

# Korozijska zaštita bakra fosfonskim kiselinama

---

Tarle, Lucija

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:149:471951>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Tarle

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Tarle

**KOROZIJSKA ZAŠTITA BAKRA FOSFONSKIM  
KISELINAMA  
ZAVRŠNI RAD**

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

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

Doc.dr.sc. Jozefina Katić

Doc.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2019.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković na pruženom stručnom vodstvu te na pomoći i sugestijama tijekom izrade ovog rada.*

*Također, veliko hvala mag.app.chem. Dajani Mikić, na uloženom trudu i vremenu te strpljenju prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Ovim putem želim se zahvaliti svojim prijateljima, a najveće hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci tijekom moga cjelokupnog školovanja.*

## SAŽETAK

Kako bi se spriječilo razaranje konstrukcijskih materijala, potrebna je kvalitetna zaštita od korozije. Jedna od novijih metoda zaštite od korozije je formiranje samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina na površini metala.

Samoorganizirajuće monoslojeve čine dugolančane organske molekule koje sadrže dvije funkcionalne skupine. Funkcionalna skupina koja je odgovorna za adsorpciju molekula na površinu čvrstog supstrata naziva se adhezijska skupina, a skupina koja određuje svojstva modificirane površine naziva se završna skupina.

U ovom radu proučavana je korozijska zaštita čistog bakra formiranjem samoorganizirajućih monoslojeva oktadecil fosfonske kiseline različitih koncentracija i pri različitim uvjetima adsorpcije. Pri tome su korištene elektrokemijske metode linearne polarizacije, Tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Površina ispitivanih uzoraka karakterizirana je i FTIR spektroskopijom te goniometrijom. Dobiveni rezultati pokazuju da na površini bakra dolazi do formiranja filmova ODPa, ali da dobivena korozijska zaštita nije dugotrajna u kloridnom mediju.

**Ključne riječi** : bakar, korozija, oktadecil fosfonska kiselina, samoorganizirajući monoslojevi.

## **ABSTRACT**

In order to prevent the destruction of structural materials, good quality corrosion protection is required. One of the newer methods of corrosion protection is the formation of self-assembled monolayers organic acids on the surface of metals.

Self- assembled monolayers are composed of long-chain organic molecules containing two functional groups. The functional group responsible for the adsorption of molecules to the surface of a solid substrate is called the adhesion group, and the group that determines the properties of the modified surface is called the end group.

In this work, the corrosion protection of pure copper was studied by forming self- assembled monolayers of octadecylphosphonic acid from the solution of different concentrations and under different adsorption conditions. Electrochemical linear polarization methods, Tafel extrapolations and electrochemical impedance spectroscopy were used. The surface of the test specimens was characterized by FTIR spectroscopy and goniometry. The results obtained show that ODPA films are formed on the copper surface, but that the corrosion protection obtained is not long-lasting in the chloride medium.

**Key words :** copper, corrosion, octadecylphosphonic acid, self- assembled monolayers.

## SADRŽAJ :

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO .....	2
2.1.Metalni materijali.....	2
2.1.1. Bakar .....	2
2.1.2. Legure bakra.....	3
2.2. Korozija .....	4
2.2.1. Podjela korozije .....	4
2.3. Zaštita od korozije.....	6
2.4. Samoorganizirajući monoslojevi .....	6
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	9
3.1. Priprema otopine .....	9
3.2. Priprema radnih elektroda .....	9
3.3. Formiranje monosloja.....	10
3.4. Elektrokemijska ispitivanja .....	10
3.4.1. Tehnike sa istosmjernom strujom (DC-tehnike) .....	11
3.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	14
3.5. Određivanje površinskih karakteristika .....	15
3.5.1. Goniometrija.....	15
3.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) .....	15
4.REZULTATI.....	16
4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za bakar .....	16
4.1.1. Metoda linearne polarizacije .....	16
4.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	17
4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	18
4.2. Rezultati ispitivanja površinskih svojstava bakra .....	25
4.2.1.Kontaktni kut .....	25
4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) .....	27
5.RASPRAVA .....	28
6.ZAKLJUČCI .....	31

7. LITERATURA : .....	32
8. ŽIVOTOPIS .....	33



## 1.UVOD

Još od davnina čovjek koristi metale. Metali se odlikuju vrlo dobrom električnom i toplinskom vodljivošću. Vrlo su čvrsti i zbog toga imaju široku primjenu u konstrukcijske svrhe.

Korozija je spontani proces koji uzrokuje razaranje konstrukcijskih materijala, do kojih dolazi pod utjecajem fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa. Radi toga pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije imaju veliki značaj.

Jedna od novijih metoda koja se koristi u svrhu zaštite od korozije je modifikacija metalne površine tankim zaštitnim filmovima, odnosno samoorganizirajućim monoslojevima organskih kiselina.

Samoorganizirajući monoslojevi su filmovi dugolančanih organskih molekula koje se sastoje od dvije funkcionalne skupine i lanca koji ih povezuje. Prednost ove metode je što je potrebna mala količina organskih spojeva za stvaranje tankog filma na površini metala te jednostavnost pripreme, gdje nastaju spontano kemisorpcijom molekula na čvrstom supstratu. U ovom radu proučavat će korozijska zaštita čistog bakra stvaranjem filмова oktadecil fosfonske kiseline (ODPA) iz otopina različitih koncentracija i pri različitim uvjetima adsorpcije.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Metalni materijali

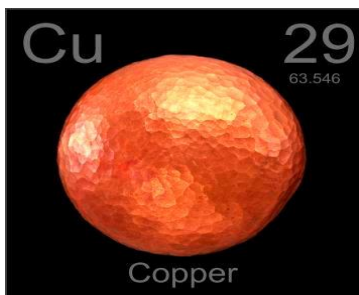
Metali su elementarne tvari koje imaju metalna svojstva, tj. veliku električnu i toplinsku vodljivost. Odlikuje ih niz karakterističnih svojstva kao: metalni sjaj, kovkost i najčešće velika gustoća. [1]

U elementarnom stanju se pojavljuju rijetko, dok su u prirodi uglavnom vezani u obliku kemijskih spojeva, minerala, većinom oksida i sulfida, ali i karbonata, sulfata i silikata. [2]

Miješanjem dviju ili više vrsta metala nastaje čvrsta otopina koju nazivamo legura ili slitina. Legiranjem se poboljšavaju kemijska i mehanička svojstva metala. [1]

#### 2.1.1. Bakar

Bakar je metal svjetlocrvenkaste boje. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Nakon srebra ima najbolju električnu vodljivost. Zbog izuzetno visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima vrlo široku primjenu, naročito u elektrotehnici.



*Slika 1.* Bakar [3]



*Slika 2 .* Upotreba bakra za izradu kablova [4]

Zbog pozitivnog elektrodnog potencijala bakar ne korodira uz razvijanje vodika i radi toga je korozijski otporan u neoksidirajućim kiselinama. Korodira u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a osobito u koncentriranoj dušičnoj kiselini.

U vlažnoj atmosferi, vodi i tlu prekriva se zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije koji se naziva patina.

Kod bakra je prisutna osjetljivost na erozijsku koroziju uzorkovanu strujanjem vodenih otopina pri velikim brzinama, koja se naziva „udarni napad“. [1]

### **2.1.2. Legure bakra**

Legiranjem bakra poboljšavamo njegova svojstva, a samim time proširujemo i njegovu primjenu. Česta je primjena bakra u metalurgiji za dobivanje legura.

Najpoznatije legure bakra su legure bakra s cinkom (mjed), bakra s kositrom (bronca) te legure bakra s niklom. Bakrene legure puno su otpornije od bakra na erozijsku koroziju uslijed strujanja elektrolita. Termičkom obradom nekih bakrenih legura može se dobiti čvrstoća slična čvrstoći alatnog čelika. [1]

## **MJED**

Mjed je legura bakra s dodatkom 10 do 40 % cinka. Također postoje i specijalne vrste mjedi koje kao legirajuće dodatke sadrže aluminij, kositar, nikal, željezo, mangan i silicij.

Kod mjedi s visokim sadržajem cinka prisutna je specifična korozijska pojava koja se naziva decinkacija i nastaje u slatkoj i slanoj vodi kao i u nekim kiselim i slabo lužnatim otopinama. Dodatnim legiranjem s kositrom i arsenom moguće je spriječiti tu pojavu.

Mjed je postojanija od bakra u vrućim oksidirajućim plinovima jer dolazi do stvaranja površinskog zaštitnog sloja oksida, u kojem je prisutan i cinkov oksid.

## **BRONCA**

Bronce su legure bakra s kositrom uz dodatak aluminija, silicija, olova, fosfora i dr. Postoji više vrsti bronce koje se razlikuju po sastavu :

- Prava ili kositrena bronca sadrži više od 80% bakra. Tvrđa je od bakra i time je pogodnija za lijevanje i poliranje, otporna je na koroziju i dobar je vodič električne struje. Povećanjem udjela kositra (do 27%) povisuje se tvrdoća i čvrstoća, a žilavost se smanjuje.
- Fosforna bronca koja sadrži malo fosfora, čime se postiže veća tvrdoća i žilavost.
- Aluminijska bronca je legura bakra (88-92%) i aluminija (8-12%). Kemijski je otporna i može se lako obrađivati.
- Silicijska bronca je legura bakra uz dodatak silicija (0,02-0,5%) koja je otporna na djelovanje kiseline.

Prisutnost bakrenog klorida je najopasnija za stabilnost bronce jer u prisutnosti vlage i zraka dolazi do procesa nazivanog „rak bronce“, koji može čvrsti predmet pretvoriti u masu svjetlozelenog praha. [1]

## **LEGURA BAKRA I NIKLA**

Legiranjem bakra sa niklom poboljšavaju se mehanička svojstva bakra i otpornosti na koroziju. Značajno se poboljšava otpornost na udarni napad pa se CuNi legure koriste za izradu dijelova gdje je potrebna otpornost na veći protok ili abraziju. Koriste se za cjevovode, izmjenjivače topline, brodske propelere i ventile.

Najčešće se koriste Cu70Ni30 i Cu90Ni10 (uz dodatak željeza i mangana). Dodatak željeza pridonosi otpornosti na udarne napade, dok mangan u leguri služi kao deoksidator i desulfurizator.

Iako legure bakra i nikla pokazuju dobru korozijsku otpornost u čistoj morskoj vodi kao i kod malih brzina protoka elektrolita, u vodama zagađenim sulfidima dolazi do intenzivne korozije zbog razaranja zaštitnog oksidnog filma. [5]

## **2.2. KOROZIJA**

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzorkovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Metali se rijetko nalaze u elementarnom stanju, dok su u prirodi većinom u vezanom stanju. Zbog prirodne težnje metala da reagiraju s okolinom i prelaze u stanja niže energije dolazi do korozijskih procesa, pri čemu se sam proces smanjivanja slobodne energije smatra pokretačkom silom korozije. [1]

### **2.2.1. Podjela korozije**

*Prema mehanizmu djelovanja može biti :*

- **Kemijska korozija** posljedica je kemijskih reakcija između metala i okoline. To je korozija u neelektrolitima i suhim plinovima
- **Elektrokemijska korozija** je najrašireniji oblik korozije metala gdje sudjeluju minimalno dvije elektrokemijske parcijalne reakcije koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane.

*Prema izgledu korozijskog oštećenja :*

- **Jednolika korozija** je najčešći oblik korozije koji se lako uočava. Odvija se preko cijele površine metala i najmanje je štetan oblik korozijskog napada.

- **Jamičasta korozija** je lokalizirani oblik korozije. Nastaje zbog razlike u svojstvima korozijskog okoliša ili samog materijala na mikroskopskoj razini. Teže se uočava i prati i zbog toga spada u opasniji oblik korozije od jednolike korozije.
- **Korozija u procijepu** je lokalizirani oblik korozije. Pojavljuje se na dijelu metala koji se nalazi u zaštićenom ili u ograničenom okolišu u usporedbi s ostatkom metala (razlike u pH vrijednosti elektrolita, te razlike u koncentraciji kisika i klorida).
- **Interkristalna korozija** je lokalizirani oblik korozije koji se odvija uz granicu zrna ili metala. Zbog prisutnosti precipitata i segregata dolazi do interkristalne korozije. Vrlo je opasan oblik korozije jer se teško uočava, a uzorkuje promjenu fizičkih svojstava metala (čvrstoće i žilavosti) koje u konačnici dovode do loma materijala.
- **Transkristalna korozija** najčešće nastaje u visokolegiranim čelicima u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika. Opasan je oblik korozije jer poput presjeka zahvaća veći broj kristalita materijala. [5]

*Prema korozivnim sredinama razlikuju se :*

- **Atmosferska korozija** je najrašireniji oblik korozije. Rezultat je djelovanja kisika i vlage. Ima različit intezitet u gradskoj, industrijskoj, morskoj i ruralnoj sredini. Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije jesu: temperatura, sastav metala i legure, sastav elektrolita i fizikalna svojstva, debljina elektrolita, pasivni filmovi i produkti korozije.
- **Korozija metala u tlu** obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potaknute djelovanjem vodene faze na površini metala. Ovisi o vrsti tla, sadržaju vlage u tlu, biološkom i kemijskom sastavu tla, pristupu kisika iz atmosfere na metalnu površinu, sadržaju topljivih iona, pH vrijednosti tla i dr.
- **Korozija u moru:** morska voda sastoji se kloridnih iona koji su jako agresivni te izazivaju depasivaciju nehrđajućeg čelika. Nastali korozijski produkti su topljivi i ne sprječavaju daljni proces korozije. Kloridni ioni prisutni su u nastaloj aerosoli i time utječu na atmosfersku koroziju. Morska voda je bogata mikroorganizmima i organizmima koji mogu obrasti oko metalnih konstrukcija te tako izazvati mikrobiološku koroziju.

Morski okoliš se može podijeliti u četiri korozijske zone:

- zona atmosferske korozije
  - zona prskanja/plime gdje je najveća brzina korozije
  - uronjena zona
  - zona morskog dna gdje je prisutna mogućnost mikrobiološke korozije
- **Korozija u elektrolitima** je elektrokemijska korozija, a javlja se u kiselinama, lužinama i otopinama soli (morska voda).

- **Korozija u neelektrolitičkim tekućinama** je kemijska korozija, a njena pojava je česta u nafti i raznim organskim otapalima. [5]

### 2.3. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Korozija skraćuje vijek trajanja metalnih konstrukcija i time smanjuje uporabnu vrijednost metala, ali također poskupljuje njihovo održavanje. Stvarnu štetu od korozije je jako teško izračunati pa radi toga pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije ima izrazito veliki značaj.

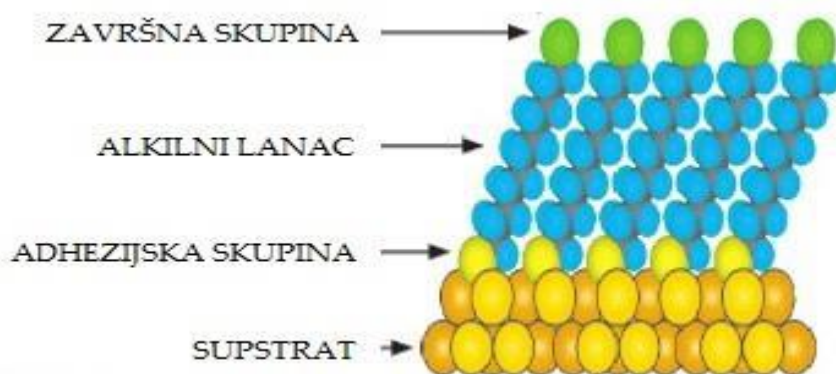
Zaštita organskim prevlakama je najrašireniji postupak zaštite metala od korozije. Relativno je jeftina metoda koja služi kao barijera između površine metala i korozivnog okoliša. Može štititi metal u različitim korozivnim sredinama. [1,5]

### 2.4. SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI

Samoorganizirajući monoslojevi ili SAM-ovi (engl. Self-Assembled Monolayers) su uređene strukture formirane adsorpcijom, odnosno kemisorpcijom organskih molekula na površini čvrstog supstrata.

Molekule koje imaju sposobnost formiranja SAM-ova sastoje se od dvije funkcionalne skupine i lanca koji ih povezuje. Funkcionalna skupina koja je odgovorna za adsorpciju molekula na površinu čvrstog supstrata naziva se glava molekule odnosno adhezijska skupina, a skupina koja određuje svojstva modificirane površine naziva se završna skupina, odnosno rep molekule.

Adhezijska skupina je funkcionalna skupina koja omogućuje jaku interakciju molekule sa metalom, a posljedica je kemisorpcije. Završna skupina molekule sadrži drugu funkcionalnu skupinu koja određuje fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. Ovisno o zahtjevu primjene određuje se druga funkcionalna skupina. [5]



**Slika 3.** Shematski prikaz formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na čvrstom supstratu[6]

Proces samoorganizacije na čvrstu površinu je spontan i započinje uranjanjem pogodnog supstrata u razrijeđenu otopinu koja sadrži molekule adsorbata, a zatim slijedi adsorpcija i samoorganizirano formiranje visoko uređenih molekularnih monoslojeva. Intermolekularne van der Waalove sile između alkilnih lanaca molekula zaslužne su za postizanje uređene strukture monosloja. [7]

Postoji više metoda formiranja samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina. Najčešće korištena metoda je uranjanje metala ili legure u otopinu organske kiseline. Također, vrlo je često izlaganje supstrata parama organske kiseline, formiranje samoorganizirajućih monoslojeva elektrokemijskom depozicijom ili prskanjem. [8]

Zbog svoje jednostavne primjene SAM-ovi se primjenjuju u brojnim područjima. Na površinama se mogu formirati u obliku tankih filmova, nanočestica i nanocijevi.

Raman i suradnici su koristili oktadecil fosfonsku kiselinu (ODPA) za stvaranje monosloja na površini nitinola i nehrđajućeg čelika te su pomoću mjerenja kontaktnog kuta objasnili ponašanje kiseline na površini metala. Pokazali su kako fosfonska kiselina daje najuređenije filmove u odnosu na sulfonske i karboksilne kiseline te da najviše povećava hidrofobnost materijala. [9]

Sato i suradnici su za stvaranje monosloja na anodiziranom aluminiju koristili n-tetradecil fosfonsku kiselinu (TDP). Adsorpcija monoslojeva odvijala se iz 2%-tne otopine TDP u etanolu. U radu koji su objavili zaključili su da uvjeti provedbe eksperimenta nisu zadovoljavajući za formiranje monoslojeva na anodiziranom aluminiju jer na površini nastaju slojevi stepenastog oblika. [10]

Cabrita i suradnici su istraživali zaštitu površine bakra monoslojevima dekanfosfonske kiseline. Pokazali su kako fosfonske kiseline čine površinu Cu i Cu<sub>2</sub>O hrapavijom i superhidrofobnom jer je kontaktni kut veći od 160°. Pokazali su da modificiranje površine bakra fosfonskom kiselinom ne utječe značajno na poboljšanje korozijske otpornosti, ali kada je SAM fosfonske kiseline formiran na Cu(OH)<sub>2</sub> tada dolazi do značajnog poboljšanja korozijske otpornosti. [11]

Hajdari i suradnici istraživali su zaštitu površine legure bakra i nikla koristeći ODPA za stvaranje samoorganizirajućih monoslojeva. Istraživali su utjecaj temperature adsorpcije, kao i temperaturu pri kojoj se provodilo sušenje monoslojeva te vrijeme trajanja izlaganja u korozivnom mediju. Pokazali su da se najbolji rezultati dobiju kada se adsorpcija provodi pri temperaturi od 40 °C, a sušenje pri temperaturi od 80 °C, slojevi ODPA formirani pri ovim uvjetima pokazuju učinkovitost inhibicije od korozije od 97 % , a i zaštita je potrajala i nakon 14 dana od izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a. [12]

SAM-ove na čvrstoj površini mogu formirati različiti organski spojevi. Pri čemu se najčešće koriste tioli, silani i karboksilne kiseline.

Da bi došlo do formiranja samoorganizirajućih monoslojeveva, organska komponenta treba imati afinitet prema površini supstrata. Za metalne površine, najviše se koriste alkantioli jer u svom reduciranom obliku imaju visoki afinitet prema metalima, a pogotovo prema zlatu i srebru.

Karboksilne kiseline imajo sposobnost formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na oksidnoj površini metala i metalnih legura. Njihova prednost je u tome što nisu štetne za okoliš. Karboksilna skupina ima ulogu adhezijske skupine i može se vezati na površinu metala sa oba svoja kisikova atoma. [13]



### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu provedena su istraživanja korozijske zaštite koju daje oktadecilfosfonska kiselina (ODPA) stvaranjem samoorganizirajućih monoslojeva na uzorcima čistog bakra.

#### 3.1. Priprema otopine

Za formiranje samoorganizirajućih zaštitnih filmova korištena je otopina oktadecil fosfonske kiseline koncentracija  $10^{-3}$  M i  $10^{-4}$  M u etanolu kao otapalu.

#### 3.2. Priprema radnih elektroda

Uzorci bakra valjkastog oblika zalemljeni su bakrenom žicom zatim su stavljeni u silikonske kalupe odgovarajućih oblika te su zaliveni dvokomponentnom epoksidnom smolom.

Izložena površina na kojoj se provode elektrokemijska istraživanja za uzorak čistog bakra iznosi  $1,54 \text{ cm}^2$ .



*Slika 4.* Radne elektrode

Kako bi se na elektrodi od čistog bakra formirao monosloj ODPA, potrebno je najprije provesti površinsku obradu.

Prije provedbe istraživanja uzorci su brušeni na uređaju Buehler MetaServ 250 brusnim papirima finoće 800, 1200 i 2500. Zatim su ispolirani glicicom do zrcalno glatke površine. Nakon brušenja i poliranja uzorci su stavljeni na odmašćivanje etanolom u ultrazvučnoj kupelji u vremenu od tri minute. Zatim je slijedilo ispiranje vodovodnom i redestiliranom vodom i nakon toga su uzorci stavljeni na elektrokemijska ispitivanja.



*Slika 5.* Uređaj za poliranje Buehler MetaServ 250

### 3.3. Formiranje monosloja

Kako bi se poboljšalo stvaranje monosloja ODPA na metalnoj površini, najprije se na metalu treba stvoriti oksidni sloj. Uzorci bakra stavljaju se u peć na 24 sata i pri temperaturi od 80°C kako bi se formirao oksidni sloj.

Nakon stvaranja oksidnog sloja na metalnoj površini uzorka, slijedi formiranje monosloja. Adsorpcija ODPA koncentracije  $10^{-4}$  M na oksidirane površine čistog bakra provodi se uranjanjem uzoraka okomito u čašu u kojoj se nalazi ranije pripremljena otopina. Nakon toga uzorci se stavljaju u peć na adsorpciju koja traje 20 sati i pri temperaturi od 40°C. Zatim slijedi sušenje formiranih monoslojeva u peći na 5 sati i pri temperaturi od 80°C.

Prije adsorpcije ODPA koncentracije  $10^{-3}$  M uzorci su stavljeni u otopinu 0,1 M NaOH na 10 minuta pri sobnoj temperaturi (25°C) kako bi došlo do formiranja hidroksida. Zatim su uzorci uronjeni okomito u čašu u kojoj se nalazi ranije pripremljena otopina ODPA, tako pripremljeni uzorci se stavljaju u peć na adsorpciju koja traje 20 sati i pri temperaturi od 40 °C. Nakon toga slijedi sušenje formiranih monoslojeva u peći na 5 sati i temperaturi od 80°C.

Korozivna otpornost ovako pripremljenih uzoraka uspoređena je s netretiranim uzorkom bakra kod kojeg je provedeno samo brušenje i poliranje površine.

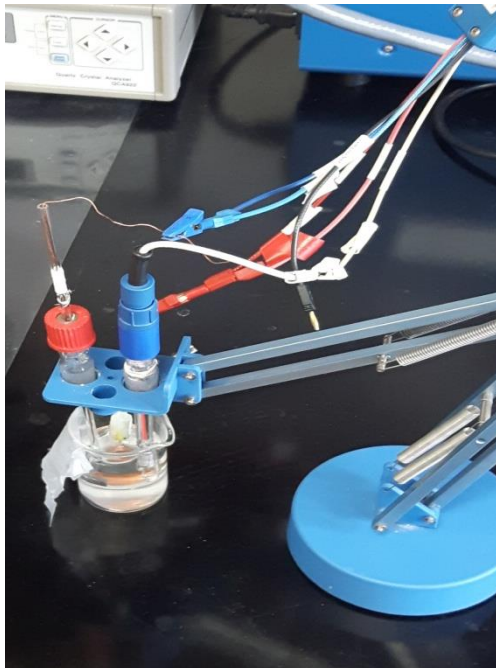
### 3.4. Elektrokemijska ispitivanja

Otpornost materijala na koroziju može se ispitivati raznim elektrokemijskim tehnikama. Prema tome razlikujemo tehnike sa istosmjernom strujom (DC, engl. Direct Current) i tehnike sa izmjeničnom strujom (AC, engl. Alternating Current). U ovom radu ispitivana je korozivna otpornost bakra u simuliranoj morskoj vodi (3%-tnoj otopini NaCl-a), sljedećim elektrokemijskim metodama :

- linearna polarizacija (DC tehnika) u rasponu potencijala  $\pm 20$  mV od potencijala otvorenog kruga

- elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS (AC tehnika) na potencijalu otvorenog kruga uz amplitudu pobude od 10 mV i raspon frekvencija pobude od 100 kHz do 10 mHz.
- metoda Tafelove ekstrapolacije u 3%-tnoj otopini NaCl-a u rasponu potencijala  $\pm 150$  mV od potencijala otvorenog kruga

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji koju čine zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda, platinska elektroda kao protuelektroda i radna elektroda od bakra.



**Slika 6.** Troelektrodni sustav

Prije provedbe elektrokemijskih mjerenja provedena je stabilizacija uzoraka u 3%-tnoj otopini NaCl-a u trajanju od 45 minuta.

Elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu BioLogic SP-300.

### **3.4.1. Tehnike sa istosmjernom strujom (DC-tehnike)**

Tehnike sa istosmjernom strujom su polarizacijske metode mjerenja, galvanostatska i potenciostatska polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon.

### 3.4.1.1. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija je metoda ispitivanja istosmjernom strujom kojom se određuje polarizacijski otpor uzorka. Ispitivanje se provodi polarizacijom uzorka u rasponu potencijala  $\pm 20$  mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga. Prema F. Mansfeldu odnos struje i potencijala je u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor ( $R_p$ ) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (1) :

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

gdje je :

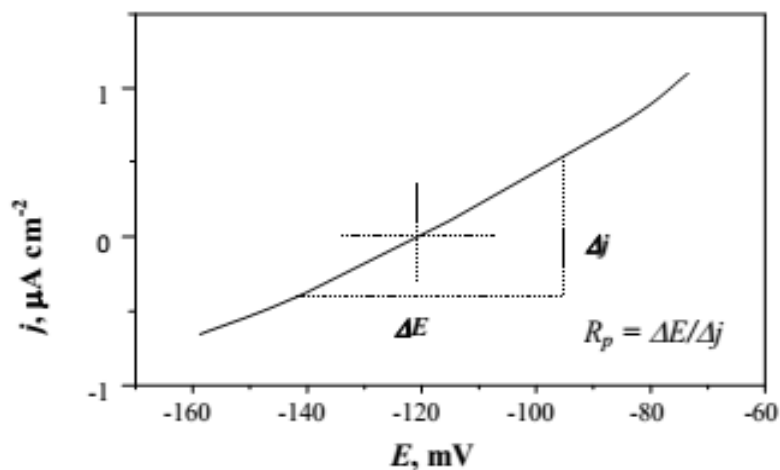
$R_p$ - polarizacijski otpor ( $\Omega \text{ m}^2$ )

$S$ - površina radne elektrode ( $\text{m}^2$ )

$E$ - potencijal (V)

$I$ - jakost struje (A)

Prednost metode polarizacijskog otpora je što daje informaciju o trenutnoj brzini korozije, a nedostatak je primjena u relativno čistim elektrolitima i nije prikladna za plinovite medije ili emulzije. [1,3]



Slika 7. Određivanje polarizacijskog otpora [1]

### 3.4.1.2. Metoda Tafelove ekstapolacije

Metoda za određivanje brzine korozije, koja se temelji na Butler-Volmerovoj jednačbi, koja je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike, a povezuje gustoću struje s prenaponom elektrodne reakcije:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

pri čemu je:

$j$  – gustoća struje [ $\mu\text{Acm}^{-2}$ ]

$j_0$  – gustoća struje izmjene [ $\mu\text{Acm}^{-2}$ ]

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

$F$  – Faradayeva konstanta ( $F=9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )

$z$  – broj elektrona

$\eta$  – prenapon, razlika primijenjenog i mirujućeg potencijala,  $\eta=E-E_0$  [mV]

$R$  – opća plinska konstanta ( $R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  – temperatura [K]

Povećanjem prenapona ubrzava se reakcija oksidacije, a usporava se reakcija redukcije. Kad je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednačba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

Logaritmiranjem jednačbe (3) dobije se jednačba Tafelovog anodnog pravca:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (4)$$

što se može zapisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (5)$$

Jednačba (5) zapisana u ovom obliku naziva se još i Tafelova jednačba.

Parametri Tafelove jednačbe jesu:

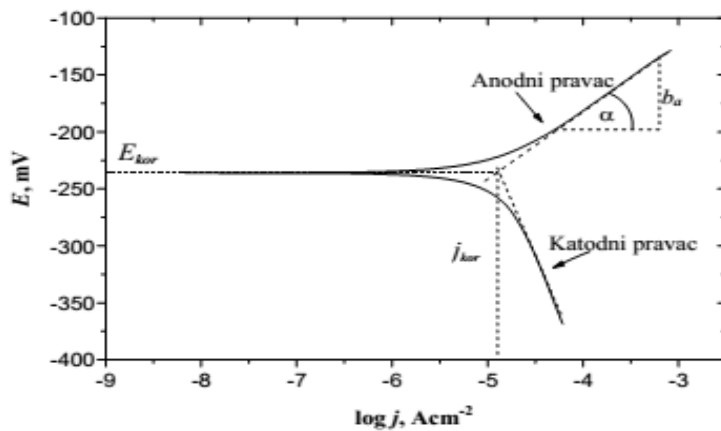
$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \right] \cdot \log j_0 \quad (6)$$

$$a_k = \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right] \cdot \log j_o \quad (7)$$

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha)z \cdot F} \quad (8)$$

$$b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (9)$$

gdje  $a_a$  predstavlja odsječak anodnog Tafelovog pravca, a  $a_k$  odsječak katodnog Tafelovog pravca, dok  $b_a$  i  $b_k$  predstavljaju nagibe anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca [1].



**Slika 8.** Određivanje korozijske struje metodom Tafelovih pravaca [1]

### 3.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa vrijedi jednačina (10) :

$$E = I \cdot Z \quad (10)$$

gdje je  $Z$ - Faradayska impedancija, odnosno ekvivalent otporu kod izmjeničnih struja.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuju se Nyquistovim i Bodeovim dijagramima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarnu komponente impedancije ( $Z_{imag}$ ) u odnosu na realnu komponentnu ( $Z_{real}$ ) za svaku pobudnu

frekvenciju. Bodeovim dijagramom prikazuje se ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\theta$ , o logaritmu frekvencije  $f$ .

### **3.5. Određivanje površinskih karakteristika**

#### **3.5.1. Goniometrija**

Karakterizacija površine materijala može se analizirati različitim metodama. Jedna od njih je i goniometrija, gdje mjerimo kontaktni kut između kapljevine i krutine.

Kontaktni kut je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevnom. Teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije.

Vlaženje podloge, koje predstavlja kontakt između kapljevine i krutine, posljedica je djelovanja intermolekularnih sila. Također određuje afinitet između dviju faza u kontaktu.

Ukoliko su vrijednosti kontaktnog kuta niske ( $\theta < 90^\circ$ ) dolazi do vlaženja površine i veća je prekrivenost površine kapljevnom. Ako je ispitivana kapljevina voda, a vrijednost kontaktnog kuta manja od  $90^\circ$  tada se radi o hidrofilnoj površini, a ako je vrijednost kontaktnog kuta jednaka ili veća od  $90^\circ$  tada govorimo o hidrofobnim površinama. Ukoliko vrijednost kontaktnog kuta poprima vrijednost veću od  $150^\circ$  tada se radi o superhidrofobnim površinama. Ukoliko su dobro uređeni, SAM-ovi će tvoriti hidrofobnu površinu jer će se na njoj nalaziti metilna skupina koja je sama po sebi hidrofobna te smanjuje površinsko vlaženje. [14]

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je pri atmosferskim uvjetima na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH metodom položene kapi.

Testna kapljevina je voda, a volumen testne kapljive iznosi  $1 \mu\text{L}$ .

#### **3.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)**

Jedna od metoda koja se koristi za analizu površinskih karakteristika SAM-ova je infracrvena spektroskopija. Temelji se na propuštanju infracrvenog zračenja, gdje se jedan dio zračenja apsorbira, a drugi propušta. Kao rezultat se dobije spektar koji je karakterističan za svaki materijal. Dobiveni spektar prikazuje apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog uzorka.

Osnovna karakteristika infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala je osjetljivost na funkcionalne skupine i zbog toga se koristi za identifikaciju nepoznatog materijala. Zbog infracrvenog zračenja funkcionalne skupine u molekuli vibriraju i rotiraju te dolaze u interakciju s drugim atomima molekule i tako daju jedinstven IR spektar za svaku funkcionalnu skupinu.

FTIR uređaj sastoji se od spektrometra i računala. U spektrometru izvor emitira infracrveno zračenje koje se fokusira na interferometar koji se sastoji od nekoliko dijelova: razlagača zraka i dva zrcala od kojih je jedno pomično, a jedno nepomično. Emitirana zraka prolazi kroz uzorak, koji pri tome apsorbira frekvencije, a signal ulazi u detektor. Kao rezultat ponavljanja dobije se interferogram, koji se potom obrađuje algoritmom Fourierove transformacije signala (matematička operacija kojom se odvajaju pojedine apsorpcijske frekvencije iz interferograma). Na kraju se kao rezultat dobije FTIR spektar. [15]

Ispitivanja su provedena na uređaju Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR komorom.

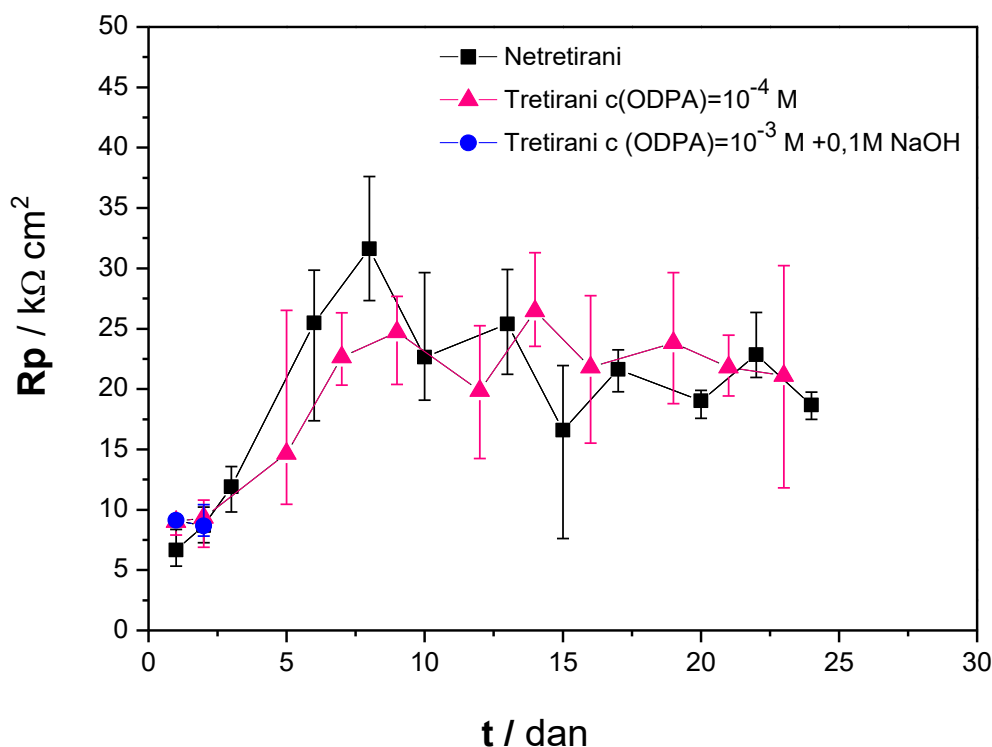
Mjerenja su provedena u području od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$ , s rezolucijom od 0.5 $\text{cm}^{-1}$ , uz 10 skeniranja po uzorku.

## 4.REZULTATI

### 4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja za bakar

#### 4.1.1. Metoda linearne polarizacije

Uzorci netretiranog bakra i oni tretirani sa ODPA izloženi su korozivnom djelovanju 3% NaCl, a njihovo korozivno ponašanje praćeno je metodom linearne polarizacije. Polarizacijski otpori pojedinih uzoraka, određeni iz polarizacijskih krivulja prikazani su na slici 9.

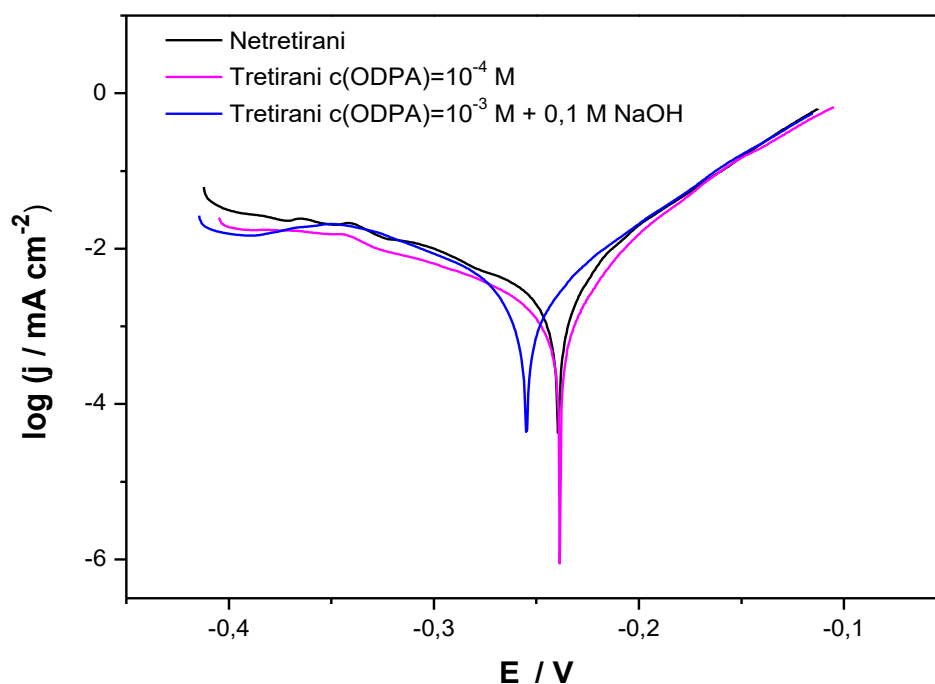


**Slika 9.** Ovisnost vrijednosti polarizacijskog otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA različitih koncentracija.



#### 4.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak bakra i uzorke tretirane sa ODPA snimane nakon 45 minuta stabilizacije u 3% otopini NaCl-a u širokom rasponu potencijala prikazane su na slici 10.



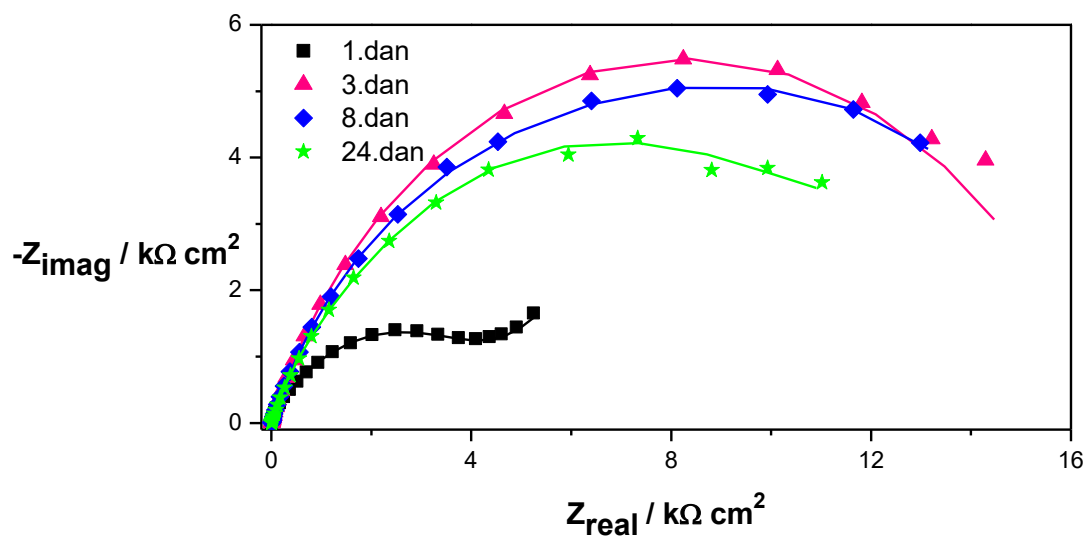
**Slika 10.** Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA različitih koncentracija.

**Tablica 1.** Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA različitih koncentracija.

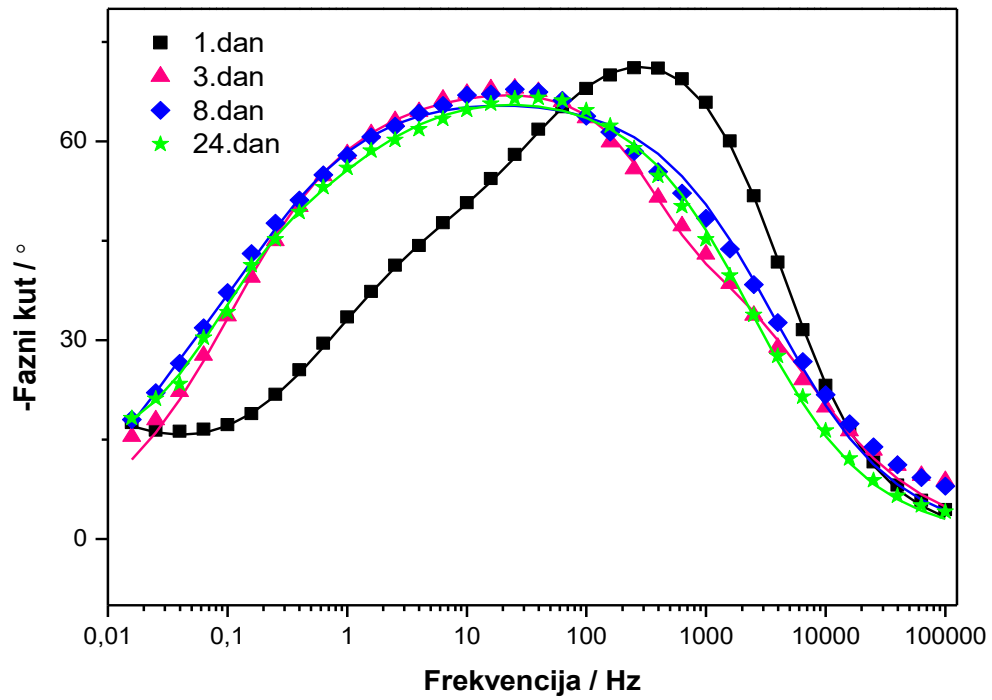
Uzorak	$E_{kor} / \text{mV}$	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$\beta_a / \text{mV}$	$-\beta_k / \text{mV}$
Netretirani	-239,7	6,33	57,6	155,6
Tretirani c(ODPA)=10 <sup>-4</sup> M	-238,6	2,69	50,1	158,2
Tretirani c(ODPA)=10 <sup>-3</sup> M+0,1M NaOH	-254,6	2,15	55,5	73

### 4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

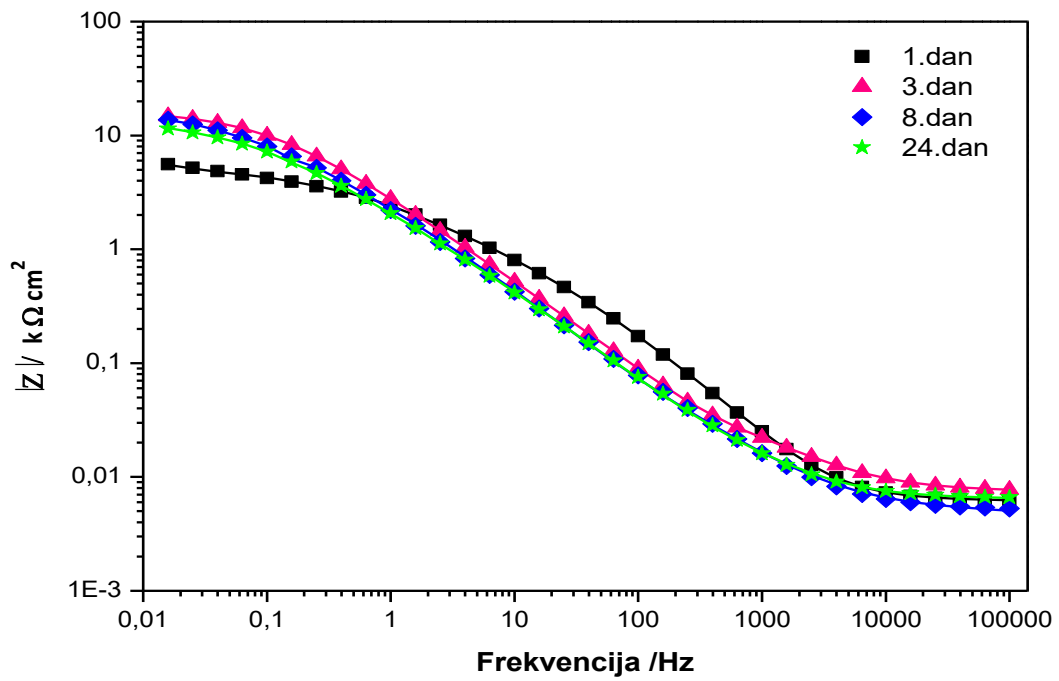
Osim polarizacijskog mjerenja, provedena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na netretiranom uzorku bakra i onima tretiranim sa ODPa. Na slici 11. i 12. prikazani su impedancijski spektri dobiveni za netretirani uzorak.



*Slika 11.* Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a. Simboli predstavljaju eksperimentalne točke, a linije podatke dobivene usklađivanjem s odabranim električnim modelom .

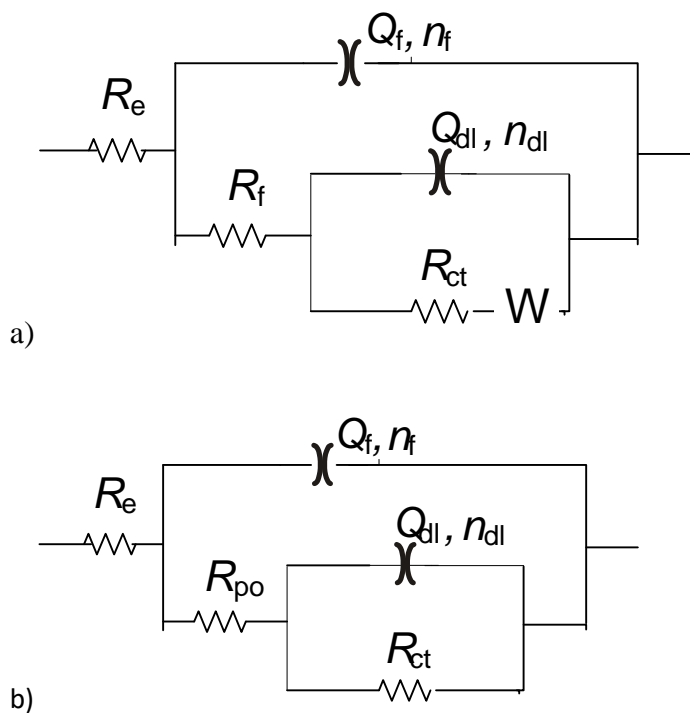


a)



b)

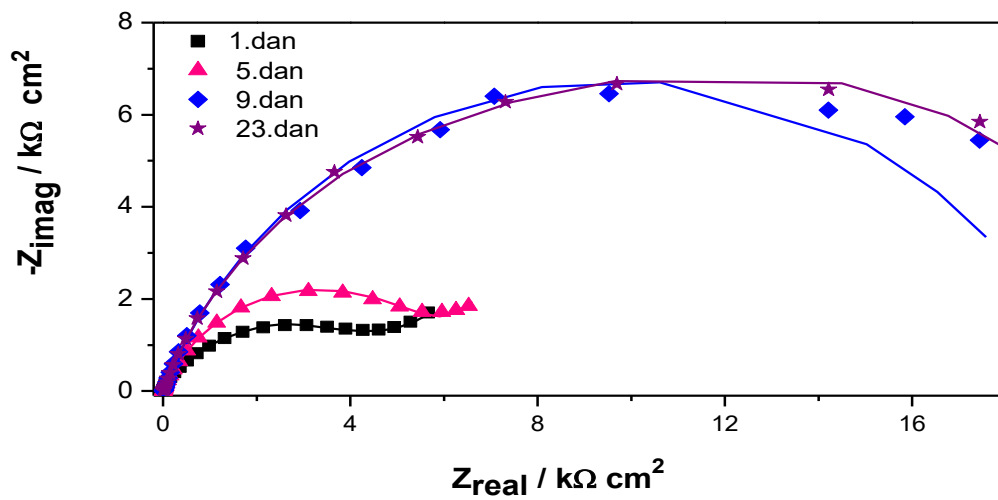
*Slika12.* Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak



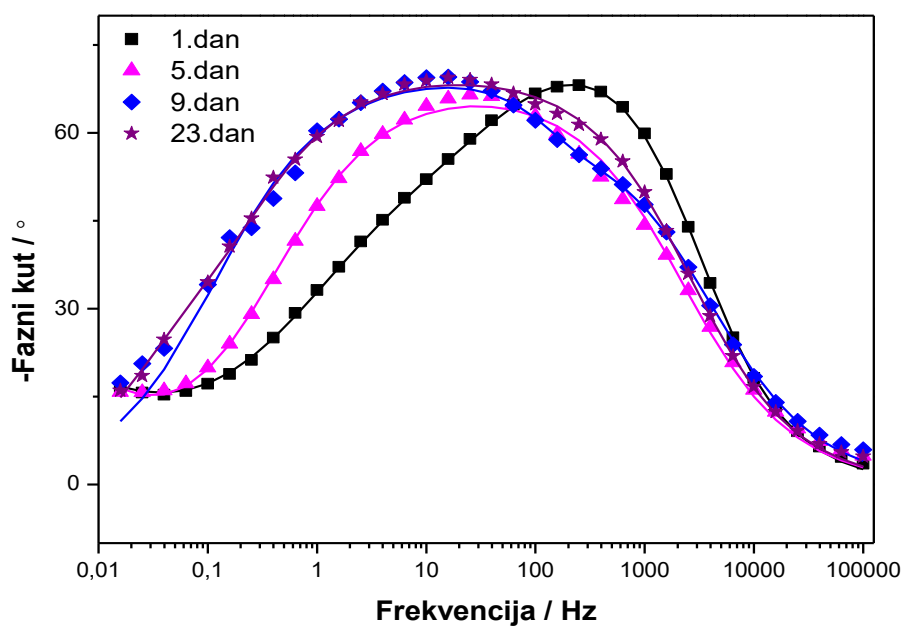
**Slika 13.** Prikaz električnih ekvivalentnih krugova korištenih za analizu rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

**Tablica 2.** Prikaz podataka dobivenih usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom (slika 13.) za netretirani uzorak.

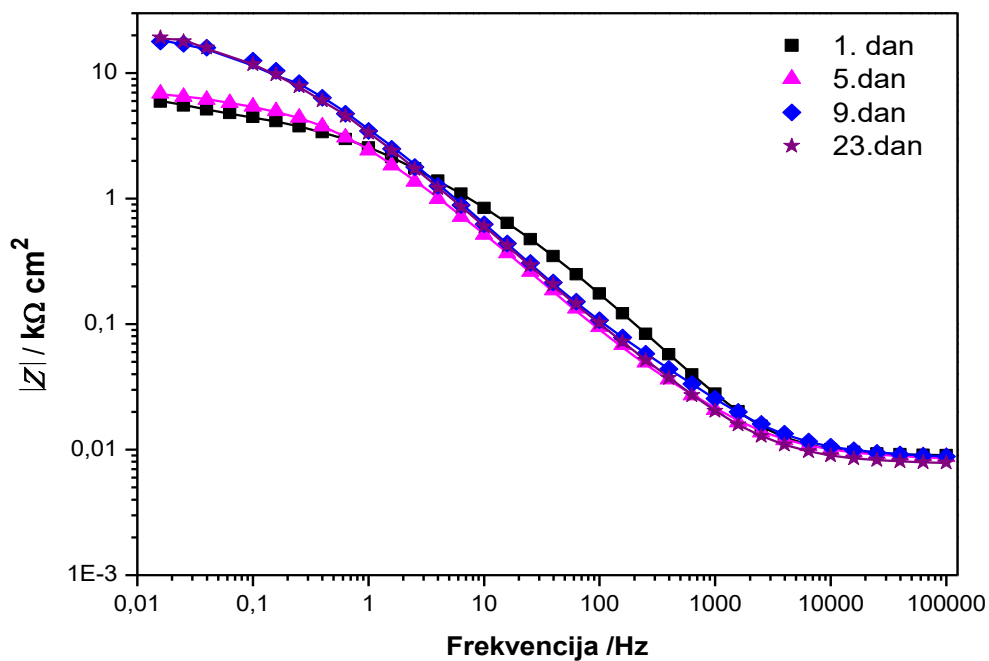
<b>Uzorak :</b> <b>netretirani</b>								
<b>dan</b>	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\mu\text{Ss}^n$ )
<b>1.</b>	9,57	10,40	0,90	1087,15	57,22	0,63	5845,12	1621,00
<b>3.</b>	11,37	52,08	0,73	107,59	3,03	0,99	25516,62	/
<b>8.</b>	7,89	68,10	0,75	19760,76	482,13	0,84	6156,00	/
<b>24.</b>	9,96	65,37	0,76	11028,47	79,14	0,86	7188,67	1648,00



*Slika 14.* Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPA koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-4}$  M u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a.



a)

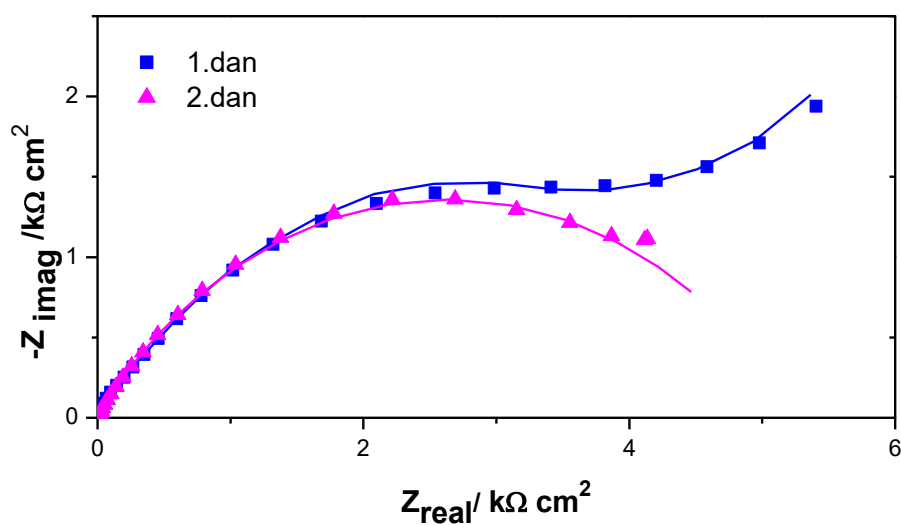


b)

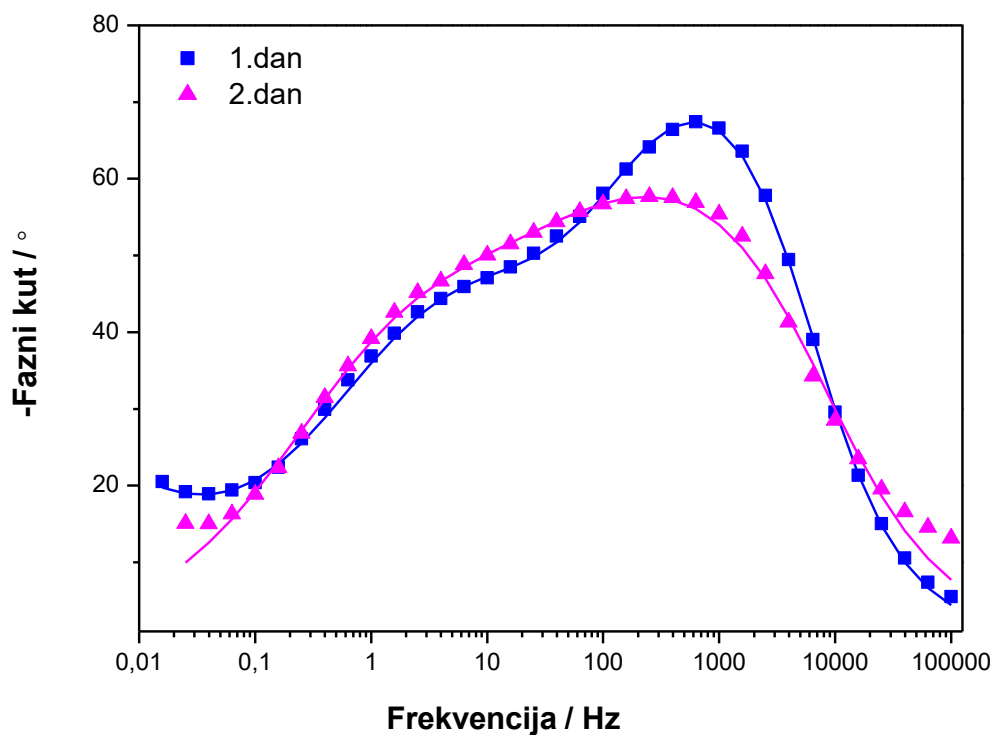
**Slika 15.** Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPA koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-4}$  M u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a.

**Tablica 3.** Prikaz podataka dobivenih usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom (slika 13.) za uzorak kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPa koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-4} \text{ M}$  u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a.

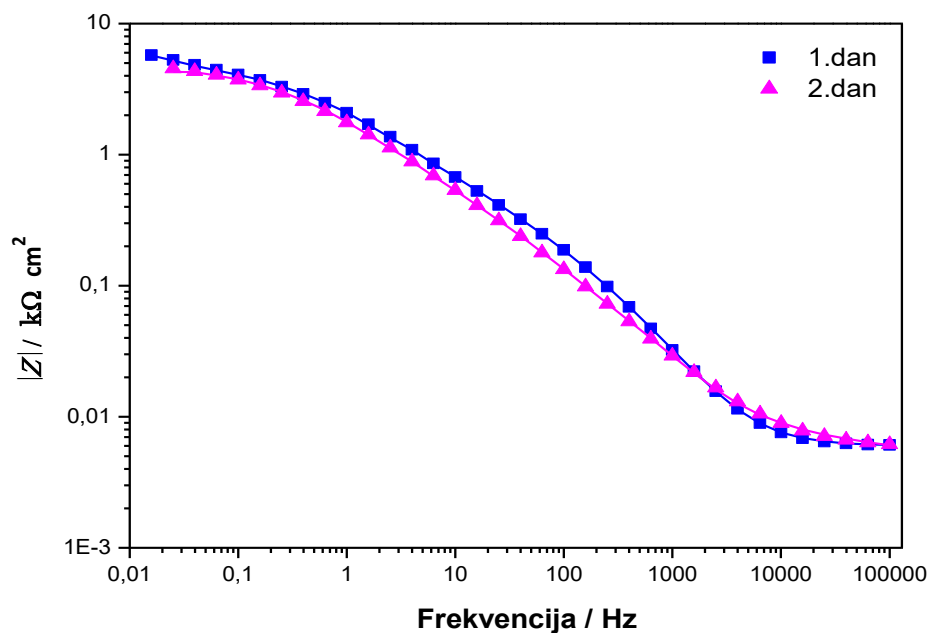
Uzorak : tretirani $c(\text{ODPA})=10^{-4} \text{ M}$								
dan	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\mu\text{S s}^n$ )
1.	13,81	11,41	0,89	1028,98	56,11	0,57	6654,64	1598,00
5.	13,24	52,90	0,76	9800,35	2204,03	0,78	19668,42	1818,00
9	13,16	40,78	0,75	497,56	1,76	1,00	29795,04	/
23.	11,86	41,90	0,78	25239,60	296,23	0,88	8775,38	/



**Slika 16.** Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u otopini NaOH i kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPa koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-3} \text{ M}$ .



a)



b)

*Slika 17.* Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran u otopini NaOH i kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPA koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-3} \text{ M}$ .



**Tablica 4.** Prikaz podataka dobivenih usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom (slika 13.) za uzorak oksidiran u otopini NaOH i kod kojeg se adsorpcija odvijala u otopini ODPA koncentracije  $c(\text{ODPA}) = 10^{-3} \text{ M}$ .

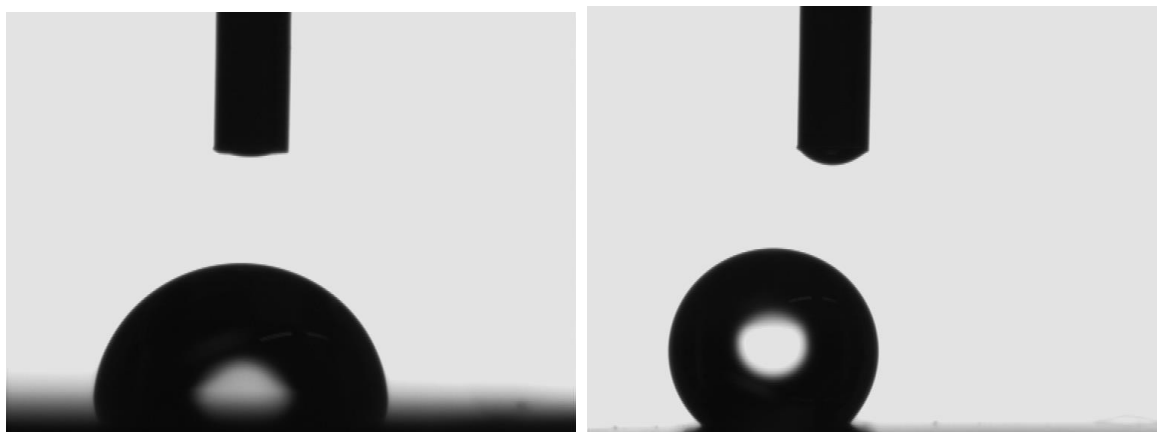
<i>Uzorak : tretirani</i> <i>c(ODPA)=10<sup>-3</sup></i> <i>M+0,1M NaOH</i>								
dan	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$W$ ( $\mu\text{Ss}^n$ )
1.	9,22	7,39	0,91	474,94	69,72	0,62	6665,41	1391,00
2.	8,82	39,12	0,74	955,57	74,79	0,54	7171,74	/

## 4.2. Rezultati ispitivanja površinskih svojstava bakra

### 4.2.1. Kontaktni kut

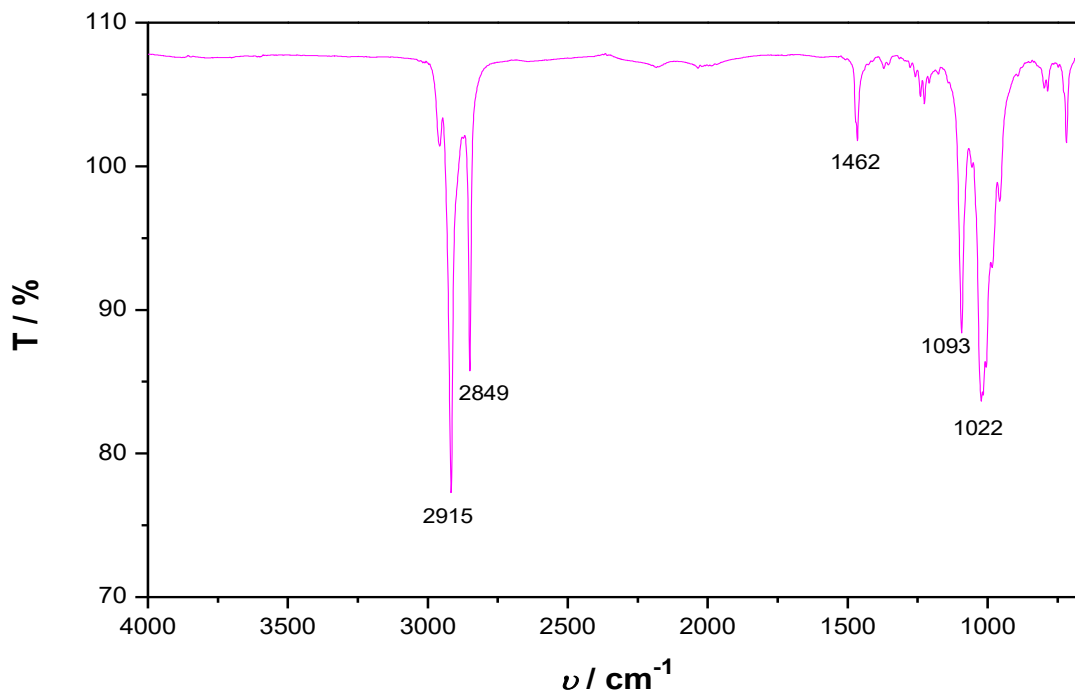
**Tablica 5.** Vrijednost kontaktnih kutova vode za netretirani uzorak i tretirani uzorak  $c(\text{ODPA})=10^{-3} \text{ M}$ .

Uzorak	Vrijednost kontaktnog kuta / °
Netretirani	89
Tretirani $c(\text{ODPA})=10^{-3} \text{ M}$	142



*Slika 18.* Kontaktni kut na netretiranom (čista površina) i tretiranom uzorku bakra.

#### 4.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)



*Slika 19.* FTIR- ATR spektar tretiranog uzorka  $c(\text{ODPA}) = 10^{-3} \text{ M}$

*Tablica 6.* Apsorpcijska područja karakterističnih skupina fosfonske kiseline [16]

SKUPINA	VALNI BROJ /cm <sup>-1</sup>
P-O (sim. i antisim.)	1050 i 1010
P=O	1200
P-O-H	950
CH <sub>2</sub>	3000-1460

## 5.RASPRAVA

Rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja netretiranog uzorka bakra i bakra zaštićenog s ODPA, metodom linearne polarizacije, prikazani su na slici 9. Za netretirani uzorak može se uočiti da polarizacijski otpor raste u vremenu (do 8. dana) što se može pripisati nastanku sloja korozijskih produkata. Kasnije vrijednosti polarizacijskog otpora blago osciliraju u vremenu što govori o djelomičnom otapanju i ponovnom nastanku korozijskih produkata. Iz grafičkog prikaza na slici 9. za prvi dan mjerenja vrijednosti polarizacijskog otpora tretiranih uzoraka su nešto veće od polarizacijskog otpora netretiranog uzorka. No, nakon trećeg dana mjerenja, vrijednost polarizacijskog otpora netretiranih uzoraka doseže veću vrijednost od polarizacijskog otpora tretiranih uzoraka. To povećanje polarizacijskog otpora traje negdje do otprilike 13.dana mjerenja kada uzorak tretiran s  $c(\text{ODPA})=10^{-4}$  M pokazuje malo veće vrijednosti polarizacijskog otpora od netretiranog uzorka. Navedeno ponašanje ukazuje da u slučaju uzorka tretiranog s ODPA najvjerojatnije dolazi do desorpcije zaštitnog filma uslijed izlaganja korozivnom mediju dok polarizacijski otpor s vremenom raste zbog nastajanja korozijskih produkata na površini. U literaturi [11] se navodi da filmovi ODPA nastali na površinama tretiranima u lužini daju bolje rezultate nego filmovi na golim ili slabo oksidiralim površinama. Zbog toga je dio uzoraka najprije tretiran sa 0,1 M NaOH, a zatim je formiran zaštitni film ODPA. Dobiveni rezultati pokazuju da i ovi uzorci pokazuju nešto veće vrijednosti polarizacijskog otpora u odnosu na netretirane uzorke u prva tri dana izlaganja korozivnom mediju, ali da nakon toga dolazi do izjednačavanja vrijednosti polarizacijskih otpora tretiranih i netretiranih uzoraka zbog čega nisu provedena daljnja ispitivanja u vremenu.

Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 10. vidljivo je da kod oba tretirana uzorka dolazi do pomaka polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja. U tablici 1. prikazani su korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za netretirani i oba tretirana uzorka. Vrijednosti gustoće korozijske struje za uzorak tretiran s 0,1 M NaOH i ODPA koncentracije  $10^{-3}$  M su niže nego za uzorak tretiran s  $c(\text{ODPA}) =10^{-4}$  M, odnosno djelotvornost zaštite je veća.

Iz grafičkog prikaza na slici 11. vidljivo je da promjer impedancijskog polukruga netretiranog uzorka raste do 3. dana mjerenja nakon dolazi do blagog pada vrijednosti.

Ukoliko usporedimo vrijednosti promjera impedancijskog polukruga tretiranih uzoraka s netretiranim, možemo uočiti da vrijednost impedancije za uzorak tretiran s  $c(\text{ODPA})=10^{-4}$  M prikazan na slici 14. pokazuje skoro identičnu vrijednost za prvi dan mjerenja kao i netretirani uzorak, dok vrijednost promjera impedancijskog polukruga za uzorak tretiran s ODPA koncentracije  $10^{-3}$  M uz dodatak 0,1 M NaOH prikazan na slici 16. poprima malo veću vrijednost impedancije za prvi dan.

Kod uzorka tretiranog s  $c(\text{ODPA})=10^{-4}$  M vrijednost impedancije raste s vremenom te zadnji odnosno 23. dan poprima najveću vrijednost, dok kod uzorka tretiranog s ODPa koncentracije  $10^{-3}$  M uz dodatak 0,1 M NaOH dolazi do pada vrijednosti već drugi dan mjerenja.

Iz Bodeovog prikaza za netretirani uzorak na slici 12. a) vidljivo je da je prvi dan maksimum krivulje na višim vrijednostima frekvencije, dok se za ostale dane maksimum krivulje pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija. Usporedimo li položaj maksimuma krivulje tretiranih uzoraka s netretiranim, vidljivo je da se maksimum za uzorak tretiran s  $c(\text{ODPA})=10^{-4}$  M prikazan na slici 15. a) nalazi kod gotovo identične vrijednosti frekvencija kao i netretiran uzorak, isto vrijedi i za maksimume krivulja za ostale dane mjerenja. Maksimum krivulje za uzorak tretiran s ODPa koncentracije  $10^{-3}$  M uz dodatak 0,1 M NaOH prikazan na slici 17.a) nalazi se pri većim vrijednostima frekvencija nego za netretirani uzorak.

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoći električnih ekvivalentnih krugova prikazanih na slici 13. Model prikazan na slici 13. a) korišten je za analizu EIS spektara kod kojih se uočava pojava difuzijske impedancije ( $W$ ), vidljive na Nyquistovim prikazima na niskim frekvencijama kao linija pod  $45^\circ$ . Procese koji se odvijaju pri visokim frekvencijama moguće je opisati otporom filma  $R_f$ , i konstantno faznim elementom  $Q_f$  koji je vezan uz kapacitet filma pri čemu  $n_f$  predstavlja koeficijent koji opisuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja. Impedancijski spektar pri srednjim frekvencijama opisuju  $R_{ct}$  – otpor prijenosu naboja,  $Q_{dl}$ - konstantno fazni element vezan uz kapacitet dvosloja i koeficijent  $n_{dl}$ . Predloženi modeli dobro opisuju dobivene impedancijske spektre što se vidi iz dobrog slaganja eksperimentalnih (simboli) i modelom dobivenih podataka (linije) na slikama 11.-12. i 14.-17. Rezultati dobiveni usklađivanjem parametara modela sa eksperimentalnim podacima prikazani su u tablicama 2-4. Dobiveni podaci pokazuju da je tretiranje uzoraka s ODPa dovelo do određenog porasta otpora prijenosu naboja, ali ne i otpora filma, odnosno da na površini bakra ne nastaje zaštitni film ODPa dobrih barijernih svojstava.

Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta netretiranog i tretiranog uzorka bakra prikazanih na slici 18. dani su u tablici 5. pri čemu su navedene srednje vrijednosti uz najveće odstupanje. Vrijednost kontaktnog kuta vode za netretirani uzorak upućuje na to da površina uzorka hidrofila, dok kod uzorka tretiranog s ODPa koncentracije  $10^{-3}$  M vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na to da je površina skoro pa superhidrofobna, što je moguće ako se pretpostavi da je nastao sloj ODPa kod kojeg je završna  $\text{CH}_3$  skupina usmjerena prema okolišu.

FTIR-ATR spektar napravljen je na uzorku tretiranom s ODPa koncentracije  $10^{-3}$  M.

Spektri fosfonskih kiselina pokazuju dva karakteristična područja  $-\text{CH}_2$  vibracija od 3000 do  $2750 \text{ cm}^{-1}$  te područje P-O vibracija od  $1300-950 \text{ cm}^{-1}$ .

Na koji je način kiselina vezana na površinu metala ukazuje nam položaj skupina karakterističnih za fosfonske kiseline prikazan u tablici 6. Ako su prisutne vrpce karakteristične za P-O i P=O vibracije, uz odsustvo P-O-H vibracija to upućuje na bidentatni način vezanja, dok prisutnost sve tri vrpce ukazuje na monodentatni način vezanja fosfosnskih kiselina. Ukoliko je prisutna samo vibracijska vrpca P-O na  $1059 \text{ cm}^{-1}$  to ukazuje na tridentatni način vezanja. [16]

Iz FTIR-ATR spektra prikazanog na slici 19. vidljivo je da su u području P-O vibracija prisutne apsorpcijske vrpce pri  $\nu_{(\text{P-O, sim.})}$  pri  $1093 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{(\text{P-O, asim})}$  pri  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , može se zaključiti da je

ODPA vezana preko dva kisikova atoma na površinu bakra. Ipak, ne može se isključiti postojanje i višeslojnih struktura na površini bakra.

Iz vrijednosti apsorpcijskih vrpci u području vibracija CH<sub>2</sub> skupine ( $\nu_{(\text{CH}_2, \text{sim.})} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{(\text{CH}_2, \text{asim})} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ ) upućuje na to da ODPa tvori uređen film na površini bakra.

## 6. ZAKLJUČCI

Istraživanja provedena u ovom radu pokazuju da na površini bakra dolazi do formiranja filma ODPa, što je potvrđeno FTIR spektroskopijom te da taj film čini površinu hidrofobnom što je potvrđeno goniometrijom.

Elektrokemijska ispitivanja pokazuju da dobiveni filmovi daju relativno nisku korozivnu zaštitu koja nije dugotrajna u ispitivanom agresivnom kloridnom mediju.

Tretiranje površine lužinom nije značajnije doprinijelo poboljšanju korozivne zaštite.

## 7. LITERATURA :

1. Stupnišek - Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33551> ( pristup 10.5.2019.)
3. <https://periodictable.com/Elements/029/index.html> (pristup 27.05.2019.)
4. <http://www.bkisecurities.com/en/News-Reports/News/offering-various-types-of-copper-on-ime> ( pristup 27.06.2019.)
5. www.fkit.hr (nastavni materijali, Otmačić -Ćurković, H., predavanje iz kolegija Metalni materijali,korozija i zaštita) 2018./2019.
6. Katić, V.,Utjecaj otapala na svojstva samoorganizirajućeg monosloja organske kiseline, Diplomski rad,Zagreb,Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.,str.6.
7. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers / Chem. Rev. **96**, (1996), 1533-1554.
8. Abohalkuma, T., Shawish, F., Telegdi, J. Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion. Int. J. Corros. Scale Inhib. 3,(2014), 151-159.
9. Raman, A., Quinones, R., Barriger, L. , Eastman R., Parsi, A. Gawalt, E.S. Understanding organic film behaviour on alloy and metal oxides, Langmuir 26, (2010), 1747-1754.
10. Sato, H., Fujii, T., Tsuji, E., Aoki, Y., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H., Observation of self-assembled layers of alkyl phosphonic acid on aluminum using lowvoltage scanning electron microscopy and AFM, Surf. Interface Anal., **45** (2013), 1441 –1445.
11. J. F. Cabrita, A. S. Viana, L. M. Abrantes, Copper protection by phosphonic acid selfassembled monolayers, Corros.Prot.Mater, Vol. 29, N°4 (2010),114-119.
12. Kristan Mioč, E. , Hajdari Gretić, Zana, Otmačić Ćurković, H., Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self–assembled films for improved corrosion resistance, Corrosion Science **134** (2018), 189-198.
13. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. Angew. Chem. Int. Ed. **53**,(2014), 6322-6356.
14. Leskovac M., Nastavni materijali iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
15. Günzler, H., Gremlich, H. U. Uvod u infracrvenu spektroskopiju,Školska knjiga,2006., str. 41-43, 53-59, 101-104 .
16. Hajdari,Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, Doktorski rad, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.,str.136-137.



## 8. ŽIVOTOPIS

Lucija Tarle [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole Tituša Brezovačkog , upisuje Gimnaziju Lucijana Vranjanina u Zagrebu, opći smjer. Svoje daljnje obrazovanje nastavlja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila je u Plivi na Odjelu za istraživanje i razvoj.