

# Korozijska zaštita bakra karboksilnim kiselinama

---

Pezić, Ena

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:373497>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ena Pezić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ena Pezić

**KOROZIJSKA ZAŠTITA BAKRA KARBOKSILNIM  
KISELINAMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv.prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv.prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Izv.prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Izv.prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2019.

*Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Također se zahvaljujem i mag. appl. chem. Dajani Mikić za svu pomoć koju mu je pružila pri izradi rada.*

*Hvala mojim roditeljima i sestri koji su mi uvijek bili podrška tijekom čitavog studija.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je istražiti korozijsku zaštitu bakra pomoću samoorganizirajućih monoslojeva stearinske kiseline u 3%-tnoj otopini NaCl-a kroz 24 dana mjerenja. Ispitivani uzorci su bili tretirani stearinskom kiselinom, pri čemu je dio uzoraka prethodno oksidiran u otopini NaOH ili u vreloj vodi.

Mjerenja su se provodila elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom (AC) i istosmjernom (DC) strujom. Od DC tehnika su se provodila metoda Tafelove ekstrapolacije i metoda linearne polarizacije, dok se od AC tehnika koristila elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Za ispitivanje površinskih karakteristika uzorka koristila se goniometrija i infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR).

Dobiveni rezultati mjerenja su pokazali da najlošiju zaštitu bakra pokazuje uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$  te uzorak oksidiran u vreloj vodi jer je polarizacijski otpor pao već nakon 2. dana mjerenja. Uzorci tretirani s  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  sa ili bez dodatne oksidacije u u hidroksidu su pokazali bolju zaštitu. Najdugotrajnija zaštita postignuta je kod uzorka koji tretiran stearinskom kiselinom veće koncentracije, bez prethodne oksidacije u otopini NaOH ili vreloj vodi.

**Ključne riječi:** Korozijska zaštita, bakar, elektrokemijske metode, stearinska kiselina

## **ABSTRACT**

The aim of this work is to investigate the corrosion protection of copper using self-assembled monolayers of stearic acid in 3% NaCl solution over 24 days of measurement. The test specimens were treated with stearic acid, with some of the specimens being pre-oxidized in NaOH solution or in hot water.

The measurements were taken by alternating current (AC) and direct current (DC) electrochemical methods. From the DC techniques, the Tafel extrapolation method and the linear polarization method were applied, while the AC technique used was electrochemical impedance spectroscopy. Goniometry and Fourier Transform Infrared spectrometry (FTIR) were used to test the surface characteristics of the sample.

The results of the measurements showed that the sample treated with stearic acid,  $c(\text{SK})=10^{-3}$  M showed the lowest protection of copper, followed by the sample oxidized in hot water, since the polarization resistance of these samples decreased after the second day of the measurement. Samples treated with  $c(\text{SK})=10^{-2}$  M with or without additional oxidation in u hydroxide showed better protection. The longest lasting protection was obtained for a sample treated with the solution with higher concentration of stearic acid, without prior oxidation in NaOH solution or hot water.

**Key words:** Corrosion protection, copper, electrochemical methods, stearic acid

## SADRŽAJ:

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....  | 2  |
| 2.1. Vrste korozije .....   | 2  |
| 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja .....  | 2  |
| 2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada.....   | 3  |
| 2.1.3. Korozija prema korozivnim sredinama.....   | 4  |
| 2.2. Bakar.....   | 5  |
| 2.2.1. Legure bakra .....   | 7  |
| 2.3. Zaštita od korozije .....  | 8  |
| 2.3.1. Elektrokemijska zaštita .....  | 8  |
| 2.3.2. Zaštita obradom korozivne sredine .....  | 9  |
| 2.3.3. Zaštita od korozije prevlakama .....   | 10 |
| 2.4. Samoorganizirajući monoslojevi, SAM-ovi .....  | 11 |
| 2.4.1. Samoorganizirajući monoslojevi karboksilnih kiselina .....   | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....   | 14 |
| 3.1. Priprema uzoraka .....   | 14 |
| 3.2. Elektrokemijska mjerenja .....   | 15 |
| 3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....   | 16 |
| 3.2.2. Metoda linearne polarizacije ili određivanje polarizacijskog otpora .....  | 18 |
| 3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS .....  | 19 |
| 3.3. Metode za određivanje površinskih karakteristika .....   | 22 |
| 3.3.1. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR .....   | 22 |
| 3.3.2. Goniometrija .....   | 23 |
| 4. REZULTATI.....   | 24 |
| 4.1. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije .....   | 24 |
| 4.2. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije .....   | 25 |
| 4.3. Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, EIS.....  | 26 |
| 4.3.1. Rezultati za netretirani uzorak bakra .....  | 26 |
| 4.3.2. Rezultati dobiveni za uzorak tretiran stearinskom kiselinom, $c(\text{SK})= 10^{-3}\text{M}$ .....                           | 29 |
| 4.3.3. Rezultati dobiveni za uzorak tretiran stearinskom kiselinom, $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ .....                            | 31 |
| 4.3.4. Rezultati dobiveni za uzorak oksidiran u NaOH i tretiran otopinom stearinske kiseline, $c(\text{SK})= 10^{-2}\text{M}$ ..... | 33 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.5. Rezultati dobiveni za uzorak oksidiran u vreloj vodi i tretiran otopinom stearinske kisline, $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ ..... | 35 |
| 4.4. Rezultati određivanja površinskih karakteristika bakra .....  | 36 |
| 4.4.1. Kontaktni kut .....   | 37 |
| 4.4.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR).....  | 37 |
| 5. RASPRAVA.....   | 38 |
| 6. ZAKLJUČAK .....   | 41 |
| 7. LITERATURA.....   | 42 |
| 8. ŽIVOTOPIS .....   | 44 |



## 1. UVOD

U današnje vrijeme zbog povećanog onečišćenja zraka, vode i tla dolazi do pojačane korozivnosti okoline što dovodi do većeg propadanja konstrukcijskih metala. Korozija je spontani proces trošenja i razaranja konstrukcijskih metala pri čemu metali prelaze u stanje niže energije. Može uzrokovati brže propadanje konstrukcija što povlači za sobom i skuplje održavanje i popravke istih, dolazi do industrijskih gubitaka, može također doći i do dodatnog onečišćenja okoliša čime se ugrožava zdravlje ljudi i životinja i dr. Zbog njihove velike električne vodljivosti korozija metala je elektrokemijske prirode.

Jedan od najstarijih i prvih obrađivanih metala bio je bakar. Na početku se koristio za izradu nakita, a otkrićem da se bakar može obraditi počela je izrada alata, i oružja. U današnje vrijeme, zbog svojih dobrih osobina, kao što su dobra mehanička svojstva te korozijska otpornost, uporaba bakra raste iz dana u dan u svim tehničkim područjima.

Kako se uporaba metalnih konstrukcija se više povećava potrebno je posvetiti puno više pažnje zaštiti metala od korozije. Najčešći načini zaštite metala su elektrokemijskim metodama, obradom korozivne sredine, zaštita prevlakama te jedan od najnovijih načina je pomoću samoorganizirajućih monoslojeva (SAM) raznih organskih kiselina.

SAM-ovi su uređene strukture koje se spontano adsorbiraju na površini metala pri čemu stvaraju zaštitni sloj koji sprječava difuziju kisika i utjecaje okoliša na metal. Jedna od čestih organskih kiselina koja se istraživala u zaštiti metala je stearinska kiselina. Na legurama Cu-Ni ili Cu-Zn se pokazala kao dobar izbor za zaštitu od korozije. U ovom istraživanju je cilj bio ispitati zaštitu na čistom bakru kako bi se vidjelo koliki utjecaj imaju drugi elementi na formiranje zaštitnog filma.

## 2. TEORIJSKI DIO

Korozija je spontani proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala. Može biti uzrokovana kemijskim, fizikalnim i/ili biološkim agensima. To je proces koji se može usporiti, ali ne i zaustaviti. Metali se u prirodi najčešće nalaze u vezanom stanju. U pirometalurškim procesima dodaje se energija prilikom prerade ruda ili spojeva u metal. Zbog dodavanja energije metal se nalazi u visokoenergetskom stanju. Kako svaki materijal teži stanju niže energije, metal korodira jer nastoji prijeći u stabilnije stanje spojeva iz kojih je dobiven, tj. u stanje niže energije. [1]

### 2.1. Vrste korozije

Koroziju možemo podijeliti prema:

- mehanizmu djelovanja,
- izgledu korozijskog napada i
- korozivnim sredinama.

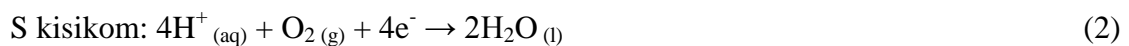
#### 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja dijelimo je na elektrokemijsku i kemijsku koroziju. Elektrokemijska korozija se javlja kod metala zbog njihove velike električne vodljivosti. To je najrašireniji oblik korozije te se događa u prisutnosti elektrolita.

U ovom mehanizmu sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, a to su anodna (A) i katodna (K) reakcija. Anodna reakcija oksidacije podrazumijeva otapanje metala, dok se na katodnoj reakciji događa redukcija najčešće kisika ili vodika: [1]



K: a) u kiselom mediju



b) u neutralnom mediju



Djelovanje korozijskih galvanskih članaka nastalih na površini metala koja je izložena elektrolitu uzrokuje elektrokemijsku koroziju. U anodnom dijelu metal se troši otapanjem u elektrolitu pri čemu oslobađa elektrone koji kroz metal putuju do katodnog područja gdje se vežu s oksidansima iz okoline.

Kemijska korozija je korozija nastala kemijskim reakcijama između metala i okoline. Događa se u neelektrolitima i suhim plinovima, a podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. Najčešća kemijska korozija je oksidacija metala kisikom pri čemu se stvori oksid. Oksid tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja. Stvaranjem filma te povećanjem njegove debljine, oksidacija se usporava. [1,2]



### 2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada

Prema izgledu korozijskog napada, koroziju dijelimo na jednoliku, koroziju u procijepu, interkristalnu, transkristalnu, kontaktnu ili galvansku, jamičastu i dr.

Jednolika korozija je najčešći oblik korozije koja se lako uočava te ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala.



Slika 1. Jednolika korozija [4]

Jamičasta korozija je lokalizirani oblik korozije. Teško se uočava te je zbog tog opasniji oblik korozije. Nastaje zbog razlike u svojstvima korozijske okoline ili samog materijala na

mikroskopskoj razini, tj. pucanja pasivnog filma, defekata u zaštitnim prevlakama ili nehomogenosti metalne površine.

Korozija u procijepu je također lokalizirani oblik korozije. Pojavljuje se na dijelu metala koji se nalazi u zaštićenom ili ograničenom okolišu u usporedbi s ostatkom metala zbog razlike u koncentraciji klorida, kisika ili pH vrijednosti elektrolita.

Kontaktna ili galvanska korozija nastaje prilikom kontakta dva metala različitih potencijala u prisutnosti elektrolita. Metali čine galvanski par pri čemu je metal negativnijeg elektrodnog potencijala anoda koja se otapa, a metal s pozitivnijim vrijednostima standardnog elektrodnog potencijala katoda i on ostaje zaštićen. Što je veća razlika između potencijala dva metala to je intenzitet kontaktne korozije veći.



Slika 2. Galvanska (kontaktne) korozija [4]

Transkristalna korozija je najčešća u visokolegiranim čelicima, a nastaje u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika.

Interkristalna korozija je lokalizirani oblik korozije. Teško se primjećuje, a uzrokuje naglo smanjenje čvrstoće i žilavosti materijala. Ona nastaje uz granicu zrna metala ili legura zbog prisutnosti segregata i precipitata. [2]

### **2.1.3. Korozija prema korozivnim sredinama**

Prema korozivnim sredinama, koroziju dijelimo na: atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u suhim plinovima, u neelektrolitima, u elektrolitima, koroziju u moru, koroziju u betonu, u ljudskom tijelu, koroziju zbog lutajućih struja i dr.

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a nastaje pod utjecajem vlage i kisika. Ovisno u kojoj atmosferi se nalazi, bilo morskoj, industrijskoj, gradskoj ili ruralnoj, njen

intenzitet je različit. Dok će na brzinu atmosferske korozije utjecati temperatura, debljina elektrolita, sastav legure, pasivni filmovi, produkti korozije i drugi.

Korozija u elektrolitima je elektrokemijska i može biti u vodenim otopinama lužina, soli i kiselina.

Korozija u neelektrolitima je kemijska korozija. Najčešće se javlja u nafti i organskim otapalima.

Korozija u suhim plinovima je također kemijska korozija. Na metalima nastaju oksidi ili neki drugi kemijski spojevi pod djelovanjem plinova i visokih temperatura.

Korozija zbog lutajućih struja može biti prisutna u vodi ili tlu. Javlja se kod ukopanih cijevi, cjevovoda i podzemnih objekata tako što se inducirane struje koncentriraju oko metalnog predmeta.

Korozija u betonu se može javiti zbog penetracije kloridnih iona ili karbonatizacije koja smanjuje pH porne vode u betonu. Beton je lužnat i nalazi se u pasivnom stanju te pojavom korozije dolazi do otkidanja zaštitnog sloja betona, nastajanja pukotina, promjene u mehaničkim svojstvima i smanjenja nosivosti konstrukcije. [1,2]

## **2.2. Bakar**

Elementarni bakar je metal sjajne svijetlo crvene do crvenkastosmeđe boje, prijelazni je metal i jedan od tri poznata obojena metala. U čistom stanju je jako žilav i rastezljiv materijal, ali i relativno mekan. Može se lemiti i zavarivati te izvlačiti u vrlo tanke žice jer je kovak i lako obradiv. Posjeduje izvanrednu električnu vodljivost zbog čega se koristi u elektronici i električnim instalacijama. Također se koristi u termoenergetskim postrojenjima zbog svoje velike toplinske vodljivosti.

U prirodi je rijetko u elementarnom stanju, a može se naći raspršen u stijenama u obliku pločica, sitnog zrnja ili grančica. Najviše je prisutan u sulfidnim rudama kao što su halkozin, halkopirit, bornit i dr., zatim u oksidnim rudama, u kupritu te u karbonatnim rudama kao što je zeleni malahit ili plavi azurit. Iz halkopirita se dobije oko 80% svjetske proizvodnje bakra, a slijede halkocit, azurit, zeleni malahit, brohantit te kuprit. [3]



*Slika 3. Bakar [3]*

Bakar se ne otapa u razrijeđenim kiselinama i neoksidirajućim kiselinama zbog svog pozitivnog redoks potencijala.

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = + 0,337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{+}) = + 0,520 \text{ V}$$

Budući da je reduksijski elektrodni potencijal bakra pozitivniji od vodika, on reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Jer ne pasivira moguće je otapanje u oksidirajućem mediju ili se stvara kompleks. Korozijski je otporan u neoksidirajućim kiselinama, ali korodira u klorovodičnoj, sumpornoj i koncentriranoj dušičnoj kiselini.

U vodi, tlu ili vlažnoj atmosferi bakar se prekriva patinom. To je zelenkasto-plavkasti sloj produkata korozije koji ima snažno zaštitno djelovanje. Često se namjerno potiče i stvara u skulpturama i kipovima zbog zaštite od utjecaja okoline. Patina sadrži bakrov hidroksid i neku sol ovisno o mediju koji utječe na bakar. Ako je medij slatka voda, tlo ili čista atmosfera nastaje karbonatna patina čiji je sastav jednak mineralu malahit,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Sulfatna patina se javlja u industrijskoj atmosferi i u tlu koji sadrži sulfate. Sastav sulfatne patine odgovara mineralu brohanit,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  ili mineralu posnjakit,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ , uz molekulu vode. Postoji i kloridna patina koja se pojavljuje u slanom tlu ili morskoj vodi. Njen sastav odgovara mineralu atakamitu  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . [1]

### 2.2.1. Legure bakra

Još jedna važna primjena bakra je u metalurgiji, odnosno dobivanje legura. Legure bakra su odličnih mehaničkih svojstava, korozijski su otpornije, čvršće su od elementarnog bakra, lakše se lijevaju, zavaruju i sl. Nedostatak je što imaju nižu električnu i toplinsku vodljivost. Bakar se najčešće legira s cinkom, aluminijem, niklom, manganom, silicijem i kositrom.

Bakrene legure se mogu podijeliti prema sastavu na: bronce, mjedi, tehničke legure bakra i bakar s manjim dodacima primjesa. [3]

Obični mjed je legura bakra s 20-40% cinka. Postoje i specijalne vrste mjedi koje sadrže dodatke kao što su silicij, nikal, kositar, aluminij i dr.

Alpaka ili novo srebro se dobije visokim legiranjem bakra s cinkom i niklom. Primjenjuje se umjesto srebra u dekorativnim predmetima ili u priboru za jelo. Mjed je postojanija od bakra u vrućim oksidacijskim plinovima zbog nastajanja površinskog zaštitnog sloja oksida. Otporno je na kloride i organske kiseline. Mjed koji sadrži visok udio cinka je sklon decinkaciji. To je otapanje cinka iz mjedi u slatkoj, slanoj vodi, određenim kiselim i slabo lužnatim otopinama. Decinkaciju je moguće spriječiti legiranjem s arsenom i kositrom. Mjed se koristi u dekorativnim predmetima, puhaćim instrumentima, namještaju i dr.

Druga najčešća legura bakra su bronce. To su legure bakra s kositrom uz primjese aluminija, olova, silicija, nikla i dr.

Postoji veliki broj različitih bronci ovisno o njihovom sastavu.

Prava ili kositrena bronca sadrži više od 80% bakra, tvrđa je, otpornija na koroziju, pogodnija za poliranje i lijevanje od bakra. Povećanjem udjela kositra do 27% povisuje se čvrstoća i tvrdoća, ali smanjuje žilavost.

Topovska ili Uhacijeva bronca sadrži 92% bakra i 8% kositra, dok fosforna bronca sadrži mali udio fosfora čime se povećava tvrdoća i žilavost.

Sastav aluminijske bronce je 88-92% bakra i 8-12% aluminija, kemijski je otporna i lako se obrađuje.

Niklena bronca sadrži 8-16% nikla, 1-3% aluminija dok je ostatak bakar. Koristi se za otkivke pri visokim temperaturama.

Olovna bronca se koristi za ležaje u strojarstvu te sadrži 50% bakra.

Strojarska bronca ili crveni lijev je legura od 85% bakra, 8% cinka i 7% kositra, a koristi se najviše u strojarstvu.

Bronca za lijevanje zvona ima 75-80% bakra i 20-25% kostira, za izradu gongova sadrži 88% bakra i 12% kositra te bronca za umjetničke odljeve sadrži 10–25% kositra i malu količinu cinka. [1]

## **2.3. Zaštita od korozije**

U današnje vrijeme metali imaju sve veću primjenu te zbog većeg onečišćenja okoliša dolazi do pojačane korozije, zbog tog je potrebno posvetiti više pažnje u zaštiti od korozije nego prije.

Primjenom novih tehnologija je moguće spriječiti četvrtinu šteta nastalih korozijom. [1]

Najčešća zaštita materijala od korozije su:

- prevlakama,
- obradom korozijske sredine i
- elektrokemijskom zaštitom.

### **2.3.1. Elektrokemijska zaštita**

Elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna.

Katodna zaštita je jedna od najvažnijih metoda zaštite od korozije. Primjenjuje se u elektrolitima. Metal koji želimo zaštititi se katodno polarizira, odnosno elektrodni potencijal metala se pomiče prema negativnijim vrijednostima.

Postoje dvije vrste katodne zaštite, a to su djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje i katodna zaštita žrtvovanom anodom.

Kod katodne zaštite uz vanjski izvor struje, struja se kreće od pozitivnog pola izvora istosmjerne struje prema anodnom uzemljenju. Nakon čega ulazi u tlo, a iz tla struja dolazi do oštećenog mjesta na konstrukcijskom materijalu. Prolaskom kroz metal dolazi do točke drenaže te se ponovo vraća do negativnog pola izvora struje.

Katodna zaštita žrtvovanom anodom nema vanjski izvor struje, nego je sam sustav izvor struje. Anoda je žrtvovani metal i ima negativniji elektrodni potencijal od katode koja je metal koji želimo zaštititi. Između dva metala različitih potencijala koji se nalaze u elektrolitu, protječe struja. Najčešće se u praksi koristi magnezij, aluminij ili cink.



Anodna zaštita se temelji na postizanju pasivnosti metala anodnom polarizacijom. Kao kod katodne zaštite, anodna zaštita ima dva načina primjene: pomoću vanjskog izvora struje i katodnim protektorom.

Anodna zaštita pomoću vanjskog izvora struje se temelji na anodnoj polarizaciji metala koji se drži u području pasiviranja.

Anodna zaštita katodnim protektorom se temelji na spajanju metala koji se zaštićuje s metalom koji ima pozitivniji elektrodni potencijal, kao što je srebro, platina ili paladij. [1,2]

### **2.3.2. Zaštita obradom korozivne sredine**

Postoje dva način zaštite metala obradom korozivne sredine: uklanjanjem aktivatora korozije i uvođenjem inhibitora korozije.

Aktivatori korozije mogu se ukloniti neutralizacijom kiselina, uklanjanjem soli iz vode, uklanjanjem čvrstih čestica, sniženjem relativne vlažnosti zraka te uklanjanjem kisika iz vode. Lužinom se neutraliziraju kiseline u vodenim otopinama. Kisik iz vode je moguće ukloniti kemijskim, termičkim ili desorpcijskim postupkom. Filtriranjem se uklanjaju čvrste čestice iz zraka ili vode. Soli se uklanjaju pomoću ionskih izmjenjivača dok se relativna vlažnost zraka snižava povišenjem temperature za nekoliko stupnjeva iznad vanjske temperature.

U praksi se često primjenjuju inhibitori korozije metala. Inhibitori su tvari koje usporavaju brzinu korozije metala, a dodaju se u malim količinama u korozivni medij.

Prema sastavu i svojstvima mogu biti alkalni i neutralni, hlapljivi i nehlapljivi, organski i anorganski i dr.

Prema mehanizmu djelovanja mogu biti anodni, katodni i mješoviti.

Anodni inhibitori djeluju tako što stvaraju netopljive zaštitne filmove na anodnim mjestima ili smanjuju brzinu prijelaza iona u otopinu.

Katodni inhibitori usporavaju katodnu reakciju ili smanjuju površinu katodnih dijelova. Mješoviti inhibitori djeluju i na katodnu i anodnu reakciju. Često se nazivaju i adsorpcijski inhibitori jer su to organske molekule koje se adsorbiraju na metalnu površinu. Prema sigurnosti mogu biti sigurni i opasni. S obzirom da se inhibitori dodaju u malim količinama, ako je koncentracija inhibitora ispod kritične vrijednosti, mogu znatno ubrzati brzinu korozije i njih nazivamo opasni inhibitori, dok su sigurni oni koji ne ubrzavaju brzinu korozije metala.

### 2.3.3. Zaštita od korozije prevlakama

Površina konstrukcijskih metala određuje njihovu kvalitetu i dugotrajnost te se zbog tog danas posvećuje velika pažnja površinskim tehnologijama. Još jedan način zaštite metala od korozije su prevlake. Prije nanošenja same prevlake potrebno je površinu metala pripremiti i ukloniti s nje nečistoće, masti, produkte korozije i dr.

Metalne prevlake štite metal od korozije, ali i mijenjaju neka fizikalno-mehanička svojstva kao što su tvrdoća, dekorativnost, električna vodljivost i dr. Mogu biti katodne i anodne. Elektroodni potencijal katodnih prevlaka je pozitivniji od elektroodnog potencijala metala koji želimo zaštititi. Najčešće metalne prevlake su od zlata, srebra, kroma, nikla, kositra i olova na niskolegiranom i ugljičnom čeliku.

Kod anodnih prevlaka, elektroodni potencijal prevlake je negativniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Primjer ovih prevlaka su prevlake kadmija i cinka na ugljičnom čeliku.

Anorganske nemetalne prevlake se mogu dobiti termo-mehaničkim ili kemijskim putem. Kemijskim putem se dobiju fosfatne i oksidne prevlake dok termo-mehaničkim dobijemo emajl prevlake. Emajliranje je prevlačenje metala specijalnim vrstama stakla kao što je borosilikat. Ove prevlake se koriste kod zaštite metala u jako agresivnim sredinama.

Keramičke prevlake štite površinu metala od trošenja te i karakterizira velika čvrstoća, tvrdoća, kemijska otpornost i visoko talište. Mogu se nanijeti galvanskim, sol-gel, PVD i CVD postupkom ili toplinskim špricanjem.

U praksi najveću primjenu imaju organske prevlake. One su jeftine, štite metal od utjecaja okoline i traju 5-20 godina. Osnovni sastojci organskih premaza su veziva, otapalo, pigmenti i aditivi. [1,2]



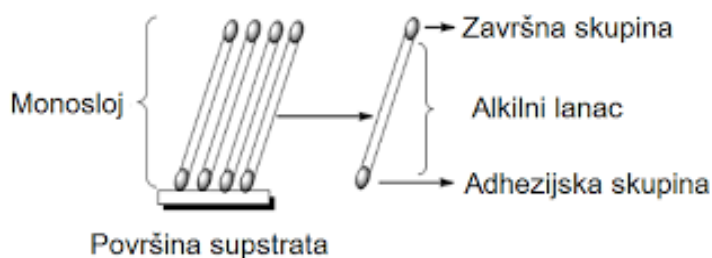
*Slika 4.* Primjer nanošenja organske prevlake prskanjem pomoću mlaznice [5]

## 2.4. Samoorganizirajući monoslojevi, SAM-ovi

Jedan od najnovijih načina zaštite od korozije je nanošenje organskih samoorganizirajućih monoslojeva ili engl. self-assembled monolayers. To su filmovi organskih molekula koje spontano formiraju uređene strukture na površini supstrata. Nastaju adsorpcijom molekula na površini čvrstog supstrata. Mogu se adsorbirati iz tekuće ili plinovite faze. Neke od metoda stvaranja SAM-ova su uranjanje metala u otopinu organske kiseline ili izlaganjem supstrata parama organske kiseline. Najčešće se primjenjuje adsorpcija iz otopine zbog jednostavnosti postupka.

Adsorpcija iz otopine ovisit će o nekoliko parametara kao što je temperatura, čistoća adsorbata, koncentracija adsorbata u otopini te nečistoće i kontaminacija supstrata. Nečistoće adsorbata mogu utjecati na konačna fizikalna svojstva SAM-ova. Mala koncentracija adsorbata u otopini zahtijeva provođenje dužeg vremena supstrata u otopini. Kontaminacija i nečistoće prisutne u supstratu mogu prouzročiti defekte na monoslojevima. Konačna struktura SAM-ova ovisi također o dužini lanca te strukturi adsorbata i supstrata. [7]

Molekule spojeva koji mogu formirati SAM-ove se u principu sastoje od tri grupe, a to su adhezijska ili grupa "glave", alkilni lanac te završna grupa. Adhezijska grupa posjeduje afinitet prema metalu pri čemu se kemisorpcijom veže na supstrat. Nakon tog se alkilni lanci počinju organizirati uslijed djelovanja van der Waalsovih sila. Završne grupe su najudaljenije od supstrata te pomoću njih modificiramo površinu metala, odnosno o završnoj grupi ovise kemijska i fizikalna svojstva monosloja. Molekule mogu adsorbirati nasumično ili u dvodimenzionalnom "ležećem" položaju. Kroz period od nekoliko minuta do nekoliko sati se počinju stvarati kristalne ili semikristalne strukture nanodimenzija. [7,13]



Slika 5. Prikaz struktura SAM-ova na površini supstrata [6]

Adhezijska skupina se bira ovisno o svojstvima supstrata. Često se koriste tioli, silani, fosfonati, karboksilne kisline i dr. Supstrati mogu biti ravne površine kao što su silikoni i metali ili zaobljene površine kao što su nanočestice. Za plemenite metale npr. zlato, najčešće se koriste tioli. U najnovijim istraživanjima selenidi i teluri su našli primjenu. Za formiranje stabilnih monoslojeva na površini nemetala koriste se karboksilne kiseline. [7]

SAM-ovi su danas pronašli veliku primjenu u zaštiti od korozije jer se mogu formirati jednako na grubim ili glatkim površinama. Ako su prisutni defekti, slojevi će se sami regenerirati. Svojstva monosloja možemo mijenjati promjenom molekula koje ga čine, a korištenjem jako malo adsorbata se može pokriti velika površina. Također, monoslojevi omogućavaju bolju kontrolu nad slaganjem i načinom vezanja molekula. Nažalost, postoje neki nedostaci kao što je slabija mehanička, kemijska i termička otpornost. [6]

#### **2.4.1. Samoorganizirajući monoslojevi karboksilnih kiselina**

SAM-ovi karboksilnih kiselina su jedni od najstarijih istraživanih samoorganizirajućih monoslojeva. Prvu pripremu monoslojeva nastalih adsorpcijom površinski aktivne tvari na čistu metalnu površinu je objavio W.A. Zisman 1946. godine. Nažalost, potencijal ovog istraživanja nije tada bio prepoznat.

Allara i Nuzzo su pokazali da se SAM-ovi alkantiola na zlatu mogu pripremiti adsorpcijom di-n-alkil disulfida iz razrijeđene otopine, pri čemu monoslojevi dobijaju značajniji interes. [13] Ova dva znanstvenika su pokazala da se na relativno inertnoj površini zlata mogu dobiti uređene i pravilno orijentirane bifunkcionalne organske molekule.[14] Allara i Nuzzo su, 1985. godine, također istraživali adsorpciju n-karboksilne kisline na aluminijskom oksidu pri čemu su pokazali da bitnu ulogu ima veličina lanca kiseline, odnosno korištenjem kiseline s lancem od C<sub>12</sub> ili više se dobiju gusto pakirani monoslojevi. [10] Drugi znanstvenici, kao Tao i njegovi suradnici, su pokazali da struktura adsorbiranog filma jednako ovisi o površini supstrata kao i o duljini lanca kiseline. Također su pokazali da kemisorpcija karboksilnih kiselina na amorfnim površinama metalnih oksida nije jednoznačna. [17]

U svim slučajevima je zajedničko to da dolazi do kiselobaznih reakcija. Njihova pokretačka sila je formiranje površinskih soli između karboksilnog aniona i površinskog metalnog kationa. Nastale veze tvore monodentatne ili bidentatne monoslojeve koji su nestabilni u vodenom mediju. Oslobođanje vode je potaknuto visokim temperaturama ili vakuumom, pri čemu stvrdnjavanjem ili taljenjem dolazi do formiranja puno stabilnijih SAM-ova. [13,16]

Grubač i suradnici su istraživali na anodiziranoj površini legure magnezija (AZ91D) primjenu SAM-ova stearinske i palmitinske kiseline. Rezultati dobiveni EIS metodom su pokazali značajan utjecaj anodizacije, a posebno modifikacije oksidnog sloja samoorganizirajućim monoslojevima stearinske i palmitinske kiseline na zaštitu legure od korozije u fiziološkim otopinama. [15]

Hajdari i suradnice su također istraživale SAM-ove stearinske i palmitinske kiseline u svrhu poboljšanja korozijske stabilnosti legure bakra i nikla (Cu 70% - Ni 30%) u kloridnom mediju. Proučavan je utjecaj dužine lanca i koncentracije karboksilne kiseline. Rezultati su pokazali da i mala razlika u broju metilnih skupina ima značajan utjecaj na zaštitna svojstva sloja karboksilne kiseline. Stearinska kiselina je pružila dugotrajnu zaštitu dok su se slojevi palmitinske kiseline desorbirali prilikom izlaganja korozivnom mediju. Pomoću AFM metode se pokazalo da adsorpcijom karboksilnih kiselina koncentracije veće od 0,001M iz otopine dobivaju filmovi 3-D strukture. Iako deblji slojevi pružaju bolju otpornost difuziji kisika, nažalost ukupna zaštita nije mnogo poboljšana uspoređujući s tanjim slojevima dobivenih s 0,001M karboksilnom kiselinom. [19]

Žerjav i suradnici su istraživali korozijsku zaštitu karboksilnih kiselina na Cu, Zn i legurama Cu<sub>10</sub>Zn i Cu<sub>40</sub>Zn u simuliranoj urbanoj kiši. Površine su modificirane uranjanjem u etanolnu otopinu karboksilnih kiselina koncentracija 0,01M – 0,1M. Vrijeme uranjanja elektroda u otopinu bilo je između 1min i 6 dana. Sve karboksilne kiseline s dužim lancem su se pokazale kao bolji korozijski inhibitori. Miristinska i djelomično, stearinska kiselina su se pokazale kao dobri inhibitori korozije za bakar i legure pružajući zaštitu veću od 95% i pri niskim koncentracijama. Obje kiseline su bile manje učinkovite na cinku, zaštita je bila do 60%. [20]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada je postići što bolju korozijsku zaštitu bakra formiranjem zaštitnih filmova stearinske kiseline (SK).

#### 3.1. Priprema uzoraka

Za potrebe dobivanja zaštitnih filmova pripremljene su etanolne otopine stearinske kiseline koncentracija  $10^{-3}\text{M}$  i  $10^{-2}\text{M}$ .

Na valjkasti uzorak bakra (Goodfellow 99.9%) je zalemljena bakrena žica koja služi kao metalni kontakt. Tako zalemljena elektroda je uronjena u epoksidnu smolu kao što je vidljivo na slici 6. Radna površina bakra iznosi  $1,539\text{ cm}^2$ .



*Slika 6.* Prikaz radnih elektroda

Elektrode su polirane na uređaju Buehler Metaserv 250 brusnim papirima finoće 800, 1200, 2500 te na kraju glinicom,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (veličine čestica  $0,1\mu\text{m}$ ), kako bi se postigla što glađa površina. Nakon poliranja, elektrode su odmašćene u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji, zatim su isprane vodovodnom vodom te redestiliranom vodom.



Slika 7. Uređaj za poliranje

Nezaštićeni uzorak je podvrgnut oksidaciji na 80°C i 24h.

Formiranje zaštitnog monosloja stearinske kiseline se sastojalo od tri koraka: oksidacije na 80°C kroz 24h, adsorpcije na 40°C na 20h te sušenje od 5h na 80°C.

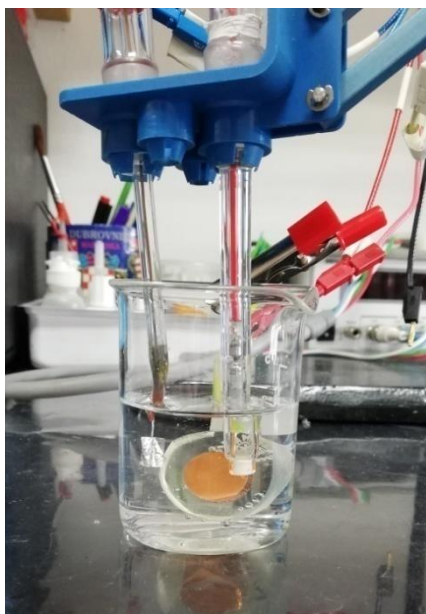
Oksidacija kod hidroksidne zaštite je rađena tako da su elektrode uronjene 10 minuta u 0,1M otopinu NaOH, a zatim je slijedila adsorpcija i sušenje.

Još jedan način pripreme je bila oksidacija pomoću vode. Elektrode su stavljene na 30s u vodu pri 100°C, nakon čega je slijedila adsorpcija na 40°C i 20h te sušenje 5h na 80°C.

Agresivni medij kojem su izložene elektrode je bila 3% otopina NaCl pri čemu se ispitala korozivna postojanost dobivenih zaštitnih monoslojeva.

### 3.2. Elektrokemijska mjerenja

Za određivanje brzine korozije mogu se koristiti razne elektrokemijske metode mjerenja. Možemo ih podijeliti na tehnike s istosmjernom strujom ili DC-tehnike i na tehnike s izmjeničnom strujom ili AC-tehnike. DC-tehnike se temelje na polarizacijskim metodama mjerenja. Cilj je snimiti polarizacijsku krivulju struja-napon pri čemu se dobije slika korozivnog ponašanja određenog materijala u mediju. Mjerenja u ovom radu su se provodila u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom: radna elektroda je ispitivani metal, odnosno bakar, referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda, a protuelektroda je bila inertna platina.



Slika 8. Troelektrodni sustav

AC-tehnike se temelje na izmjeničnoj struji pri čemu ne dolazi do narušavanja sustava za razliku od DC-tehnika. U ispitivanju postojanosti samoorganizirajućih monoslojeva stearinske kiseline, koristile su se sljedeće metode :

- metoda Tafelove ekstrapolacije (DC tehnika) u rasponu  $\pm 150$  mV od potencijala otvorenog krug,
- metoda linearne polarizacije (DC tehnika) u rasponu potencijala  $\pm 20$  mV od potencijala otvorenog kruga,
- metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (AC tehnika) na potencijalu otvorenog kruga uz raspon frekvencija pobude od 100 kHz do 10 mHz i amplitudu pobude od 10 mV.

### 3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Butler-Volmerova jednadžba je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike. Na njoj se temelji metoda Tafelove ekstrapolacije te ona glasi:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (6)$$

gdje je:



$j$  - gustoća struje [A/m<sup>2</sup>]

$j_0$  - gustoća struje izmjene [A/m<sup>2</sup>]

$\eta$  - prenapon,  $\eta = E - E^\circ$  [V]

$\alpha$  - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

$z$  - broj elektrona

$F$  - Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4$  C/mol

$R$  - opća plinska konstanta,  $R = 8,314$  J/Kmol

$T$  - termodinamička temperatura [K]

Ako se prenapon poveća, anodna reakcija oksidacije se ubrzava dok se katodna reakcija redukcije se usporava. Katodna struja se može zanemariti kod dovoljno visokih anodnih prenapona pri čemu se Butler-Volmerova jednačba pojednostavi:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (7)$$

Logaritmiranjem poprima oblik:

$$\eta = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j \quad (8)$$

Tafelovu jednačbu dobijemo ako jednačbu (3.3) napišemo u obliku:

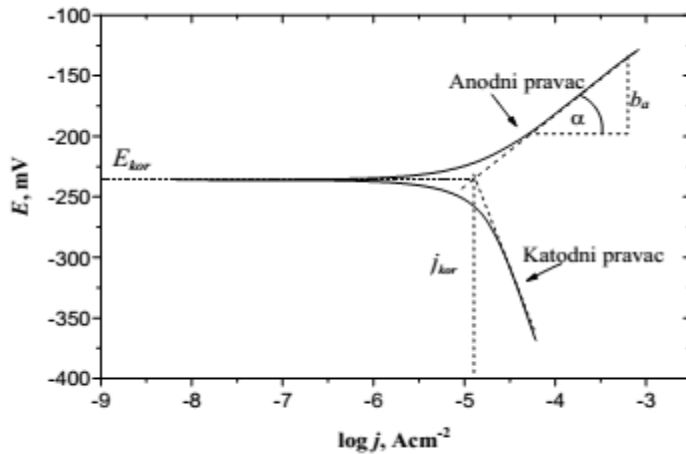
$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (9)$$

pri čemu su parametri  $a_a$  i  $a_k$  odsječci anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca, a  $b_a$  i  $b_k$  prikazuju nagib anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca:

$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \right] \cdot \log j_0 ; b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad (10)$$

$$a_k = \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right] \cdot \log j_0 ; b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (11)$$

Grafički u polulogaritamskom obliku prikazuju se rezultati katodne i anodne polarizacije u širokom području potencijala ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV). Vrijednosti gustoće korozijske struje,  $j_{kor}$ , i korozijskog potencijala,  $E_{kor}$ , određujemo ekstrapolacijom katodnih i anodnih pravaca u njihovom sjecištu što je vidljivo na slici 9. [1]



Slika 9. Princip Tafelove ekstrapolacije za određivanje korozivskih parametara [1]

### 3.2.2. Metoda linearne polarizacije ili određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji. Definiran je nagibom krivulje potencijal - struja u blizini korozivskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$ ). Odnos struje i potencijala je linearan u tom području prema F. Mansfeldu. Iz nagiba pravca prema jednadžbi (12) se određuje vrijednost polarizacijskog otpora:

$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I} \quad (12)$$

gdje je  $S$  površina radne elektrode.

Metoda linearne polarizacije se temelji na Wagner - Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor} \cdot \left\{ \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_k}\right] \right\} \quad (13)$$

pri čemu je:

$I$  - jakost struje [ $\text{A/m}^2$ ]

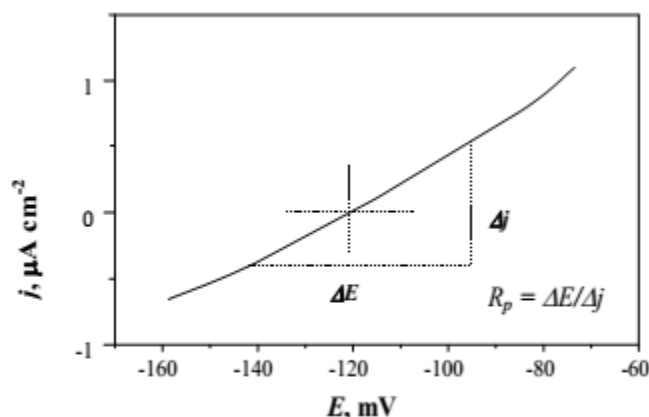
$I_{kor}$  - jakost korozivske struje [ $\text{A/m}^2$ ]

$E$  - potencijal [V]

$E_{kor}$  - korozijski potencijal [V]

$b_a$  i  $b_k$  - nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

Korozijska otpornost određenog materijala u određenom mediju je veća što je vrijednost polarizacijskog otpora veća. Na slici 10. je prikazan princip određivanja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije.



Slika 10. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [1]

Prednost ove metode je ta što daje informaciju o trenutnoj brzini korozije. Primjena je ograničena na relativno čiste elektrolite i nije prikladna za plinove ili emulzije što čini nedostatak ove metode. [2]

### 3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Primjenom ove metode ne dolazi do narušavanja sustava, odnosno ne dolazi do promjene stanja površine elektrode i okoline oko nje. Dodatna prednost ove metode je ta što se može provoditi u otopinama male vodljivosti. Najčešće se koristi za ispitivanje korozije, baterija, poluvodiča, elektroorganskih sinteza i elektrodepozicija.

Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli pri čemu je otpor definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (14)$$

Za razliku od istosmjernih struja, kod izmjenične struje frekvencija nije jednaka nuli te analogna jednadžba glasi: [1,2]

$$E = I \cdot Z \quad (15)$$

gdje je:

$E$  - potencijal [V]

$I$  - struja [A]

$R$  - otpor [ $\Omega \text{ m}^2$ ]

$Z$  - Faradayska impedancija kao ekvivalent oporu kod istosmjerne struje [ $\Omega \text{ m}^2$ ]

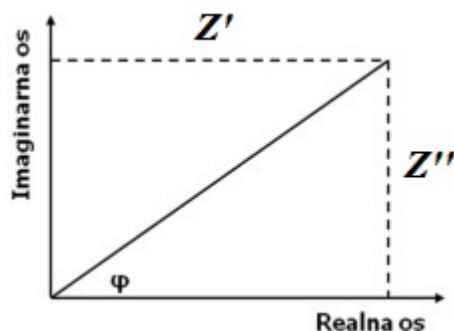
Vektorska analiza povisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se grafički opisuje kao vektor definiran veličinom struje,  $I$ , te faznim kutom,  $\varphi$ , te osima koje su definirane kao imaginarna,  $I'$ , i realna,  $I$ . [1]

Impedancijski vektor,  $Z$ , se može prikazati kao zbroj imaginarne i realne komponente:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (16)$$

Fazni kut je definiran jednadžbom:

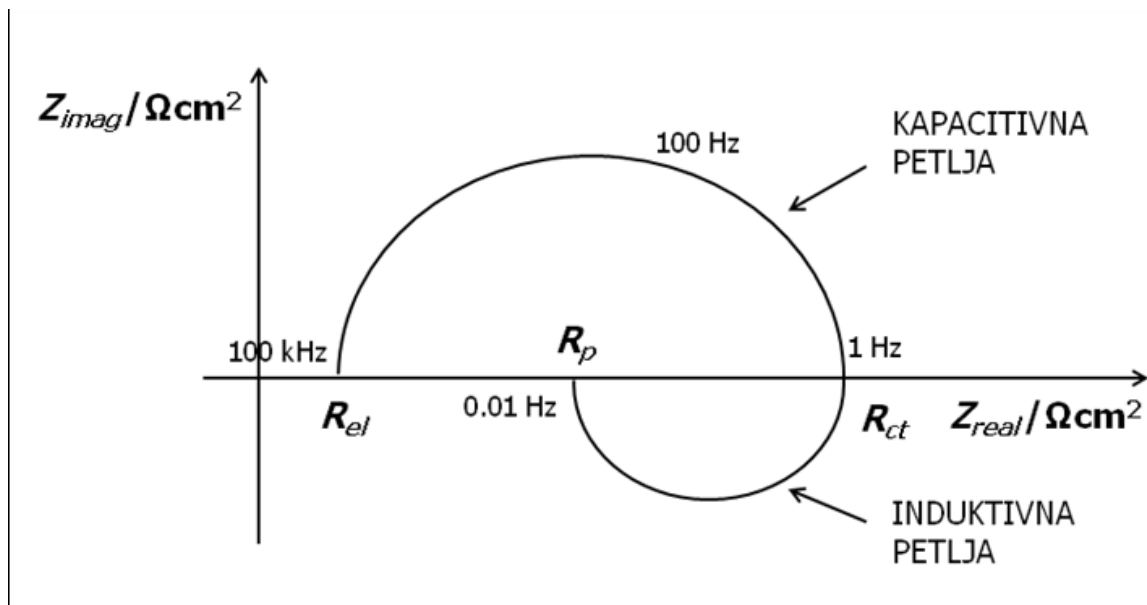
$$\text{tg } \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (17)$$



Slika 11. Grafički prikaz vektora opisanog realnom,  $I'$ , i imaginarnom,  $I''$ , koordinatom [1]

Rezultate impedancijskih mjerenja mogu se prikazati Nyquistovim i Bodeovim prikazom. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente,  $Z_{imag}$ ,

o realnoj komponenti,  $Z_{real}$ , za svaku pobudnu frekvenciju. Dijagram sadrži induktivnu i kapacitivnu petlju.



Slika 12. Nyquistov dijagram [1]

Iz grafičkog prikaza se može očitati da je impedancija na najvišim frekvencijama uvjetovana Ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja siječe x os nalazi se otpor prijenosu naboja,  $R_{ct}$ , dok se na najnižim frekvencijama gdje induktivna petlja siječe x os nalazi polarizacijski otpor,  $R_p$ .

Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|ZI|$ , i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor,  $R_p$ , dok na najvišim frekvencijama dominira Ohmski otpor,  $R_{el}$ , odnosno otpor elektrolita,  $R_{el}$ .

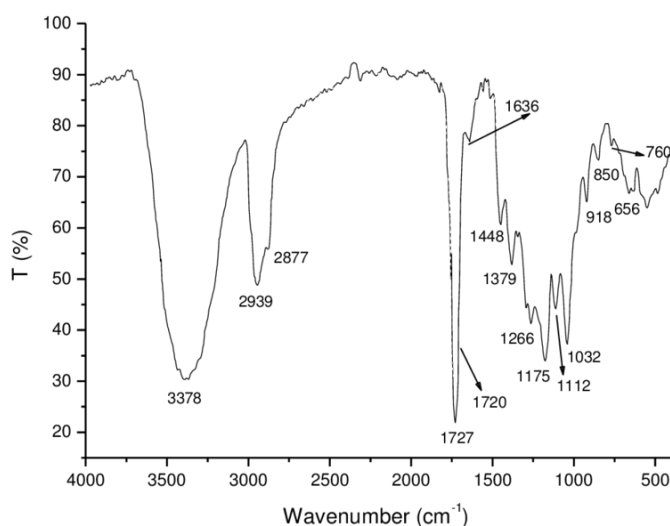
Bodeov dijagram osim što je dobra nadopuna Nyquistovom dijagramu, također je koristan kod velike disperzije točaka kada je prilagođavanje Nyquistovog polukruga eksperimentalnim podacima otežano. Iz dobivenih vrijednosti mjerenja možemo dobiti informacije kao što je debljina dvosloja, kapacitetu električnog dvosloja, o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otporu elektrolita, otporu prijenosa naboja na granici faza te polarizacijskom otporu.[1]

### 3.3. Metode za određivanje površinskih karakteristika

#### 3.3.1. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda koja se temelji na interakciji infracrvenog zračenja i materijala pri čemu dolazi do apsorpcije i/ili transmitancije svjetla. Koristi infracrveno zračenje koje je većih valnih duljina od vidljivog dijela svjetla, a manjih valnih duljina od radiovalnog i mikrovalnog zračenja. Do apsorpcije IR zračenja će doći kada je frekvencija zračenja jednaka frekvenciji vibracija veza u molekuli.

Kao rezultat mjerenja dobiva se spektrogram koji sadrži maksimume, odnosno vrpce na određenim valnim duljinama. Svaki apsorpcijski maksimum je karakterističan za svaku funkcionalnu skupinu ili vezu u molekuli pomoću čega ih je moguće identificirati. [11,12]



Slika 13. Primjer spektra organske tvari dobivenog FTIR spektroskopijom [18]

Ova tehnika omogućuje karakterizaciju materijala u krutom i tekućem stanju te uzoraka pripremljenih pirolizom. Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom su: izvor zračenja, detektor te interferometar. Izvor zračenja je termički te se najčešće koristi globar koji se sastoji od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale. Detektori služe za pretvaranje optičkog signala u električni. Interferometar dijeli upadno zračenje u dva snopa pri čemu svaki snop prolazi svoj optički put, nakon tog se sastaju i zajedno prolaze kroz uzorak.

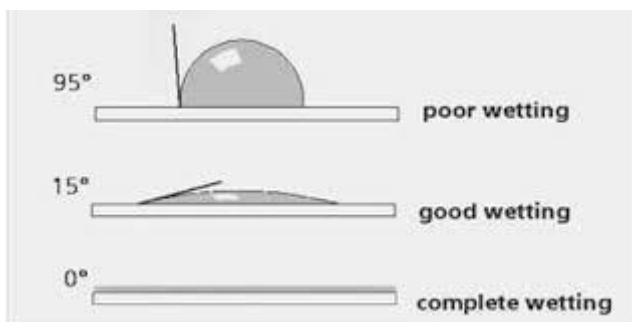
Metoda se koristi se za karakterizaciju materijala te daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula. Prednosti FTIR-a su kratkoća postupka, kvalitetni

spektri, visoka rezolucija, potrebna mala količina uzorka te sadržane računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala. [11]

U ovom istraživanju je korišten uređaj Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR komorom. Mjerenja su provedena s rezolucijom od  $0,5\text{cm}^{-1}$ , u području od  $4000$  do  $650\text{cm}^{-1}$ , uz 10 skeniranja po uzorku.

### 3.3.2. Goniometrija

Goniometrija je metoda kojom se mjeri kontaktni kut između testne kapi i površine supstrata. Instrument pomoću kojeg mjerimo naziva se goniometar. Kontaktni kut je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevnom. Temelji se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije. Posljedica međudjelovanja na kontaktu kapljevine i krute površine naziva se vlaženje. Veća pokrivenost površine kapljevnom i bolje vlaženje je prisutno kod niskih vrijednosti kontaktnog kuta,  $\theta \leq 90^\circ$ . Ako je ispitivana kapljevina voda takve površine nazivamo hidrofilne površine. Slabo vlaženje ili ne-vlaženje te mala pokrivenost površine se javlja kod visokih vrijednosti kontaktnog kuta, odnosno,  $\theta \geq 90^\circ$ , i nazivamo ih hidrofobne površine. [8]



Slika 14. Primjer slabog vlaženja, potpunog vlaženja i razlijevanja [9]

Ispitivanje je provedeno na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH metodom položene kapi pri atmosferskim uvjetima. Testna kapljevina je voda, a njen volumen je  $1\mu\text{L}$ .

## 4. REZULTATI

U ovom radu se istraživala zaštita korozije bakra formiranjem zaštitnih filmova iz etanolnih otopina:

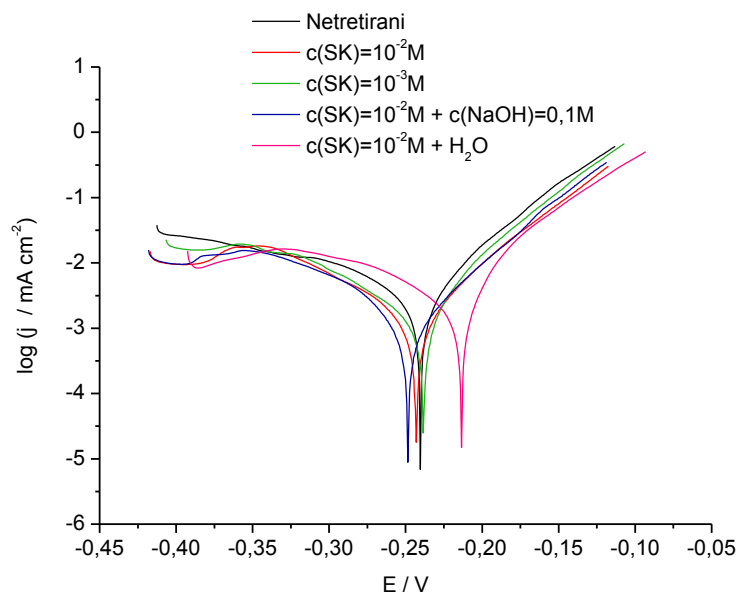
- $c(\text{SK})=10^{-2}\text{ M}$
- $c(\text{SK})=10^{-3}\text{ M}$
- $c(\text{SK})=10^{-2}\text{ M} + c(\text{NaOH})=0,1\text{M}$  (oksidacija)
- $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M} + \text{H}_2\text{O}$  (oksidacija)

Provedene su tri faze pripreme uzoraka:

- oksidacija: 24h, 80°C (SK) / 30s, 100°C (H<sub>2</sub>O) / 10min, 25°C (NaOH)
- adsorpcija: 20h / 40°C
- sušenje: 5h / 80°C

### 4.1. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije

Provedena su polarizacijska mjerenja u širokom rasponu potencijala. Reprezentativne krivulje dobivene nakon 45min izlaganja uzoraka korozivnom mediju prikazane su na slici 15.



Slika 15. Anodne i katodne polarizacijske krivulje za netretirani uzorak bakra i uzorke tretirane različitim koncentracijama stearinske kiseline

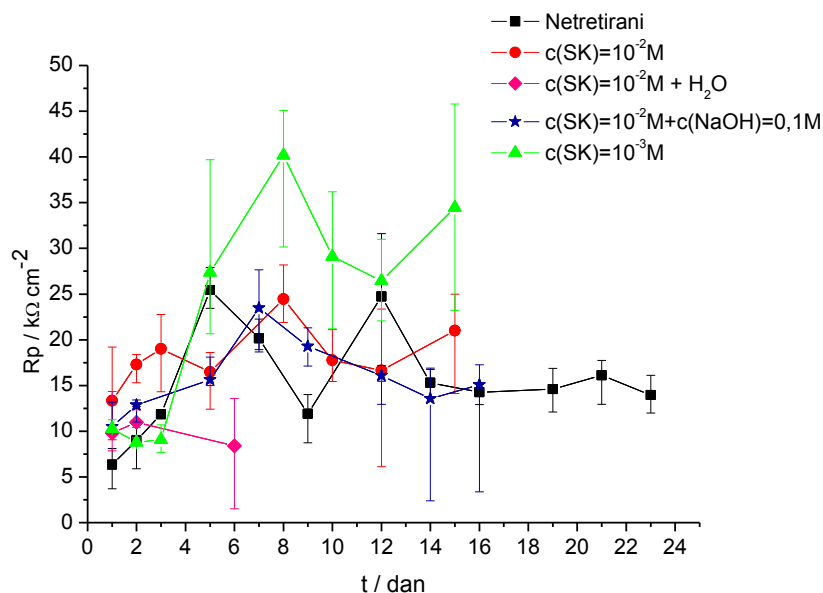


Tablica 1. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije.

| Uzorak  | $E_{kor}$ , mV | $j_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | $\beta_a$ , mV | $-\beta_k$ , mV |
|---|----------------|---------------------------------------|----------------|-----------------|
| Netretirani   | -237,1         | 6,2                                   | 37,5           | 154,3           |
| Tretirani: $c(\text{SK})=10^{-2}$                                   | -250,5         | 1,4                                   | 54,6           | 74,6            |
| Tretirani: $c(\text{SK})=10^{-3}$                                   | -241,4         | 2,0                                   | 46,6           | 99,7            |
| Tretirani: $c(\text{SK})=10^{-2}$<br>+ $c(\text{NaOH})=0,1\text{M}$ | -246,7         | 1,5                                   | 52,2           | 65,6            |
| Tretirani: $c(\text{SK})=10^{-2} + \text{H}_2\text{O}$              | -223,4         | 3,6                                   | 44,4           | 113,4           |

## 4.2. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

Navedeni uzorci izloženi su korozivnom mediju, otopini 3%NaCl kroz 24 dana, a njihovo ponašanje praćeno je elektrokemijskim tehnikama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Iz dobivenih polarizacijskih krivulja određen je polarizacijski otpor pojedinog uzorka kao što je prikazano na slici 16.



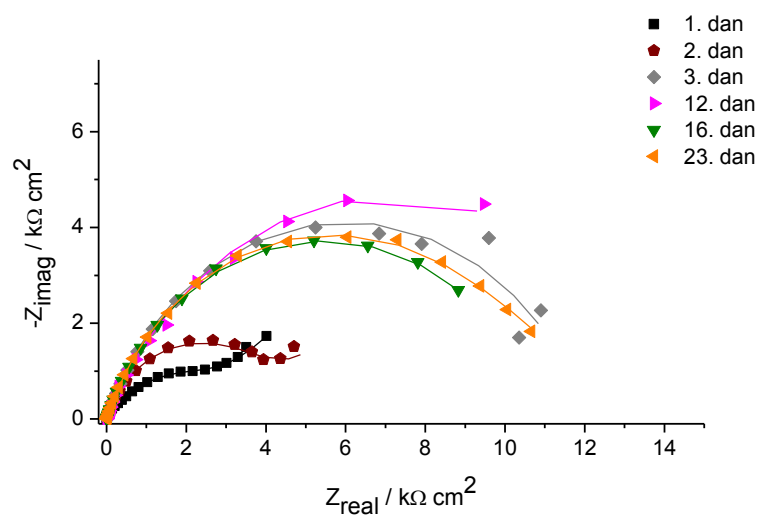
Slika 16. Ovisnost polarizacijskih otpora za netretirani i tretirane uzorke o vremenu.

### 4.3. Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, EIS

#### 4.3.1. Rezultati za netretirani uzorak bakra

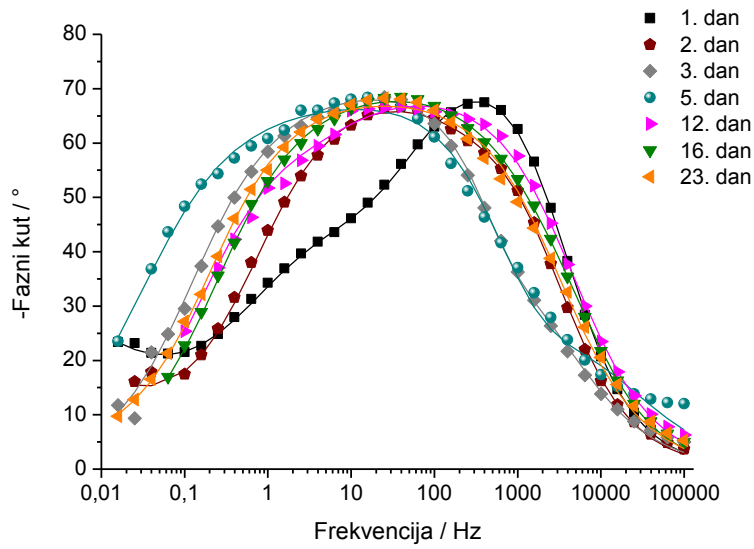
Na sljedećim slikama prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za uzorke bakra u 3%-tnoj otopini NaCl-a. Eksperimentalno dobiveni podaci su se usklađivali pomoću dva modela:  $R(Q(R(QR)))$  i  $R(Q(R(QRW)))$  (slika 19), a dobivenih impedancijski parametri su prikazani u tablicama 2, 3, 4, 5 i 6.

Podudarnost eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti prikazane su na slikama 17.-27., pri čemu linije predstavljaju podatke dobivene usklađivanjem s odabranim električnim modelom, a simboli eksperimentalne točke.

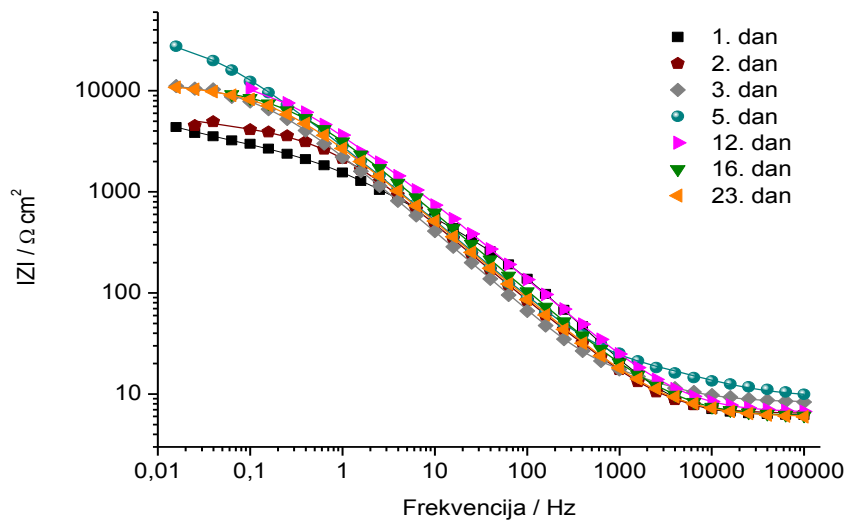


Slika 17. Nyquistov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja za netretirani uzorak o vremenu.

a)



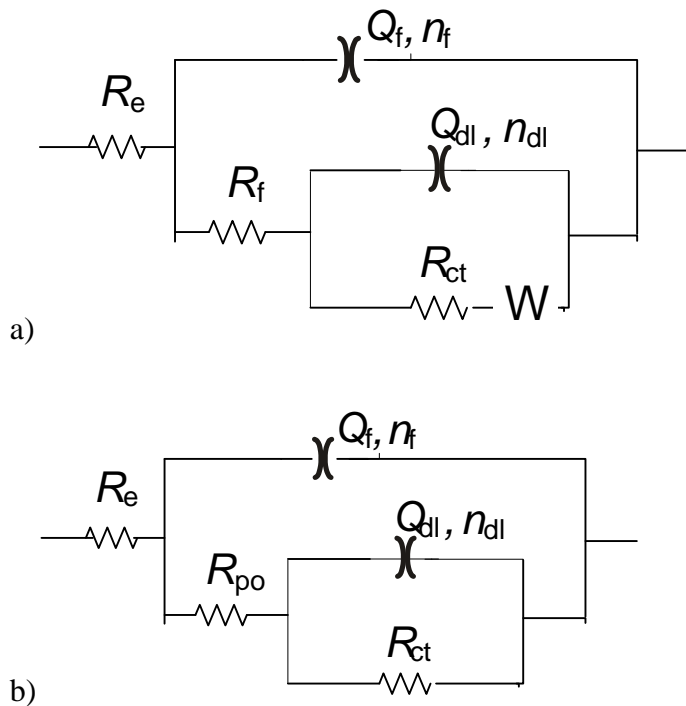
b)



Slika 18. a) i b) Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak u ovisnosti o vremenu.

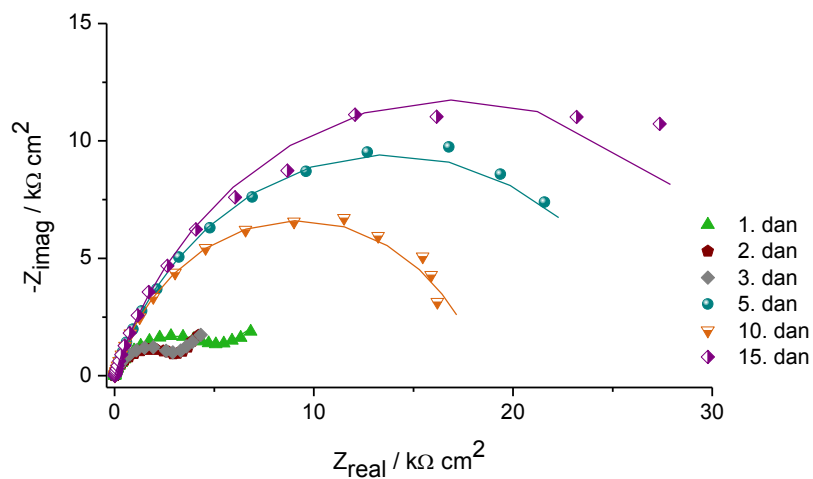
Tablica 2. Prikaz podataka dobivenih usklađivanjem eksperimentalnih podataka, dobivenih EIS metodom, s odgovarajućim matematičkim modelom (slika 19.) za netretirani uzorak.

| Dani    | $R_{el}, \Omega$<br>$cm^2$ | $Q_f, \mu S s^n$<br>$cm^{-2}$ | $n_f$ | $R_f, \Omega$<br>$cm^2$ | $Q_{dl}, \mu S s^n$<br>$cm^{-2}$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}, k\Omega$<br>$cm^2$ | $W,$<br>$S s^n$      |
|---------|----------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------|----------------------------------|----------|-----------------------------|----------------------|
| 1. dan  | 9,46                       | 1,29                          | 0,89  | 624,37                  | 98,50                            | 0,61     | 4,19                        | $1,41 \cdot 10^{-3}$ |
| 2. dan  | 9,84                       | 26,91                         | 0,84  | 154,21                  | 26,99                            | 0,69     | 6,41                        | $1,80 \cdot 10^{-3}$ |
| 3. dan  | 12,66                      | 62,28                         | 0,75  | 60,02                   | 3,98                             | 1,00     | 18,56                       | -                    |
| 5. dan  | 13,95                      | 44,20                         | 0,69  | 30,95                   | 14,10                            | 0,86     | 57,96                       | -                    |
| 12. dan | 9,99                       | 30,73                         | 0,78  | $7,33 \cdot 10^3$       | 25,97                            | 0,70     | 14,31                       | -                    |
| 16. dan | 9,32                       | 14,19                         | 0,87  | 35,17                   | 30,44                            | 0,69     | 17,04                       | -                    |
| 23. dan | 9,09                       | $3,51 \cdot 10^3$             | 0,79  | $1,91 \cdot 10^3$       | 52,29                            | 0,77     | 16,96                       | -                    |



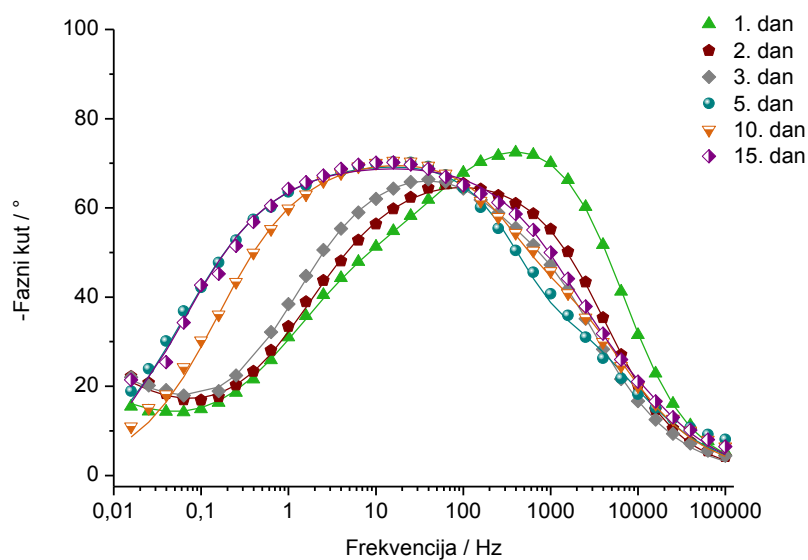
Slika 19. Električni ekvivalentni krugovi korišteni za modeliranje eksperimentalnih podataka

#### 4.3.2. Rezultati dobiveni za uzorak tretiran stearinskom kiselinom, $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$

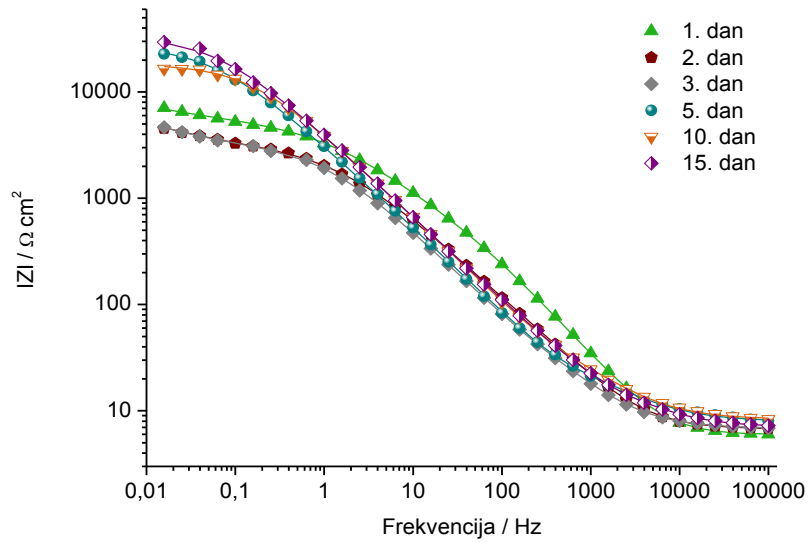


Slika 20. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$  u ovisnosti o vremenu izlaganja otopini 3%-tnoj otopini NaCl-a.

a)



b)

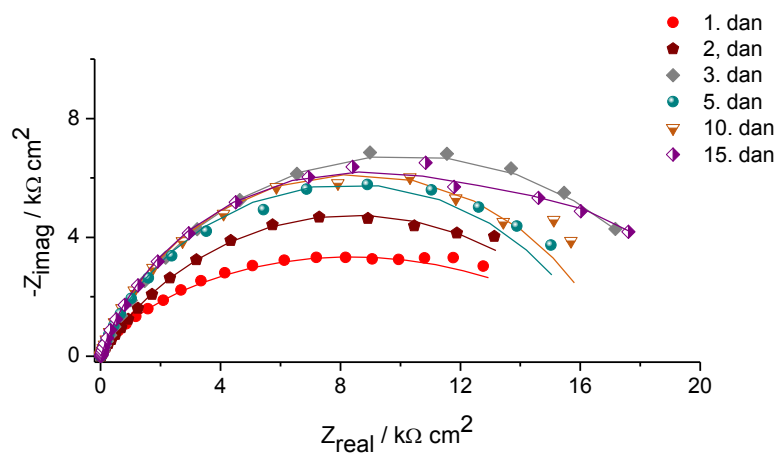


Slika 21. a) i b) Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$  u ovisnosti o vremenu.

Tablica 3. Prikaz usklađenih podataka dobivenih EIS metodom s odgovarajućim matematičkim modelom za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$ .

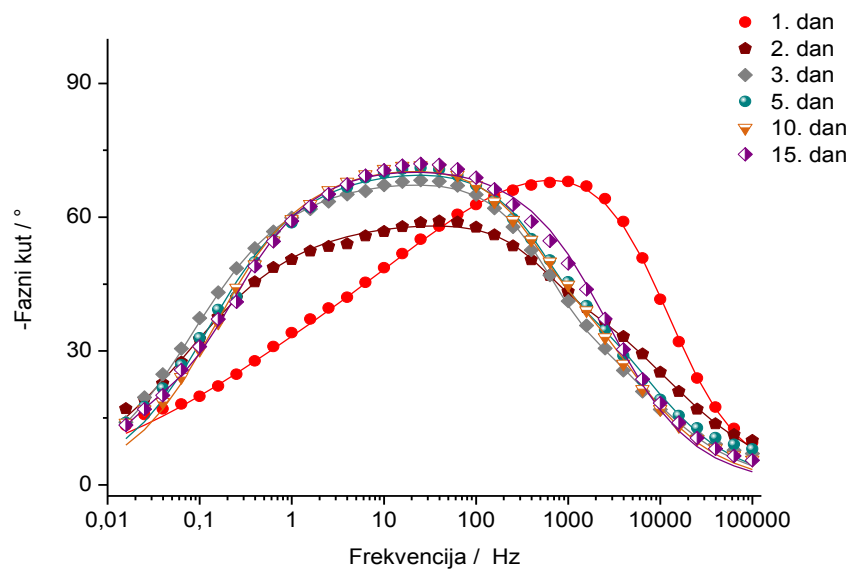
| Dani    | $R_{el}, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_f, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_f$ | $R_f, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_{dl}, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}, \text{k}\Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $W,$<br>$\text{S s}^n$ |
|---------|-----------------------------------|--|-------|--------------------------------|---|----------|---|------------------------|
| 1. dan  | 9,15                              | 6,86                                       | 0,91  | $1,16 \cdot 10^3$              | 36,30   | 0,61     | 7,38                                      | $1,36 \cdot 10^{-3}$   |
| 2. dan  | 10,38                             | 17,46                                      | 0,86  | 120,15                         | 33,30   | 0,61     | 4,68                                      | $1,47 \cdot 10^{-3}$   |
| 3. dan  | 10,45                             | 47,15                                      | 0,78  | 329,50                         | 2,20  | 0,97     | 4,26                                      | $1,44 \cdot 10^{-3}$   |
| 5. dan  | 12,14                             | 45,28                                      | 0,74  | 64,41                          | 5,14  | 0,96     | 42,57                                     | -                      |
| 10. dan | 12,72                             | 32,10                                      | 0,77  | 117,38                         | 4,38  | 0,92     | 28,42                                     | -                      |
| 15. dan | 10,97                             | 8,73                                       | 0,87  | 14,17                          | 30,80   | 0,74     | 52,60                                     | -                      |

### 4.3.3. Rezultati dobiveni za uzorak tretiran stearinskom kiselinom, $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$

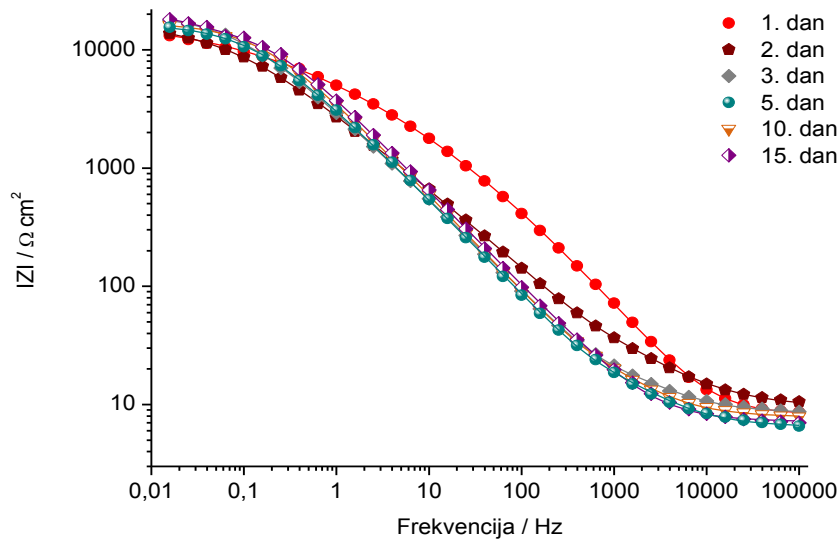


Slika 22. Nyquistov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja uzorka tretiranog stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  o vremenu.

a)



b)



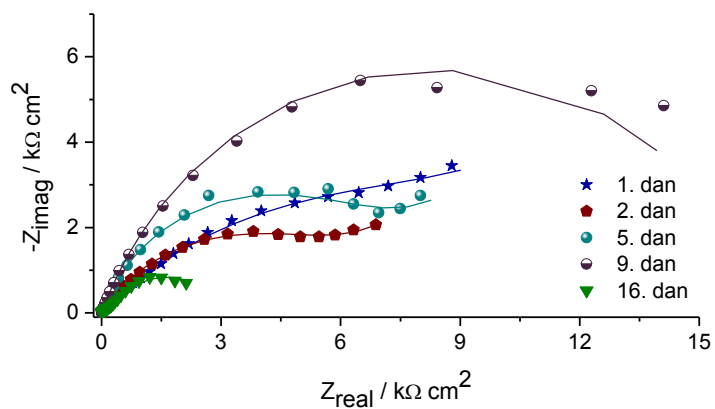
Slika 23. a) i b) Bodeov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  o vremenu.

Tablica 4. Prikaz usklađenih podataka dobivenih EIS metodom s odgovarajućim matematičkim modelom za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ .

| Dani    | $R_{el}, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_f, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_f$ | $R_f, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_{dl}, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}, \text{k}\Omega$<br>$\text{cm}^2$ |
|---------|-----------------------------------|--|-------|--------------------------------|---|----------|---|
| 1. dan  | 12,77                             | 3,44                                       | 0,90  | 248,24                         | 41,57   | 0,43     | 27,30                                     |
| 2. dan  | 14,35                             | 64,42                                      | 0,65  | 260,10                         | 0,87  | 1,00     | 25,84                                     |
| 3. dan  | 12,96                             | 50,56                                      | 0,73  | 65,22                          | 2,52  | 1,00     | 31,36                                     |
| 5. dan  | 9,91                              | 45,44                                      | 0,76  | 71,16                          | 2,77  | 1,00     | 25,64                                     |
| 10. dan | 12,02                             | 38,82                                      | 0,78  | 109,01                         | 2,22  | 1,00     | 26,24                                     |
| 15. dan | 11,00                             | 981,16                                     | 1,00  | $5,92 \cdot 10^3$              | 36,15   | 0,80     | 25,56                                     |

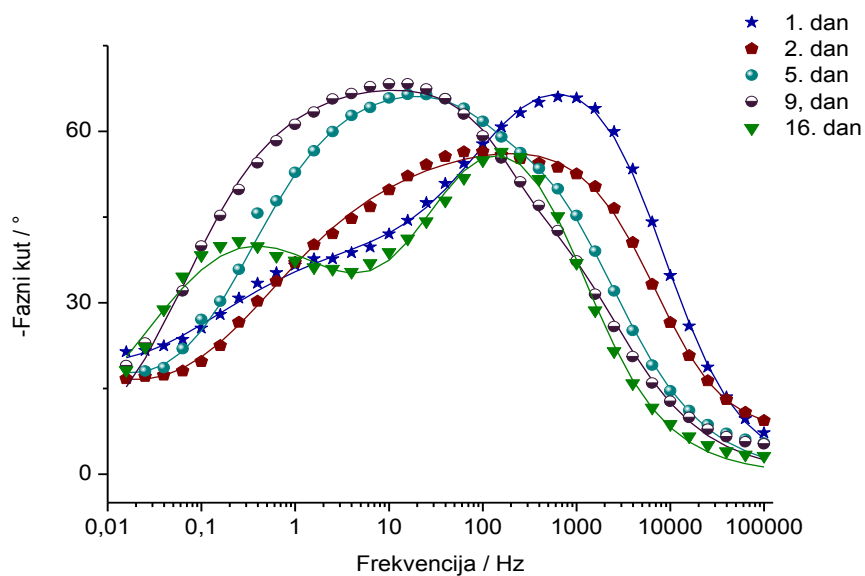


#### 4.3.4. Rezultati dobiveni za uzorak oksidiran u NaOH i tretiran otopinom stearinske kiseline, $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$

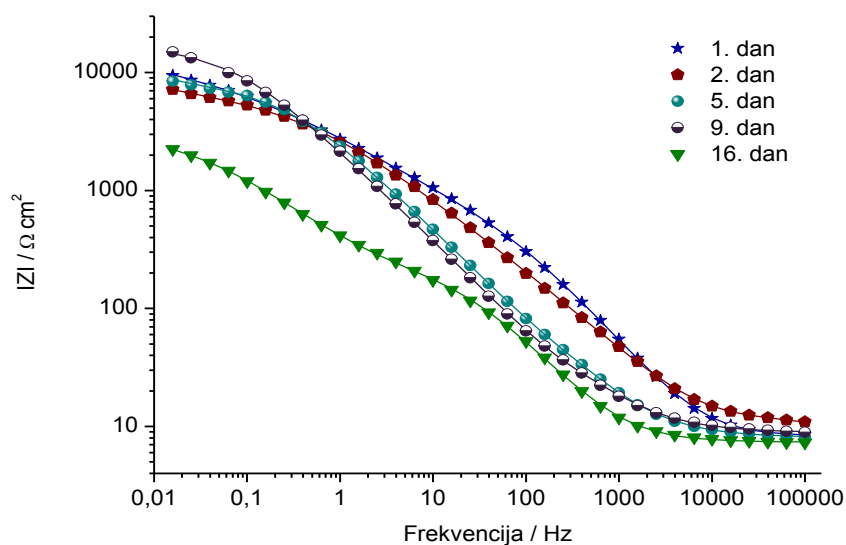


Slika 24. Nyquistov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u NaOH i tretiran otopinom stearinske kiseline,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  o vremenu.

a)



b)

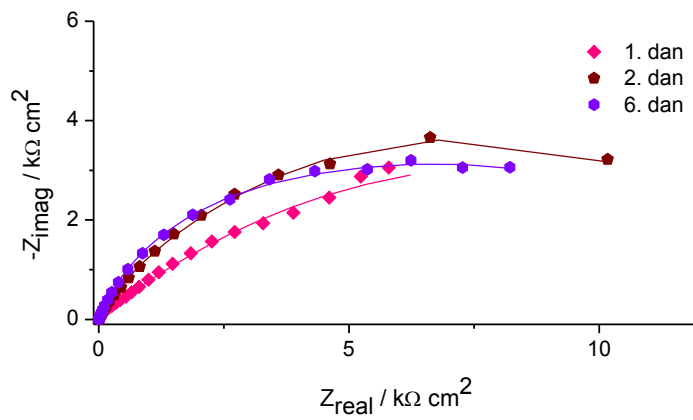


Slika 25. a) i b) Bodeov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u NaOH i tretiran otopinom stearinske kiseline,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  o vremenu.

Tablica 5. Prikaz usklađenih podataka dobivenih EIS metodom s odgovarajućim matematičkim modelom za uzorak tretiran stearinskom kiselinom uz dodatak hidroksida.

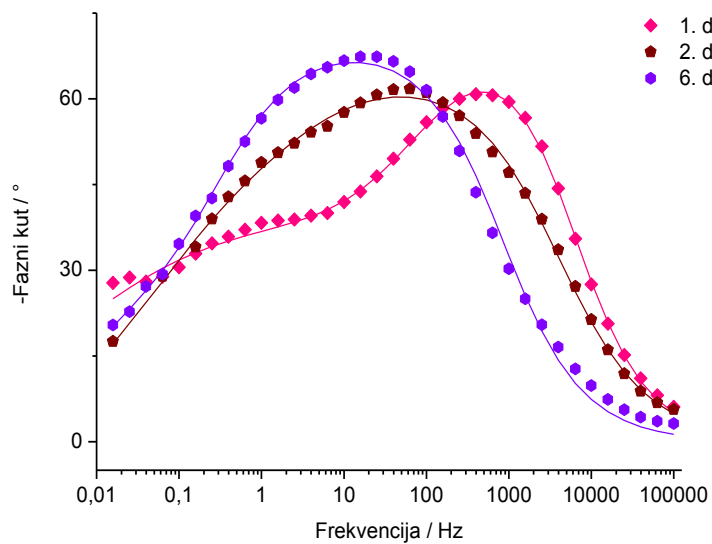
| Dani    | $R_{el}, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_f,$<br>$\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ | $n_f$ | $R_f, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_{dl},$<br>$\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}, \text{k}\Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $W,$<br>$\text{S s}^n$ |
|---------|-----------------------------------|--|-------|--------------------------------|---|----------|---|------------------------|
| 1. dan  | 12,70                             | 5,77                                       | 0,88  | 819,67                         | 83,76   | 0,50     | 17,78                                     | $1,19 \cdot 10^{-3}$   |
| 2. dan  | 12,99                             | 57,60                                      | 0,58  | 10,03                          | 2,48  | 0,90     | 10,23                                     | $1,56 \cdot 10^{-3}$   |
| 5. dan  | 12,42                             | 54,59                                      | 0,76  | 756,88                         | 1,61  | 1,00     | 10,48                                     | $1,19 \cdot 10^{-3}$   |
| 9. dan  | 13,68                             | 70,04                                      | 0,75  | 184,99                         | 3,30  | 1,00     | 25,73                                     | -                      |
| 16. dan | 11,32                             | 56,48                                      | 0,83  | 306,72                         | 577,91  | 0,64     | 4,16                                      | -                      |

#### 4.3.5. Rezultati dobiveni za uzorak oksidiran u vreloj vodi i tretiran otopinom stearinske kisline, $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$

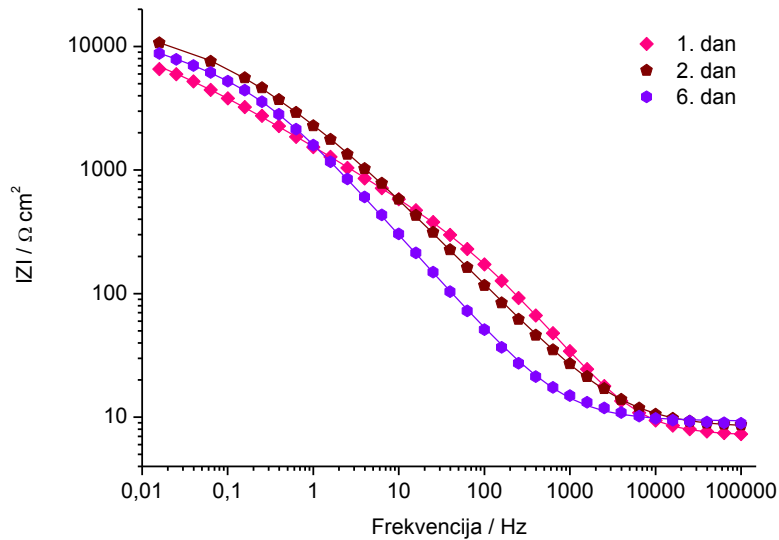


Slika 26. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u vreloj vodi i tretiran otopinom stearinske kisline,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  u ovisnosti o vremenu.

a)



b)



Slika 27. a) i b) Bodeov prikaz ovisnosti impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u vreloj vodi i tretiran otopinom stearinske kiseline,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  o vremenu izlaganja u 3%-tnoj otopini NaCl-a.

Tablica 6. Prikaz usklađenih podataka dobivenih EIS metodom s odgovarajućim matematičkim modelom za uzorak tretiran stearinskom kiselinom uz dodatak vode.

| Dani   | $R_{el}, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_f, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_f$ | $R_f, \Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $Q_{dl}, \mu\text{S s}^n$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $n_{dl}$ | $R_{ct}, \text{k}\Omega$<br>$\text{cm}^2$ |
|--------|-----------------------------------|--|-------|--------------------------------|---|----------|---|
| 1. dan | 10,96                             | 12,91                                      | 0,84  | 431,23                         | 178,56  | 0,44     | 25,86                                     |
| 2. dan | 12,64                             | 53,65                                      | 0,72  | 5701,99                        | 79,60   | 0,50     | 17,22                                     |
| 6. dan | 14,32                             | 84,47                                      | 0,78  | $9,35 \cdot 10^3$              | 351,85  | 0,58     | 11,54                                     |

#### 4.4. Rezultati određivanja površinskih karakteristika bakra.

#### 4.4.1. Kontaktni kut

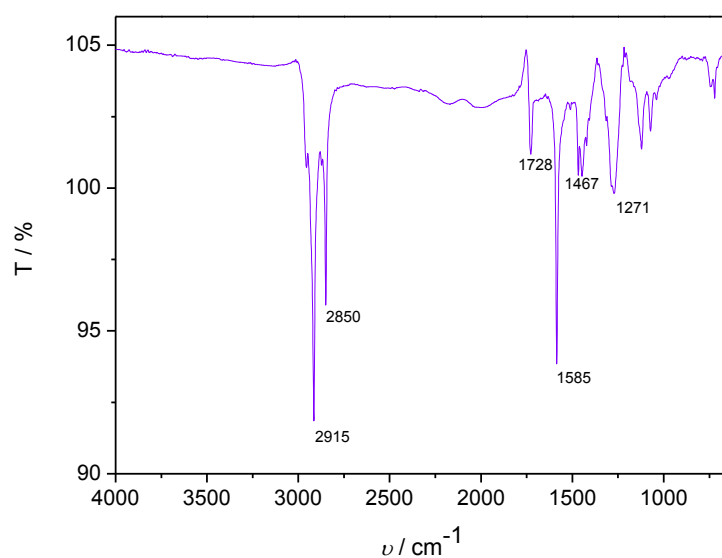
Tablica 7. Vrijednosti kontaktnih kutova vode za netretirani uzorak i uzorak tretiran otopinom stearinske kiseline,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ .

| Uzorak      | Vrijednost kontaktnog kuta / ° |
|-------------|--------------------------------|
| Netretirani | $89 \pm 1$                     |
| Tretirani   | $106 \pm 1$                    |



Slika 28. Prikaz kontaktnog kuta na netretiranom (čista površina bakra) i tretiranom uzorku.

#### 4.4.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)



Slika 29. Dobiveni FTIR spektar za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ .

## 5. RASPRAVA

Na slici 15. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene polarizacijom u širokom rasponu potencijala. Polarizacijska krivulja uzorka oksidiranog u vreloj vodi je pomjerena prema desno što pokazuje da zaštitni monosloj ima veći utjecaj na anodni proces nego na katodni proces korozije. Uzorak oksidiran u hidroksidu i uzorak tretiran  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  pokazuju bolja zaštitna svojstva od netretiranog uzorka jer su polarizacijske krivulje pomaknute prema lijevo, što znači da se brzina korozije smanjuje. U tablici 1. su prikazani korozijski parametri dobiveni ekstrapolacijom anodnih i katodnih krivulja iz kojih se može vidjeti da je vrijednost gustoće korozijske struje najniža za uzorak tretiran  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ , slijedi uzorak oksidiran u hidroksidu, dok uzorak tretiran  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$  i oksidiran u vodi pokazuju veće vrijednosti gustoće korozijske struje.

Na slici 16. prikazani su rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije za netretirani uzorak bakra i uzorke tretirane različitom koncentracijom SK i različitim načinom oksidacije. Na početku mjerenja svi tretirani uzorci pokazuju veće vrijednosti polarizacijskog otpora,  $R_p$ , od netretiranog uzorka. Uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-3}\text{M}$ , pokazuje već nakon 2. dana pad polarizacijskog otpora ispod vrijednosti netretiranog uzorka. Vrijednosti  $R_p$  ostalih uzoraka opadaju na 5. danu pri čemu uzorak tretiran  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  i uzorak oksidiran u hidroksidu imaju veću vrijednost  $R_p$  od uzorka oksidiranog u vreloj vodi, ali ipak nižu od netretiranog uzorka. Na 8. i 9. danu vrijednosti  $R_p$  naglo rastu zbog nastajanja zaštitnih korozijskih produkata na površini bakra koji su bili vidljivi golim okom i pri samom izvođenju eksperimenta.

Eksperimentalni podaci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su modelirani pomoću dva ekvivalentna električna kruga prikazana na slici 19.  $R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita,  $R_f$  otpor inhibitora ili oksidnog filma,  $R_{ct}$  otpor prijenosu naboja,  $Q_f$  kapacitet oksidnog filma,  $Q_{dl}$  kapacitet dvosloja, koeficijenti  $n_f$  i  $n_{dl}$  označavaju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja, a  $W$  je Warburgov element koji govori da elektrokemijsko ponašanje ovisi o difuziji prijenosnika naboja.

Iz rezultata dobivenih EIS metodom za netretirani uzorak je vidljivo da je promjer impedancijskog polukruga najveći kod 12. dana mjerenja, dok su vrijednosti za 3., 16. i 23. dan niže i približnih vrijednosti. Najnižu vrijednost impedancije (zbroj  $R_{ct} + R_f$ ) imaju 1. i 2. dan mjerenja te iznosi oko  $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Za 1. dan mjerenja maksimum krivulje faznog kuta je

pomaknut prema višim vrijednostima frekvencije, dok za sva ostala mjerenja dolazi do pomaka maksimuma prema nižim frekvencijama. Promjene u vrijednosti impedancije uzorka u vremenu mogu se pripisati nastanku korozivnih produkata na površini bakra.

Slika 20. upućuje da kod uzorka tretiranog s otopinom manje koncentracije stearinske kiseline ( $10^{-3}$ ) dolazi do blagog porasta promjera impedancijskog polukruga u odnosu na netretirani uzorak. Ipak, već 2. dan izlaganja korozivnom mediju dolazi do pada i otpora filma i otpora prijenosu naboja što upućuje na desorpciju zaštitnog filma stearinske kiseline. Ponovni porast otpora prijenosu naboja nakon 5. dana izlaganja korozivnom mediju može se pripisati nastanku korozivnih produkata. Iz Bodeovog prikaza je vidljivo da se na najvišim vrijednostima frekvencije nalazi maksimum krivulje faznog kuta za 1. dan mjerenja, dok se maksimumi pomjeraju prema nižim vrijednostima frekvencija sve do zadnjeg dana mjerenja.

Iz Nyquistovog prikaza za uzorak tretiran stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$  (slika 22.), vidljivo je da su vrijednosti impedancije za prvi dan mjerenja dosta veće nego kod netretiranog te da se one ne mijenjaju značajnije u vremenu zbog čega se može pretpostaviti da ne dolazi do potpune desorpcije SK s površine bakrenog uzorka. Iz Bodeovog prikaza vidljivo da je maksimum krivulje za 1. dan mjerenja pomaknut prema višim vrijednostima frekvencije, a za ostala mjerenja krivulja se nalazi na nešto nižim vrijednostima.

Za uzorak bakra oksidiran hidroksidom (slika 24.) dobivene su inicijalno veće vrijednosti impedancije nego kod netretiranog uzorka. S druge strane, one su niže nego kod uzorka tretiranog samo stearinskom kiselinom što ukazuje da oksidacija uzorka u otopini hidroksida nije doprinijela formiranju zaštitnih filmova SK. Bodeov prikaz karakterizira maksimum krivulje faznog kuta za 1. dan mjerenja na višim frekvencijama, a s vremenom dolazi do pomaka prema nižim vrijednostima frekvencije.

Uzorak oksidiran u vreloj vodi (slika 26.) također pokazuje veće vrijednosti promjera impedancijskog polukruga u odnosu na netretirani uzorak, no ne i na uzorak koji je samo tretiran stearinskom kiselinom. Najveća vrijednost modula impedancije kod uzorka oksidiranog u vreloj vodi je kod 2. dana mjerenja, dok se 6. dan približava vrijednosti 1. dana mjerenja što govori da dolazi do oštećenja zaštitnog sloja stearinske kiseline. Maksimum krivulje faznog kuta za 1. dan mjerenja se nalazi na visokim frekvencijama dok se s vremenom maksimumim krivulja pomjeraju prema nižim frekvencijama.

Metodom goniometrije su određene vrijednosti kontaktnog kuta za čistu i tretiranu,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ , površinu bakra. Kontaktni kut netretiranog uzorka bakra iznosi  $89 \pm 1^\circ$  pa se zaključuje da je površina hidrofilna. Vrijednost kontaktnog kuta tretiranog uzorka je veća od  $90^\circ$ , odnosno iznosi  $106 \pm 1^\circ$ , što upućuje na veću hidrofobnost površine zbog nastalog zaštitnog sloja stearinske kiseline.

Na slici 29. je prikazan FTIR spektar za uzorak bakra tretiranog stearinskom kiselinom,  $c(\text{SK})=10^{-2}\text{M}$ . Apsorpcijske vrpce vrijednosti  $2915$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju  $\text{CH}_2$  skupinu. Prema istraživanjima [17] položaji vrpca  $\text{CH}_2(\text{sim}) \leq 2850$  i  $\text{CH}_2(\text{antisim}) \geq 2918$ , upućuju da molekule stvaraju uređeni sloj na površini uzorka bakra.  $\text{C}=\text{O}$  skupinu predstavlja vrpca na vrijednosti  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $1585\text{ cm}^{-1}$  upućuje na antisimetričnu vibraciju  $\text{COO}^-$  skupine i monodentatni način vezanja, dok vrpca na  $1467\text{ cm}^{-1}$  predstavlja simetričnu vibraciju  $\text{COO}^-$  skupine.  $\text{C}-\text{O}$  skupina je vidljiva na vrpci pri  $1271\text{ cm}^{-1}$ . Iz dobivenog spektra se može zaključiti da se stearinska kiselina na površinu bakra veže monodentatnim i bidentatnim načinom, tj. kombinirano. Pojava vrpce pri  $1728\text{ cm}^{-1}$  upućuje na postojanje nedisociranih molekula stearinske kiseline u sloju, odnosno nastanka višeslojnih struktura. [21]



## 6. ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati pokazuju da je na površini bakra moguće formirati zaštitne filmove stearinske kiseline, koji tako modificiranu površinu čine hidrofobnom. Elektrokemijska istraživanja ukazuju na to da se najbolja korozijska zaštita postiže pripremom filma u otopini više koncentracije SK ( $10^{-2}$  M). Ovim postupkom ostvarena je i inicijalno najbolja korozijska zaštita, kao i trajnija zaštita u odnosu na ostale ispitivane uzorke. Oksidacija uzoraka u vreloj vodi odnosno u 0,1 M NaOH nije doprinijela poboljšanju stabilnosti filmova stearinske kiseline na površini bakra.

## 7. LITERATURA

- [1] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, (2007)
- [2] Otmačić-Ćurković H., Nastavni materijali iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, FKIT, (2019)
- [3] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (pristup 22. kolovoza 2019.)
- [4] <https://adforensics.wordpress.com/> (pristup 25. kolovoza 2019.)
- [5] <https://www.indiamart.com/proddetail/anti-corrosion-coatings-8920929262.html> (pristup 28. kolovoza 2019.)
- [6] Whitesides, G.M.et.al.,Organized Molecular Assemblies, Critical Reviews in Surface Chemistry, 3 (1993) 49-65
- [7] [https://en.wikipedia.org/wiki/Self-assembled\\_monolayer](https://en.wikipedia.org/wiki/Self-assembled_monolayer) (pristup 28. kolovoza 2019.)
- [8] Leskovac M., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT,(2019)
- [9] [https://www.teachengineering.org/lessons/view/duk\\_surfacetensionunit\\_lesson3](https://www.teachengineering.org/lessons/view/duk_surfacetensionunit_lesson3) (pristup 29. kolovoza 2019.)
- [10] Allara, D.L.,Nuzzo, R.G.,Langmuir, Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1.Formation, Dynamics, and Physical Properties of *n* -Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface1(1985) 45-52;
- [11] Katančić, Z., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, (2019)
- [12] Škorić, I., Nastavni materijali iz kolegija Molekulska spektroskopija, FKIT, (2018)
- [13] Ulman A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev., 96 (1996) 1533-1554
- [14] Jadhav, S.A., Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, Cen. Eur. J. Chem., 9 (2011) 369-376

- [15] Grubač, Z., Škugor Rončević I., Metikoš-Huković M., Babić, R., Petravić, M., Peterc, R.; Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (6) C253-C258 (2012)
- [16] Sidharam P. Pujari, Luc Scheres, Antonius T. M. Marcelis, and Han Zuilhof; Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6322 – 6356
- [17] Tao, Y-T., Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surface of Silver, Copper and Aluminum, *J.,Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 4350
- [18] [https://www.researchgate.net/figure/FT-IR-spectrum-of-unsaturated-polyester\\_fig2\\_269886669](https://www.researchgate.net/figure/FT-IR-spectrum-of-unsaturated-polyester_fig2_269886669) (pristup 29. kolovoza 2019.)
- [19] Hajdari, Z., Otmačić Ćurković, H., Čadež, V., Šegota, Z., Corrosion Protection of Cupronickel Alloy by Self-Assembled Films of Fatty Acids, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (5) (2016) C145-C155
- [20] Žerjav, G., Milošev, I., Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2696 – 2715
- [21] Hajdari, Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, *Doktorski rad, Zagreb, FKIT, (2015) str.89*

## 8. ŽIVOTOPIS

Ena Pezić [REDACTED] Završila je Srednju školu "Vitez", smjer opća gimnazija, a maturirala je 2015. godine. Iste godine je upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala u Zagrebu. Praksu je obavila na Institutu Ruđer Bošković u Centru za NMR. Preddiplomski studij završava obranom završnog rada s temom "Korozivna zaštita bakra karboksilnim kiselinama".