

ZAŠČITA NERJAVNEGA JEKLA V KLORIDNIH RAZTOPINAH S POLIETILENIMINSKIM KOROZIJSKIM INHIBITORJEM

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

V tem delu je predstavljena študija delovanja polimera polietilenimina (PEI) kot korozijskega inhibitorja za nerjavno jeklo AISI 420, izpostavljeno 3-odstotni vodni raztopini NaCl. Za študij učinkovitosti inhibicije PEI smo uporabili tehnike meritev polarizacijske upornosti in ciklične polarizacije ter potopitvenih preizkusov pod stacionarnimi in dinamičnimi pogoji. Z metodo fotoelektronske spektroskopije (XPS) smo študirali način vezave polimera na površino zlitine.

Ključne besede: inhibicija korozije, nerjavno jeklo, kloridna raztopina

Protection of stainless steel in chloride solution by polyethyleneimine corrosion inhibitor

ABSTRACT

In this work we present a study of polymer polyethyleneimine (PEI) as corrosion inhibitor for AISI 420 stainless steel in 3 % NaCl solution. For the evaluation of inhibition effectiveness we performed linear polarization and cyclic polarization measurements together with immersion tests under stationary and dynamic conditions. By X-ray photoelectron spectroscopy we examined interactions between PEI and the substrate.

Keywords: corrosion inhibition, stainless steel, chloride solution

1 UVOD

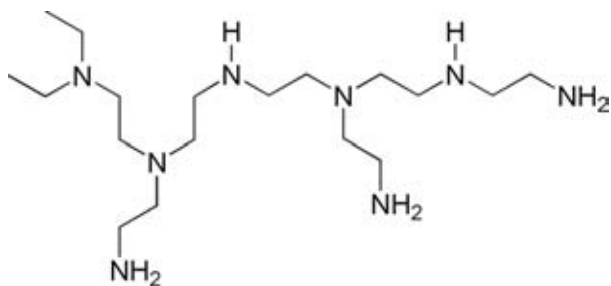
Kljub splošnemu mišljenju, da so nerjavna jekla korozijsko odporna, korodirajo pod določenimi pogoji. Znatna lokalna korozija nerjavnih jekel je opazna za raztopine, ki vsebujejo visoke koncentracije kloridnih ionov (primer morska voda). Lokalni korozijski napad lahko vodi do poškodb različnih industrijskih kovinskih delov. Tako je treba posebno pozornost nameniti kovinskim rezervoarjem in pipam, kjer lahko pride do iztekanja tekočin. Kot posledica korozije je še posebej nevarna izguba trdote in kasnejši zlom materiala.

Mnogokratna adsorpcijska mesta polimerov omogočajo močnejšo vezavo na kovinsko površino v primerjavi z monomernimi analogi [1]. Iz tega sklepamo, da bodo polimeri bolj učinkoviti korozijski inhibitorji. Po drugi strani pa se topnost polimerov zmanjšuje s povečevanjem dolžine verige. Zaradi tega je želena prisotnost hidrofilnih funkcionalnih skupin, ki povečujejo topnost molekule. Jianguo s sodel. [2] je pokazal, da je PEI z visoko molsko maso (50 000 g/mol) zelo učinkovit inhibitor v raztopini H_3PO_4 za jeklo z majhno vsebnostjo ogljika. Primerjal je učinkovitost inhibitorjev (UII%) PEI in polivinilpirolidona (PVP) v 3 M H_3PO_4 in ugotovil, da je PEI pri masni koncentraciji, ki je za dva reda velikosti manjša, podobno učinkovit kot PVP.

Gao s sodel. [3] je študiral učinkovitost inhibitorjev PEI in kvarterne soli PEI (QPEI) za jekla z majhno vsebnostjo ogljika v 0,5 M H_2SO_4 . Za sintezo QPEI so uporabili benzil klorid. Pokazali so, da je QPEI pomembno boljši inhibitor od PEI. Za vezavo QPEI-molekule s površino zlitine so predpostavili kombinacijo dveh vrst adsorpcije, fizisorpcijo in kemisorpcijo. Za fizisorpcijo trdijo, da poteka preko pozitivno nabitih dušikovih atomov in negativno nabite kovinske površine, medtem ko za kemisorpcijo predvidevajo nastanek π -d-kompleksov preko π donorskih elektronov benzenovega obroča in 3d-orbital železa. Čeprav te trditve niso bile spektroskopsko potrjene (npr. analiza površine), eksperimentalni podatki kažejo izjemno učinkovitost inhibicije (92 %) pri masni koncentraciji le 5 mg/L in po 72 h izpostavitve.

Beaglehole in sodel. [4] je uporabil tehniko elipsometrije za študij adsorpcije PEI (50 000 g/mol) na nerjavno jeklo AISI 304 in zlato v perkloratni raztopini. Opazil je le majhno odvisnost adsorpcije PEI na površino zlitine s spreminjanjem potenciala nerjavnega jekla. Po procesu adsorpcije pa je polimer PEI ostal na površini nerjavnega jekla na celotnem pasivnem potencialnem področju. Za zlato je ugotovil, da sprememba potenciala vpliva na zvijanje PEI-polimera do tvorbe drugačne konformacije. Schweinsberg s sodel. [5] je dokazal, da PEI deluje kot inhibitor mešanega tipa za baker v H_2SO_4 -mediju. Z metodo SERS (angl. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) je pokazal, da je PEI na bakreno površino najverjetneje povezan preko atomov dušika. PEI (70 000 g/mol) pa ni zelo učinkovit za mehko železo (angl. *mild steel*) v nevtralnem ali šibko alkalnem mediju, vsebujoč ione Ca^{2+} ali Cl^- [6]. PEI se lahko uporablja za nanos več zaporednih plasti različnih polielektrolitov (angl. *layer-by-layer deposition*), kjer služi kot mesto vezave na kovinsko površino [7,8]. V povezavi s heparinom se PEI uporablja kot prevleka za NiTi-zlitine, ki se rabijo kot biomateriali. Dong s sodel. [9] je pokazal, da ima plast PEI/heparin protikorozijske lastnosti in biokompatibilnost. Prav tako pa PEI poveča topnost kremena in preprečuje nastanek njene oborine, kar se uporablja v industriji procesnih vod [10–12].

Polietilenimin ima splošno strukturno formulo $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$. V tem delu smo uporabili PEI s povprečno molsko maso 2000 g/mol in razmerjem



Slika 1: Razvejena struktura polietilenimina

med primarnimi, sekundarnimi in terciarnimi amini 1 : 1 : 0,6 (izmerjeno z ^{13}C NMR). Na **sliki 1** je prikazana PEI-struktura. Topen je v vodi, metanolu, etanolu, n-propanolu, izopropanolu in le delno v etil acetatu, toluenu in ksilenu.

Dušikovi atomi v molekuli PEI so mogoči močni donorji elektronov in so lahko aktivni centri vezave na kovinsko površino. Adsorpcija polimera lahko poteka preko n elektronov organske molekule in praznih d -orbital kovine z donorsko-akceptorskimi interakcijami. Po drugi strani pa je bil podan tudi drug predlog načina vezave [6]. Zaradi protonacije skupin $-\text{N}-$, $-\text{NH}-$ ali $-\text{NH}_2$ v kislinskih raztopinah je PEI pozitivno nabit in deluje kot kationski polimer, ki se lahko veže na negativno nabito površino. Kovina je negativno nabita, kadar je korozijski potencial nižji od potenciala ničelnega naboja (pzc , angl. *potential of zero charge*) ali kadar so prisotni kloridni ioni. Ti imajo močno težnjo po adsorpciji in tvorbi orientiranih dipolov, kar vodi do nastanka negativno nabite kovinske površine [13].

Namen tega dela je študija protikorozivnih lastnosti polietilenimina (2000 g/mol) za nerjavno jeklo AISI 420 v 3-odstotni raztopini NaCl. Način vezave PEI na površino zlitine smo preiskovali z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS, angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Priprava vzorcev in raztopin

Za korozijske študije smo uporabili ploščice (95 × 70) mm zlitine nerjavnega jekla AISI 420. Kemijska sestava tega jekla je podana v **tabeli 1**. Vzorce smo brusili na SiC-papirju različnih zrnatosti v zaporedju 800, 1000, 1200, 2400 in 4000 ter polirali z 0,3-mikrometrsko pasto aluminijevega oksida. Nato smo vzorce sprali z deionizirano vodo in jih čistili v standardni alkalni raztopini pod napetostjo približno 10 V. Vzorec zlitine je bil priključen kot katoda in potopljen v alkalno raztopino 30 s. Sestava alkalne raztopine je 20 g/L NaOH, 22 g/L Na_2CO_3 , 16 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1 g/L Na_4EDTA (BASF Trilon® B Powder)

in 0,5 g/L nonil fenil poliglikol eter (BASF Lutensol® AP 10). Nato smo vzorce potopili v čisti etanol in jih očistili v ultrazvočni kopeli ter temeljito sprali z deionizirano vodo. Vzorce smo pred analizo posušili s curkom zraka (tlak 3 bar).

Polietilenimin (BASF Lugalvan G35, povprečna molska masa 2000 g/mol, 50-odstotna vodna raztopina) smo raztopili v 3-odstotni raztopini NaCl (čistost *pro analysis*, Riedel-de Haen) do masne koncentracije (10, 100 in 1000) mg/kg. V industriji procesnih vod se pogosto uporablja enota ppm, ki pa po mednarodnem standardu ISO 31 ni dovoljena.

Tabela 1: Sestava nerjavnega jekla AISI 420 v masnih deležih

	Cr	Mn	Si	C	P	S
w/%	12–14	1	1	0,15	0,04	0,03

2.2 Elektrokemijske meritve

Meritve smo izvajali v stekleni elektrokemijski celici PAR K0235 volumna 0,25 L. Pripravljene vzorce smo vpeli v vertikalni položaj, kjer je delovna elektroda imela 1 cm^2 svoje površine izpostavljene raztopini. Platinsko žičko smo uporabili kot pomožno elektrodo in Ag/AgCl (3 M KCl) kot referenčno elektrodo (RE). Meritve smo izvajali s potenciostat/galvanostatom PAR model 263A, nadzorovanim s programom PowerSuite. Za korozijske meritve so bile izvedene naslednje elektrokemijske meritve: krono-potenciometrična meritev pri potencialu odprtega kroga E_{ok} , meritve polarizacijske upornosti R_p in meritve ciklične polarizacije (CP).

Krono-potenciometrična meritev je potekala vsaj 1 h, oziroma dokler sprememba potenciala s časom ni bila manjša od 3 mV/min [14]. Slednji eksperiment je služil kot stabilizacijski proces pred meritvami R_p in CP-krivulj ter kot tehnika za določevanje korozijskega potenciala E_{kor} . Tega se določi kot zadnji ugotovljeni potencial na koncu krono-potenciometrične meritve, kjer površina elektrode doseže kvazistacionarno stanje.

Meritve R_p so bile izvedene na potencialnem področju ± 10 mV glede na E_{kor} s hitrostjo preleta $v = 0,1$ mV/s. Naredili smo večje število ponovitev eksperimentov R_p , dokler vsaj štiri meritve niso ustrezale Grubbsovemu statističnemu preizkusu (meritve ubežnikov so bile zavržene). Kot rezultat je podana povprečna vrednost R_p .

CP-meritve so bile izvedene na potencialnem področju od $-0,25$ V, glede na E_{kor} do 1,0 V glede na Ag/AgCl, nato smo potencial obračali v katodno smer, dokler nismo opazili jasno izraženega repasivacijskega potenciala (E_{rp}). CP-eksperimente smo izvedli s hitrostjo preleta $v = 1$ mV/s. Naredili smo vsaj šest

ponovitev in kot rezultat je podana reprezentativna krivulja.

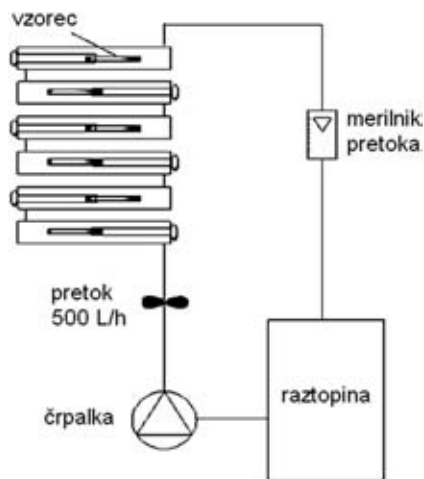
2.3 Potopitveni preizkusi

Za gravimetrične meritve smo uporabljali analitsko tehtnico Sartorius LA 230 S ($\sigma = \pm 0,1$ mg). Vzorci so bili izrezani iz 2-milimetrske nerjavne jeklene ploščice (15×20) mm in brušeni z brusilnim papirjem zrnatosti 120 [15]. Po brušenju smo uporabili enak postopek čiščenja kot v primeru elektrokemijskih meritev. Posušene vzorce smo stehali pred izpostavitvijo korozivnemu mediju. Potopitveni preizkusi so bili izvedeni v polietilenskih lončkih volumna 120 mL. Izvedli smo dva potopitvena preizkusa.

Prvi preizkus je potekal pri stalni masni koncentraciji inhibitorja PEI med celotnim eksperimentom. Pri drugem potopitvenem preizkusu smo vzorec za 1 h izpostavili 3-odstotni raztopini NaCl pri različnih masnih koncentracijah PEI. Nato smo vzorce sprali z deionizirano vodo in jih kasneje potopili v čisto raztopino 3-odstotnega NaCl (angl. *film persistency test* [16]). Po preteku tedna ali meseca smo vzorce vzeli iz raztopine, sprali z deionizirano vodo, rahlo obrisali s papirnato brisačo (za odstranitev močno vezanih korozijskih produktov), ponovno sprali z deionizirano vodo, posušili z curkom zraka in stehali.

2.4 Pretočni sistem

Stojalo za pretočni sistem je sestavljeno iz PVC-pip (model CCR-3, GE Infrastructure [17]), črpalke (Iwaki) in merilnika pretoka (Burkert). Shematski prikaz te naprave je predstavljen na **sliki 2**. Vzorce pravokotnih oblik ($13 \times 76 \times 2$) mm [18]) smo postavili v horizontalno lego in uravnavali pretok raztopine na 500 L/h. Vzorce smo izpostavili dinamičnim pogojem v 3-odstotno raztopino NaCl brez PEI in z njim z masno koncentracijo (10, 100 ali 1000)



Slika 2: Shema pretočnega sistema

mg/kg. Za povezavo vzorca s PVC-nosilcem preko PVC-vijaka je bila v jeklo izvrtana 5-milimetrska luknja. Vsak vzorec smo očistili kot v primeru elektrokemijskih meritev in stehali pred eksperimentom.

2.5 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Za površinsko analizo smo uporabili enak postopek čiščenja vzorcev kot za elektrokemijske meritve, vendar smo za čiščenje in pripravljanje raztopin v tem primeru uporabili vodo HPLC-čistoče (angl. *HPLC grade*). Jekleno ploščico smo za 1 h izpostavili 3-odstotni raztopini NaCl s koncentracijo PEI 1000 mg/kg. Ta vzorec bomo imenovali s kratico TS (angl. *Treated Sample*). Vzorec, ki je bil samo očiščen, bo rabil kot referenčni in ga bomo imenovali s kratico RS (angl. *Reference Sample*).

XPS-meritve smo izvedli na instrumentu PHI 5600 LS s standardnim izvirom Mg K_{α} (energije 1253,6 eV) in hemisferičnim elektronskim analizatorjem pri energiji prehoda skozi analizator 29,0 eV za visoko ločljive spektre in 187,8 eV za pregledne. Analizo smo izvedli pri kotu emitiranih elektronov θ glede na površino vzorca 5° , 20° , 45° in 90° (angl. *take-off angle*). S povečevanjem θ se globina analize povečuje, zato se pri globinsko nehomogenih vzorcih spektri, merjeni pri različnih θ , razlikujejo. Analiza XPS je potekala na področju približno $0,5$ mm². Za določanje energijske skale in tudi za odpravljanje pojava ustvarjanja naboja na vzorcu je bil uporabljen vrh C 1s tujega ogljika pri vezni energiji (E_v) 285,0 eV. Odštetje bazne linije, prilagajanje vrhov in določevanje relativnih atomskih koncentracij (A) smo izvedli s programsko opremo CasaXPS. Uporabili smo Shirleyevo metodo odštetja ozadja [19]. Za oceno pozicij vrhov smo uporabili E_v glede na predhodne študije [20–22].

3 REZULTATI

3.1 Meritve polarizacijske upornosti

Korozijski potencial E_{kor} smo določili iz kronopotenciometričnih eksperimentov. Nato smo izmerili polarizacijsko upornost R_p v čisti 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom (10, 100 in 1000) mg/kg masne koncentracije PEI. Vrednosti R_p smo določili iz naklona krivulje E v odvisnosti od gostote toka j pri E_{kor} (oziroma pri $j = 0$). Povprečna vrednosti R_p in E_{kor} so podana v **tabeli 2**. Vrednosti R_p naraščajo z večanjem masne koncentracije inhibitorja in v prisotnosti 1000 mg/kg PEI dosežejo vrednost $43,74$ k Ω cm². Večanje vrednosti R_p z višanjem masne koncentracije PEI nakazuje, da se zlitina v prisotnosti inhibitorja upira oddati elektron elektroaktivni zvrsti v raztopini bolj kot v neinhibirani raztopini. Učinkovitost inhibi-

Tabela 2: Rezultati elektrokemijskih meritev; R_p in UI iz meritev polarizacijske upornosti, E_{kor} iz krono-potenciometričnih meritev (E_{ok} vs. t) in E_{preb} ter E_{rp} iz CP-krivulj

	γ /(mg/kg)	R_p /(k Ω cm ²)	E_{kor} /V	E_{preb} /V	E_{rp} /V	UI %
3-odstotna NaCl		7,90	0,064	0,283	-0,014	
PEI	10	9,14	0,104	0,355	0,049	13,5
	100	33,93	0,120	0,571	0,028	76,7
	1000	43,74	0,120	0,765	-0,016	81,9

cije UI % smo določili iz povprečnih vrednosti R_p po enačbi (1) in so podane v **tabeli 2**:

$$UI = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor}) - R_p(\text{brez inhibitorja})}{R_p(\text{prisoten inhibitor})} \times 100 \quad (1)$$

Pri 10 mg/kg PEI je vrednost UI majhna, vendar naraste pri višjih masnih koncentracijah. Slabša inhibicijska učinkovitost pri masni koncentraciji 10 mg/kg nakazuje, da enourna izpostavitve ni zadosten čas za tvorbo stabilne zaščitne plasti ali da je masna koncentracija PEI premajhna. Pri višjih masnih koncentracijah pa se tvori protikorozijsko zelo učinkovita plast.

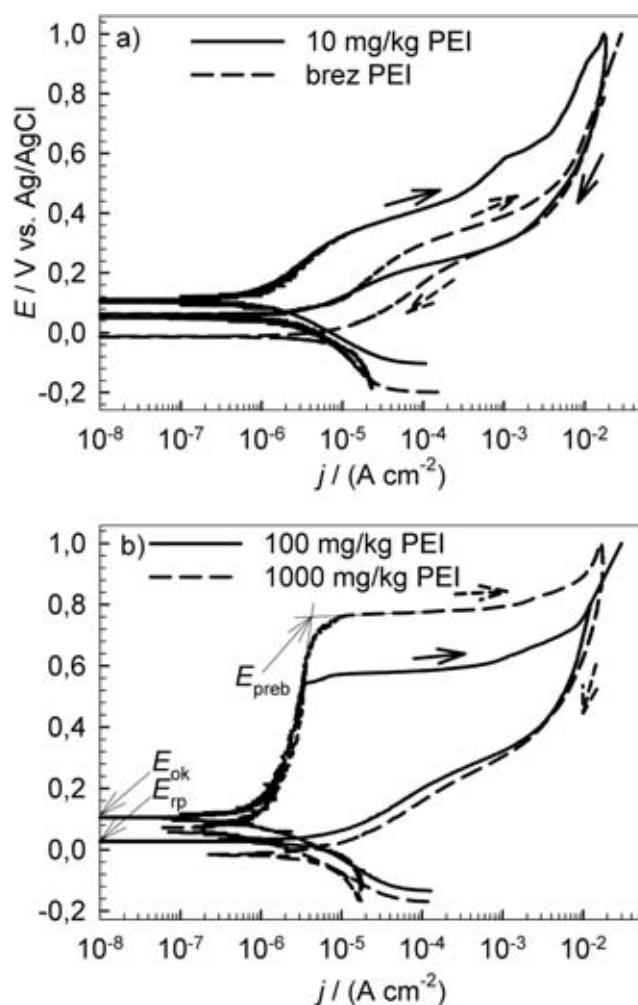
3.2 Meritve ciklične polarizacije (CP)

Metoda CP je uporabna tehnika pri pridobivanju informacij o aktivnem in pasivnem vedenju kovine ali zlitine, prav tako pa omogoča študij lokalne korozije. Potencial preboja E_{preb} se določi v anodni smeri CP-krivulje kot potencial, pri katerem gostota toka nenadoma naraste. Repasivacijski potencial E_{rp} pa se določi v katodni smeri kot potencial, pri katerem je gostota toka najmanjša oziroma tok ne teče (anodni tok preide v katodnega) [23].

Naredili smo večje število ponovitev meritev CP-krivulj, iz katerih smo kot rezultat izbrali reprezentativno meritev. CP-krivulje, izmerjene v čistem 3-odstotnem NaCl ali pri (10, 100 in 100) mg/kg PEI, so prikazane na **sliki 3** (vrednosti E_{preb} in E_{rp} so podane v **tabeli 2**). Raztopljen kisik in vodikovi ioni so edine reducirajoče vrste v raztopini. Potek katodnega dela polarizacijske krivulje pri potencialu okrog -0,25 V vs. E_{ok} določa najprej sproščanje vodika in kasneje, pri potencialih bližje E_{kor} , redukcijo masno kontroliranega transporta raztopljenega kisika. Primerjava katodnih delov CP-krivulj, izmerjenih v neinhibirani raztopini s krivuljami, izmerjenimi v raztopinah pri dodatku PEI, pokaže, da pomembnih razlik ni (**slika 3**). V prisotnosti PEI se E_{kor} pomakne proti bolj pozitivnim potencialom, iz česar sklepamo, da PEI primarno deluje kot anodni inhibitor.

Že dodatek 10 mg/kg PEI vodi do zmanjšanja gostote toka v anodnem delu za en red velikosti v primerjavi z neinhibirano raztopino. Ta padec je še bolj izrazit v primeru dodatka višjih masnih koncentracij PEI. Pri masni koncentraciji PEI (100 in 1000) mg/kg

nastane izrazit potencial preboja, ki je v primerjavi z neinhibirano raztopino pomaknjen za 0,288 V (100 mg/kg) in 0,482 V (1000 mg/kg) proti bolj pozitivnim potencialom. Ta pomemben premik E_{preb} nakazuje, da bo nastanek jamičaste korozije pri dodatku višjih masnih koncentracij PEI v 3-odstotni raztopini NaCl upočasnjena [24]. V transpasivnem področju (pri bolj pozitivnih potencialih od E_{preb}) nastane zlom zaščitne plasti in lahko nastanejo jamice na določenih mestih površine zlitine. Na vseh CP-krivuljah opazimo pozitivno histerezo (gostota toka v katodni smeri je višja od tiste v anodni smeri). To pomeni, da kadar prese-



Slika 3: Meritve ciklične polarizacije nerjavnega jekla AISI 420 v 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 10 mg/kg masne koncentracije PEI (a) ter z dodatkom 100 mg/kg in 1000 mg/kg PEI (b). Primer določitve E_{ok} , E_{preb} , E_{rp} je prikazana za masno koncentracijo 1000 mg/kg.

žemo E_{preb} , je 3-odstotna raztopina NaCl preveč korozivna in/ali pa je bil potencial obrata previsok, da bi zaščitna plast inhibitorja na zlitini omogočala reparativacijo. Splošno velja, da bodo jamice, ki so posledica lokalne korozije, rasle v primeru, ko je E_{kor} višji od E_{tp} [24]. Na vseh CP-krivuljah je E_{kor} pri bolj pozitivnih potencialih kot E_{tp} , kar potrjuje prejšnjo trditev o pozitivni histerezi.

3.3 Meritve potopitvenih preizkusov

Zaščitne lastnosti PEI-inhibitorja proti splošni koroziji (angl. *general/uniform corrosion*) smo preverili s potopitvenimi preizkusi. Da se izognemo kopičenju korozijskih produktov, je bil volumen raztopine (v mililitrih) vsaj 15-krat večji od površine vzorca (v kvadratnih centimetrih) [25]. Pri obeh gravimetričnih preizkusih smo izvedli šest ponovitev za vsako masno koncentracijo inhibitorja in izračunali povprečno vrednost izgube mase (ubežniki so bili zavrženi z Grubbsovimi preizkusi). Te povprečne vrednosti smo uporabili za izračun $UI/\%$ po enačbi (slika 4):

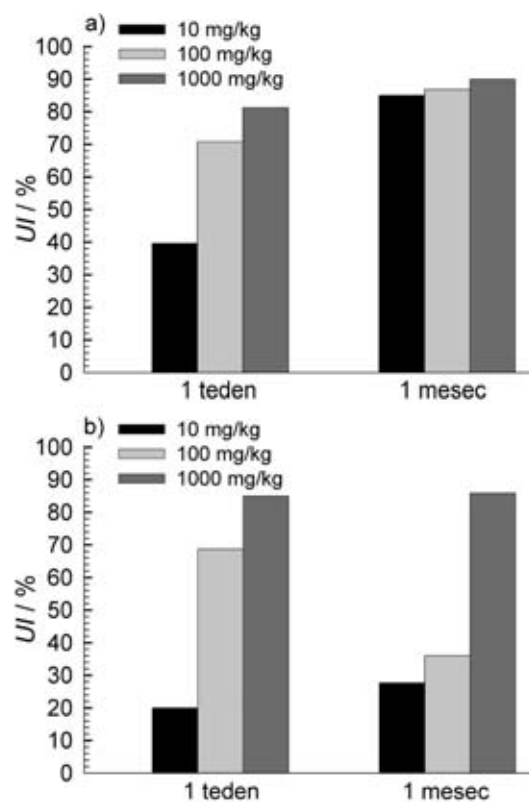
$$UI = \frac{\Delta m(\text{prisoten inhibitor}) - \Delta m(\text{brez inhibitorja})}{\Delta m(\text{prisoten inhibitor})} \times 100 \quad (2)$$

Rezultati prvega gravimetričnega preizkusa s stalno masno koncentracijo inhibitorja med celotnim potekom eksperimenta so prikazani na sliki 4a. S povečevanjem masne koncentracije PEI se učinkovitost inhibitorja povečuje. Po enotedenski izpostavitvi so UI -vrednosti 39,6 %, 70,8 % in 81,2 % za dodatek PEI (10, 100 in 1000) mg/kg. Delovanje inhibitorja je še bolj izrazito po enomesečni izpostavitvi, kjer pride do povečanja UI -vrednosti pri vseh dodatkih PEI. Najvišjo vrednost (90,9 %) doseže pri masni koncentraciji 1000 mg/kg.

Po enomesečni izpostavitvi smo opazili v neinhibirani raztopini veliko rjavkastih korozijskih produktov, prav tako pa so se na vzorcih zlitine pojavile jamice, ki so opazne že s prostim očesom. Nasprotno pa je v inhibiranih raztopinah tekočina ostala jasna z nespremenjenim videzom vzorcev. Ta opažanja potrjujejo meritve CP-krivulj.

Primerjava vrednosti UI iz gravimetričnih meritev (slika 4a) z vrednostmi iz meritev R_p (tabela 2) pokaže, da se elektrokemijski eksperimenti skladajo z rezultati izgube mase pri enotedenskem preizkusu (predvsem za višje masne koncentracije PEI). Meritve R_p izražajo hitrost splošne korozije. Primerjava teh dveh preizkusov: pri gravimetričnih meritvah ne sme biti lokalne korozije, ki je po enem tednu tudi nismo opazili. Vendar pa je razlika vrednosti UI , pridobljenih iz teh dveh tehnik, razmeroma velika pri najnižji masni koncentraciji (26 %).

Pri drugem potopitvenem preizkusu smo vzorce najprej za 1 h izpostavili 3-odstotni raztopini NaCl z dodatkom (10, 100 ali 1000) mg/kg inhibitorja za tvorbo površinske plasti. Nato smo vzorce sprali in kasneje izpostavili neinhibirani raztopini 3-odstotnega NaCl. Vzorec brez predhodne izpostavitve inhibirani raztopini se je uporabil kot referenčni. Enourna izpostavitve za tvorbo plasti je tipična pri tem preizkusu [16]. Za preverjanje lastnosti tvorjene zaščitne plasti smo po enem tednu ali mesecu izmerili izgubo mase vzorcev zlitine in izračunali UI po enačbi (2) (slika 4b). Po enotedenski izpostavitvi vrednosti UI naraščajo s povečevanjem masne koncentracije inhibitorja. Nadalje, po enomesečni izpostavitvi vrednost UI za masno koncentracijo 10 mg/kg ostane približno enaka kot v prejšnjem primeru, vendar pade pri masni koncentraciji 100 mg/kg (za približno 32 %). Iz tega sklepamo, da je ta koncentracija ali enourna tvorba zaščitne plasti nezadostna za tvorbo boljše zaščitne plasti. Po drugi strani pa je pri tvorbi v raztopini pri masni koncentraciji PEI 1000 mg/kg zaščitna plast ostala zelo učinkovita proti koroziji (povprečna izguba mase po enem mesecu je bila le 1,0 mg). Tako je pri tej vsebnosti PEI možna tvorba zelo dobre zaščitne plasti, ki jo je mogoče kasneje uporabiti v neinhibirani raztopini v daljšem časovnem obdobju. Ta lastnost



Slika 4: Učinkovitost inhibicije PEI (10, 100 in 1000) mg/kg v 3-odstotni raztopini NaCl po enotedenski in enomesečni izpostavitvi; a) PEI prisoten med celotnim preizkusom in b) enourna tvorba PEI-plasti in kasnejša izpostavitve čisti 3-odstotni raztopini NaCl

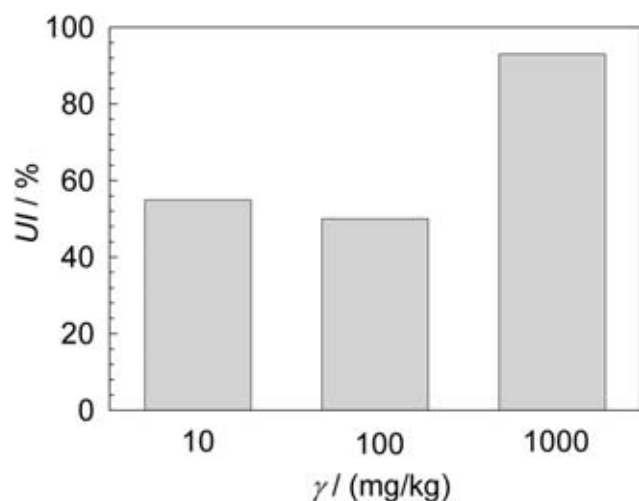
presega uporabnost tipičnega inhibitorja, ki mora biti prisoten med celotnim obdobjem izpostavitve vzorca korozivnemu mediju.

3.4 Meritve v pretočnem sistemu

Pri dinamični pogojih (primer sistem pip) se lahko kovina iz vzorca odstrani v obliki raztopljenih ionov, trdnih delcev korozijskih produktov ali kot sama matična kovina (posledica trka trdnega korozijskega delca in/ali delca kontaminacije, ki kroži v sistemu, ali turbulentnega toka tekočine [26]). Erozijska korozija je posledica toka korozivne tekočine nad kovinsko površino in je odvisna od hitrosti pretoka tekočine. Z merjenjem korozijskih hitrosti v dinamičnih razmerah za neinhibirano raztopino ali z dodatkom inhibitorja smo preiskovali vpliv erozijske korozije. Pri vsaki meritvi izgube mase smo izvedli šest ponovitev (meritve ubežnikov so bile zavržene z Grubbovim preizkusom). Izračun povprečnih vrednosti Δm in UI je enak kot v primeru potopitvenih preizkusov in je prikazan na **sliki 5**.

Zaradi kombinacije abrazije in korozije pri tem preizkusu pričakujemo, da bodo izgube mase večje kot pri stacionarnih pogojih (potopitveni preizkusi). Primerjava izgub mas po enotedenski izpostavitvi (preračunano na površino 1 cm^2) pod dinamičnimi pogoji in s stacionarnimi pogoji (prvi potopitveni preizkus) je podana v **tabeli 3**. Opazimo približno 15-kratno povečanje izgube mase pri preizkusu sistema pip v primerjavi s potopitvenimi preizkusi v neinhibirani raztopini.

Primerjava dodatka 10 mg/kg PEI z dodatkom 100 mg/kg ne pokaže pomembnih razlik (**slika 5**), vendar pa opazimo pri masni koncentraciji 1000 mg/kg zelo visok UI (93,0 %). Iz tega sklepamo, da je PEI pri



Slika 5: Učinkovitost inhibicije PEI (10, 100 in 1000) mg/kg v 3-odstotni raztopini NaCl v pretočnem sistemu; pretok 500 L/h.

masni koncentraciji 1000 mg/kg zelo učinkovit inhibitor za pretočne sisteme.

Tabela 3: Primerjava izgube mase (mg/cm^2) po enotedenski izpostavitvi dinamičnim in stacionarnim pogojem (s stalno masno koncentracijo inhibitorja)

masna koncentracija γ / (mg/kg)	10	100	1000	brez PEI
dinamični pogoji	0,73	0,81	0,11	1,62
stacionarni pogoji	0,08	0,04	0,01	0,11

3.5 Meritve rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS)

3.5.1 Analiza pri kotu emitiranih elektronov 45°

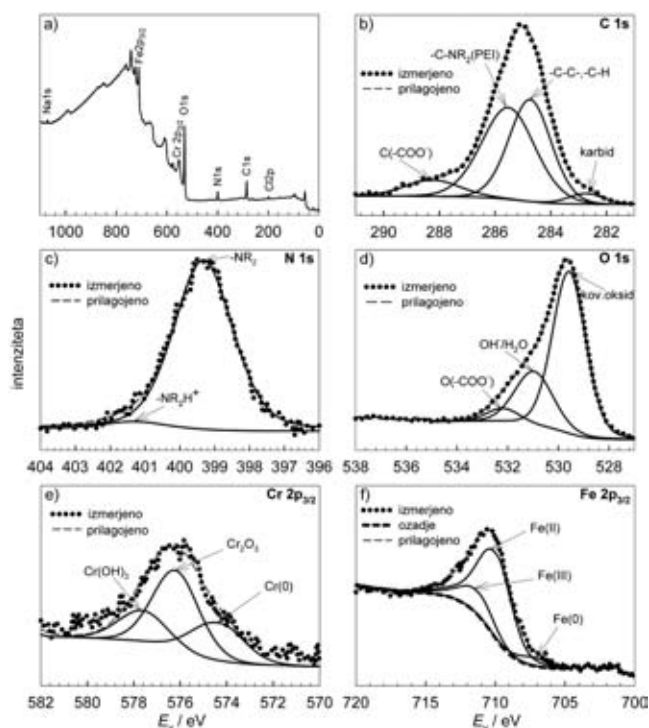
Za kvantitativno analizo XPS smo izvedli tri meritve na različnih mestih površine vzorca. Vzorec nerjavnega jekla AISI 420, ki je bil po čiščenju 1 h izpostavljen 3-odstotni raztopini NaCl pri masni koncentraciji 1000 mg/kg PEI, spran z vodo čistoče HPLC in posušen, bomo imenovali s kratico TS. Kot referenčni vzorec smo uporabili očiščeno nerjavno jekleno ploščico tipa AISI 420 brez izpostavitve kakršni koli raztopini in jo bomo imenovali s kratico RS.

Primer preglednega spektra in visoko ločljivih spektrov s prilagojenimi vrhovi za TS so prikazani na **sliki 6**. Pregledni in visoko ločljivi spektri za C 1s, N 1s, O 1s, Cr $2p_{3/2}$ in Fe $2p_{3/2}$ so bili izmerjeni pri kotu emitiranih elektronov glede na površino vzorca (θ) 45° . Na spektru C 1s se prilega pet vrhov (**slika 6b**); karbid (pri 283,0 eV [27]), alifatski ogljik ($-\text{C}-\text{C}-$ ali $-\text{C}-\text{H}$ pri 285,0 eV), ogljik, vezan na aminske skupine ($-\text{C}-\text{NR}_2(\text{PEI})$, R je C ali H, pri 285,7 eV), ogljik, vezan na kisik ($-\text{C}-\text{O}-$ pri 286,5 eV; bodisi eter ali hidroksil) in ogljik karboksilne skupine ($\text{C}(-\text{COO}^-)$ pri 288,3 eV).

Na visoko ločljivem spektru N 1s (**slika 6c**) dobimo s prileganjem večinoma vrh za nenabito amsinsko skupino pri nižji E_v ($-\text{NR}_2$ pri 399,4 eV) in mnogo manjši vrh pri približno +2,0 eV višji E_v , ki ustreza nabiti amsinski skupini ($-\text{NR}_2\text{H}^+$). Prisotnost teh dveh vrhov je posledica adsorpcije PEI. Drugih vrhov, ki bi ustrezali kemisorpciji PEI na površino zlitine, ne opazimo [28].

Signal O 1s je sestavljen iz treh vrhov (**slika 6d**). Prvi vrh pri E_v 529,7 eV ustreza O^{2-} za kromove in železove okside (označen kot »kov. oksid«, ker med oksidi železa in kroma s to metodo ne moremo razlikovati). Drugi vrh pri +1,4 eV višji E_v , kot prvi je signal za hidrokside ali vodo (označen z $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$) [21]. Tretji vrh pri E_v 532,3 eV pomeni kisikov atom karboksilne skupine $\text{O}(-\text{COO}^-)$.

Visoko ločljivemu vrhu Cr $2p_{3/2}$ prilagodimo tri vrhove. Vrh za kovinski krom se nahaja pri E_v 574,5



Slika 6: Pregledni (a) in visoko ločljivi (b–f) spektri XPS, izmerjeni po enurni potopitvi jekla AISI 420 v 3-odstotno raztopino NaCl pri masni koncentraciji 1000 mg/kg PEI pri $\theta = 45^\circ$: C 1s (b), N 1s (c), O 1s (d), Cr 2p_{3/2} (e) in Fe 2p_{3/2} (f)

eV, vrh za Cr₂O₃ pri 576,4 eV in vrh za Cr(OH)₃ pri 577,8 eV (**slika 6e**). V primeru, da bi bil prisoten

Cr(VI), pričakujemo nov vrh pri 578,7 eV [29], vendar ga nismo opazili.

Spektru Fe 2p_{3/2} prilagodimo tri vrhove (**slika 6f**). Vrh za kovinsko železo se nahaja pri $E_v = 707,2$ eV, za zvrsti Fe(II) pri 709,9 eV in za zvrsti Fe(III) pri 711,2 eV.

Na površini obeh vzorcev (TS in RS) je večinoma ogljik, kisik, železo ter v manjši meri silicij in klor (**tabela 4**). Na TS je v primerjavi z RS več dušika (nasprotno za krom). Čeprav je na RS tudi bor, ga na površini TS ne izmerimo. Na TS izmerimo tudi natrij in kalcij. Prisotnost kalcija je presenetljiva. Specifikacija uporabljene kemikalije NaCl navaja, da vsebuje največ 0,002 % (w) kalcija. To je edini možen vir tega elementa na površini TS. Relativna atomska koncentracija silicija (A_{Si}) je na površini obeh vzorcev podobna. Iz tega sklepamo, da je silicij sestavni del zlitine nerjavnega jekla. A_{Fe} , A_O in A_C so na obeh vzorcih podobne, vendar so pozicije prilagojenih vrhov drugačne, kar kaže na različno kemijo na površini vzorcev TS in RS.

Na površini RS je koncentracija $A_{(-C-C-, -C-H)}$ višja kot pri TS (17,4 % za RS v primerjavi z 12,4 % za TS). Prav tako pa je na RS nasprotno od TS prilagojen vrh, ki ustreza ogljiku, vezanemu na kisik (–C–O–skupina). Na obeh vzorcih opazimo prilagojen vrh za ogljik pri nižjih E_v kot je ogljikov vrh za –C–C– ali –C–H. Ta vrh pripada karbidu, ki je najverjetneje

Tabela 4: Povprečne vrednosti (normalizirano na 100 %) relativnih atomskih koncentracij (A), standardni odmik (st. od.) in E_v za določen vrh pri različnih θ

element / st. od.	C	±	N					±				
prilagojen vrh			–C–C–, –C–H	–C–NR ₂ (PEI)	–C–O–	C(–COO [–])	karbid		–NR ₂	–NR ₂ H ⁺		
E_v /eV			285,0	285,7	286,5	288,3	283,0		399,4	401,4		
$\theta = 5^\circ$	TS	47,7	1,3	25,5	17,6	–	4,4	0,2	9,1	0,3	8,6	0,6
$\theta = 20^\circ$		39,0	2,4	18,4	15,6	–	4,3	0,7	8,2	0,3	7,7	0,5
$\theta = 45^\circ$		27,9	2,4	12,4	11,5	–	3,1	0,8	6,2	0,1	5,8	0,4
$\theta = 90^\circ$		21,0	1,0	7,3	10,1	–	2,6	0,9	5,0	0,2	4,7	0,3
$\theta = 45^\circ$	RS	27,2	1,9	17,4	–	4,4	4,9	0,5	1,6	0,1	1,6	–

element / st. od.	O	±	Fe			±					
prilagojen vrh			kov. oks.	OH/H ₂ O	O(–COO [–])		Fe(0)	Fe(II)	Fe(III)		
E_v /eV			529,7	531,1	532,3		707,2	709,9	711,2		
$\theta = 5^\circ$	TS	23,3	0,4	11,8	7,5	4,0	12,0	0,5	0,5	8,1	3,4
$\theta = 20^\circ$		30,0	0,6	17,6	8,9	3,5	15,4	0,8	0,9	9,1	5,5
$\theta = 45^\circ$		38,0	1,0	24,9	10,3	2,8	21,1	0,5	1,3	13,0	6,8
$\theta = 90^\circ$		42,1	1,7	29,7	10,3	2,1	24,1	0,8	3,0	10,7	10,4
$\theta = 45^\circ$	RS	42,8	1,0	16,6	21,7	4,4	20,1	0,7	3,2	4,7	12,3

element / st. od.	Cr	±	Ca			±	Cl	±	Si	±	Na	±	B	±		
prilagojen vrh			Cr(0)	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃											
E_v /eV			574,5	576,4	577,8	346,7	198,3	152,7		1070,9		191,7				
$\theta = 5^\circ$	TS	1,1	0,1	0,4	0,5	0,2	0,0	2,5	0,2	1,4	0,5	2,6	0,5	–	–	
$\theta = 20^\circ$		1,4	0,1	0,4	0,7	0,3	0,2	0,0	2,0	0,4	1,4	0,3	2,4	1,0	–	–
$\theta = 45^\circ$		2,4	0,1	0,7	1,2	0,5	0,2	0,1	1,4	0,1	1,0	0,3	1,9	1,2	–	–
$\theta = 90^\circ$		3,9	0,3	1,5	1,8	0,7	0,2	0,0	0,8	0,1	1,5	0,1	1,4	0,3	–	–
$\theta = 45^\circ$	RS	6,8	0,3	0,3	3,1	3,4	–	–	0,2	0,0	0,8	0,3	–	–	0,7	0,4

sestavni del zlitine. Pomembno višje koncentracije dušika izmerimo na površini TS (6,2 %) v primerjavi z RS (1,6 %). Prisotnost dušika na RS je verjetno posledica adsorpcije atmosferskih molekul, ki vsebujejo atome dušika. Hkrati pa je prilagojen vrh na spektru C 1s, ki ustreza vezi C–N (**slika 6b**). Razmerje $A_N/A_{C(C-N)}$ pri vseh θ (**tabela 5**) je zelo blizu vrednosti 0,5, ki jo pričakujemo iz stehiometričnega razmerja za molekulo PEI. Iz tega sklepamo, da se je PEI adsorbiral na površino. Spektru N 1s se prilegata le vrhova za aminska ($-NR_2$) in protonirano aminska skupino ($-NR_2H^+$) in ni vrhov, ki ustrezajo vezavi C–N–kovina pri E_v okoli 397,8–398,7 eV [28]. Iz tega sklepamo, da je PEI fizisorbiran na površino zlitine. Ta pojav je pogost za adsorpcijo velikih molekul na kovinske površine [30,31].

Tabela 5: Izračunana razmerja relativnih atomskih koncentracij A kot dokaz PEI-adsorpcije in vključitve Cl^-

θ	$A_N / A_{C(-C-NR_2(PEI))}$	$A_{N(NR_2H^+)} / A_{Cl}$
5°	0,52	0,24
20°	0,53	0,25
45°	0,54	0,29
90°	0,49	0,37

Primerjava razmerij A_{Fe}/A_{Cr} pri $\theta = 45^\circ$ za TS in RS pokaže, da je železo na površini TS obogateno glede na krom (razmerje 8,8 za TS in 2,9 za RS). Iz tega sklepamo, da je površinska koncentracija zvrsti kroma na TS manjša kot v primeru RS. Čeprav se v kloridnih raztopinah pričakuje obogatitev površine zlitine z zvrstmi kroma [22], tega ne opazimo. Razlog za ta pojav je lahko prenos zvrsti železa proti površini zaradi adsorpcije PEI. Kot drugi razlog navajamo, da je to lahko posledica raztapljanja zvrsti Cr(III) in kasnejša odstranitev s površine vzorca. To potrjuje tudi nižja $A_{Cr(OH)_3}$ na TS v primerjavi z RS (**tabela 4**).

Sestava zvrsti železa se na TS in RS tudi razlikuje (**tabela 4**). Na RS je višja A zvrsti Fe(III) (verjetno Fe_2O_3) in manjša A zvrsti Fe(II). To razmerje je na TS obratno. Prileganje vrhov v spektru Fe 2p_{3/2} je manj zanesljivo in zato podrobnejše razlage ne navajamo. Prav tako pa ne moremo razlikovati med železovimi in kromovimi oksidi v spektru O 1s, ker so pozicije vrhov preveč skupaj.

3.5.2 Kotno ločljiva spektroskopija XPS

Na TS in RS smo izvedli dva niza meritev. V prvem nizu smo meritve XPS izvedli na treh različnih mestih površine zlitine pri $\theta = (45^\circ \text{ in } 90^\circ)$. V drugem nizu smo meritve prav tako izvedli na treh mestih pri $\theta = (5^\circ, 20^\circ \text{ in } 45^\circ)$. Razlog za izvedbo dveh nizov je velikost vzorca, ki je preprečevala kontinuirano merjenje od 5° proti 90° . Pomembnih razlik pri meritvah obeh nizov pri $\theta = 45^\circ$ nismo opazili. Iz tega

sklepamo, da sta oba niza meritev reprezentativna. Povprečja relativnih atomskih koncentracij (A) treh meritev (šest pri $\theta = 45^\circ$), ki so normalizirane na 100 %, standardni odmik posameznega niza in E_v za določene komponente so združeni v **tabeli 4**. Za izdelavo preprostega plastovitega modela smo izračunali razmerja $A(5^\circ \text{ ali } 20^\circ \text{ ali } 45^\circ)/A(90^\circ)$ po enačbi [32]:

$$k(\theta) = \frac{A(\theta)}{A(90^\circ)} \quad (3)$$

Izračunana razmerja so podana v **tabeli 6**. Višje $k(\theta)$ -vrednosti pomenijo, da je analizirana plast bližje površju vzorca. Pri predpostavki tega modela so izračunana razmerja pri 5° in 20° bolj zanesljiva kot pri 45° , saj boljše opišejo področje površine. Ta model kaže le gradiente komponent in ne striktno ločene plasti na površini vzorca, prav tako pa ne določa debelin posameznih plasti.

Vrh $O(-COO^-)$ se delno prekriva z $O(OH^-/H_2O)$ (**slika 6d**). Prekrivanje je tudi med vrhovoma $C(-COO^-)$ in $C(-C-NR_2(PEI))$, vendar ni tako intenzivno kot v prejšnjem primeru (**slika 6b**). Tako smo za plasti, ki so oksidirane / razpadle organske zvrsti (vsebujoč $-COO^-$) v plastovitem modelu uporabili prilagojeni $-COO^-$ vrh ogljika in razmerje za prilagojeni $O(-COO^-)$ vrh, kar ni podano v **tabeli 6**. Plastoviti model glede na izračunane $k(\theta)$ -vrednosti je predstavljen na **sliki 7**.

Slika 7: Plastovita struktura, določena iz kotno ločljive XPS

kontaminacija ogljikovodikov ($-C-C-$, $-C-H$)
Cl^-
PEI, oksidirane / razpadle ogljikove snovi ($C(-COO^-)$, Na^+)
kovinski hidroksidi, H_2O
kovinski oksidi
kovina ($Fe(0)$, $Cr(0)$)

Najvišja plast na površini TS so ogljikovodiki, saj je razmerje $k(\theta)$ za vrh $-C-C-$, $-C-H$ pri vseh kotih višje kot za druge komponente (**tabela 6**). Ta vrh najverjetneje ustreza adsorpciji atmosferskih molekul (kontaminacija) pri prenosu vzorca v instrument XPS in je prav tako prisoten na RS. Pod ogljikovodiki so kloridi, ki jim sledi plast PEI. Razmerje $k(5^\circ)$ za PEI vrh ($-C-NR_2(PEI)$) je nekoliko višje kot $k(5^\circ)$ za $C(-COO^-)$ -vrh, vendar manjše pri $k(20^\circ)$ in $k(45^\circ)$. Iz tega sklepamo, da je PEI ujet v plast oksidiranih / razpadlih organskih zvrsti, ki vsebujejo skupino $-COO^-$. Mogoče je tudi, da je PEI oksidiral in razpadel. Zadnja trditev je manj verjetna, saj ta vrh opazimo tudi na RS in je verjetno posledica adsorpcije atmosferskih kontaminantov.

Razmerja $k(5^\circ)$ in $k(20^\circ)$ za natrij so nekoliko višja kot pri vrhovih $-C-NR_2(PEI)$ in $-COO^-$ ter nižja kot pri vrhovih $-NR_2$ in $-NR_2H^+$. To nakazuje, da je Na^+ na

Tabela 6: Izračunana razmerja $k(\theta)$ iz relativnih atomskih koncentracij $A(5^\circ \text{ ali } 20^\circ \text{ ali } 45^\circ)/A(90^\circ)$ (enačba (3))

element	C	C	C	N	N	O	O
prilagojen vrh	-C-C-, -C-H	-C-NR ₂ (PEI)	-COO ⁻	-NR ₂	-NR ₂ H ⁺	kov. oks.	OH/H ₂ O
$\theta = 5^\circ$	3,47	1,74	1,68	1,82	2,15	0,40	0,72
$\theta = 20^\circ$	2,51	1,54	1,62	1,64	1,92	0,59	0,86
$\theta = 45^\circ$	1,69	1,14	1,19	1,22	1,46	0,84	1,00

element	Fe	Fe	Fe	Cr	Cr	Cr	Cl	Na
prilagojen vrh	Fe(0)	Fe(II)	Fe(III)	Cr(0)	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃		
$\theta = 5^\circ$	0,18	0,75	0,32	0,25	0,26	0,35	3,15	1,77
$\theta = 20^\circ$	0,29	0,85	0,53	0,29	0,42	0,39	2,46	1,63
$\theta = 45^\circ$	0,44	1,22	0,65	0,48	0,69	0,72	1,71	1,29

istem nivoju kot PEI. Vrednosti $k(\theta)$ pri vseh kotih so za nenabitoaminsko skupino manjša v primerjavi z nabitoaminsko skupino. Iz tega sklepamo, da so nabiteaminske skupine usmerjene proti površini in nenabite proti notranjosti. Naboj protoniranih aaminskih skupin delno kompenzira klorid. Ker pa razmerje $A_{N(NR_2H^+)}/A_{Cl}$ (tabela 4) ni konstantno pri vseh θ , predvidevamo da so se kloridi ujeli v površinsko plast med procesom njene tvorbe ali so se vezali na druge ionske zvrsti (primer Na⁺). Pod plastjo PEI (ter drugimi komponentami) se nahaja plast, obogatena z hidroksidi ali vodo nad plastjo železovih in kromovih oksidov. Najmanjše $k(\theta)$ -vrednosti izračunamo za vrhova Fe(0) in Cr(0), tako da je pričakovano najnižja plast sestavljena iz kovinskih zvrsti.

4 SKLEP

V tem delu je predstavljena študija protikorozijskih lastnosti polietilenimina (PEI) s povprečno molsko maso 2000 g/mol za nerjavno jeklo AISI 420 v 3-odstotni raztopini NaCl. Za raziskave smo uporabili različne elektrokemijske tehnike, potopitvene preizkuse in metodo XPS. Glavni sklepi so:

Prisotnost PEI v primerjavi z neinhibirano raztopino vodi do zvišanja vrednosti R_p , ki se povečujejo z višanjem njegove vsebnosti, kar kaže na inhibicijske lastnosti tega polimera.

Iz meritev ciklične polarizacije (CP) lahko sklenemo, da je hitrost nastanka jamičaste korozije pri masni koncentraciji 100 mg/kg (ali višje) PEI pomembno zmanjšana. Vendar pa po preboju zaščitne plasti inhibitor zlitine ne more več zaščititi. Iz premika korozijskega potenciala proti bolj pozitivnim potencialom in pomembno zmanjšanje gostote anodnega toka uvrščamo PEI primarno kot anodni inhibitor.

Potopitveni preizkusi pri stacionarnih pogojih so pokazali, da ima PEI po enomesečni izpostavitvi pri masni koncentraciji 1000 mg/kg učinkovitost inhibicije (UI) 90,9-odstotno. Prav tako pa je učinkovit pri predhodni tvorbi zaščitne plasti in kasnejši izpostavitvi neinhibirani 3-odstotni raztopini NaCl. PEI

pomembno zaščiti zlitino tudi pod dinamičnimi pogoji ($UI = 93,0\%$ pri 1000 mg/kg).

Iz meritev XPS sklepamo, da je PEI najverjetneje fizisorbiran na površino vzorca. To je sprva presenetljiv rezultat, ker ta vrsta vezave največkrat ni povezana z visoko učinkovitostjo inhibicije. Vendar pa ima PEI veliko število aktivnih mest vezave, kar vodi do nastanka zelo učinkovite zaščitne plasti. Predvidevamo, da gosta plast PEI deluje kot ovira za difuzijo ionskih zvrsti od zlitine do elektrolita in nasprotno.

5 LITERATURA

- [1] S. A. Ali, M. T. Saeed, *Polymer*, 42 (2001), 2785–2794
- [2] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, 37 (1995), 975–985
- [3] B. Gao, X. Zhang, Y. Sheng, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008), 375–381
- [4] D. Beaglehole, B. Webster, S. Werner, *J. Colloid Interface Sci.*, 202 (1998), 541–550
- [5] D. P. Schweinsberg, G. A. Hope, A. Trueman, V. Otieno-Alego, *Corros. Sci.*, 38 (1996), 587–599
- [6] I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), 3167–3173
- [7] M. Kolasinka, P. Warszynski, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005), 759–765
- [8] G. Decher, *Science*, 277 (1997), 1232–1237
- [9] P. Dong, W. Hao, X. Wang, T. Wang, *Thin Solid Films*, 516 (2008), 5168–5171
- [10] K. D. Demadis, E. Mavredaki, A. Stathouloupoulou, E. Neofotistou, C. Mantzaridis, *Desalination*, 213 (2007), 38–46
- [11] E. Mavredaki, A. Stathouloupoulou, E. Neofotistou, K. Demadis, *Desalination*, 210 (2007), 257–265
- [12] A. Stathouloupoulou, K. Demadis, *Desalination*, 224 (2008), 223–230
- [13] K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005), 483–497
- [14] ASTM F 2129–08, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices
- [15] R. Baboian, *Corrosion tests and standards*, ASTM, Philadelphia, 1995, str. 104
- [16] R. Baboian, *Corrosion tests and standards*, ASTM, Philadelphia, 1995, str. 403
- [17] Corrosion Test Coupon Racks, *GE Infrastructures*, (2004) PFE072 0405
- [18] ASTM D 2688-94, Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)
- [19] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972), 4709
- [20] J. Wei, D. B. Ravn, L. Gram, P. Kinshott, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 32 (2003), 275–291

- [21] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M. C. Perez, *Electrochim. Acta*, 51 (2006), 2991–3000
- [22] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, *Corros. Sci.*, 49 (2007), 2083–2098
- [23] B. E. Wilde, E. Williams, *Electrochim. Acta*, 16 (1971), 1971–1985
- [24] E. M. Rosen, D. C. Silverman, *Corrosion*, 48 (1992), 734–745
- [25] ASTM G 31, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, str. 5
- [26] I. Davis, Corrosion: Understanding the basics, *ASM international* (2000), str. 134
- [27] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie (1995), str. 41
- [28] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce, J. M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006), 2894–2909
- [29] I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, *Thin Solid Films*, 303 (1997), 246–254
- [30] B. E. Sexton, A. E. Hughes, *Surf. Sci.*, 140 (1984), 227–248
- [31] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 3456–3465
- [32] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, *IM Publications* (2003), str. 663

Popravek

V zadnji številki *Vakuumista* (29/4) je prišlo pri članku M. Finšgarja in I. Milošev do dveh napak, in sicer sta bili dve enačbi pomanjkljivo izpisani. Na tem mestu jih izpisujemo tako, kot bi morali biti objavljeni na straneh 5 in 6 citiranega članka.

$$UI = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor}) - R_p(\text{brez inhibitorja})}{R_p(\text{prisoten inhibitor})} \quad (1)$$

$$UI = \frac{j_{kor}(\text{brez inhibitorja}) - j_{kor}(\text{prisoten inhibitor})}{j_{kor}(\text{brez inhibitorja})} \quad (2)$$

Avtorjema se za napako opravičujemo.

Uredništvo