

Utjecaj derivata imidazola na koroziju bakra

KUI – 13
Prispjelo 15. srpnja 2005.
Prihvaćeno 9. ožujka 2006.

H. Otmačić

Zavod za elektrokemiju,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Savska 16, 10000 Zagreb

U ovome radu prikazani su rezultati istraživanja inhibitoriskog djelovanja netoksičnih derivata imidazola na proces korozije bakra u $w = 3\%$ NaCl. Elektrokemijska ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije pokazala su da svi istraživani spojevi smanjuju brzinu korozije bakra, pri čemu njihova djelotvornost raste s povećanjem molekulske mase spoja. Osim molekulske mase bitan utjecaj na inhibitoriska svojstva spoja ima i priroda supstituenta. Spojevi s alkilnim supstituentom na imidazolnom prstenu imaju manju djelotvornost od spojeva s arilnim supstituentom. Djelotvornost alkilnih derivata imidazola ne mijenja se s temperaturom, dok djelotvornost arilnih derivata opada s povišenjem temperature. Osim toga, alkilni derivati imidazola pokazuju veći utjecaj na katodnu reakciju korozijskog procesa, dok arilni derivati imidazola pokazuju veći utjecaj na anodnu reakciju.

Dodatna elektrokemijska (EQCM i EIS) te spektroskopska ispitivanja pokazala su da između dva najdjelotvornija i strukturno vrlo slična spoja, 1-fenil-4-metilimidazola i 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazola, postoje znatne razlike u mehanizmu kočenja korozijskog procesa. Dok prvi inhibitor usporava korozijski proces postupnim stvaranjem gustih mrežastih struktura, drugi inhibitor se vrlo brzo adsorbira na površinu metala, pri čemu nastaje tanki zaštitni film.

Ključne riječi: *Inhibitori korozije, kloridni medij, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, kvarc-kristalna mikrovaga.*

Uvod

Proces korozije, tj. nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala zbog djelovanja okoliša, ima presudan utjecaj na čovjeka, privredu i okoliš. U studiji koja je u vremenu od 1999. do 2001. provedena u SAD-u utvrđeno je da godišnji troškovi zbog korozije iznose oko 275 milijardi dolara, što je oko 3,1 % njihova bruto nacionalnog dohotka.¹ U svakodnevnoj primjeni nužno je zaštititi konstrukcijske materijale od razarajućeg djelovanja korozijskog procesa, ne samo zbog materijalne štete koju on nanosi već i zbog zaštite čovjeka i okoliša. Jedna od vrlo često primjenjivanih metoda je zaštita metala inhibitorima korozije. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.² Industrijska primjena poznaje mnoge vrlo djelotvorne inhibitore korozije, no primjena većine od njih danas je zabranjena zbog njihove toksičnosti. Zbog toga se još uvijek intenzivno radi na pronalaženju novih djelotvornih ali netoksičnih spojeva.

Najveći broj inhibitora korozije koji se danas rabi su organski inhibitori. To su uglavnom spojevi s jednim ili više heteroatoma (O, N, S) preko kojih se molekula inhibitora adsorbira ili kemijski veže za metal. Među ostalima vrlo su česti različiti azolni spojevi.^{3–10} Derivati imidazola, čija su inhibitoriska svojstva ispitivana u ovome radu, spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš.⁷ Utjecaj različitih derivata imidazola na okoliš ispitivan je mjerenjem inhibicije

bakterijskog rasta.⁸ Ova metoda je primijenjena stoga što inhibitori korozije u okoliš najčešće dolaze putem otpadnih voda iz industrijskih postrojenja, pa je važno znati kako njihova prisutnost utječe na mikroorganizme koji se nalaze u aktivnom mulju za obradu otpadnih voda. Utvrđeno je da svi ispitivani inhibitori pri koncentraciji $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (što je znatno više od predloženih koncentracija u ovome radu) ne utječu na rast mikroorganizma aktivnog mulja. Osim toga poznato je da se derivati imidazola (s tri supstituirana fenilna prstena) služe u medicini kao lijekovi.⁹

Dosadašnja istraživanja pokazala su da ti derivati imidazola u znatnoj mjeri usporavaju brzinu korozije bakra u klorovodičnoj^{7,10–11} i sumpornoj kiselini.^{7,12} U ovom radu bit će prikazano njihovo djelovanje na koroziju bakra u $w = 3\%$ otopini NaCl. Ovaj medij je posebice interesantan jer koncentracija kloridnih iona odgovara onoj u morskoj vodi. U elektrolitu koncentracije do $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ anodna reakcija otapanja bakra odvija se prema sljedećem mehanizmu:^{13–15}



Katodna reakcija u neutralnom mediju je redukcija kisika. Korozijom bakra u ovim uvjetima nastaju korozijski produkti slabih zaštitnih svojstava. Zbog toga je nužno primijeniti odgovarajuće metode kojima će se bakar zaštititi od daljnje korozije.

Eksperimentalni dio

Materijali

Ispitivanja su provedena na uzorcima bakra čistoće 99,98 %. Bakrene elektrode za polarizacijska mjerenja bile su izolirane teflonskom vrpcom, tako da je površina izložena agresivnom mediju bila $A = 0,71 \text{ cm}^2$. Prije svakog mjerenja elektroda je bila izbrušena na brusnom papiru finoće 1200 i 2000 te potom ispolirana s Al_2O_3 promjera čestica $d_p = 0,5 \mu\text{m}$. Elektroda je potom isprana redestiliranom vodom, etanolom te ponovno redestiliranom vodom. Kao referentna elektroda služila je zasićena kalomel elektroda, a protuelektroda je bila platinska pločica.

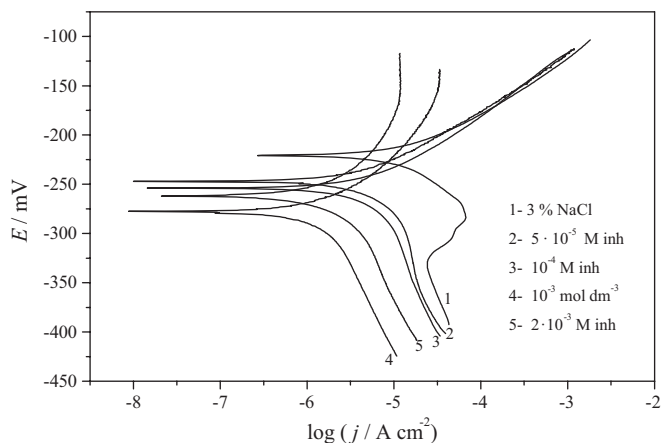
Spojevi čija su inhibitora svojstva ispitivana u ovome radu su prikazani na slici 1. Imidazol je komercijalno dostupan spoj, dok spojevi 2–4 nastaju kao nusprodukti u farmaceutskoj industriji. Spojevi 5–7 su specijalno sintetizirani za ova korozijska istraživanja.

Metode

Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama potenciodinamičke polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne mikrovage (EQCM). Tim metodama određena je brzina korozije bakra u otopinama s dodatkom derivata imidazola i bez njega. Dodatna istraživanja provedena su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM).

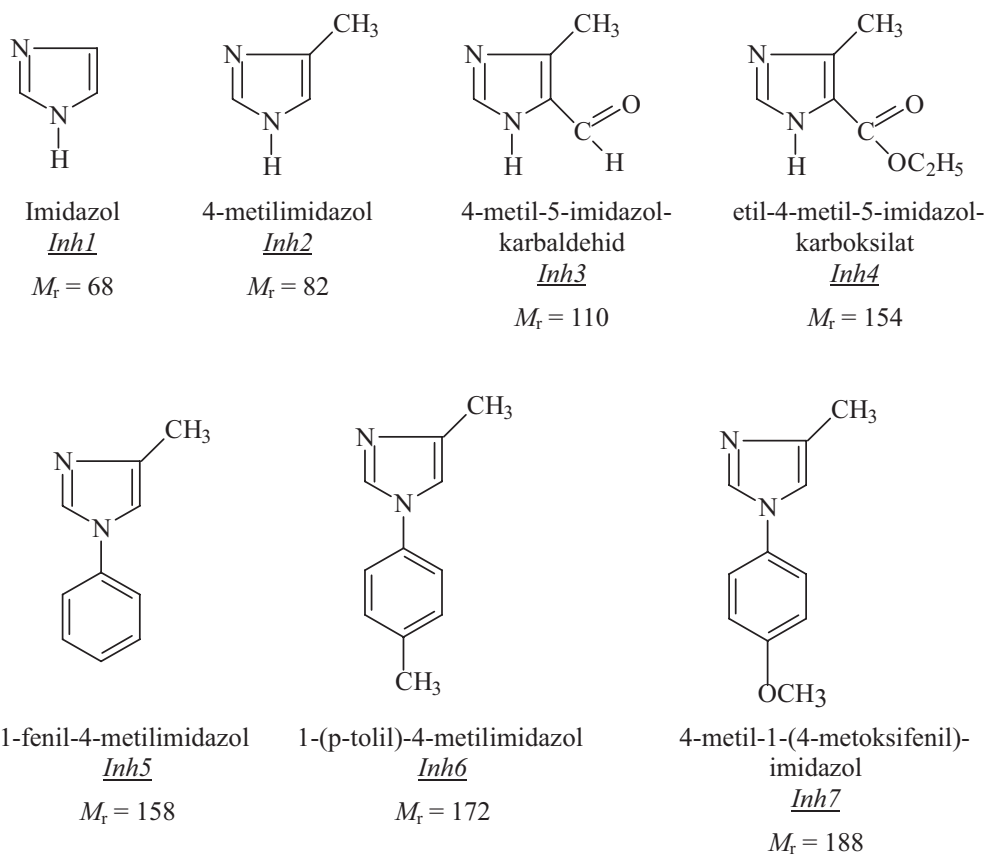
Rezultati i diskusija

Radi određivanja djelotvornosti pojedinog derivata imidazola snimljene su polarizacijske krivulje bakra u otopini $w = 3 \%$ NaCl s dodatkom različitih koncentracija derivata imidazola i bez njih. Na slici 2 prikazan je utjecaj dodatka različitih koncentracija jednog od ispitivanih inhibitora (Inh 4) na polarizacijske krivulje bakra.



Slika 2 – Anodne i katodne polarizacijske krivulje bakra u $w = 3 \%$ NaCl uz dodatak različitih koncentracija etil-4-metil-5-imidazolkarboksilata

Fig. 2 – Anodic and cathodic polarization curves of copper in $w = 3 \%$ NaCl without and with addition of ethyl-4-methyl-5-imidazolecarboxylate



Slika 1 – Strukture ispitivanih derivata imidazola

Fig. 1 – Molecular structure of investigated imidazole derivatives

Tablica – Optimalna koncentracija pojedinog inhibitora, te korozijski parametri bakra (korozijski potencijal, nagib katodnog i anodnog Tafelovog pravca, gustoća korozijske struje) u 3 % NaCl sa i bez dodatka ispitivanih derivata imidazola.¹⁷

Table 1 – Optimum concentration of each corrosion inhibitor and corrosion parameters of copper (corrosion potential, cathodic and anodic Tafel slope, corrosion current density) in 3 % NaCl with and without the addition of investigated imidazole derivatives.¹⁷

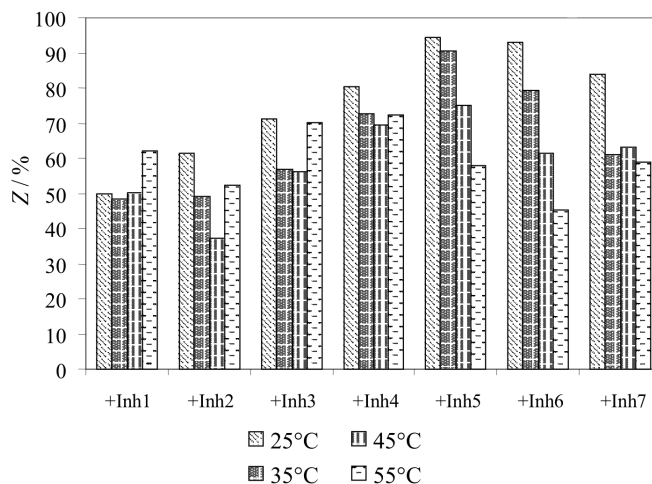
Otopina Solution	c mol dm ⁻³	E_{kor} mV	$-b_k$ mV dec ⁻¹	b_a mV dec ⁻¹	j_{kor} $\mu\text{A cm}^{-2}$	z %
3 % NaCl		-248	205	58	11.89	-
+Inh1	10^{-4}	-262	211	58	5.97	49.79
+Inh2	10^{-4}	-276	131	55	4.60	61.31
+Inh3	$3 \cdot 10^{-4}$	-277	144	60	3.42	71.24
+Inh4	10^{-3}	-278	177	70	2.32	80.50
+Inh5	$5 \cdot 10^{-3}$	-127	165	85	0.68	94.31
+Inh6	$7 \cdot 10^{-4}$	-188	76	105	0.83	93.03
+Inh7	$2 \cdot 10^{-4}$	-217	167	88	1.91	83.95

Metodom Tafelove ekstrapolacije¹⁶ iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri bakra u ispitivanim otopinama pri 25 °C (tablica 1). Iz odnosa gustoće korozijske struje u mediju sa (j_{kor}^{inh}) i bez (j_{kor}^0) inhibitora izračunata je inhibitora djelotvornost (z) prema sljedećem izrazu:

$$z = \frac{j_{kor}^0 - j_{kor}^{inh}}{j_{kor}^0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Svi ispitivani derivati imidazola smanjuju brzinu korozije bakra, no inhibitora djelotvornost raste od spojeva manje molekulske mase prema spojevima veće molekulske mase. Najizrazitije povećanje djelotvornosti može se uočiti za spojeve sa supstituiranim fenilnim prstenom, tako da su najdjelotvorniji inhibitori korozije u ispitivanom nizu spojeva, 1-fenil-4-metilimidazol i 1-(p-tolil)-4-metilimidazol. Prikazani korozijski parametri ukazuju na određene razlike u ponašanju derivata imidazola s fenilnim supstituentom i bez njega. Osim što spojevi koji sadrže fenilni prsten pokazuju veću djelotvornost, u njihovom djelovanju dolazi do pomicanja korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima (u anodnom smjeru), što je najizraženije u slučaju 1-fenil-4-metilimidazola, koji ujedno pokazuje i najbolju djelotvornost. S druge strane spojevi koji sadrže samo imidazolni prsten i alkilni supstituent uzrokuju pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim potencijalima (u katodnom smjeru). Iz ovih opažanja moguće je zaključiti da alkilom supstituirani imidazoli pokazuju veći utjecaj na katodnu reakciju, dok arilom supstituirani imidazoli pokazuju veći utjecaj na anodnu reakciju korozijskog procesa.

Polarizacijske krivulje bakra u ispitivanim sustavima snimljene su i pri četiri različite temperature. Utjecaj temperature na djelotvornost inhibitora prikazana je na slici 3. Iz histograma je vidljivo da promjena temperature u ispitivanom temperaturnom području nema značajniji utjecaj na djelotvornost alkil-supstituiranih imidazola, dok kod aril-supstituiranih imidazola dolazi do opadanja inhibitora djelotvornosti s porastom temperature.



Slika 3 – Utjecaj temperature na djelotvornost inhibitora korozije, rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije

Fig. 3 – Influence of temperature on inhibiting efficiency of studied corrosion inhibitors, results obtained by Tafel extrapolation method

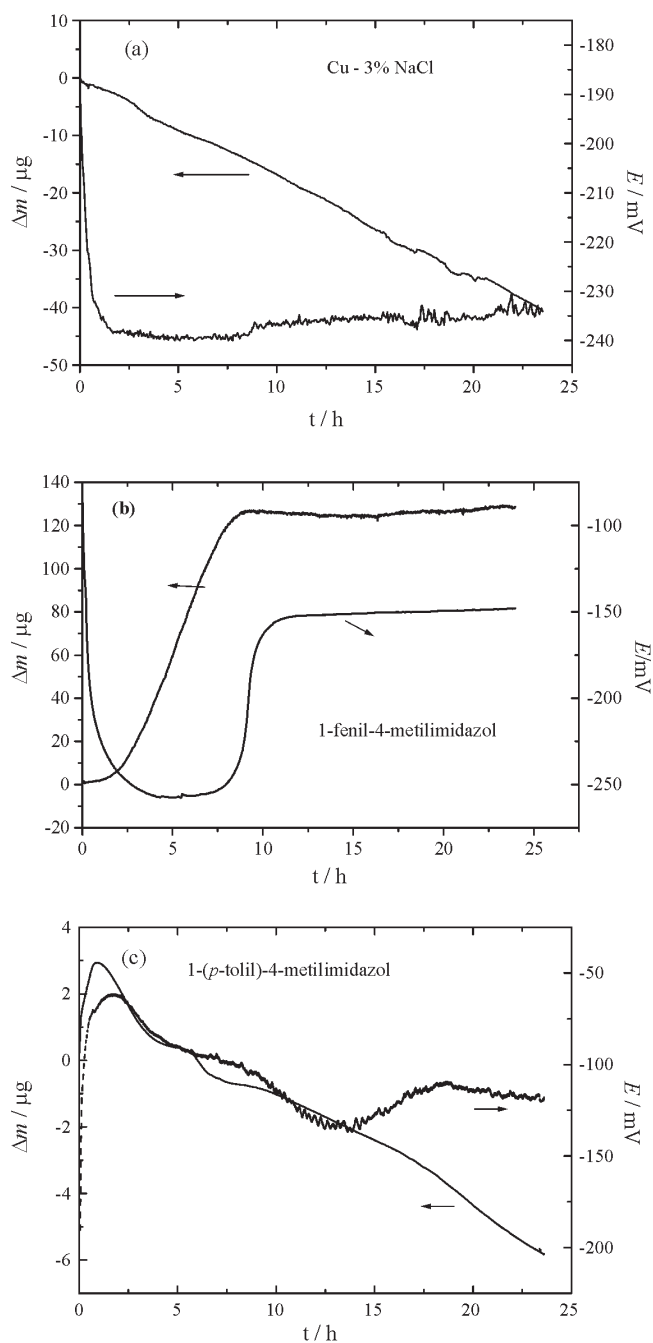
S obzirom da su 1-fenil-4-metilimidazol i 1-(p-tolil)-4-metilimidazol pokazali izvrsna inhibitora svojstva (tablica 1), interesantno je istražiti mehanizam njihovog inhibitora djelovanja. Zbog toga su s tim inhibitorima provedena dodatna elektrokemijska i spektroskopska ispitivanja.

Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga omogućuje praćenje promjene mase i potencijala radne elektrode iz čega se dobivaju informacije o otapanju metala, adsorpciji inhibitora i dr.¹⁸ Promjena mase i potencijala bakrene elektrode uronjene u $w = 3 \% \text{ NaCl}$ praćena je 24 h kao što je prikazano na slici 4.

Kao što se može uočiti na slici 4a, za vrijeme ispitivanja u $w = 3 \% \text{ NaCl}$ masa bakrene elektrode kontinuirano se smanjuje, što odgovara otapanju bakra. Ako se prema Faradayevom zakonu iz promjene mase izračuna gustoća korozijske struje bakra, ona iznosi oko $j_{kor} = 2 \mu\text{A cm}^{-2}$, što je znatno manje od vrijednosti dobivene iz polarizacijske krivulje (tablica 1). Ta razlika može se objasniti činjenicom da se nastali produkti korozije ne otapaju u potpunosti, već djelomično zaostaju na površini elektrode. Konstantna brzina otapanja ukazuje da korozijski produkti ne usporavaju korozijski proces, nego se on nastavlja kroz tanki i porozni sloj bakrova(I) klorida.

U prisutnosti 1-fenil-4-metilimidazola (slika 4b) zamjećuje se da ne dolazi do smanjenja mase elektrode, već se masa izrazito povećava u prvih 8 sati, a potom ostaje gotovo konstantnom za cijelo vrijeme ispitivanja. Povećanje mase ukazuje na adsorpciju inhibitora na površinu metala. Usporavanje adsorpcije inhibitora popraćeno je i iznenadnim skokom potencijala elektrode za oko 100 mV u anodnom smjeru. Iz navedenog se može zaključiti da je usporavanje adsorpcije inhibitora vezano uz povećanje izolacijskih svojstava inhibitora sloja.

Drugi ispitivani inhibitor, 1-(p-tolil)-4-metilimidazol, pokazuje sasvim drukčiji utjecaj na korozijski proces. Nakon uranjanja elektrode u kloridni medij koji sadrži ovaj inhibitor, dolazi do povećanja mase elektrode, uslijed adsorpcije



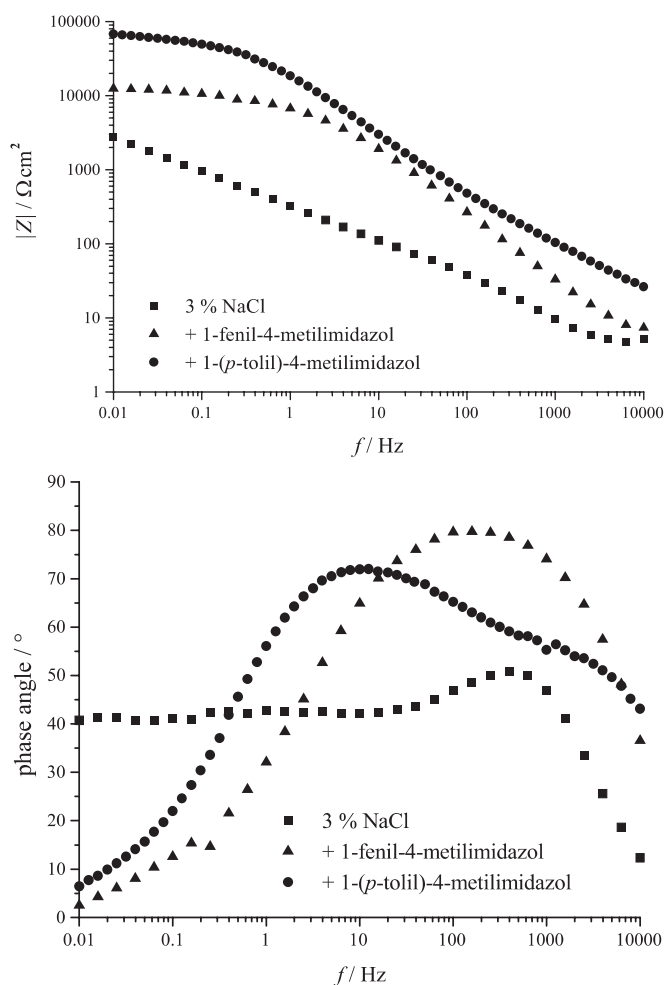
Slika 4 – Promjena mase i potencijala bakrene elektrode u $w = 3\%$ NaCl (a), te uz dodatak 1-fenil-4-metilimidazola (b) odnosno 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazola (c)

Fig. 4 – Change of the mass and potential of copper electrode in $w = 3\%$ NaCl (a), and in the presence of 1-phenyl-4-methylimidazole (b) or 1-(*p*-tolyl)-4-methylimidazole (c)

inhibitora na površinu elektrode (slika 4c). Nakon početnog, relativno kratkog, adsorpcijskog razdoblja masa elektrode opada konstantnom brzinom, ali oko 6 puta sporije nego u neinhibiranoj otopini, što ukazuje da je inhibitor u znatnoj mjeri smanjio brzinu otapanja bakra.

Utjecaj imidazolnih spojeva na koroziju bakra ispitan je i pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ova moderna elektrokemijska metoda zasniva se na praćenju odziva sustava na izmjenični napon ili struju kao

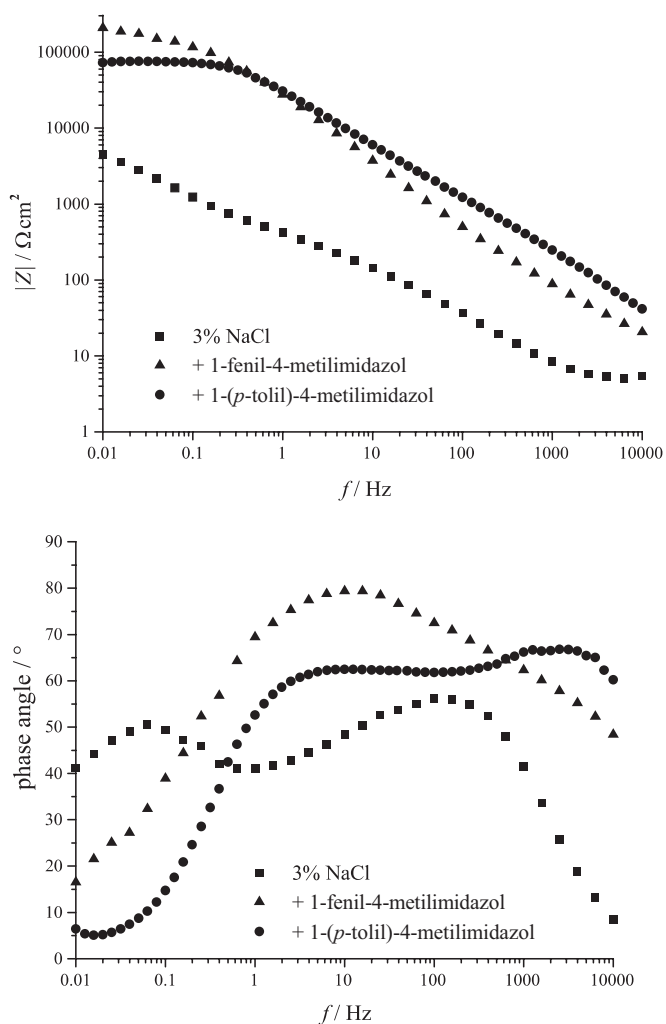
funkciju frekvencije pobude. Bitna prednost ove metode je da se pri mjerenju primjenjuje vrlo mali signal pobude (5–10 mV), zbog čega ne dolazi do promjene ispitivanog sustava.^{19,20} Ovim mjerenjima moguće je dobiti različite informacije o sustavu kao što su: kapacitet električnog dvosloja, otpor prijenosu naboja, otpor elektrolita i dr.



Slika 5 – Impedancijski spektri bakra izmjereni nakon 2 h izlaganja elektrode otopini $w = 3\%$ NaCl sa i bez ispitivanih inhibitora korozije

Fig. 5 – Impedance spectra for copper immersed for two hours in $w = 3\%$ NaCl with and without the addition of studied corrosion inhibitors

U ovome radu su tijekom 24 h snimani impedancijski spektri bakra u kloridnim otopinama s dodatkom inhibitora i bez njega. Mjerenja su provođena na potencijalu otvorenog kruga uz signal pobude od 10 mV, u području frekvencija od 10^5 do 10^{-2} Hz. Na slikama 5 i 6 jasno je vidljivo da se ukupna impedancija bakra znatno povećava s dodatkom ispitivanih inhibitora korozije, što znači da ovi spojevi koče proces korozije bakra. Nakon 2 h izlaganja elektrode korozivnom mediju (slika 5) ukupna impedancija uz inhibitor znatno je veća od one u neinhibiranoj otopini. Iz rezultata mjerenja vidljivo je da u navedenom razdoblju 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazol djelotvornije usporava korozijski proces od 1-fenil-4-metilimidazola. Impedancijski spektri bakra snimljeni nakon 20 h (slika 6) pokazuju da oba ispitivana inhibi-

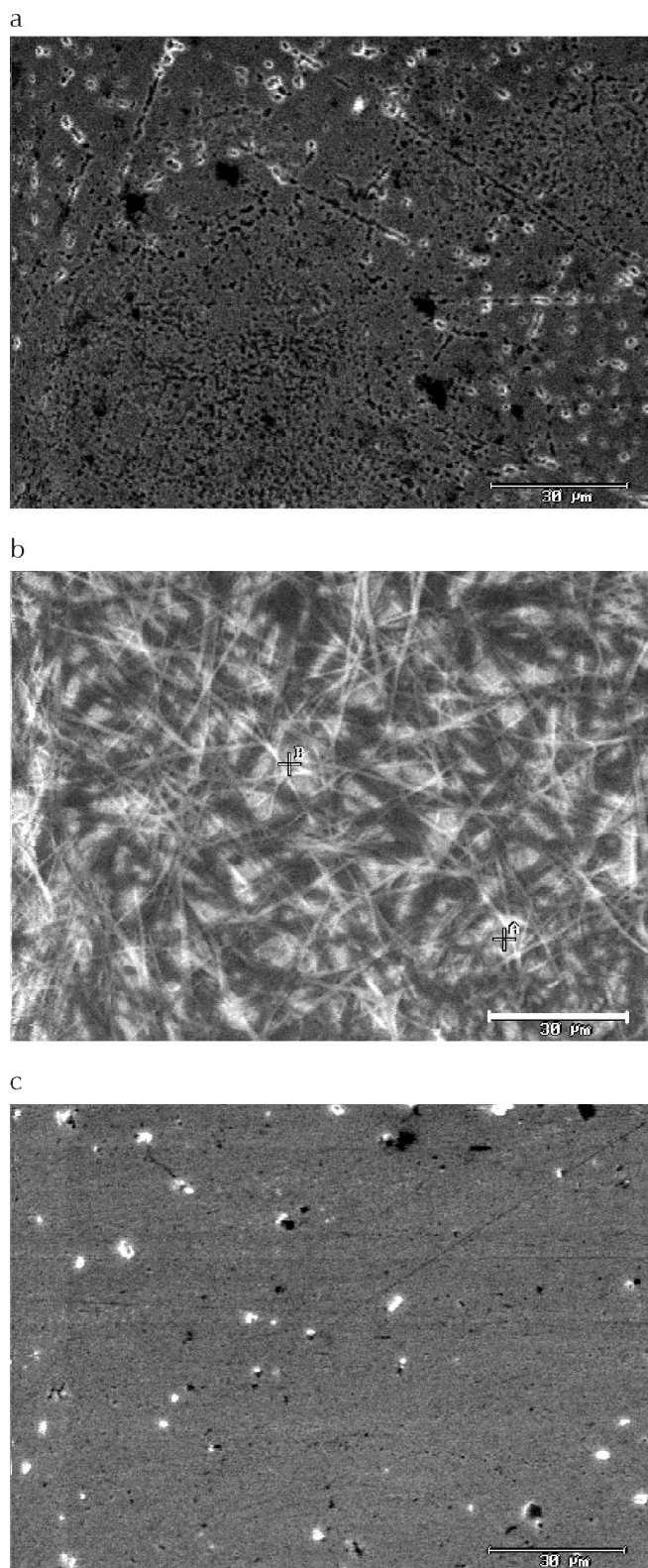


Slika 6 – Impedancijski spektri bakra izmjereni nakon 20 h izlaganja elektrode otopini $w = 3\%$ NaCl sa ispitivanih inhibitora korozije i bez njih

Fig. 6 – Impedance spectra for copper immersed for 20 h in $w = 3\%$ NaCl with and without the addition of studied corrosion inhibitors

tora i nakon duljeg vremena djelovanja agresivnog medija ne gube svoja zaštitna svojstva. Usporedbom impedancijskih spektara snimljenih nakon 2 h i nakon 20 h uočava se da se ukupna impedancija bakra dodatkom 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazola nije znatnije promijenila. Međutim, u prisutnosti 1-fenil-4-metilimidazola zaštitna svojstva površinskog sloja znatno su veća nakon 20 h nego nakon 2 h. Iz ovog se može zaključiti da ovaj spoj postupno formira zaštitni sloj na površini bakra.

Da bi se razjasnile razlike u ponašanju između ova dva strukturno vrlo slična spoja, provedena su i dodatna ispitivanja pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Slika 7a pokazuje izgled površine bakrenog uzorka koji je 2 h bio izložen korozivnom djelovanju kloridne otopine. Na snimci su jasno vidljiva korozijska oštećenja površine. 1-fenil-4-metilimidazol već nakon 30 min formira mrežaste strukture na površini metala. Atomska mikroskopija (Atomic Force Microscopy, AFM)²¹ je pokazala da ove mrežaste strukture postaju s vremenom sve deblje i gušće te s vremenom potpuno pokrivaju površinu metala. Iz tih ispitivanja



Slika 7 – SEM-snimke površine bakrenog uzorka snimljene nakon 2 h izlaganja otopini $w = 3\%$ NaCl (a); nakon 30 min u $w = 3\%$ NaCl uz dodatak 1-fenil-4-metilimidazola (b); te nakon 2 h u $w = 3\%$ NaCl uz dodatak 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazola (c)

Fig. 7 – SEM images of copper in $w = 3\%$ NaCl solution after 2-h immersion (a); after 30-min immersion in 3% NaCl with addition of 1-phenyl-4-methylimidazole (b); after 2-hour immersion in $w = 3\%$ NaCl with addition of 1-(*p*-tolyl)-4-methylimidazole (c)

proizlazi da taj inhibitor korozije stvara kompleksni trodimenzionalni zaštitni sloj na površini bakra. Na bakrenom uzorku koji je bio uronjen u kloridnu otopinu 1-(*p*-tolil)-4-metilimidazola nije došlo do formiranja takvih struktura. Usporedbom slika 7a i 7c vidi se da je površina uzorka znatno slabije korodirala od one u neinhibiranoj otopini. Zbog toga se može pretpostaviti da ovaj inhibitor na površini bakra stvara tanki adsorbirani film inhibitora koji usporava korozijski proces.

Zaključci

Iz rezultata potenciodinamičkih ispitivanja proizlazi da svi ispitivani derivati imidazola pokazuju inhibitorско djelovanje, no ono znatno ovisi o strukturi molekule inhibitora. U ispitivanom nizu spojeva inhibitorска djelotvornost raste s povećanjem molekulske mase spoja, a najveća je kod spojeva sa supstituiranim fenilnim prstenom. Povišenjem temperature dolazi do opadanja inhibitorсke djelotvornosti spojeva koji sadrže fenilni prsten, dok se djelotvornost spojeva bez fenilnog prstena ne mijenja s promjenom temperature. Istraživanje ponašanja dva najdjelotvornija spoja, fenilom i toliom supstituiranih 4-metilimidazola, pokazala su da je, iako se radi o strukturno vrlo sličnim spojevima, koji daju i vrlo sličan stupanj zaštite, mehanizam njihovog inhibitorскоg djelovanja vrlo različit. 1-tolil-4-metilimidazol u vrlo kratkom vremenu na površini bakra stvara tanki film adsorbiranog inhibitora koji u znatnoj mjeri smanjuje brzinu korozije bakra i čija se zaštitna svojstva ne mijenjaju bitno s vremenom.

Uz 1-fenil-4-metilimidazol postupno dolazi do formiranja mrežastog trodimenzionalnog zaštitnog sloja na površini bakra. Zaštitna svojstva inhibitorскоg sloja poboljšavaju se s vremenom, što je moguće pratiti pomoću EIS.

Rezultati istraživanja ukazuju na mogućnost primjene ispitivanih derivata imidazola u zaštiti bakra od korozije u kloridnom mediju u cilju zamjene toksičnih industrijskih inhibitora korozije metala.

ZAHVALE

Autorica se zahvaljuje Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa na financiranju ovih istraživanja u okviru znanstvenog projekta 0125012.

Posebnu zahvalnost iskazujem voditeljici projekta prof. dr. sc. Emi Stupnišek-Lisac koja je usmjeravala i poticala moj znanstveno-istraživački rad.

Zahvaljujem se dr. sc. Judit Telegdi s Instituta za kemiju Mađarske Akademije znanosti iz Budimpešte kao i dr. sc. Hissasi Takenouti sa "Université Pierre et Marie Curie" u Parizu, u čijim laboratorijima je proveden dio prikazanih istraživanja.

Popis znakova

List of signs

- A – površina, cm²
– area, cm²
- b – nagib Tafelovog pravca, mV dec⁻¹
– Tafel slop, mV dec⁻¹

- c – koncentracija, mol dm⁻³
– concentration, mol dm⁻³
- d_p – promjer čestice, μm
– particle diameter, μm
- E – korozijski potencijal, mV
– corrosion potential, mV
- j_{kor} – gustoća korozijske struje, μA cm⁻²
– corrosion current density, μA cm⁻²
- m – masa, μg
– mass, μg
- Mr – relativna molekularna masa
– relative molecular mass
- t – vrijeme, h
– time, h
- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- z – inhibitorска djelotvornost, %
– inhibiting efficiency, %

Literatura

References

1. <http://www.corrosioncost.com>, CC Technologies, USA, 2001.
2. H. H. Uhlig, R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons, New York, 1985, str. 263-277.
3. Y. I. Kuznetsov, Organic Inhibitors for Corrosion of Metals, Plenum Press, New York, 1996, str. 41.
4. A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhlisse, S. Kertit, K. Elkacem, Ann. Chim. Sci. Mat. **25** (2000) 437.
5. A. Popova, M. Christov, S. Raicheva and E. Sokolova, Corr. Sci. **46** (2004) 1333.
6. K. Es-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Srhiri and H. Takenouti, Electrochim. Acta **49** (2004) 2771.
7. E. Stupnišek-Lisac, A. Lončarić Božić, I. Cafuk, Corrosion **54** (1998) 713.
8. G. M. Alsop, G. T. Waggy, R. A. Conwag, Journal WPCF **52** (1989) 2452.
9. H. Mukhtar, B. J. Del Tito, M. Das, E. Cherniack, A. Cherniack, D. Bickers, Cancer Res **44** (1984) 4233.
10. R. Gašparac, C. R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 548.
11. R. Gašparac, E. Stupnišek-Lisac, Corrosion **55** (1999) 1031.
12. E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, Electrochim. Acta **47** (2002) 4189.
13. H. P. Lee, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2035.
14. C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, J. Appl. Electrochem. **18** (1988) 374.
15. O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 2825.
16. D. Landolt, Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion, u P. Marcus, J. Oudar (uredn.) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, 1995.
17. H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, Electrochim. Acta **48** (2003) 985.
18. D. Landolt, Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, An. Univ. Ferrara, 2000, str. 1143.
19. F. Mansfeld, Corrosion **36** (1981) 301.
20. J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons: New York, 1987.
21. H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, J. Appl. Electrochem. **34** (2004) 545.

SUMMARY**Influence of Imidazole Derivatives on Copper Corrosion***H. Otmačić*

Inhibiting efficiency of non-toxic imidazole derivatives (presented on Figure 1), as copper corrosion inhibitors in $w = 3\%$ NaCl solution, was studied in the present work. Electrochemical investigations performed by potentiodynamic polarization measurements have shown that all studied compounds decrease the rate of copper corrosion while their inhibiting efficiency increases with molecular mass (Table 1). Except the molecular mass, the nature of the substituent significantly influences the inhibiting property. Compounds containing alkyl substituent show lower inhibiting efficiency than aryl containing imidazoles, but their efficiency is temperature independent while the efficiencies of aryl substituted imidazoles slightly decrease with the increase of temperature (Fig. 3). Furthermore, alkyl imidazoles influence more on cathodic corrosion reaction, while aryl imidazoles have more influence on anodic corrosion reaction.

Additional electrochemical (EQCM and EIS) and spectroscopic investigations have shown that, even between the two most efficient corrosion inhibitors, 1-phenyl-4-methylimidazole and 1-(*p*-tolyl)-4-methylimidazole, exist important differences in the mechanism of retardation of the corrosion process. The inhibitor that contains the tolyl substituent decreases the corrosion rate of copper due to the formation of thin layer of adsorbate, while in the case of 1-phenyl-4-methylimidazole, formation of thick layer can be followed with time (Fig. 4). From EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) studies, it was observed that these inhibitors significantly increase absolute impedance of copper which shows that they efficiently protect copper from corrosion. In the case of 1-phenyl-4-methylimidazole absolute impedance increases in time (Fig. 5 and 6) which means that the protective layer is slowly forming on the metal surface. Studies performed in the presence of 1-(*p*-tolyl)-4-methylimidazole showed that already after short immersion time (Fig. 5) very protective surface film is formed and it remains stable in time (Fig. 6.)

Investigations performed by SEM and AFM measurements confirm that 1-phenyl-4-methylimidazole forms three-dimensional protective surface layer while in the presence of 1-(*p*-tolyl)-4-methylimidazole copper surface is protected by a thin inhibitor film.

*Department of Electrochemistry
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Savska 16, 10000 Zagreb, Croatia*

*Received July 15, 2005
Accepted March 9, 2006*