: 16

Skupno število pregledanih knjig: 5

Maribor, julij 2021

Ana Perpar
podpis

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici, red. prof. dr. Regini Fuchs-Godec, za vso pomoč in nasvete pri eksperimentalnem delu ter pri pisanju diplomske naloge.

Zahvaljujem se tudi somentorju, red. prof. dr. Urbanu Brenu, za somentorstvo in pomoč pri nastanku diplomske naloge.

Posebna zahvala pa gre mojim bližnjim, ki so mi ves čas stali ob strani, me podpirali in verjeli vame.

Tanin kot zaviralec korozije na jeklu

Povzetek

Za zaščito jekel v industriji se vse bolj uveljavljajo zeleni inhibitorji korozije. V diplomski nalogi je v ta namen uporabljena galna kislina (spada med hidrolizirane tanine), da se ugotovi njena inhibicijska učinkovitost. To je bilo doseženo z diferencialno gravimetrično metodo ob spremembi mase pred izpostavitvijo korozijskim medijem in po njej ter z izračunom inhibicije in korozijske hitrosti. Delo je potekalo z vzorci iz nerjavnega jekla (številka: 1.4301), ki jih je bilo potrebno predhodno zbrusiti in očistiti. Za kisli medij so bile izbrane različne koncentracije HCl (0,1 M, 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M), kot inhibitor pa se je uporabila 0,5-, 0,75- in 1-% galna kislina pri izpostavitvenih časih: 4, 8 in 24 ur. Tej metodi je sledila površinska analiza vzorcev s pregledom morfologije površin vzorcev pod svetlobnim mikroskopom in ATR-FTIR (infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo na oslavljeni totalni odboj).

Rezultati so pokazali, da je inhibicijska učinkovitost galne kisline največja v 0,25 M HCl, saj pri nižjih koncentracijah ni prišlo do korozije oziroma je bila le-ta minimalna, pri višjih pa je bila inhibicija zanemarljiva, v nekaterih primerih je prišlo celo do negativnih vrednosti inhibicijske učinkovitosti, kar nakazuje na proces aktivacije. Pri izpostavljenosti 0,25 M HCl za 24 ur, je pri 0,5-% galni kislini dosežena več kot 60 % inhibicijska učinkovitost, med tem ko le-ta pri 1-% galni kislini znaša skoraj 85 %. Na podlagi tega se zaključí, da se galna kislina lahko uporabi, v razredčeni raztopini klorovodikove kisline in podobnih kislih medijih, kot uspešen zeleni inhibitor korozije na jeklu.

Ključne besede: galna kislina, korozija jekla, klorovodikova kislina, inhibicija

UDK: 547.98:665.7.038.5(043.2)

Tannin as steel corrosion inhibitor

Abstract

Green corrosion inhibitors are becoming increasingly popular in industry for the protection of steel. In this thesis, gallic acid (a part of hydrolyzed tannin) was used to determine its inhibition effect. This was performed using the mass difference gravimetric method before and after exposure to corrosion media, as well as using the calculations of inhibition and corrosion rate. In the laboratory, stainless steel samples (No. 1.4301) were used, which had to be ground and cleaned beforehand. Different concentrations (0.1 M, 0.15 M, 0.25 M, 0.3 M and 0.5 M) of HCl were used as acidic medium and 0.5 %; 0.75%; and 1 % gallic acid were applied as inhibitors at exposure times of 4, 8 and 24 hours. In addition, the surface of the samples was analyzed with surface morphology inspection under optical microscope and ATR-FTIR (infrared spectroscopy with Fourier transform under attenuated total internal reflection).

The results showed that gallic acid in 0.25 M HCl exhibitet the highest value of inhibition efficiency, as no or minimal corrosion occurred at lower HCl concentrations, and at higher HCl concentrations the inhibition was negligible, in some cases even indicating activation processes. In 0.25 M HCl and 24 h exposure, the 0.5% gallic acid achieved an inhibition effect of more than 60 %, while at 1 % gallic acid the inhibition increased to almost 85 %. On this basis, it can be concluded that gallic acid forms a successful green corrosion inhibitor in dilute acidic medium.

Key words: gallic acid, steel corrosion, hydrochloric acid, inhibition

UDK: 547.98:665.7.038.5(043.2)

Seznam tabel

Tabela 4.1: Podatki o masi pred izpostavitvijo 0,1 M HCl in po njej ter sprememba mase po 24 urah.....	12
Tabela 4.2: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,15 M in 0,25 M HCl in po njej ter spremembe mas po 4, 8 in 24 urah.....	12
Tabela 4.3: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,3 M in 0,5 M HCl in po njej ter spremembe mas po 4, 8 in 24 urah.....	13
Tabela 4.4: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,3 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah.....	14
Tabela 4.5: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,5-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah.....	14
Tabela 4.6: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,75-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah.....	15
Tabela 4.7: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah.....	15
Tabela 4.8: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl po 4, 8 in 24 urah.....	16
Tabela 4.9: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,5-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah.....	17
Tabela 4.10: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,75-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah.....	17
Tabela 4.11: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah.....	17

Seznam slik

Slika 2.1: Skeletna formula galne kisline	3
Slika 2.2: Skeletna formula galne kisline monohidrat.....	4
Slika 3.1: Brusilni stroj.....	5
Slika 3.2: Primerjava vzorcev pred brušenjem (levo) in po njem (desno)	6
Slika 3.3: Ultrazvočna kopel.....	6
Slika 3.4: Magnetni grelni mešalnik.....	7
Slika 3.5: Pripravljena 0,5 M HCl	8
Slika 3.6: Pripravljen korozivni medij z 0,5-% galno kislino v 0,5 M HCl	8
Slika 3.7: Tehnica	9
Slika 3.8: Metoda potopitve vzorca	9
Slika 3.9: Svetlobni mikroskop	10
Slika 3.10: FTIR-spektrometer	11
Slika 4.1: Graf spremembe izgube mase v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl, ter pri različnih časih potopitve (4, 8 in 24ur).	13
Slika 4.2: Dimenzije vzorca (v mm).....	15
Slika 4.3: Površina vzorca pred potopitvijo.....	18
Slika 4.4: Površine vzorcev v 0,15 M HCl	18
Slika 4.5: Površine vzorcev v 0,5 M HCl (levo) in v 0,5 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)	18
Slika 4.6: Površine vzorcev v 0,25 M HCl (levo) in v 0,25 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)	19
Slika 4.7: Površine vzorcev v 0,25 M HCl z 0,75-% galno kislino (levo) in v 0,25 M HCl z 1-% galno kislino (desno)	19
Slika 4.8: Površine vzorcev v 0,5 M HCl (levo) in v 0,5 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)	19
Slika 4.9: Površine vzorcev v 0,5 M HCl z 0,75-% galno kislino (levo) in v 0,5 M HCl z 1-% galno kislino (desno)	20
Slika 4.10: Spekter mešanice 0,25 M HCl in 1-% galne kisline.....	20
Slika 4.11: Spekter vodne raztopine galne kisline.....	21
Slika 4.12: Spekter površine vzorca v 0,25 M HCl z 0,75-% galno kislino po 24 urah.....	21
Slika 5.1: Graf spremembe izgube mase v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline.....	22
Slika 5.2 Graf korozijske hitrosti v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline.....	23
Slika 5.3 Graf inhibicijske učinkovitosti v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline.....	24
Slika 5.4: Graf spremembe mase v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl.....	25

Slika 5.5 Graf inhibicijske učinkovitosti v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl.....25

Slika 5.6 Graf korozijske hitrosti v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl26

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

A	površina (m^2)
c	koncentracija (M)
$c_{gal.k.}$	koncentracija galne kisline (%)
h	debelina (cm)
k	konstanta (87,6)
m_0	začetna masa (g)
m_1	končna masa (g)
r	korozijska hitrost (mm/leto)
r_1	notranji polmer (cm)
r_2	zunanji polmer (cm)
t	čas (h)

Grški simboli

Δm	sprememba mase (g)
Δm_{inh}	sprememba mase z dodatkom inhibitorja (g)
η	inhibicijska učinkovitost (%)
π	pi, konstanta (3,14)
ρ	gostota (g/cm^3)

Kratice

ATR-FTIR	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo na oslavljeni totalni odboj
----------	--

1 Uvod in opredelitev problema

Nerjavna jekla se uporabljajo v raznih vejah industrije, kjer so izpostavljena kislim medijem (najpogostejša je klorovodikova kislina), zato so dovzetna za različne vrste korozije. Ker korozija jeklo v veliki meri degradira, prihaja do številnih okoljskih (kopičenje odpadnega materiala), varnostnih (poškodbe v nosilnih elementih lahko pripeljejo do zrušitve objektov) in ekonomskih problemov (saniranje poškodovanih strojev in aparatov). Uporaba organskih inhibitorjev korozije je visoko učinkovita, vendar pa je večina med njimi okoljsko nesprejemljivih (strupenih) tako za človeka kot za okolje. Zato se je vse bolj pojavlja težnja po razvoju zelenih inhibitorjev, ki so prav tako učinkoviti proti koroziji, okolju prijazni in cenovno dostopni. [1]

Tanin je polifenolna spojina, ekstrahirana iz rastlin, in se med drugim lahko uporablja tudi kot zeleni inhibitor korozije. Deli se na kondenzirane in hidrolizirane tanine. Med slednje spada tudi galna kislina, ki se prav tako pogosto uporablja za zaviranje korozije na jeklu v kislem mediju, saj se v njem zlahka hidrolizira. [2] Na to se nanaša tema diplomske naloge, in sicer ugotoviti, pri kateri koncentraciji klorovodikove in galne kisline je inhibicija največja. Pregled literature prikazuje študije različnih sistemov, ki vključujejo galno kislino kot potencialni zeleni inhibitor korozijskih procesov. Za pomoč pri izvedbi eksperimentalnega dela sta bili uporabljeni študiji: *Galna kislina kot zaviralec korozije ogljikovega jekla v kemijsko dekontaminirani formulaciji* [3] in *Ocenjevanje izvlečkov listov kane kot okolju prijaznih zaviralcev korozije na kovinah*. [4]

2 Teorija

2.1 Nerjavno jeklo

Nerjavna jekla so zlitine železa, kroma in drugih elementov, ki povečujejo odpornost na korozijo. Pogoja za nerjavnost sta:

- vsebnost kroma v sestavi vsaj 10,5 % in
- pasivnost pri oksidacijskih pogojih (na površini se tvori zaščitna plast kromovega oksida, ki ščiti pred oksidacijo).

Med nerjavnimi jekli prevladujejo avstenitna jekla, saj imajo dobre mehanske lastnosti, lahko se jih preoblikuje in imajo relativno visoko korozijsko odpornost, razen v močno agresivnih medijih (močne kisline, kisli kloridni medij). V eksperimentalnem delu diplomske naloge smo uporabili vzorec (podložka $\Phi 30/\Phi 8,4/1,5$) iz avstenitnega jekla z oznako \rightarrow AISI 304/št. 1.4301 in s sestavo \rightarrow 17,5–19,5 % Cr; 8,0–10,5 % Ni in do 0,07 % C.[5][6]

2.2 Korozija

Korozija je poškodba materiala ali njegovih lastnosti zaradi njegove reakcije z okoljem. Pogosto pojem korozija povežemo z rjo, vendar pa je to samo njen stranski produkt. Poleg drugih korozijskih procesov najbolj prevladuje elektrokemični. Ta poteka, ko je kovina izpostavljena korozivnemu mediju, pravimo mu elektrolit (slana voda, raztopine kislin, baz, soli itd.), ki omogoča elektrokemične korozijske procese na površini. Ti procesi so sestavljeni iz dveh parcialnih reakcij, in sicer iz anodne (oksidacija kovinskih atomov) in katodne (redukcija oksidacijskih sredstev iz elektrolita). Poznanih je več vrst korozije, tiste, ki najbolj vplivajo na nerjavna jekla, pa so:

- enakomerna,
- galvanska,
- špranjska,
- jamičasta,
- visokotemperaturna,
- erozivna,
- interkristalna in
- napetostnokorozijsko pokanje. [5][6][7]

2.3 Klorovodikova kislina (HCl)

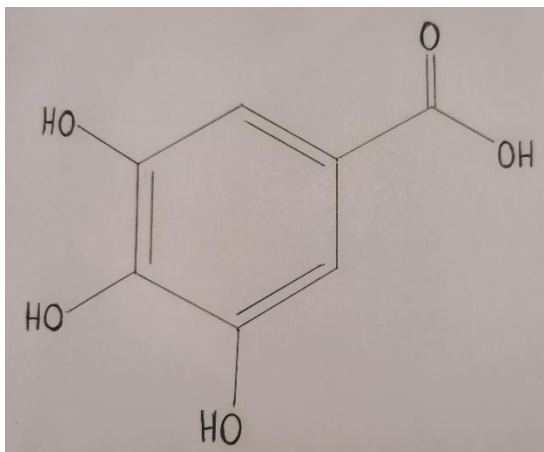
Klorovodikova kislina se zaradi svoje jedkosti uporablja za odstranjevanje rje, čiščenje in luženje kovin. Vendar pa je pri tem potreben strog nadzor nad njeno uporabo, tudi pri zelo razredčenih koncentracijah, saj ima močno korozivno aktivnost in lahko material hitro poškoduje. Na drugih področjih njene uporabe, kjer nadzor ni zagotovljen, tako prihaja do velikih poškodb na materialu ali pa celo do odpovedi materiala zaradi korozije. Ta nastane, ker je klorovodikova kislina zmožna donirati svoje proste agresivne kloridne ione vodni raztopini, ti pa so izredno elektronegativni in s tem zelo reaktivni z drugimi spojinami ter elementi. Na korozivnost kloridnih ionov se da vplivati s kemičnimi ali naravnimi dodatki, ki pospešijo ali pa inhibirajo korozivne procese. [8][9]

2.4 Galna kislina

Galno kislino (3,4,5-trihidroksibenzojska kislina), z molekulsko formulo $C_7H_6O_5$ in molsko maso 170,12 g/mol, je leta 1786 odkril Carl Wilhelm Scheele. Predstavlja belo, bledo rjavo ali rumenkasto belo obarvane kristale organske kisline. Topiti se začne od 250 °C dalje in se pretvori v CO_2 ter pirogalolno kislino, ki se uporablja v laboratorijih za absorpcijo kisika. Je dobro topna v alkoholu (metanol, etanol itd.), medtem ko je v vodi slabo topna, približno 1,1 g/100 ml ob mešanju in segrevanju do 30 °C. Na sliki 2.1 je prikazana molekula galne kisline, sestavljena iz treh hidroksilnih in ene karboksilne skupine. Pridobiva se jo pri 110–120 °C s hidrolizo taninske kisline ob prisotnosti žveplove kisline. Lahko pa jo najdemo tudi kot del molekule tanina in v prosti obliki: v listih čajevca, medvedje jagode, nepozebnika, v koreninah granatnega jabolka, v hrastovem lubju in mnogo drugih rastlinah. Uporablja se:

- v industriji barv in črnil,
- v živilski industriji kot konzervans in antioksidant ter
- v farmacevtski industriji za proizvodnjo meskalina (halucinogen alkaloid) in trimetoprima (antibiotik širokega spektra). [10]

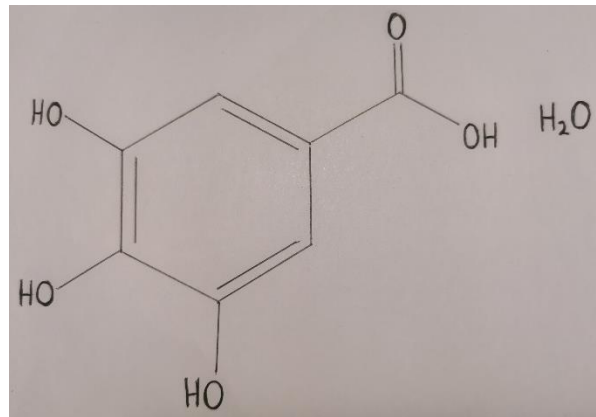
Na podlagi nedavnih študij pa se, ob dodatku drugih organskih spojin, uveljavlja tudi kot uspešen inhibitor korozije na jeklu. [1][3][4]



Slika 2.1: Skeletna formula galne kisline

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili galno kislino monohidrat (3,4,5-trihidroksibenzojska kislina monohidrat). S slike 2.2, ki prikazuje njeno molekulo, je razvidno, da se od galne kisline razlikuje v dodani eni molekuli vode (H_2O). Vse druge lastnosti so enake, razlika je samo v:

- molekulski formuli: $C_7H_6O_5 \times H_2O$ in
- molski masi: 188,14 g/mol.



Slika 2.2: Skeletna formula galne kisline monohidrat

3 Eksperimentalni del

Eksperimentalno delo v laboratoriju je zajemalo diferencialno gravimetrično metodo, za katero je bila potrebna priprava vzorcev in raztopin kisline ter inhibitorja. Drugi korak je bil sledenje morfoloških sprememb na površini vzorcev, izpostavljenih izbranim korozijskim medijem z in brez dodanega inhibitorja (galna kislina), s pomočjo svetlobnega mikroskopa. Nazadnje je še sledila metoda infrardeče spektroskopije s Fourierjovo transformacijo na oslabljeni totalni odboj (ATR-FTIR) za analizo morebitne adsorbirane plasti na površini vzorcev.

3.1 Priprava vzorcev

Priprava je potekala z mehansko obdelavo vzorcev, ki je zajemala brušenje na brusilnem stroju, prikazanem na sliki 3.1, in čiščenje zbrušenih vzorcev v ultrazvočni kopeli, prikazani na sliki 3.3.

3.1.1 Brušenje vzorcev

Brušenje je pomemben postopek obdelave nerjavnih jekel, saj zniža hrapavost površine (visokofrekvenčna površinska nepravilnost), ki tako dobi dva nova površinska parametra, valovitost in ravnost. Za valovitost je značilno nizkofrekvenčno, ponavljajoče se valovanje površine, medtem ko pri ravnosti govorimo le o manjšem odstopanju površine od ravnine. V primerjavi s hrapavostjo, ki zmanjšuje korozijsko odpornost, jo ta dva parametra bistveno povečujeta, kar izboljša kakovost vzorca. [5][6]

Ta postopek smo izvedli z uporabo vodobrusnega papirja, kateremu smo postopoma dvigovali granulacijo. Začeli smo pri P400 (s tem smo površino izravnali), nato pa smo nadaljevali s P500, P600, P800, P1000 in zaključili s P1200. Brušenje je potekalo ob nenehnem dovajanju vode za spiranje odpadnih delcev jekla in vodobrusnega papirja, da se niso akumulirali na površini in povzročali neenakomerne raze. Z opisanim načinom priprave smo dobili kvalitetno in enakomerno zbrušeno površino vzorca (vidno na sliki 3.2), kar je med drugim zagotovilo večjo ponovljivost izvedenih eksperimentov.



Slika 3.1: Brusilni stroj



Slika 3.2: Primerjava vzorcev pred brušenjem (levo) in po njem (desno)

3.1.2 Ultrazvočna kopel

Ultrazvočna kopel se uporablja za odstranjevanje nečistoč na površini materialov (v našem primeru jeklene podložke), z izkoriščanjem energije ultrazvočnega valovanja. To valovanje, s pomočjo tlačnega nihanja tvori mikroskopske mehurčke v tekočini, čemur pravimo kavitacija. Nastali mehurčki ob stiku s površino implodirajo in pri tem sproščajo energijo, ki odstrani nečistoče tudi iz najmanjših lukenj, razpok in por. [11]

Ker lahko nečistoče vplivajo na netočnost rezultatov, je zadnja faza priprave čiščenje vzorcev v ultrazvočni kopeli. Zbrušeni vzorci so se sprali z destilirano vodo, pomočili v etanol in postavili v ultrazvočno kopel (frekvenca 40 kHz) za 5 minut. S tem so bili vzorci pripravljani na nadaljnje meritve.



Slika 3.3: Ultrazvočna kopel

3.2 Priprava raztopin kisline in inhibitorja

Z ozirom na to, da je bila klorovodikova kislina izbrana kot osnovni korozijski medij ter zastavljen cilj, določiti primerno inhibicijsko učinkovitost galne kisline v tako agresivnem mediju, je bilo potrebno preizkusiti različne koncentracije HCl in galne kisline, pri čemer smo morali upoštevati tudi njune fizikalne lastnosti:

- stopnja disociacije HCl v vodni raztopini je 92,5 %, kar nam pove, da je HCl izredno močna kislina, zato smo jo bistveno razredčili; [12]
- galna kislina je razmeroma slabo topna v vodi pri sobni temperaturi, zato smo zmanjšali njeno koncentracijo in jo raztopili s pomočjo mešanja z magnetnim mešalnikom (1200 vrt./min) ter segrevanja do 30 °C na magnetnem grelnem mešalniku, prikazanem na sliki 3.4. [13]



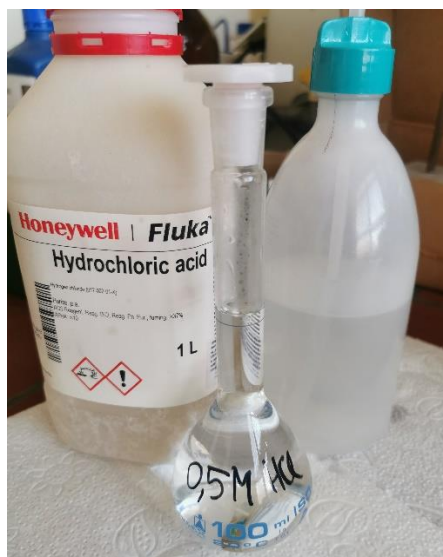
Slika 3.4: Magnetni grelni mešalnik

Ob teh predpostavkah smo predvidene koncentracije za HCl (8,5 % in 17 % – ni prišlo do inhibicije) in galno kislino (2 % in 5 % – nepopolno raztapljanje), zmanjšali na 0,1 M, 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl ter 0,5-, 0,75- in 1-% galno kislino. Vodne raztopine HCl smo pripravili z redčenjem 37 % HCl z vodo:

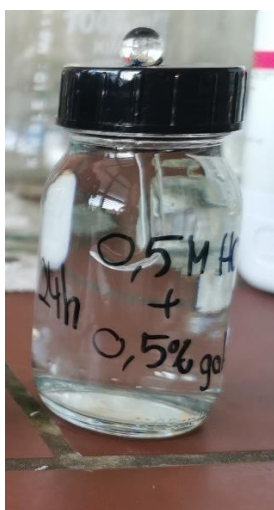
- na 0,1 M raztopino (0,83 mL HCl/100 mL),
- na 0,15 M raztopino (1,24 mL HCl/100 mL),
- na 0,25 M raztopino (2,07 mL HCl/100 mL),
- na 0,3 M raztopino (2,48 mL HCl/100 mL) in
- na 0,5 M raztopino (4,14 mL HCl/100 mL).

Koncentracije galnih kislin 0,5-%, 0,75-% in 1-% pa s tehtanjem na 100 g raztopine.

Medije, katerim so bili vzorci izpostavljeni, smo torej pripravili z mešanjem različnih koncentracij HCl raztopin in galnih kislin med seboj. Na slikah 3.5 in 3.6 sta prikazana pripravljena 0,5 M HCl in korozijski medij z 0,5-% galno kislino v 0,5 M HCl.



Slika 3.5: Pripravljena 0,5 M HCl



Slika 3.6: Pripravljen korozivni medij z 0,5-% galno kislino v 0,5 M HCl

3.3 Diferencialna gravimetrična metoda

Diferencialna gravimetrična metoda je zelo pogosto uporabljena kvantitativna analitična tehnika, ki temelji na merjenju mase oziroma na razliki v masi analita. [14]

To metodo smo uporabili za ugotavljanje korozijske hitrosti in inhibicijske učinkovitosti galne kisline. Pripravljene vzorce smo osušili s stisnjenim zrakom (pospeši sušenje) in stehali s tehtnico (prikazano na sliki 3.7) na pet decimalnih mest natančno. Nato smo jih potopili v pripravljene korozivne medije (brez in z dodatkom galne kisline) za 4, 8 in 24 ur (primer potopitve vzorcev je prikazan na sliki 3.8). Po danem časovnem intervalu smo vzorce zopet osušili in stehali. Na osnovi razlike v masi (izguba mase) smo v nadaljevanju izračunali inhibicijsko učinkovitost ter korozijsko hitrost v skladu z enačbama 4.2 in 4.4)



Slika 3.7: Tehnica



Slika 3.8: Metoda potopitve vzorca

3.4 Svetlobni mikroskop

Navaden svetlobni mikroskop s pomočjo leč in svetlobnega vira omogoča povečavo slike opazovanega predmeta. Ko svetloba preide skozi vzorec, najprej leča objektivna ustvari njegovo povečano realno sliko, nato pa leča okularja to sliko še enkrat poveča in tako dobimo dvakrat povečano navidezno sliko. [15]

Pod 625-kratno povečavo (objektiv 50x in okular 12,5x) svetlobnega mikroskopa (slika 3.9) smo izvedli pregled sprememb morfologije površin potopljenih vzorcev.



Slika 3.9: Svetlobni mikroskop

3.5 FTIR-spektrometer

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo na oslabljeni totalni odboj je analitična metoda, s katero identificiramo zgradbo molekul in njihovih zmesi. Vsaka vez v molekuli vibrira s svojo energijo in absorbira samo valovno dolžino infrardečega sevanja, ki ima enako energijo. S tem dobimo značilen položaj in intenzivnost absorpcijskega pasu za posamezno vez. Na podlagi tega lahko določimo, vrsto vezi in prisotnost tipa spojine z ozirom na funkcionalno skupino. [16]

Z ATR-FTIR (slika 3.10) smo na vzorcih, ki so imeli spremembe vidne že s prostim očesom, identificiral morebiten zaščitni sloj na površini. Iz dobljenih absorpcijskih pasov na spektru smo lahko določili funkcionalne skupine in potrdili ali ovrgli prisotnost galne kisline v adsorbiranem zaščitnem sloju oziroma potrdili ali ovrgli njeno prisotnost v sloju na površini vzorca.



Slika 3.10: FTIR-spektrometer

4 Meritve in izračuni

4.1 Razlika mase in inhibicijska učinkovitost

Razlike mas vzorcev so v skladu z enačbo 4.1:

$$\Delta m = m_0 - m_1, \quad (4.1)$$

kjer je:

$\Delta m \rightarrow$ razlika mase pred in po izpostavitvi vzorcev korozivnemu mediju (g),

$m_0 \rightarrow$ začetna masa vzorca (g),

$m_1 \rightarrow$ končna masa vzorca (g).

Za vzorec, potopljen v 0,1 M HCl, smo izvedli samo 24-urno meritev, katere podatki o masi in njeni razliki so prikazani v tabeli 4.1. Vse ostale meritve so potekale pri treh časovnih intervalih (4, 8 in 24 h), kar je tudi prikazano v tabelah 4.2 in 4.3, ki prikazujeta podatke o masah in njihove razlike v 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl. Enako velja tudi za tabele 4.4 do 4.7, ki pa prikazujejo še inhibicijske učinkovitosti dodane 0,5-, 0,75- in 1-% galne kisline.

Tabela 4.1: Podatki o masi pred izpostavitvijo 0,1 M HCl in po njej ter sprememba mase po 24 urah.

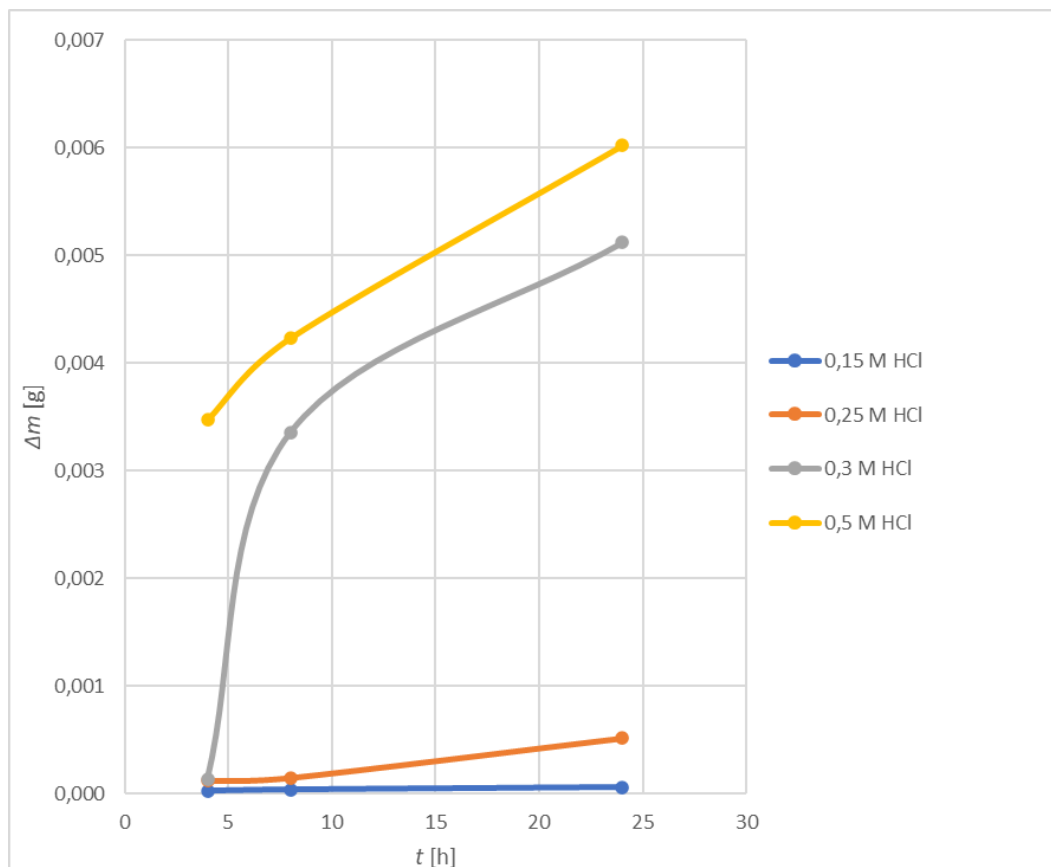
čas [h]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
24	6,23409	6,23409	0

Tabela 4.2: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,15 M in 0,25 M HCl in po njej ter spremembe mas po 4, 8 in 24 urah

čas [h]	0,15 M HCl			0,25 M HCl		
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
4	5,73941	5,73938	0,00003	5,67440	5,67428	0,00012
8	5,39601	5,39597	0,00004	4,49212	4,49197	0,00015
24	4,87038	4,87032	0,00006	5,90232	5,90180	0,00052

Tabela 4.3: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,3 M in 0,5 M HCl in po njej ter spremembe mas po 4, 8 in 24 urah

čas [h]	0,3 M HCl			0,5 M HCl		
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
4	5,22273	5,22259	0,00014	6,12483	6,12136	0,00347
8	5,954420	5,95106	0,00336	6,19542	6,19119	0,00423
24	6,04819	6,04307	0,00512	6,14534	6,13932	0,00602



Slika 4.1: Graf spremembe izgube mase v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl, ter pri različnih časih potopitve (4, 8 in 24ur).

Z ozirom na dobljene odzive izbranega nerjavnega jekla glede izgube mase v korozivnem mediju z naraščajočo koncentracijo HCl smo dobili jasen vpogled o obstojnosti izbranega materiala pri različnih koncentracijah HCl. Ocenili smo, da je pri koncentraciji HCl $c = 0,15$ M material še obstojen. Pri koncentraciji HCl $c = 0,25$ M material že nakazuje določeno stopnjo ranljivosti, še posebej ko je čas potopitve daljši od 8 h. Z dvigom koncentracije HCl na $c = 0,3$ M je ta odziv samo še potenciran, pri koncentraciji HCl $c = 0,5$ M pa je izguba mase po štirih urah potopitve previsoka, da bi bilo to jeklo primerno za rabo v takšnem korozivnem

okolju. Na osnovi diagrama 4.1. smo se odločili, da je najbolj smiselna raba inhibitorja pri koncentraciji HCl $c = 0,25$ M. Meritve smo izvedli tudi pri koncentraciji HCl $c = 0,5$ M, saj nas je zanimalo ali je sploh moč doseči inhibicijo z dodatkom galne kisline z ozirom na relativno visoko izgubo mase pri vseh časih izpostavitve.

Inhibicijska učinkovitost je izračunana po enačbi 4.2:

$$\eta = \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{inh}}}{\Delta m} \times 100, \quad (4.2)$$

kjer je:

η → inhibicijska učinkovitost (%),

Δm → razlika mase v kislem mediju brez dodatka inhibitorja (g),

Δm_{inh} → razlika mase v kislem mediju z dodatkom inhibitorja (g).

Tabela 4.4: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,3 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah

čas [h]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]
4	4,80376	4,80363	0,00013	7,14
8	5,91846	5,91532	0,00314	6,55
24	3,85439	3,84954	0,00485	5,27

Tabela 4.5: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,5-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah

čas [h]	0,25 M HCl				0,5 M HCl			
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]
4	6,06673	6,06666	0,00007	41,67	6,06366	6,06068	0,00298	14,12
8	4,95905	4,95897	0,00008	46,67	5,98176	5,97784	0,00392	7,33
24	5,27788	5,27768	0,00020	61,54	5,84988	5,84322	0,00666	-10,63

Tabela 4.6: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,75-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah

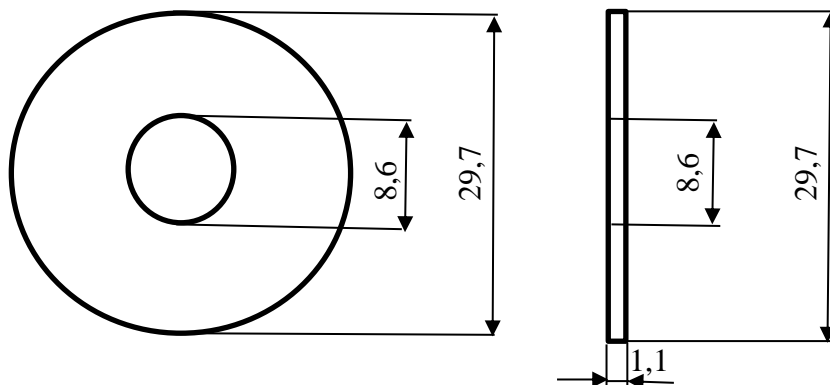
čas [h]	0,25 M HCl				0,5 M HCl			
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]
4	5,99669	5,99663	0,00006	50	5,9866	5,98347	0,00313	9,80
8	6,14461	6,14454	0,00007	53,33	4,17212	4,16813	0,00399	5,67
24	6,00516	6,00504	0,00012	76,92	6,13169	6,13169	0,00696	-15,61

Tabela 4.7: Podatki o masah pred izpostavitvijo 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline in po njej, spremembe mas ter inhibicijska učinkovitost po 4, 8 in 24 urah

čas [h]	0,25 M HCl				0,5 M HCl			
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm_{inh} [g]	η [%]
4	4,96978	4,96973	0,00005	58,33	6,05315	6,0499	0,00325	6,34
8	6,11686	6,11680	0,00006	60	5,74058	5,7364	0,00418	1,18
24	5,94054	5,94046	0,00008	84,62	6,14426	6,13695	0,00731	-21,43

4.2 Korozijska hitrost

Na sliki 4.1 so prikazane dimenzije jeklene podložke (v mm).



Slika 4.2: Dimenzije vzorca (v mm)

Površina se izračuna na osnovi enačbe 4.3:

$$A = 2\pi(r_2^2 - r_1^2) + 2\pi(r_2 + r_1) \times h, \quad (4.3)$$

kjer je:

$A \rightarrow$ površina vzorca (cm^2),

$r_1 \rightarrow$ notranji polmer vzorca (0,43 cm),

$r_2 \rightarrow$ zunanji polmer vzorca (1,485 cm),

$h \rightarrow$ debelina vzorca (0,11 cm).

Iz tega sledi: $A = 14,018 \text{ cm}^2$.

Korozijska hitrost pa se izračuna glede na enačbo 4.4:

$$r = \frac{\Delta m \times k}{A \times \rho \times t}, \quad (4.4)$$

kjer je:

$r \rightarrow$ korozijska hitrost (mm/leto),

$\Delta m \rightarrow$ sprememba mase (mg),

$k \rightarrow$ konstanta (87,6),

$A \rightarrow$ površina vzorca (cm^2),

$\rho \rightarrow$ gostota vzorca ($7,9 \text{ g/cm}^3$),

$t \rightarrow$ čas izpostavitve (h).

Tabela 4.8 prikazuje korozijsko hitrost po 4, 8 in 24 urah v korozijskih medijih brez inhibitorja (0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl), tabele od 4.9 do 4.11 pa prikazujejo korozijske hitrosti v korozivnih medijih z dodatkom inhibitorja (0,5- 0,75- in 1-% galne kisline).

Tabela 4.8: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl po 4, 8 in 24 urah

	0,15 M HCl	0,25 M HCl	0,3 M HCl	0,5 M HCl
čas [h]	r [mm/leto]	r [mm/leto]	r [mm/leto]	r [mm/leto]
4	0,00593	0,02373	0,02769	0,68622
8	0,00396	0,01483	0,33223	0,41826
24	0,00198	0,01714	0,16875	0,19842

Tabela 4.9: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,5-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah

	0,25M HCl	0,5M HCl
čas [h]	<i>r</i> [mm/leto]	<i>r</i> [mm/leto]
4	0,01384	0,58931
8	0,00791	0,38760
24	0,00659	0,21951

Tabela 4.10: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,75-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah

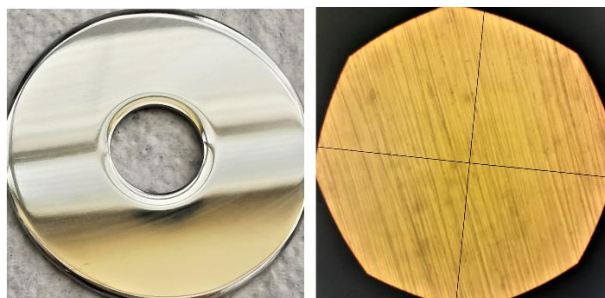
	0,25 M HCl	0,5 M HCl
čas [h]	<i>r</i> [mm/leto]	<i>r</i> [mm/leto]
4	0,01187	0,61898
8	0,00692	0,39452
24	0,00396	0,22940

Tabela 4.11: Podatki o korozijskih hitrostih v 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline po 4, 8 in 24 urah

	0,25 M HCl	0,3 M HCl	0,5 M HCl
čas [h]	<i>r</i> [mm/leto]	<i>r</i> [mm/leto]	<i>r</i> [mm/leto]
4	0,00989	0,02571	0,64271
8	0,00593	0,31048	0,41331
24	0,00264	0,15985	0,24093

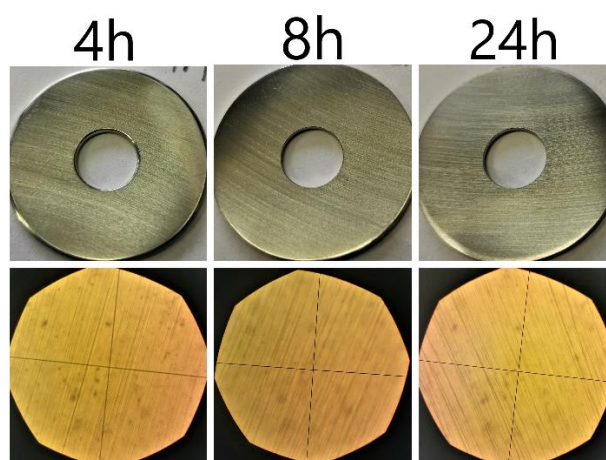
4.3 Mikroskopiranje

Na sliki 4.3 je prikazana površina zbrušenega vzorca pred potopitvijo, vidna s prostim očesom (levo) in pod mikroskopom (desno).

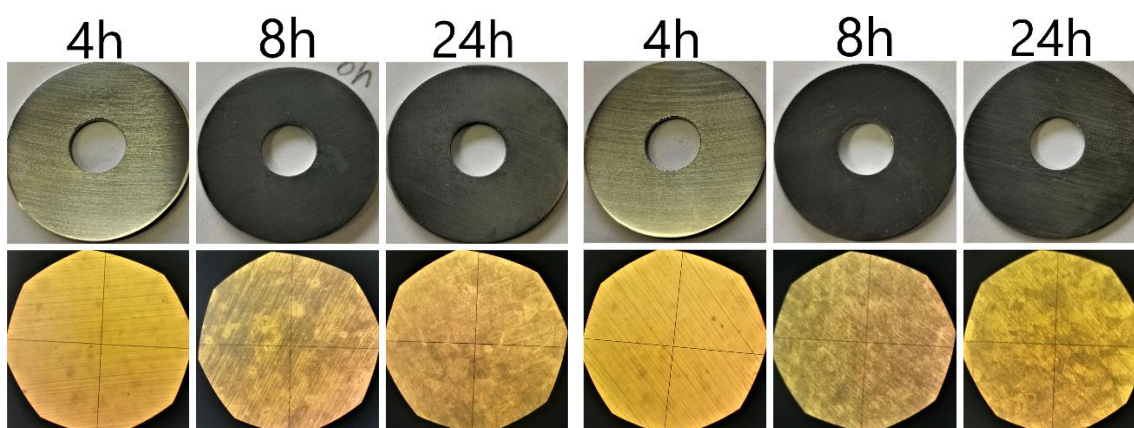


Slika 4.3: Površina vzorca pred potopitvijo

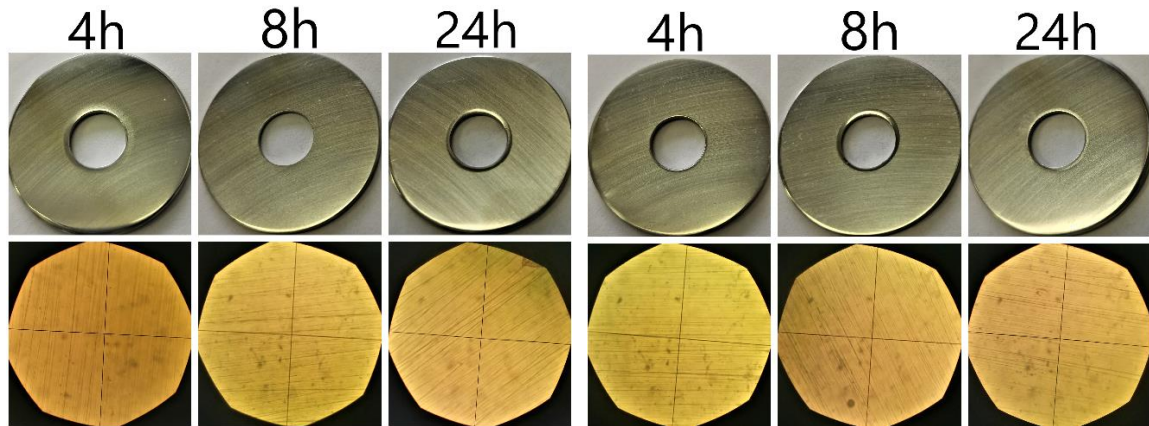
Slike od 4.4 do 4.14 prikazujejo površine vzorcev, vidne s prostim očesom (zgoraj) in pod mikroskopom (spodaj), v 0,15 M, 0,25 M, 0,3 M in 0,5 M HCl z dodatkom 0,5-, 0,75- in 1-% galne kisline v treh časovnih intervalih (4, 8 in 24 ur).



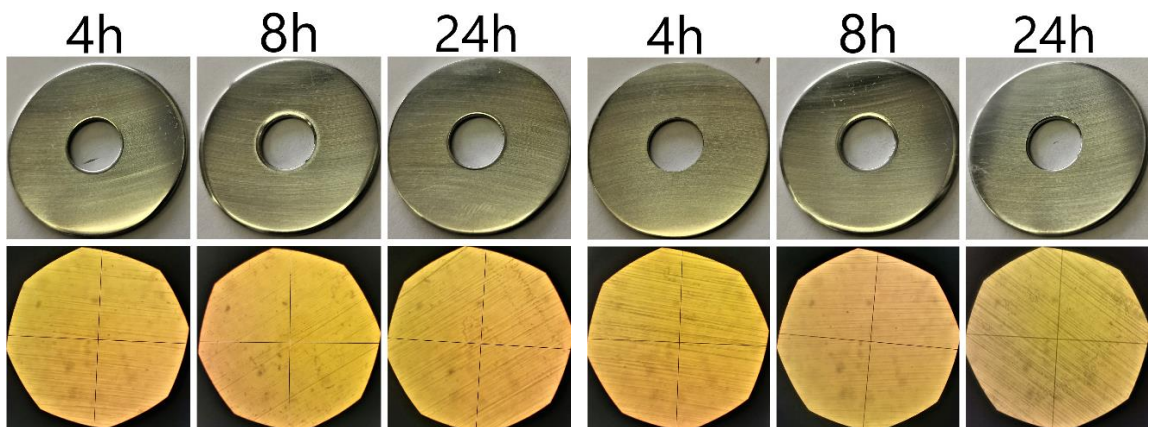
Slika 4.4: Površine vzorcev v 0,15 M HCl



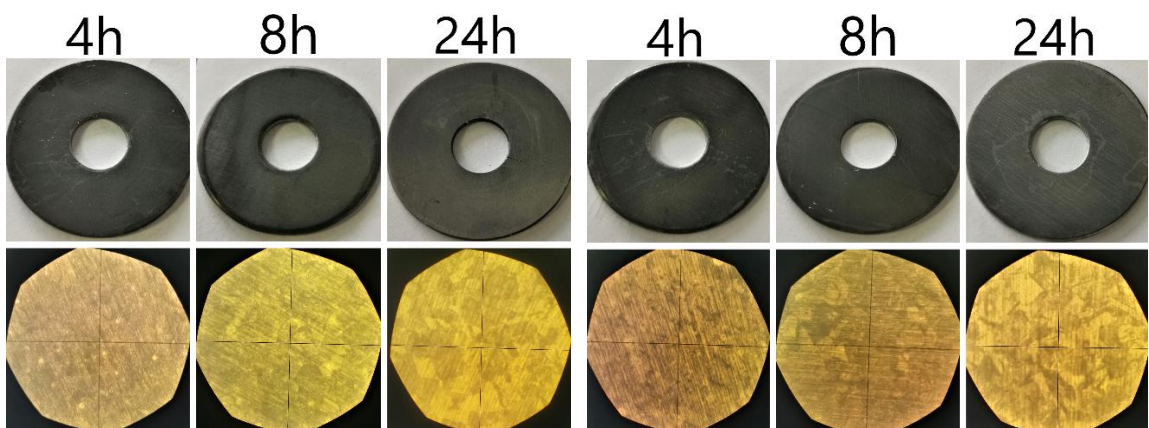
Slika 4.5: Površine vzorcev v 0,5 M HCl (levo) in v 0,5 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)



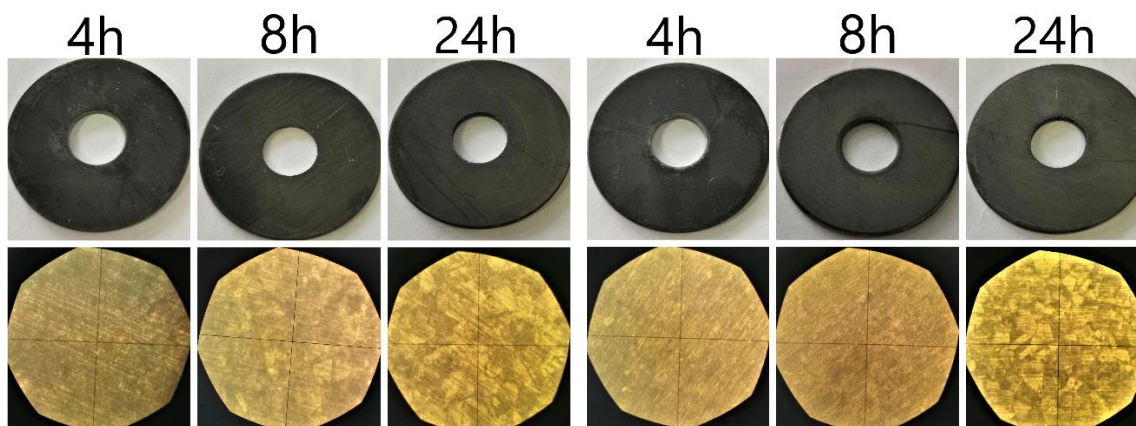
Slika 4.6: Površine vzorcev v 0,25 M HCl (levo) in v 0,25 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)



Slika 4.7: Površine vzorcev v 0,25 M HCl z 0,75-% galno kislino (levo) in v 0,25 M HCl z 1-% galno kislino (desno)



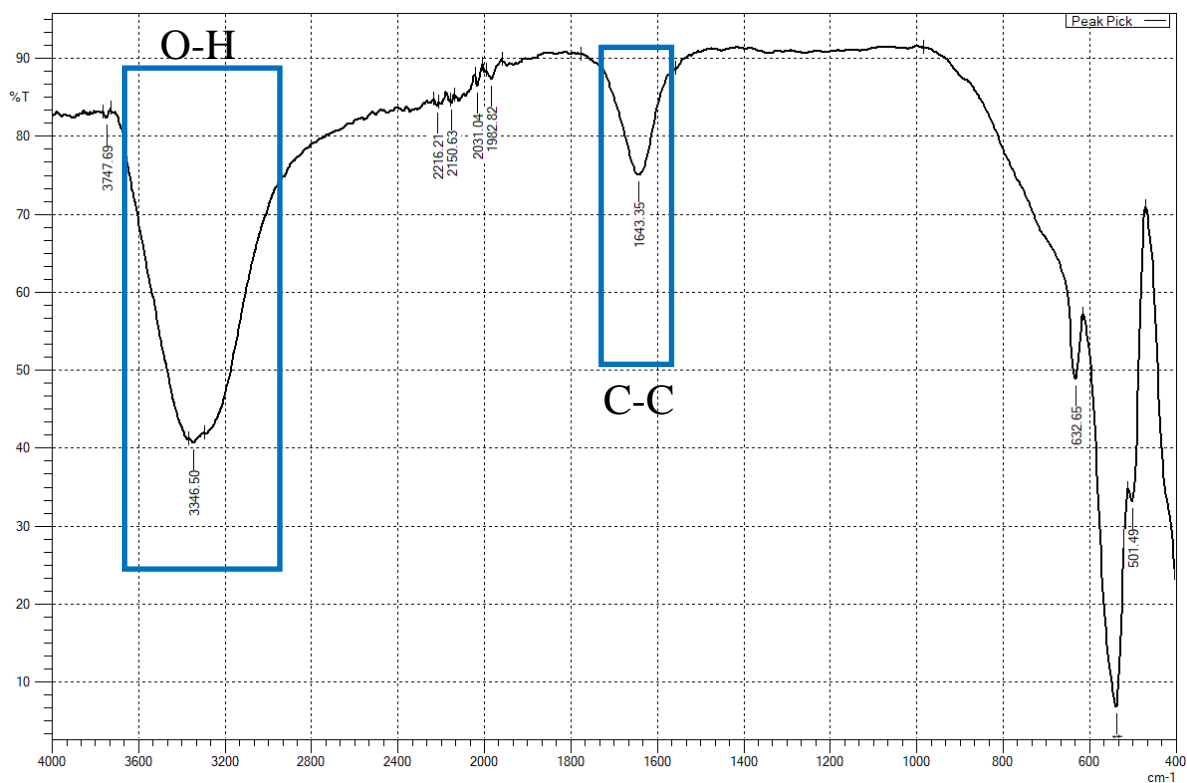
Slika 4.8: Površine vzorcev v 0,5 M HCl (levo) in v 0,5 M HCl z 0,5-% galno kislino (desno)



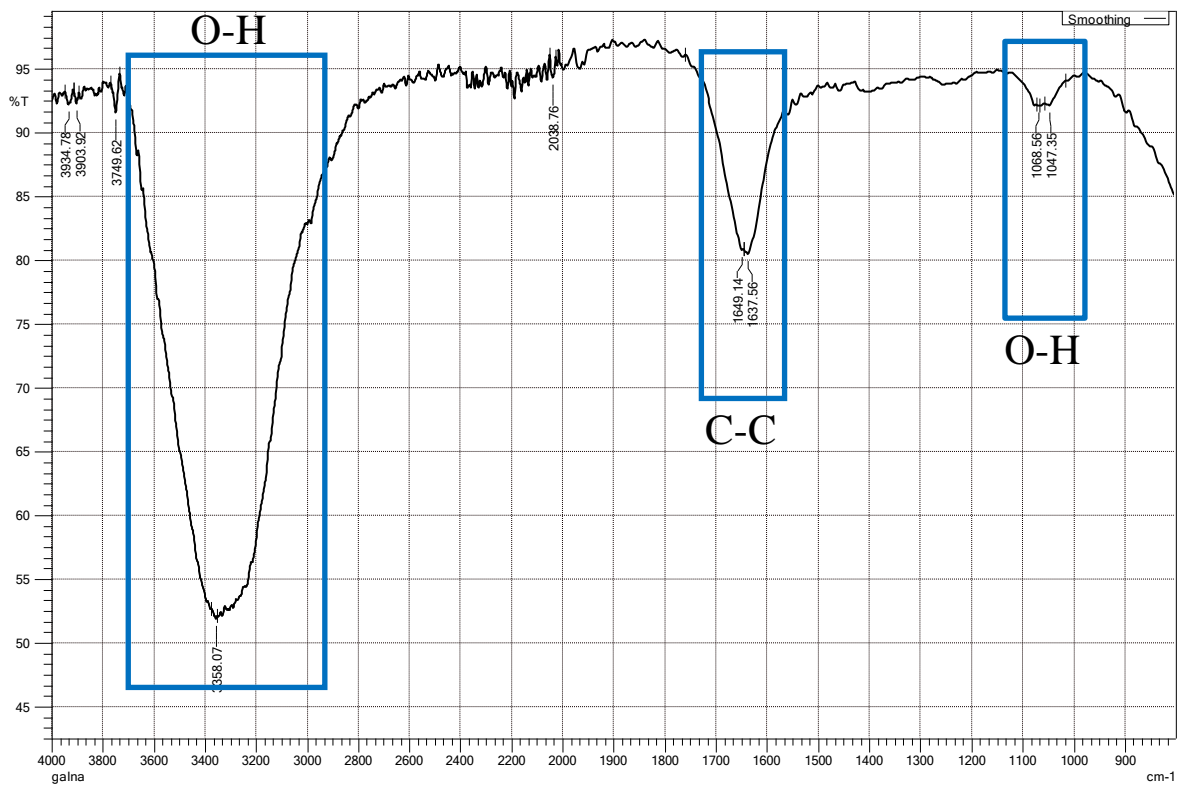
Slika 4.9: Površine vzorcev v 0,5 M HCl z 0,75-% galno kislino (levo) in v 0,5 M HCl z 1-% galno kislino (desno)

4.4 ATR-FTIR-spektroskopija

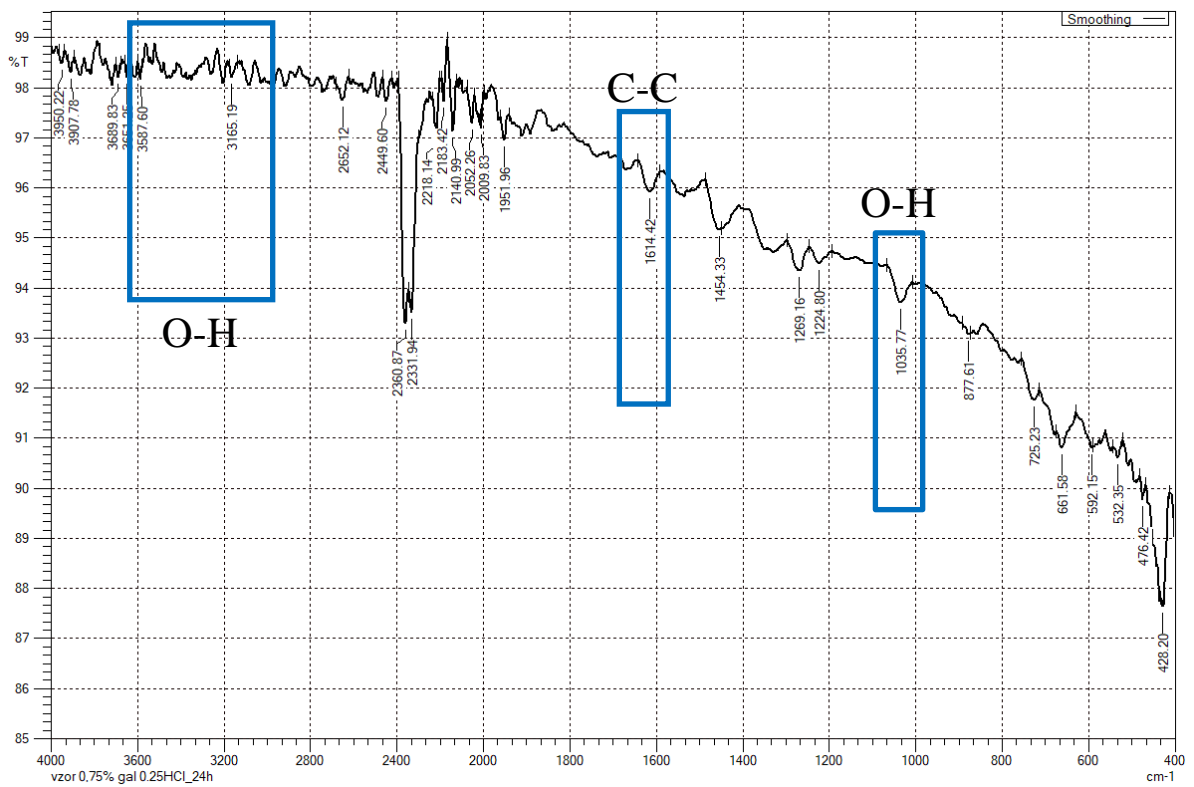
Spektra na slikah 4.15 in 4.16 sta bila pridobljena z merjenjem valovnih dolžin mešanice 0,25 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline ter raztopljene galne kisline v vodi. Na sliki 4.17 pa je spekter adsorbiranega zaščitnega sloja na površini vzorca potopljenega v 0,25 M HCl + 0,75-% galno kislino za 24h.



Slika 4.10: Spekter mešanice 0,25 M HCl in 1-% galne kisline



Slika 4.11: Spekter vodne raztopine galne kisline

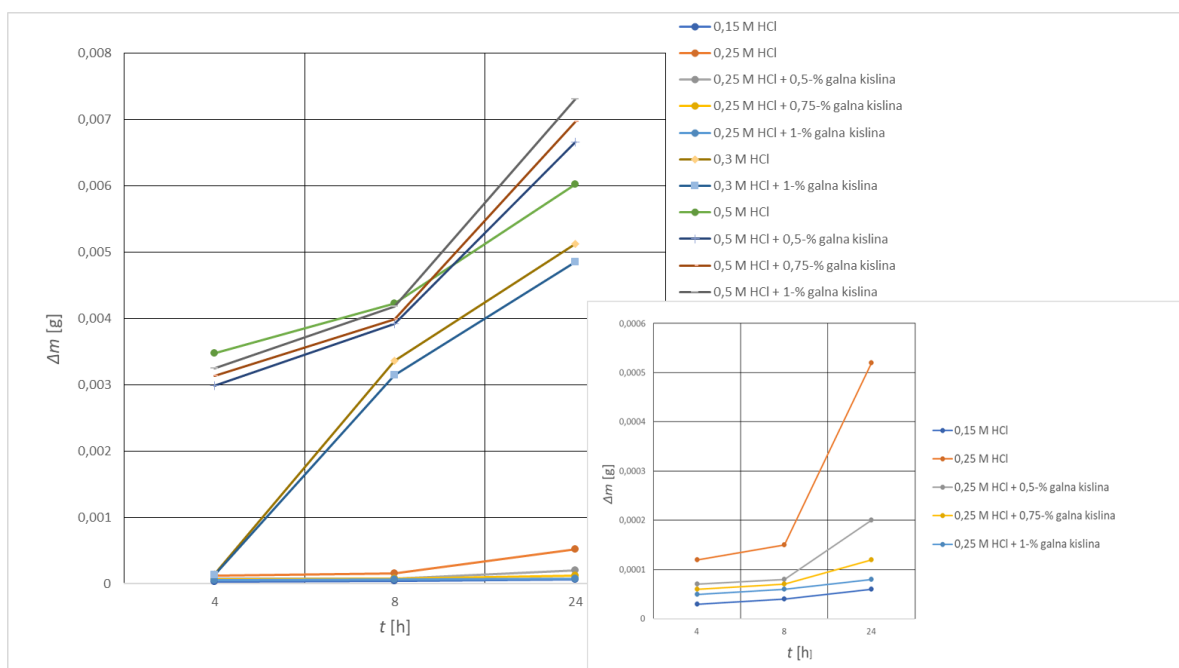


Slika 4.12: Spekter površine vzorca v 0,25 M HCl z 0,75-% galno kislino po 24 urah

5 Rezultati in opažanja

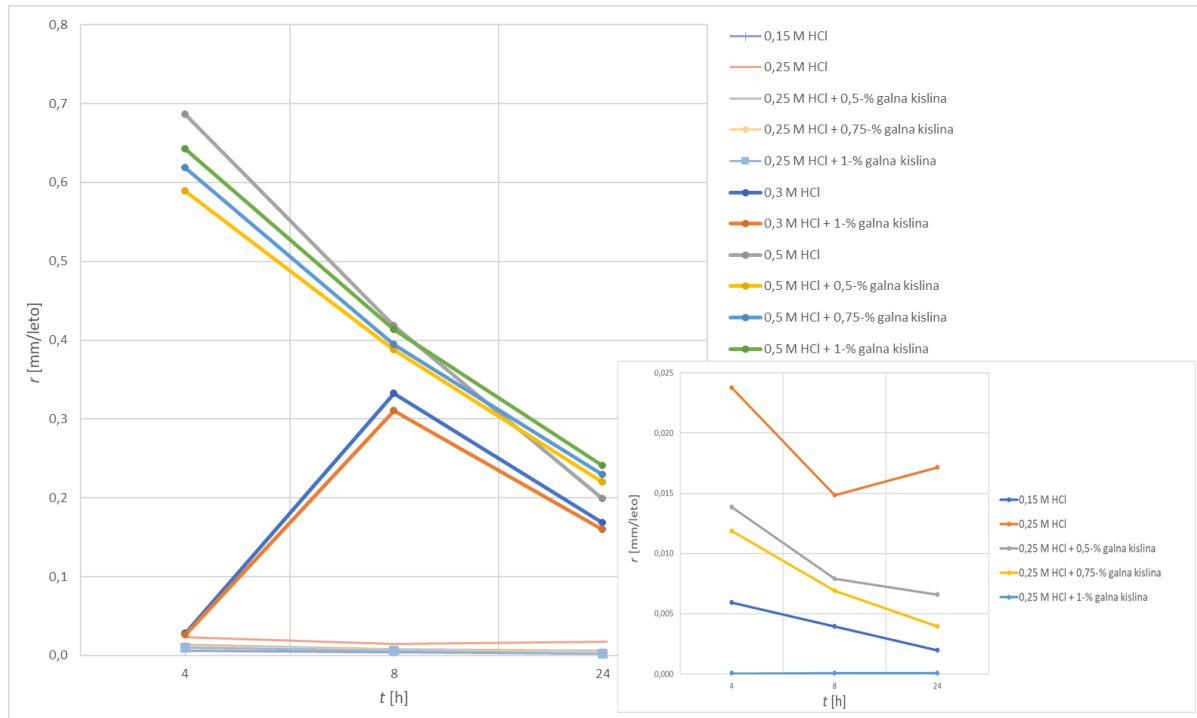
5.1 Rezultati diferencialne gravimetrične metode

Slike od 5.1 do 5.6 prikazujejo grafično podane rezultate sprememb izgub mas, inhibicijskih učinkovitostih in korozijskih hitrosti. V 0,1 M HCl je bila izvedena samo 24-urna meritev, ker pa ni prišlo do pojavnosti korozije, je izvzeta iz nadaljnjih grafov. Meritve v 0,15 M HCl so bile izvedene brez dodatka inhibitorja, saj je bil nastanek korozije minimalen in določajo spodnjo mejo kislosti medija. Zgornjo mejo pa predstavlja 0,3 M HCl, kateri je bila dodana samo 1-% galna kislina in kljub temu ni moč zaslediti uspešne inhibicije.



Slika 5.1: Graf spremembe izgube mase v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline

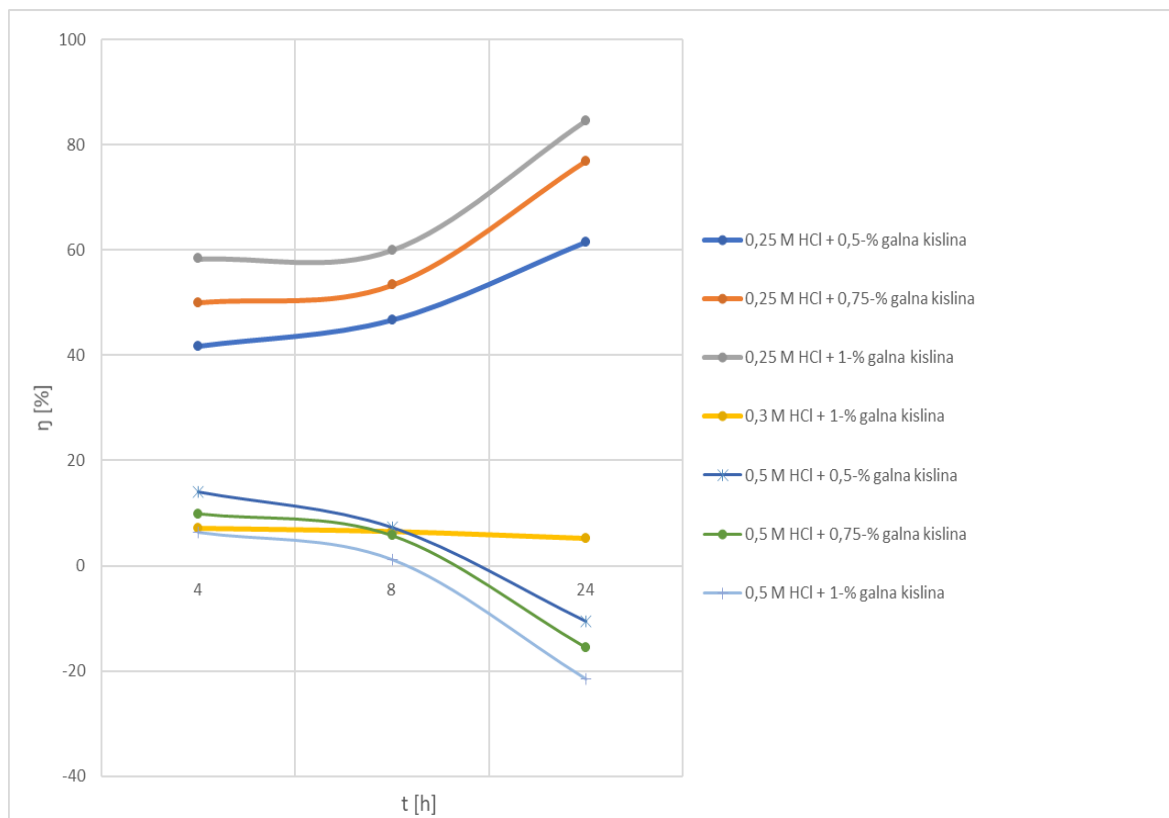
Pri meritvah v 0,25 M HCl se strmina krivulj manjša z dodatkom višje koncentracije galne kisline, kar nakazuje na dobro inhibicijsko učinkovanje. Obratno pa je naraščanje strmine dokaz neuspešne protikorozijske zaščite, kot v primeru 0,5 M HCl, ko inhibicije po 24 urah ni bilo zaznati. Po 4 urah izpostavitve je bila izguba mase pri 0,3 M HCl še podobna z 0,25 M in 0,15 M, med tem ko se je po 8 urah očitno povečala in se približa poteku krivulj 0,5 M HCl. Najboljšo protikorozijsko zaščito med izbranimi meritvami dokazuje podobnost med krivuljama 0,15 M HCl in 0,25 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline.



Slika 5.2 Graf korozijske hitrosti v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline

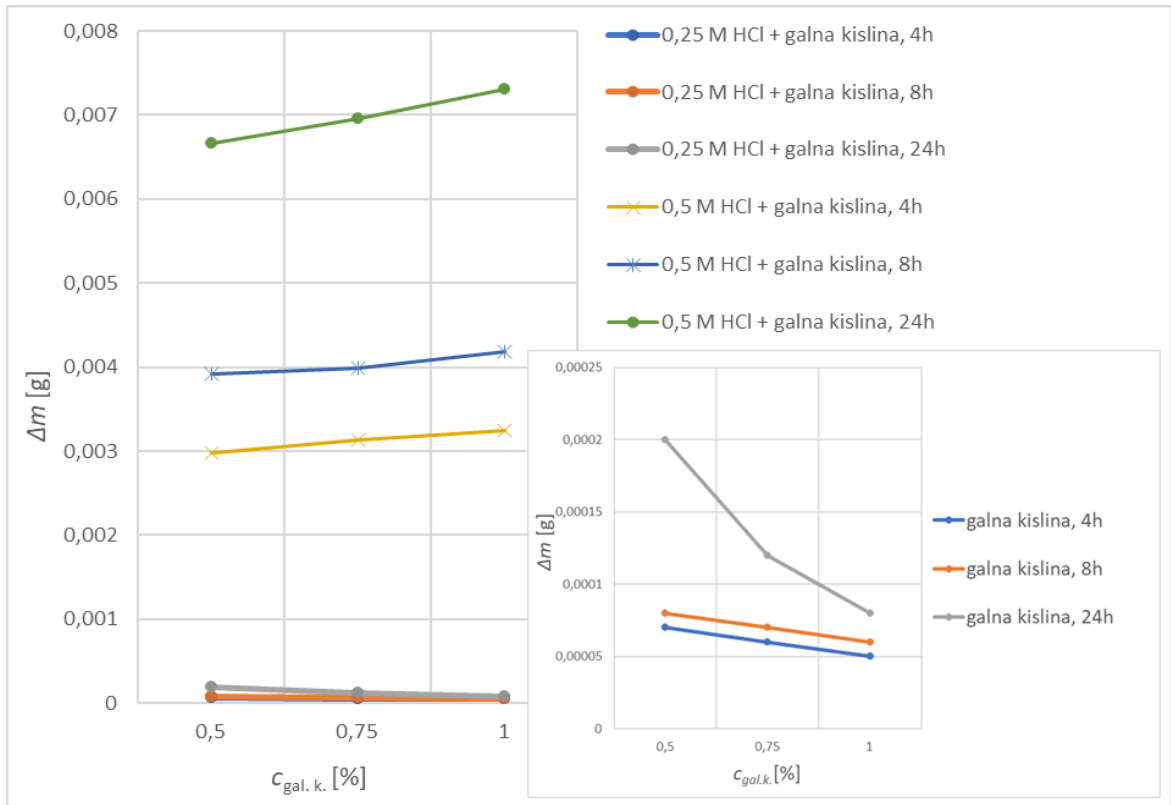
Korozijska hitrost se povečuje z večanjem koncentracije kislega medija. V 0,25 M HCl je adsorpcija galne kisline na površino hitrejša od hitrosti korozijskih reakcij, zato je inhibicija prisotna v zadostni meri in posledično se korozijska hitrost zmanjšuje. Pri tem je 0,5-% galna kislina nezadostno učinkovita, saj se po 8 urah potopitve korozijska hitrost upočasnjeno znižuje, kar lahko nakazuje bodisi na prepočasno adsorpcijo ali pa na prevlado korozijskega procesa. Slednje je močno izraženo in prisotno pri 0,5 M HCl, kjer inhibicije ni moč doseči z izbranim inhibitorjem.

Pri 0,3 M HCl v prvih 8 urah prevladuje korozijska aktivnost, tako z (1-% galne kisline) kakor tudi brez dodatka galne kisline, nakar se korozijska hitrost v obeh primerih začne zmanjševati. Tak odziv je moč pripisati tvorbi korozijskih produktov, ki navidezno ustvarijo zaščitno bariero in preprečijo nadaljnjo raztapljanje kovinske matrice. V primeru dodatka galne kisline je ta bariera za nianso še učinkovitejša, kar se odraža v nižji vrednosti korozijske hitrosti.

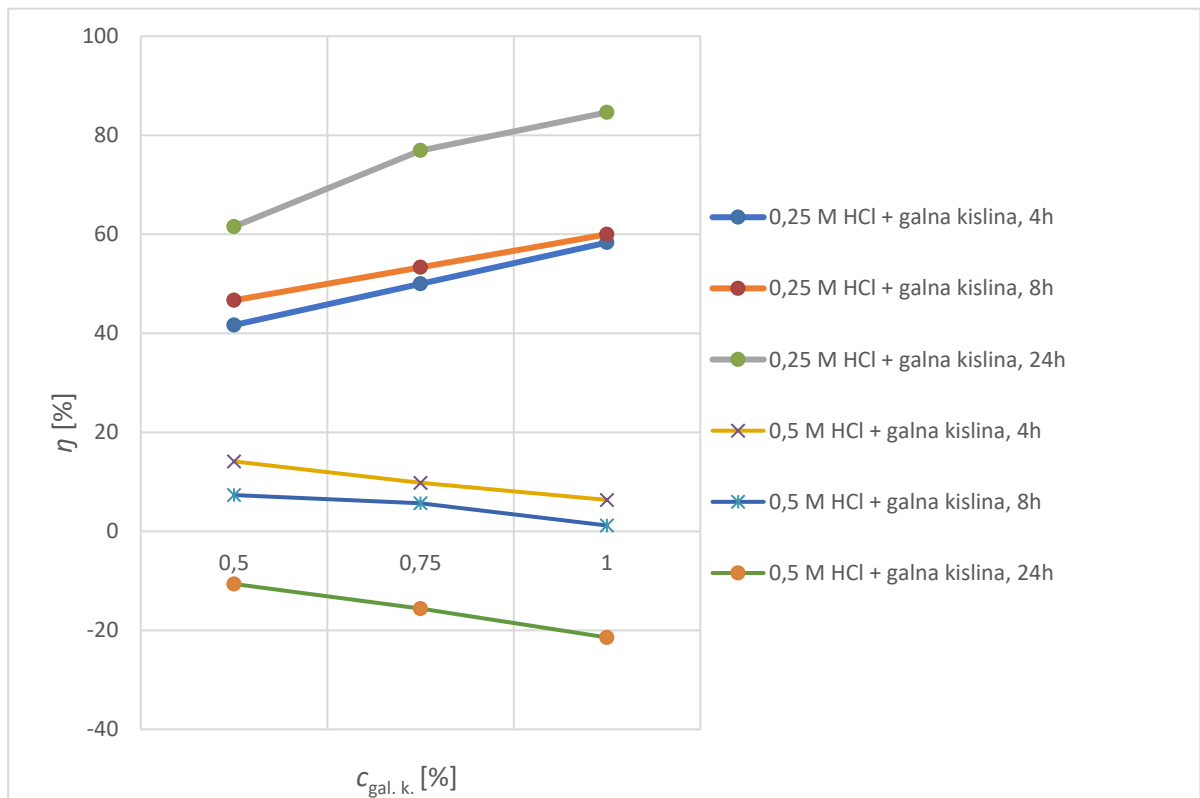


Slika 5.3 Graf inhibicijske učinkovitosti v odvisnosti od časa pri različnih koncentracijah HCl in galne kisline

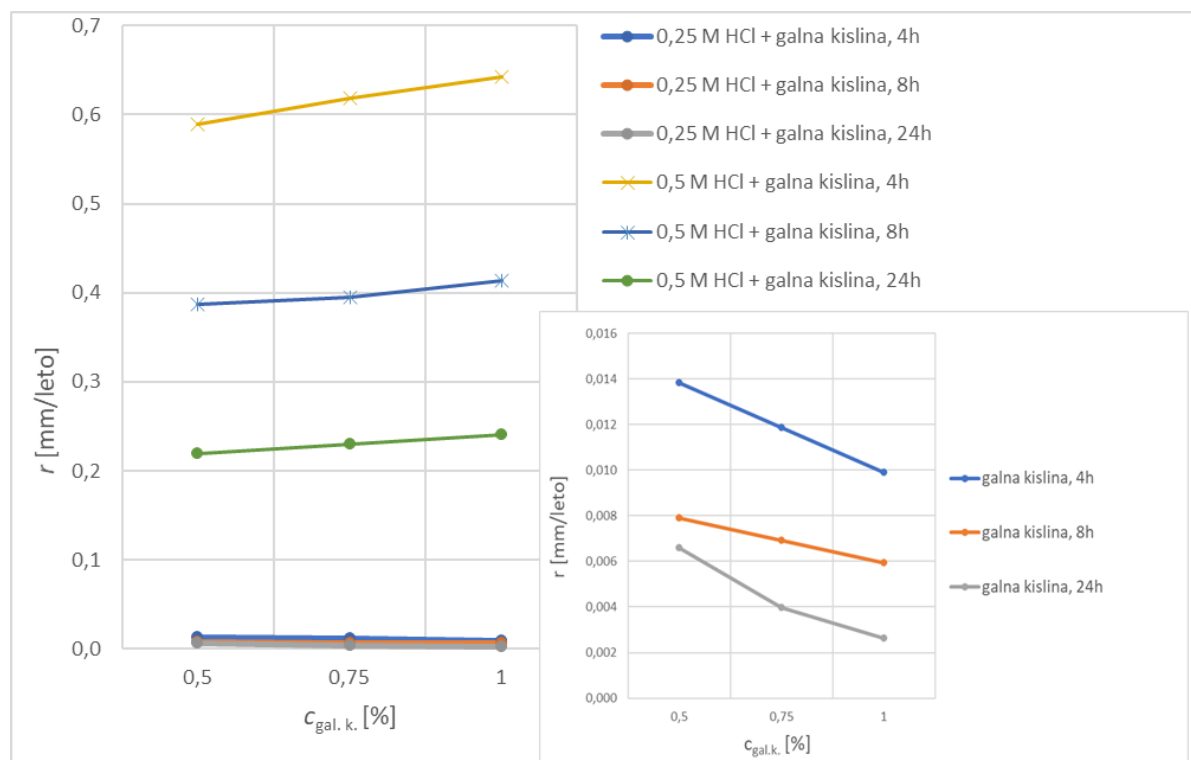
Inhibicijska učinkovitost je bila dosežena v 0,25 M HCl z dodatkom galne kisline. Najvišja je bila z dodatkom 1-% galne kisline in to skoraj 85 %. V ostalih primerih pa padec strmin krivulj nakazuje na neuspešno delovanje galne kisline pri zaviranju korozije.



Slika 5.4: Graf spremembe mase v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl



Slika 5.5 Graf inhibicijske učinkovitosti v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl



Slika 5.6 Graf korozijske hitrosti v odvisnosti od dodane koncentracije galne kisline v 0,25 M in 0,5 M HCl

Grafi na slikah 5.4 do 5.6 prikazujejo spremembe izgube mase, inhibicijo in korozijsko hitrost v odvisnosti od koncentracije dodanega inhibitorja. Galno kislino se kot uspešen inhibitor lahko predstavi le v primeru 0,25 M HCl, saj se z višanjem $c_{gal.k.}$, razlike izgube mase in korozijske hitrosti zmanjšujejo, inhibicija pa se povečuje. Ravno nasprotno je pri 0,5 M HCl, kjer se z višanjem $c_{gal.k.}$, razlike mas in korozijske hitrosti povečujejo, inhibicija pa pada, kar nakazuje na neuspešnost inhibitorja pri zaviranju korozije.

5.2 Rezultati mikroskopiranja

Spremembe površin vzorcev s prostim očesom in pod 625-kratno povečavo mikroskopa so prikazane na slikah v razdelku 4.3.

Že na prvi pogled se opazi bistvena razlika med nepotopljenim vzorcem (svetleči sijaj površine) in vzorci, potopljenimi v različne medije. V 0,5 M HCl in 0,3 M HCl (po 8 in 24 urah) so na površini že prisotni korozijski produkti, kar se odraža v potemnjeni površini, med tem ko je pri ostalih še ohranjen sorazmeroma bleščeč sijaj.

Morfološke slike površin prikazujejo podobne rezultate. Osnova primerjave je bil nepotopljeni vzorec, ki je imel enakomerno površino z opaznimi sledovi brušenja. Podobna površina je nastala tudi pri vzorcu, izpostavljenemu 0,15 M HCl pri vseh časovnih intervalih, iz česar lahko sklepamo, da je uporabljena koncentracija prenizka za razvoj izrazitejše oblike korozije. V primeru potopitve v 0,25 M HCl so slike z naraščanjem koncentracije inhibitorja in časovnega intervala vse bolj podobne neobdelanemu vzorcu (pojavi se komaj vidne nepravilnosti), kar nakazuje na učinkovito delovanje inhibitorja. Pri 0,3 M HCl (tudi z dodatkom 1-% galne kisline) je površina po 4 urah razmeroma še podobna osnovni (sledovi brušenja so rahlo zabrisani), medtem ko je pri 8- in 24-urni izpostavitvi vse bolj degradirana.

Podobno opažanje je tudi v primeru 0,5 M HCl, ko se videz površin kljub naraščanju koncentracije inhibitorja in časovne izpostavitve slabša (vidne poškodbe in skoraj povsem zabrisani sledovi brušenja), kar pomeni, da je bil učinek inhibicije zanemarljivo majhen oziroma do njega sploh ni prišlo.

5.3 Rezultati ATR-FTIR

Na osnovi spektra mešanice 0,25 M HCl in 1-% galne kisline ter vodne raztopine galne kisline se je naredila primerjava s spektrom površine vzorca. Na ta način se je ugotavljala prisotnost adsorbiranega filma in njegova kemijska sestava. Funkcionalne skupine značilne za galno kislino so bile določene z uporabo tabel značilnih IR absorpcij. [17]

V primeru mešanice 0,25 M HCl in 1-% galne kisline sta izrazitejša signala, ki nakazujeta na raztezanje O-H vezi ($3600-3000\text{ cm}^{-1}$) značilne za karboksilne in fenolne skupine ter aromatske C-C vezi (okoli 1650 cm^{-1}). Pri merjenju valovnih dolžin v vodni raztopini galne kisline in na površini vzorca, izpostavljenega v 0,25 M HCl z 0,75-% galno kislino za 24h, pa se je pojavil še vrh med 1000 in 1100 cm^{-1} , ki prav tako nakazuje na raztezanje O-H vezi. Iz podobnosti med spektroma mešanice in vodne raztopine z galno kislino ter spektrom adsorbiranega sloja se lahko določi, da nastala zaščitna plast na površini vsebuje pretežni del galne kisline.

6 Zaključek

Z uporabljenimi metodami v diplomski nalogi (diferencialna gravimetrija, mikroskopiranje in FTIR-spektroskopija) smo prišli do zaključka, da v 0,25 M HCl z dodatkom 1-% galne kisline pri 24-urni izpostavitvi dosežemo največjo inhibicijsko učinkovitost, ki je bila skoraj 85-%. Lahko izpostavimo, da smo uspeli optimizirati rabo galne kisline kot korozijski inhibitor za izbran in proučevan korozijski sistem. Do tega spoznanja smo prišli še s pomočjo ostalih meritev. V 0,1 M HCl ni prišlo do pojava korozijskih reakcij, medtem ko so le-ti v 0,15 M HCl minimalno prisotni, kar v nadaljevanju pomeni, da je to jeklo ob takih pogojih varno za uporabo in še ne potrebuje dodatne protikorozijske zaščite. S povišanjem koncentracije klorovodikove kisline na 0,3 M in 0,5 M HCl pa se je izkazalo, da je kinetika korozijskih procesov očitno intenzivnejša v primerjavi s hitrostjo adsorpcije galne kisline na površino vzorca, kar je privedlo do procesa aktivacije.

Pri pripravi korozijskega medija smo morali pozornost nameniti nizki topnosti galne kisline (približno 1 g/100 mL), homogeno zmes smo dosegli z mešanjem in segrevanjem do 30 °C.

Galna kislina se na podlagi že znanih raziskav vse bolj uveljavlja kot učinkovit naravni inhibitor, vendar pa so še vedno potrebne dodatne študije. Glede na to, da je termično zelo obstojna (do 250 °C) in ima pri višjih temperaturah boljše lastnosti topnosti, ki se domnevno izboljšajo še z uporabo alkohola (metanol, etanol itd.), bi z raziskavo pri teh pogojih lahko dosegli boljše rezultate. Zanimivo bi bilo tudi preveriti, kako se obnaša pri različnih koncentracijah, v drugih kislinskih medijih in s katerimi površinsko aktivnimi snovmi se dobro ujema za namen zagotavljanja čim višje inhibicijske učinkovitosti.

Zagovarjam uporabo zelenih inhibitorjev kot zaviralcev korozije v industriji, saj so cenovno ugodni, lahko dostopni in predvsem okolju neškodljivi. Galna kislina ima pri tem dober potencial, saj so bili doseženi sprejemljivi rezultati pri nizkih koncentracijah agresivnega medija, kar je bilo potrjeno tudi v sklopu predstavljanja te diplomske naloge, vendar pa to zajema le del industrije. Zato menim, da so raziskave na tem področju več kot dobrodošle pri izboljšanju njene učinkovitosti in s tem tudi povečanje njene uporabe za dobrobit našega okolja.

7 Literatura

- [1] Ostovari, A., Hoseinieh, S. M., Peikari, M. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51 (2009), 1935-1949, 2009.
- [2] Rahim, A. A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M. J., Adnan, R., Ibrahim, M. S. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Science Direct*, 49 (2007), 4024-17, 2006.
- [3] Keny, S. J., Kumbhar, A. G., Thinaharan, C., Venkateswaran, G. Gallic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in chemical decontamination formulation. *Science Direct*, 50 (2008), 4114-19, 2007.
- [4] Al-Seaibani, H. Evaluation of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 31 (2000), 1060-1063, 2000.
- [5] Budinski, K. G., Budinski, M. G. *Engineering Materials: Properties and Selection*. 9 izdaja, New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2009.
- [6] Vehovar, L. *Nerjavna jekla in njihova korozijska odpornost*. Ljubljana: Grafično podjetje Schwarz, d. o. o, 2010.
- [7] Glavič, P. *Gradiva*. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2003.
- [8] Noor, E. A., Al-Moubaraki, A. H. Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008), 806–818, 2008.
- [9] Oguike, R. S. Corrosion Studies on Stainless Steel (FE6956) in Hydrochloric Acid Solution. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 4 (2014), 153–163, 2014.
- [10] Goldberg, Rokem, J. S. *Organic and Fatty Acid Production, Microbial*. Jerusalem: The Hebrew University of Jerusalem, 2009.
- [11] ASonic, ASonic ultrazvočni čistilci. <https://www.ultrazvocnekepeli.si/kako-deluje/> (dostop 31. 5. 2021).
- [12] Drogenik, M. *Splošna in anorganska kemija*. 3. nedopolnjena izdaja, Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Mariboru, 2013.
- [13] Daneshfar, A., Ghaziaskar, H. S., Homayoun, N. Solubility of Gallic Acid in Methanol, Ethanol, Water, and Ethyl Acetate. *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008), 776–778, 2008.
- [14] Vedantu, Gravimetric Analysis Method Advantages and Disadvantages. <https://www.vedantu.com/chemistry/gravimetric-analysis> (dostop 1. 6. 2021).
- [15] Warbletoncouncil, Deli optičnega mikroskopa in njihove funkcije. <https://sl.warbletoncouncil.org/partes-microscopio-optico-9941> (dostop 1. 6. 2021).
- [16] Metler Toledo, FTIR Spectroscopy. https://www.mt.com/si/sl/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ftir-spectroscopy.html (dostop 1. 6. 2021).
- [17] Kemijski inštitut Naravoslovnotehniške fakultete, Skopje, Table of Characteristic IR Absorptions. <https://ih.pmf.ukim.edu.mk/materials/download/6669c1363de52d32becb9a1546b799d0/> (dostop 5. 6. 2021).