

Samoorganizacija masnih kiselina na bakru iz smjese različitih kiselina u svrhu zaštite od korozije

Brdek, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:071896>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Brdek

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 07. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Dora Brdek

**Samoorganizacija masnih kiselina na bakru iz smjese različitih
kiselina u svrhu zaštite od korozije**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Komentor: dr. sc. Katarina Marušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

dr. sc. Katarina Marušić

prof. dr. sc. Marijana Kraljević Roković

Zagreb, 07. srpnja 2023.



Ovaj rad je izrađen na Institutu Ruđer Bošković, u Zavodu za kemiju materijala, u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju, u Zagrebu, pod komentorstvom dr. Katarine Marušić u sklopu projekta HRZZ IP-2020-02-4344 Primjena ionizirajućeg zračenja za dobivanje polimernih nano prevlaka na metalima (RadMeNano).

Prvenstveno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Čurković na odličnoj organizaciji i pruženoj prilici za izradu rada na Institutu Ruđer Bošković. Zahvaljujem se i svojoj komentorici dr. Katarini Marušić na stručnom vodstvu prilikom izrade diplomskog rada te na svim savjetima i uloženom vremenu i trudu.

Zahvaljujem se doktorantici Eni Pezić čiji su vedri duh i savjeti uvelike olakšali provođenje eksperimenta i pisanje ovog rada.

Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji, dečku Stjepanu, svim prijateljima, a posebno Tei i Nini koji su mi bili veliki poticaj i motivacija tijekom godina studiranja.

SAŽETAK

U današnje vrijeme mnogi novi materijali svakodnevno dolaze na tržište. Potraga za novim materijalima ili poboljšanje svojstava starih materijala je od velike važnosti zbog promjena koje se događaju u atmosferi uslijed globalnog zatopljenja i sve većih zahtjeva za korištenim materijalima. Zbog povećanog zagađenja okoliša, trošenje ili degradacija sveprisutnih konstrukcijskih materijala, posebice metala, sve je češća pojava.

U ovom radu istraživana su svojstva prevlaka pripremljenih od masnih kiselina samoorganiziranih na površinu bakra te umreženih ionizirajućim zračenjem. Samoorganizirane prevlake masnih kiselina pružaju određenu kratkotrajnu zaštitu bakru u atmosferskim uvjetima, dok njihovim umrežavanjem pomoću ionizirajućeg zračenja, svojstva prevlaka postaju značajno bolja, stabilnija i dugotrajnija.

Cilj istraživanja bio je ispitati mogućnost nastajanja umreženih prevlaka samoorganizirajućih masnih kiselina iz mješavine zasićenih masnih kiselina različitih duljina lanaca (od 6, 18 i 22 ugljikova atoma). Zaštitna svojstva nastalih prevlaka uspoređivane su sa svojstvima prevlaka nastalih iz pojedinačnih ispitivanih masnih kiselina. Svojstva prevlaka ispitivana su termogravimetrijskom analizom, mjerenjem kontaktnog kuta i elektrokemijskim metodama.

Ključne riječi: bakar, samoorganizirani monoslojevi, masne kiseline, ionizirajuće zračenje, umrežavanje.

SUMMARY

Nowadays, many new materials are entering the market every day. Searching for new materials or changing the properties of old materials is of great importance because of the changes occurring in the atmosphere due to global warming and the increasing demands on the materials used. Due to increasing environmental pollution, wear or degradation of ubiquitous construction materials, especially metals, is becoming more common.

In this work, the properties of coatings, prepared by self-assembly of fatty acids on the surface of copper and their crosslinking by ionizing radiation, were investigated. Crosslinking with ionizing radiation makes the properties of the coatings significantly better, more stable and durable.

The aim of the research was to investigate the possibility of producing a coating of crosslinked self-assembled fatty acids from a mixture of saturated fatty acids with different chain lengths (6, 18 and 22 carbon atoms). The protective properties of the resulting coatings were compared with the coatings made from individual studied fatty acids. The properties of the coatings were investigated using thermogravimetric analysis, contact angle measurements, and electrochemical methods.

Key words: copper, self-assembled monolayers, fatty acids, ionizing radiation, radiation crosslinking.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Konstrukcijski materijali	2
2.1.1. Bakar kao konstrukcijski materijal	2
2.1.2. Fizička i kemijska svojstva konstrukcijskih materijala	3
2.1.3. Korozija materijala	4
2.1.3.1. Vrste korozije	5
2.1.3.2. Korozija bakra	5
2.2. Ispitivanje svojstava materijala	6
2.2.1. Metoda kontaktnog kuta	6
2.2.2. Elektrokemijske metode	7
2.2.2.1. Elektrokemijske tehnike s istosmjernom strujom	8
2.2.2.2. Elektrokemijske tehnike s izmjeničnom strujom	10
2.2.3. Termogravimetrijska analiza	13
2.3. Zaštita materijala od korozije	14
2.3.1. Elektrokemijska zaštita materijala	15
2.3.1.1. Katodna zaštita	15
2.3.1.2. Anodna zaštita	16
2.3.2. Zaštita materijala obradom korozivne sredine	17
2.3.3. Zaštita metala prevlakama	18
2.3.3.1. Priprema površine metala	19
2.3.4. Samoorganizirajući slojevi masnih kiselina	21
2.4. Zračenje i elektromagnetski spektar	22
2.4.1. Karakteristike zračenja	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali i kemikalije	25
3.2. Priprema prevlaka	28
3.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta	28
3.2.2. Elektrokemijska mjerenja	29

3.2.3. Termogravimetrijska analiza	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. Ispitivanja kratkotrajnih zaštitnih svojstava prevlaka	32
4.1.1. Metoda tafelove ekstrapolacije	32
4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	33
4.2. Hidrofobnost površine	37
4.3. Toplinska stabilnost prevlaka	40
4.4. Ispitivanja zaštitnih svojstva prevlaka pri različitim pH vrijednostima korozivne otopine	42
4.5. Ispitivanja dugotrajnih zaštitnih svojstava prevlaka	42
4.5.1. Metoda linearne polarizacije	43
4.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	43
5. ZAKLJUČAK	45
6. POPIS KRATICA	46
LITERATURA	48

1. UVOD

Današnji život opisuje ubrzani tehnološki napredak koji kao posljedicu ima porast životnog standarda.^{1,2} Za daljnji razvitak i unaprjeđivanje civilizacije potrebno je poznavanje velikog broja materijala, kao i razvoj novih materijala s boljim karakteristikama od postojećih. Iz tog se razloga svakodnevno otkrivaju, odnosno osmišljavaju novi materijali koje karakteriziraju bolja svojstva neophodna za dobivanje novih proizvoda.²

Ljudske potrebe su sve veće, a time se javlja i želja za smjelijim i ljepšim konstrukcijama od onih iz prošlosti. No, traže se i ekonomičniji i sigurniji materijali koji bi sve ljudske želje ispunili. U današnje vrijeme globalnog zatopljenja projektantima, arhitektima i istraživačima je u interesu da izbor materijala bude adekvatan za agresivnu cjelinu u kojoj će se zgrada, skulptura ili instalacije nalaziti. Bitno je radi li se o materijalu koji je u vrijeme energetske krize pogodan kako bi se unutar kućanstva znatno smanjili energetske gubitci i sl.^{1,2} Novi izazov unutar posljednjih desetljeća je zadovoljavanje ekoloških zahtjeva, odnosno novi materijali i postupci za njihovo dobivanje moraju biti netoksični i ekološki prihvatljivi.

Navedenom se problematikom bave brojni znanstvenici diljem svijeta, a znanost i inženjerstvo materijala se smatra veoma bitnom vrstom znanosti uz grane poput genetike i informatike. Rezultati dobiveni istraživanjem materijala prenose se u druge grane znanosti poput medicine ili graditeljstva i tim se spoznajama dolazi do razvoja novih proizvoda boljih svojstava koji imaju manji negativan utjecaj na našu planetu.²

U ovome radu je istraživana mogućnost razvoja novih polimernih prevlaka za zaštitu metala iz masnih kiselina umreženih primjenom ionizirajućeg zračenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Konstrukcijski materijali

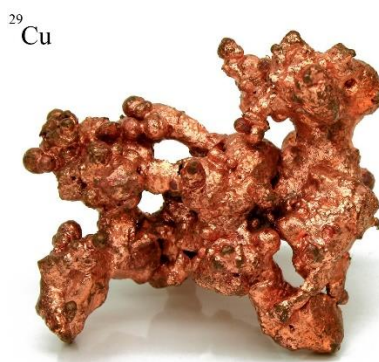
U konstrukcijske materijale ubrajaju se brojni materijali od kojih su najzastupljeniji: metalni, anorganski nemetalni i organski materijali te posebni materijali.^{1,2} U anorganske nemetalne materijale spadaju kamen, staklo, keramika i beton dok se u organske materijale svrstavaju drvo i polimeri. Posebne materijale čine kompoziti, nanomaterijali, "pametni" materijali i biomimetički materijali. Najčešće primjenjivani konstrukcijski materijali su metali na bazi aluminija, željeza, bakra, cinka, olova, kositra i dr. te njihovih legura.^{1,2}

Broj materijala koji se koriste u konstrukcijske svrhe ne prestaje rasti zbog rastućih potreba moderne civilizacije. Nužno je postići visoku trajnost objekata, smanjiti energetske gubitke i pozitivno utjecati na okoliš uporabom određenog materijala.² U ovom radu ispitivanja će se provoditi na metalnim materijalima, odnosno na bakru, zbog njegove široke uporabe.

2.1.1. Bakar kao konstrukcijski materijal

Bakar (Cu) je metal jedanaeste skupine periodnog sustava elemenata kojeg karakterizira crvenkasta boja prikazana slikom 1.^{1,2,3} Kao materijal, bakar je relativno mekan, no vrlo žilav i rastezljiv.^{2,3} Zbog karakterističnih svojstava raznovrsno se upotrebljava i zauzima jedno od prvih mjesta među metalima koji se upotrebljavaju u konstrukcijske svrhe.^{1,2}

Elementarni bakar se javlja u prirodi, ali daleko najveći izvor mu je u mineralima kao što su halkopirit i bornit. Bakar se dobiva iz ruda i minerala taljenjem, ispiranjem i elektrolizom. Glavni proizvođači bakra su Čile, Peru i Kina.⁴

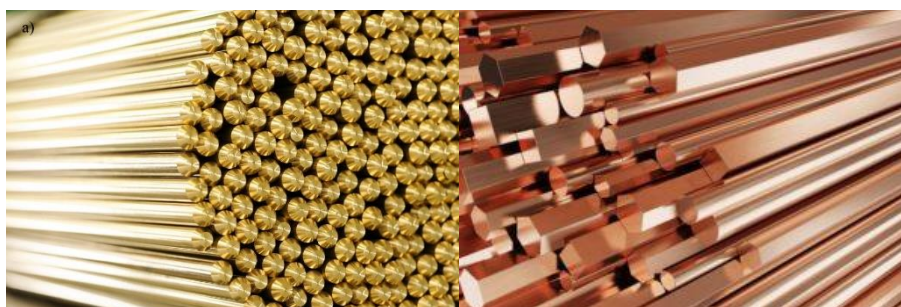


Slika 1. Bakar u elementarnom stanju.⁵

Povijesno gledano, bakar je bio prvi metal koji su ljudi obrađivali (prva uporaba datira oko 9000 god. pr. Kr.).^{3,4,6} Bakar je prvi metal taljen iz svoje rude (oko 5000 god. pr. Kr.), prvi

je izliven u kalup kako bi se dobio odljev (oko 4000. pr. Kr.) te je prvi legiran s kositrom kako bi se dobila bronca (oko 3500. pr. Kr.).⁴ Legiranjem bakra malom količinom kositra nastaje bronca koja ima veću čvrstoću od čistog bakra. Ovo otkriće obilježilo je brončano doba. Tradicionalno se bakar, zajedno sa srebrom i zlatom, koristio za izradu kovanica. Danas je najčešće korišten od navedenih metala. Američki novčići izrađeni su od njegovih legura, a legure koje se primjenjuju u izradi oružja također sadrže bakar.³

Bakar izvrsno provodi električnu struju i toplinu te je lako preradiv, zbog čega se koristi za električno ožičenje.^{3,4} Također, koristi se u građevini za pokrivanje krovova i vodovodnih cijevi, kao i u termoenergetskim postrojenjima.^{2,4} Još jedno svojstvo koje čini bakar traženim materijalom je njegova sposobnost jednostavnog legiranja s drugim metalima, poput cinka (mjed, slika 2.a)), kositra (bronca, slika 2.b)) i nikla (legura bakra, cinka i nikla daje novo srebro).^{2,3,4,6}



Slika 2. Legura bakra s: a) cinkom - mjed⁷ i b) kositrom - bronca⁸.

2.1.2. Fizička i kemijska svojstva konstrukcijskih materijala

Fizička i kemijska svojstva nekog materijala govore o mogućnosti njegove uporabe u konstrukcijske svrhe.² U fizička svojstva svrstavaju se svojstva koja opisuju strukturu (kristalna ili amorfna struktura) i mehanička svojstva promatranog materijala poput: elastičnosti, tvrdoće, žilavosti, statičke i dinamičke čvrstoće itd.

Kemijska svojstva određuju ponašanje promatranog materijala u sredini u kojoj se nalazi: u tlu, na zraku, u vodi i različitim agresivnim sustavima (otopine kiselina, lužina i soli).² Materijali reagiraju s komponentama sustava u kojem se nalaze te ovisno o agresivnosti sredine mogu imati veću ili manju otpornost prema destruktivnom djelovanju okoline.² Pojava koja čini najrašireniji oblik razarajućeg djelovanja okoline je korozija materijala (slika 3.).

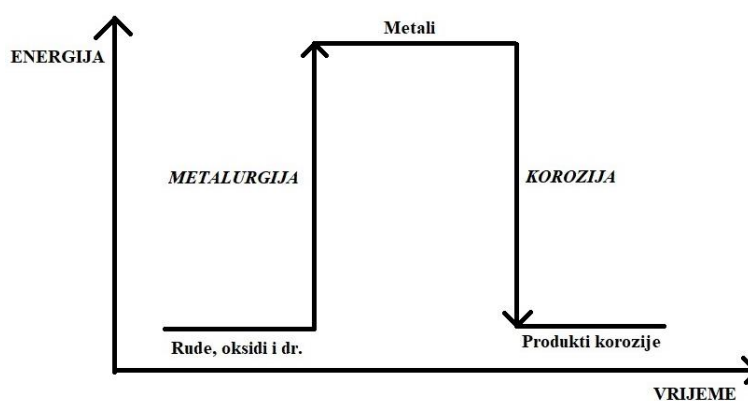


Slika 3. Prikaz površine korodiranog metala.⁹

2.1.3. Korozija materijala

Korozija je proces nenamjernog razaranja površine konstrukcijskih materijala uzrokovanog fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima iz sustava u kojem se materijal nalazi.² Iz dane opće definicije je jasno da ne moraju korodirati samo metali, nego i drugi konstrukcijski materijali poput stakla, keramike, betona, polimera i slično, no kad se spominje pojam korozije općenito se misli na koroziju metala.

U današnje vrijeme potrebno je posebnu pažnju posvetiti koroziji metala zbog povećane upotrebe metala kao konstrukcijskih materijala te zbog pojačane korozivnosti okoline uslijed onečišćenja vode, zraka i tla. Naime, korozija je spontani proces u kojem metali prelaze iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalaze u prirodi.² Da bi se dobio metal, rude ili prirodni spojevi se podvrgavaju brojnim procesima u metalurgiji koji zahtijevaju dodavanje energije, odnosno topline.² Metali imaju prirodnu težnju osloboditi se dodane energije reagirajući s drugim tvarima iz okoline. Smanjivanje energije je pokretačka sila za proces korozije što je opisano na dijagramu slike 4.

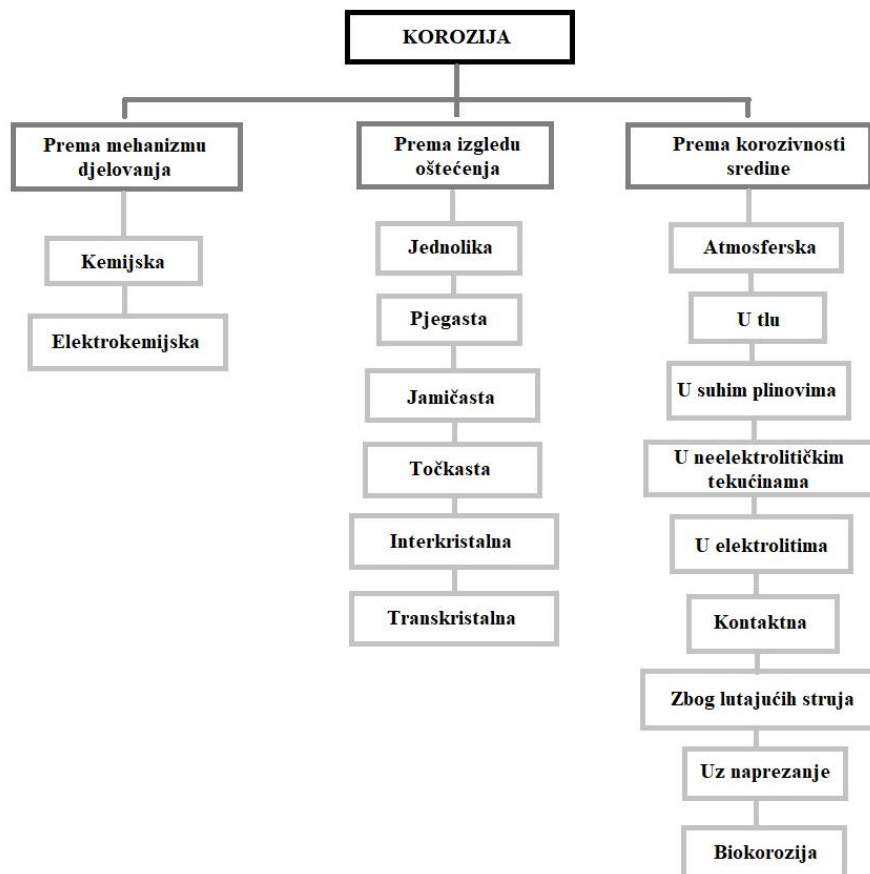


Slika 4. Prikaz promjene energije pri dobivanju metala i njegove korozije.

2.1.3.1. Vrste korozije

Korozija se klasificira prema (slika 5.):

- mehanizmu djelovanja,
- izgledu korozijskog oštećenja i
- korozivnosti sredine u kojoj se materijal nalazi.



Slika 5. Prikaz podjele korozije.

2.1.3.2. Korozija bakra

Jedna od najistaknutijih i najsloženijih karakteristika bakra kao metala je njegova otpornost na koroziju.¹⁰ Korozija se obično definira kao degradacija metala kemijskim ili elektrokemijskim procesima, odnosno korozija je reakcija metalne površine na okolinu te do oštećivanja dolazi zbog posljedica reakcije vanjskih molekula (poput molekula kisika ili vode) s površinom metala.^{2,10} Bakar brzo reagira na korozivnu okolinu i stvara površinski oksidni sloj.² Oksidni sloj bakra čvrsto prianja uz površinu metala štiteći ga od svoje okoline.¹⁰ Daljnjim izlaganjem korozivnoj okolini stvara se patina, tj. sloj korozijskih produkata tipično plavo-zelene boje (slika 6). Međutim, pojava patine utječe na izgled, ali ne i na strukturu metala.



Slika 6. Oksidni sloj i patina na površini bakra.¹¹

Korozijska se ispitivanja provode za proučavanje brzine odvijanja korozije i tijeka procesa degradacije površine metala. Svrha brojnih ispitivanja je:

- izbor optimalnih materijala,
- razvoj nove vrste konstrukcijskih materijala,
- određivanje područja upotrebljivosti odabranog materijala,
- odabir zaštitnih postupaka materijala,
- određivanje agresivnosti medija u kojem će se materijal nalaziti,
- dijagnosticiranje oštećenja te
- istraživanje samog mehanizma korozije i zaštite.

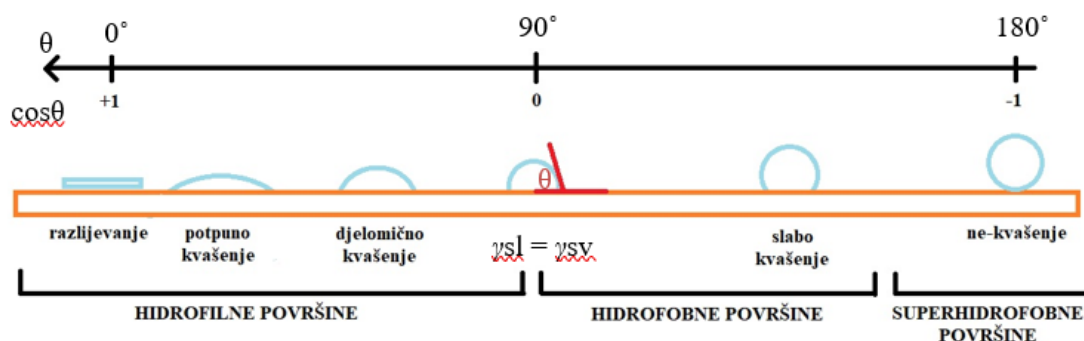
Razlikujemo nebrojene metode ispitivanja procesa korozije na metalima, a neke od najčešćih su: kontrola površine metala, gravimetrijske metode, volumetrijske metode, konduktometrijske metode, elektrokemijske metode i dr.²

2.2. Ispitivanje svojstava materijala

2.2.1. Metoda kontaktnog kuta

Kapljevina smještena na uzorku, ovisno o afinitetu prema krutini, pokazat će tendenciju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu što je prikazano slikom 7.¹⁶ Međupovršina, γ , predstavlja granicu dviju faza koje su međusobno u kontaktu (kruta faza - s , odnosno površina metala i kapljevina - l).¹⁶ Kako bi se procijenila svojstva međupovršine u višefaznim sustavima, potrebno je poznavati karakteristike površine. To zahtjeva poznavanje slobodne energije površine pojedinih komponenata sustava.^{17,18}

Ako iz točke gdje se sastaju sve tri faze povučemo tangentu sa rubom kapi tada će tangenta s površinom krutine zatvarati kut koji nazivamo kontaktni kut, θ .¹⁶

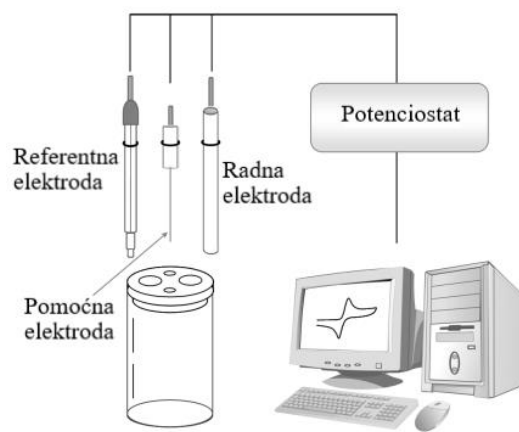


Slika 7. Prikaz afiniteta između dviju faza u kontaktu (kapljevina i krutina).

Ako je testna kapljevina voda i kontaktni kut, θ , manji od 90° smatra se da kapljevina dobro kvasi krutinu (hidrofilna površina), a ako je kut veći od 90° kapljevina loše kvasi ili ne kvasi krutinu (hidrofobna površina).¹⁶

2.2.2. Elektrokemijske metode

Korozija je proces kojeg karakterizira elektrokemijska priroda degradacije metala. To omogućava primjenu brojnih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta procesa korozije.² Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike, engl. *direct current techniques*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike, engl. *alternating current techniques*).² Elektrokemijska mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode prikazane slikom 8.: radna, referentna i protuelektroda. U ovome radu je radna elektroda bila izrađena od bakra (99%), kao referentna elektroda je korištena zasićena kalomel elektroda, a kao protuelektroda pločica izrađena od platine. Elektrode se spajaju na potenciostat (uređaj za kontrolu električnog potencijala) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka struje).



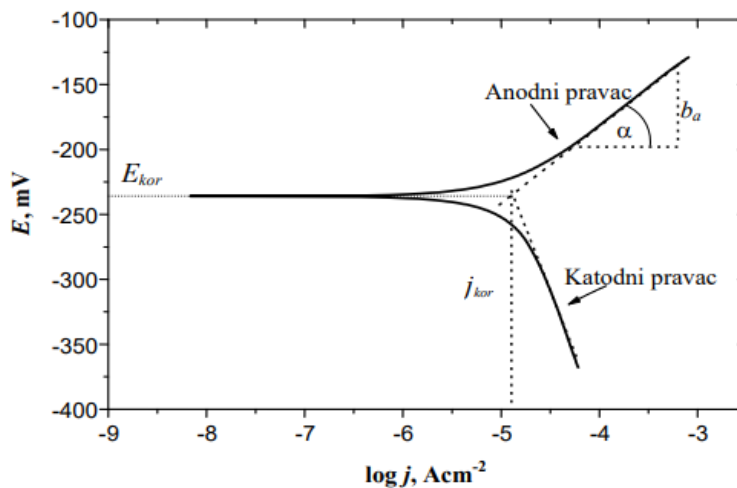
Slika 8. Prikaz elektrokemijske ćelije.¹⁹

2.2.2.1. Elektrokemijske tehnike s istosmjernom strujom

Elektrokemijske metode ispitivanja s istosmjernom strujom (DC-tehnike) se većinom zasnivaju na polarizaciji metala gdje je cilj dobiti polarizacijske krivulje. DC-tehnike korištene u ovom radu su:

A) METODA TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE

Metoda Tafelove ekstrapolacije se koristi za procjenu gustoće korozijske struje, j_{kor} . Ova metoda zahtijeva prisutnost linearnog dijela na dijagramu ovisnosti potencijala, E , o logaritamskoj vrijednosti struje, $\log j$.^{2,21} Provodi se anodna i katodna polarizacija u širokom području potencijala od korozijskog potencijala (u ovome radu $E=E_{kor} \pm 150\text{mV}$).^{2,21} Ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti korozijskih parametara (gustoće korozijske struje, j_{kor} i korozijskog potencijala, E_{kor}) prikazano slikom 9.



Slika 9. Princip Tafelove ekstrapolacije.

Metoda Tafelove ekstrapolacije se temelji na Butler-Volmerovoj jednažbi – temeljnoj jednažbi kinetike u elektrokemiji:²

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{R^*T} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{R^*T} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje su:

j – gustoća struje, [A cm⁻²]

j_0 – gustoća izmijenjene struje, [A cm⁻²]

η – prenapon, $\eta = E - E_0$

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 96\,480$ C/mol

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

T – termodinamička temperatura, [K]

α – koeficijent prijenosa, (od 0-1).

Povećanjem prenapona se usporava redukcijska reakcija, a ubrzava oksidacijska reakcija. Jednažba (1) prelazi u oblik jednažbe (2) kada je prenapon toliko velik da se reakcija redukcije može zanemariti:²

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

Logaritmiranjem jednažbe (2) se dobiva:

$$\eta = \frac{-2,303R^*T}{z^*F(1-\alpha)} * \log j_0 + \frac{-2,303R^*T}{z^*F(1-\alpha)} * \log j \quad (3)$$

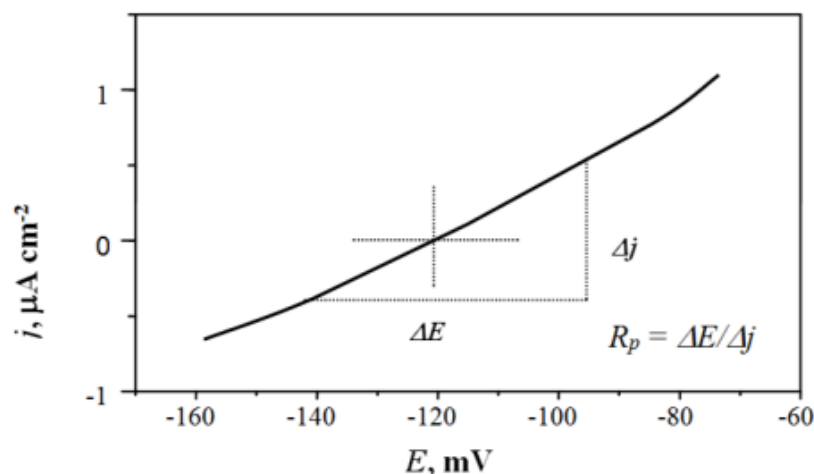
koja se može pisati: $\eta = a + b * \log j$ – Tafelova jednažba.

B) METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metodom linearne polarizacije se određuje polarizacijski otpor koji govori o otporu metala prema koroziji, a definira se preko nagiba krivulje ovisnosti potencijala o struji u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm (10-15\text{mV})$).^{2,21} Odnos struje i potencijala u tom je području linearan (prema F. Mansfeldu), a vrijednost polarizacijskog otpora, R_p se određuje iz nagiba pravca danog sljedećom jednažbom:

$$R_p = \frac{S * \Delta E}{\Delta I} \quad (4)$$

gdje je S – površina radne elektrode, [cm²].



Slika 10. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.

Na temelju Wagner-Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala (5), M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu kojom se omogućava izračun korozijske struje preko eksperimentalno dobivenih vrijednosti R_p .^{2,21}

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (5)$$

gdje je:

I – jakost struje, [$A \text{ cm}^{-2}$]

I_{kor} – jakost korozijske struje, [$A \text{ cm}^{-2}$]

E – potencijal, [mV]

E_{kor} – korozijski potencijal, [mV]

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca, [$mV \text{ dec}^{-1}$]

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca, [$mV \text{ dec}^{-1}$].

$$I_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (6)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k)} \quad (7)$$

2.2.2.2. Elektrokemijske tehnike s izmjeničnom strujom

Uporabom elektrokemijskih metoda koje se temelje na primjeni istosmjerne struje (DC-tehnike) dolazi do narušavanja sustava, što za posljedicu ima promjenu stanja površine radne elektrode i mijenjanja njene okoline.² Iz navedenog razloga se ove tehnike smatraju destruktivne. Tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) ne dovode do narušavanja sustava, pa se metodama poput elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) često daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija.²

ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROKOPIJA - EIS

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je nedestruktivna metoda koja se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični potencijal, odnosno struju kao funkciju frekvencije.^{2,15} Metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala što omogućava provedbu mjerenja u otopinama male vodljivosti.² EIS se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava u kojima je bitno proučavati utjecaj korozije poput poluvodiča, elektroorganskih sinteza, baterija i sl.^{2,22}

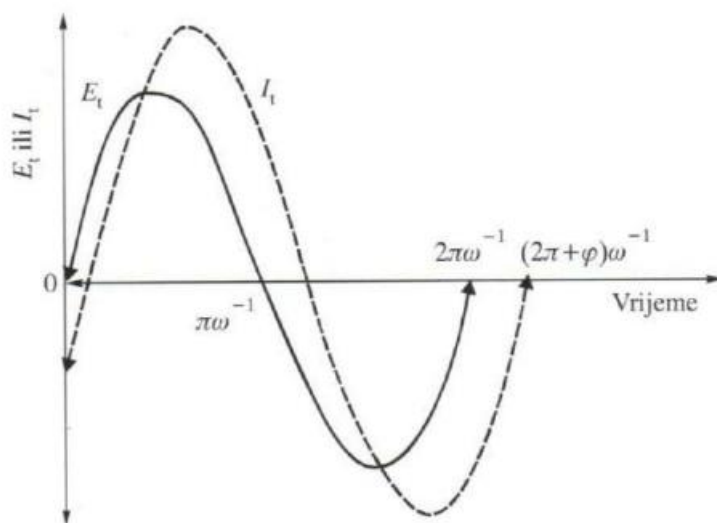
Kod istosmjernih struja, otpor se definira preko Ohmovog zakona koji glasi:

$$E = I * R \quad (8)$$

gdje je E [mV] - potencijal, I [A cm⁻²] - struja, a R [Ω] - otpor. Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli, dok je kod izmjeničnih struja različita od nule pri čemu slijedi odgovarajuća jednadžba:

$$E = I * Z \quad (9)$$

gdje Z označava Faradayevu impedanciju koja je proporcionalna otporu kada je riječ o istosmjernoj struji. Vrijednosti potencijala i struje u ovisnosti o vremenu predstavljaju tipične sinusoidalne krivulje prikazane na slici 11 koje nisu u fazi i razlikuju se po amplitudi i vremenu.



Slika 11. Grafički prikaz sinusoidalnog vala za zadani potencijal, E [mV], i rezultirajuću struju, I [A cm⁻²].²

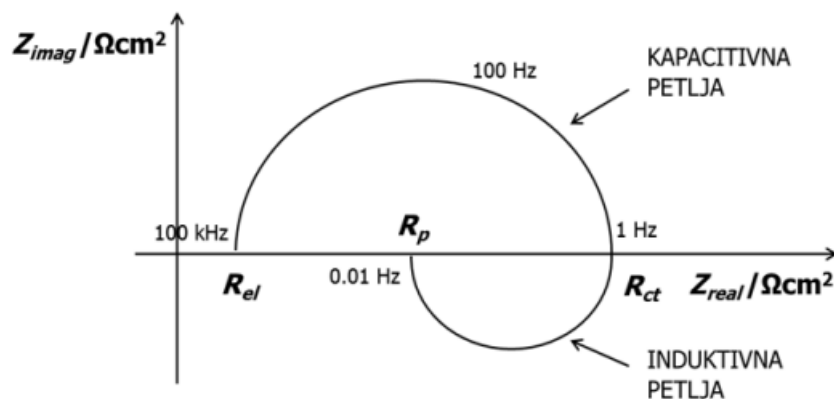
Strujni sinusoidalni val se može opisati jednadžbom:

$$I(t) = A * \sin(\omega * t + \varphi) \quad (10)$$

gdje $I(t)$ [A cm⁻²] označava trenutnu struju, A maksimalnu amplitudu, ω kutnu frekvenciju (ω [s⁻¹] = $2 * \pi * f$), f frekvenciju u Hz, t [s] vrijeme i φ [°] fazni kut. EIS metoda se temelji na

mjerenju impedancije u širokom spektru sinusoidalnog signala od 10 mHz do 100 kHz. Podaci dobiveni eksperimentom se mogu prikazati različitim oblicima:

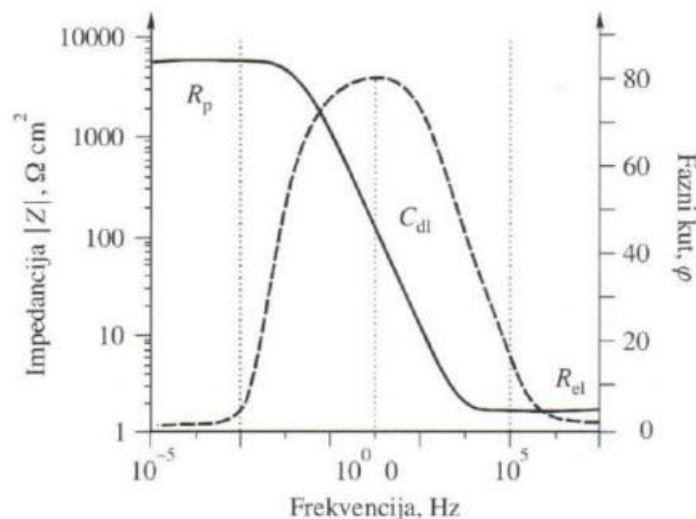
Nyquistov prikaz – ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag} u ovisnosti o realnoj komponenti, Z_{real} , za svaku frekvenciju pobude (slika 12.).



Slika 12. Prikaz Nyquistovog dijagrama za jednostavan elektrokemijski sustav.²

Na najvišim frekvencijama impedancija je uvjetovana otporom elektrolita, R_{el} . Na nižim frekvencijama gdje kapacitivna krivulja siječe x-os se nalazi otpor prijenosu naboja (engl. *charge transfer resistance*), R_{ct} , dok se kod najnižih frekvencija gdje induktivna krivulja siječe x-os nalazi polarizacijski otpor, R_p . Preko polarizacijskog otpora se može odrediti gustoća korozijske struje dana jednadžbom (6).

Bodeov dijagram – ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta, φ , o logaritmu frekvencije, f (slika 13.). Bodeov prikaz odlično nadopunjuje Nyquistov prikaz i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada se one teško prilagođavaju Nyquistovoj polukružnoj krivulji.

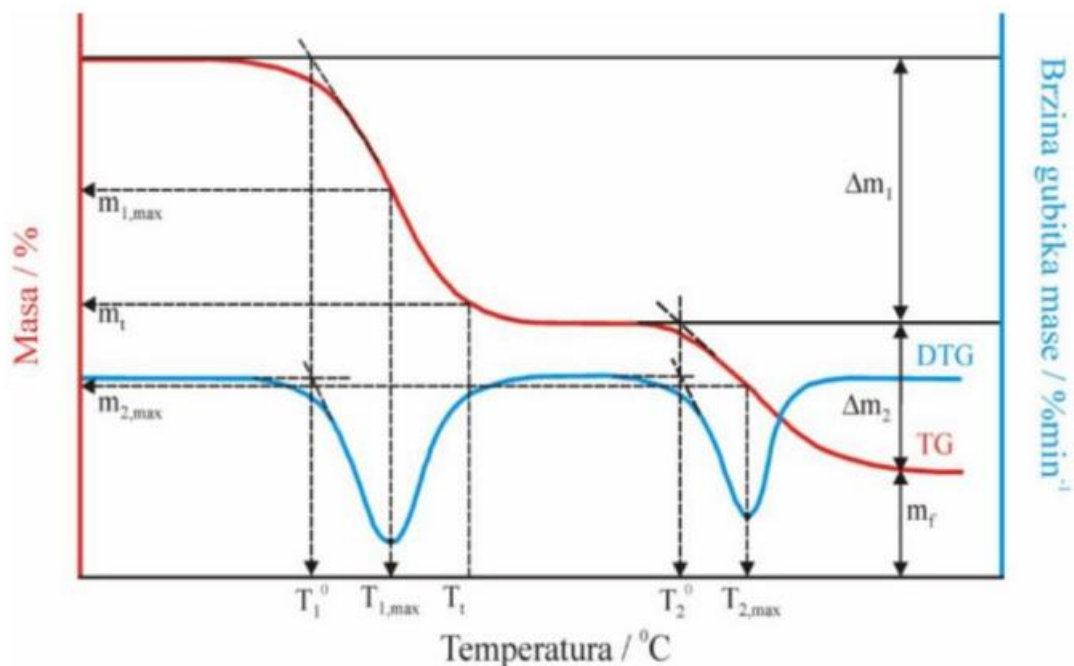


Slika 13. Prikaz Bodeovog dijagrama za jednostavan elektrokemijski sustav.²

2.2.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička metoda koja se zasniva na promatranju promjene mase uzorka ovisno o temperaturi i/ili vremenu. Promatrani uzorak zagrijava se u uvjetima kontrolirane atmosfere (najčešće dušik ili zrak). Analiza se može provoditi pri konstantnoj ili pri promjenjivoj temperaturi, odnosno izotermno ili neizotermno. Kod izotermne analize prati se promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu uz konstantnu temperaturu dok se kod neizotermne analize prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Proces zagrijavanja uzorka, i atmosfere u kojoj se on nalazi, provodi se konstantnom brzinom.²³ Masa uzorka, potrebna za provođenje analize, može iznositi od nekoliko miligrama do nekoliko grama.²⁴

Aparatura za provođenje TGA analize se sastoji od termovage koja se nalazi unutar grijućeg prostora u kojeg se postavlja nosač uzorka (najčešće posudica od keramike ili platine), pretvarača i optičkog senzora. Primijećena promjena mase uzorka rezultira pomakom nosača uzorka na termovagi. Promjena se bilježi putem optičkog senzora te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu na termogravimetrijskoj krivulji prikazanoj slikom 14. Temperaturno područje u kojem se provodi analiza ovisi o karakteristikama uređaja najčešće je u rasponu od sobne temperature do 1000°C ili do 1600°C. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove degradacije pri čemu isparavaju plinoviti produkti, a zaostaje kruti ostatak što se na dijagramu očituje kao stepenica na krivulji.



Slika 14. Prikaz karakterističnih TG i DTG krivulja dobivenih termogravimetrijskom analizom.

Crvenom bojom prikazana je termogravimetrijska (TG) krivulja kao rezultat provedene analize. TG krivulja prikazuje promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi i karakterističnog je stepenastog oblika. Njenim deriviranjem dobije se diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja, prikazana plavom bojom, koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s promjenom temperature ili vremena.

Iz navedenih krivulja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset), $T_0^{\circ}\text{C}$ - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$
- gubitak mase u određenom razgradnom stupnju, $\Delta m/g$
- kruti ostatak.²⁴

2.3. Zaštita materijala od korozije

Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijska zaštita,
- zaštita obradom korozivne sredine i
- zaštita prevlakama.²

2.3.1. Elektrokemijska zaštita materijala

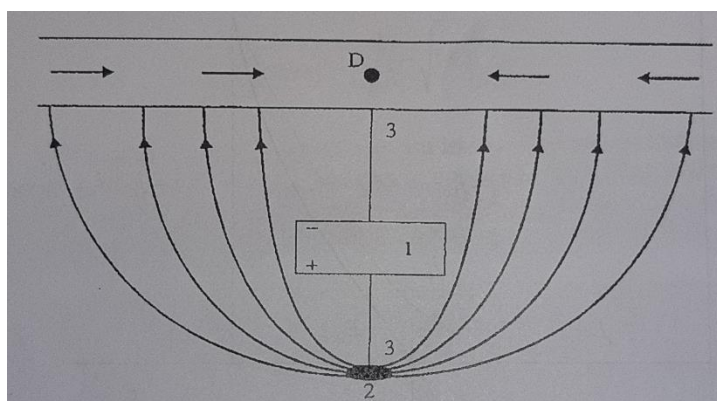
Elektrokemijska zaštita primjenjuje se za očuvanje metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne. Elektrokemijska zaštita se primjenjuje prilikom zaštite cjevovoda, brodova, kablova, rezervoara, raznih izmjenjivača topline i brojnih uređaja u industriji. Razlikuju se anodna i katodna zaštita, ovisno o načinu polarizacije metala.²

2.3.1.1. Katodna zaštita

Postupak katodne zaštite metala temelji se na usporavanju procesa korozije katodnom polarizacijom metala, odnosno pomakom elektrokemijskog potencijala metala prema negativnijim vrijednostima.² U praksi se javljaju dva različita oblika katodne zaštite^{2,21}:

A) Zaštita djelovanjem vanjskog izvora izmjenične struje

Struja kreće od pozitivnog pola izvora istosmjerne struje (1) do anodnog uzemljenja (2) kabelima (3), a zatim ulazi u tlo. Struja iz tla ulazi u metal, na mjestima koja su oštećena te se kreće do točke drenaže (D). Drenaža je mjesto gdje je priključen vanjski izvor struje na metalnu konstrukciju koja se štiti. Od drenaže se struja vraća do negativnog pola izvora struje.²



Slika 15. Shema sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom istosmjerne struje.²

B) Zaštita žrtvovanom anodom

Katodna zaštita metala protektorskom anodom se postiže spajanjem anode na metal koji se želi zaštititi.^{2,22} Sustav metal-protektor predstavlja izvor struje. Jakost zaštite ovisi o razlici potencijala između metalne konstrukcije i anodnog protektora čiji potencijal mora biti negativniji. Protektorske anode se postavljaju u grupama (prikazano slikom 16.) ili pojedinačno što bliže objektu koji štite.²² U vodi se postavljaju izravno na metal, dok se u tlu postavljaju od 3 do 4 m od objekta i na dubini od 2 do 4 m. Bitno je voditi računa o razlici potencijala jer što je razlika manja, površina protektorske anode mora biti veća.²



Slika 16. Zaštita čeličnog trupa broda primjenom žrtvovanih anoda od cinka.²²

Općenito se stacionarni objekti štite s vanjskim izvorom struje, dok se zaštita žrtvovanom anodom koristi na pokretnim objektima i na mjestima gdje prijete opasnost od požara i eksplozija.^{2,21}

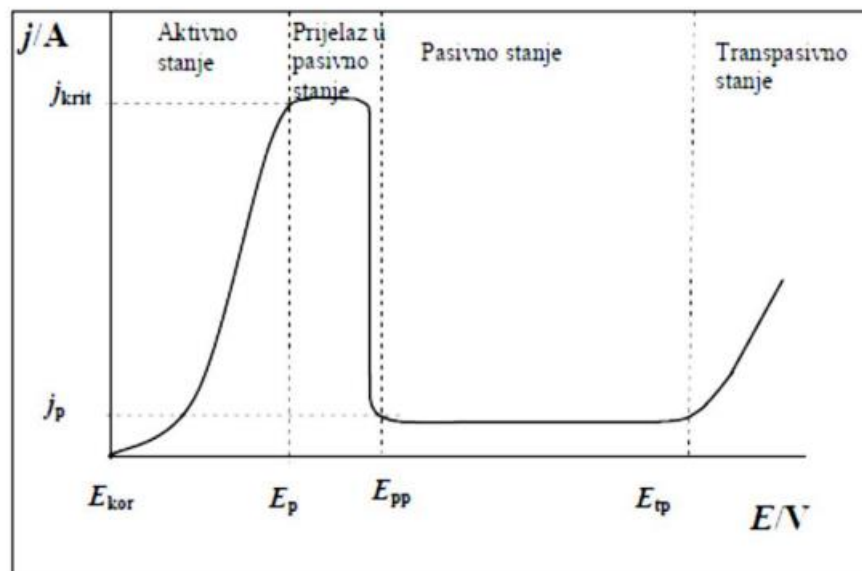
Katodna zaštita je, uz zaštitu premazima, najčešća metoda zaštite od korozije. Najbolje rezultate daje u kombinaciji s nanošenjem premaza na materijal koji se štiti. Zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline dok katodna zaštita mijenja vanjske uzročnike oštećenja.^{2,21}

2.3.1.2. Anodna zaštita

Anodna se zaštita postiže anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati. Kao i katodna zaštita provodi se pomoću izvora istosmjerne struje i protektorskim metalom (katodom).²

A) Zaštita vanjskim izvorom struje

Anodnom polarizacijom uz vanjski izvor struje smanjuje se korozija metala jer se on drži u području pasiviranja. Za održavanje vrijednosti zadanog potencijala koriste se potencijostati.



Slika 17. Dijagram anodne polarizacije koji prikazuje ovisnost potencijala o gustoći struje; E_{rav} , [mV] – ravnotežni potencijal, E_p , [mV] – potencijal početka pasiviranja, E_{pp} , [mV] – potencijal potpunog pasiviranja, E_{tp} , [mV] – potencijal transpasiviranja.²

B) Zaštita protektorskom katodom

Anodna zaštita protektorskim metalom se provodi tako da se metal koji se želi zaštititi od korozije spoji kao katoda. Za anodu se spaja elektroda od elektronegativnijeg metala. Za uspješnu zaštitu protektorskom katodom, potencijal metala koji se štiti se mora pomaknuti u pasivno područje. S obzirom na to da svaki metal ima različitu sklonost pasivizaciji, primjena ove metode je ograničena i slabo zastupljena.²

2.3.2. Zaštita materijala obradom korozivne sredine

Metal, odnosno metalna konstrukcija se može zaštititi obradom korozivne sredine kojoj je izložena, odnosno na brzinu korozije se može utjecati uklanjanjem aktivatora korozije ili uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.²

Aktivatori korozije se mogu ukloniti iz agresivne sredine neutralizacijom kiseline, uklanjanjem kisika ili soli iz vode, snižavanjem vlažnosti zraka te uklanjanjem čvrstih čestica.²

U praksi se korozijsko djelovanje najčešće smanjuje dodavanjem inhibitora korozije. Inhibitori su anorganske ili organske tvari koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do prihvatljivih vrijednosti.^{2,21} Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), ovisno da li zaustavljaju anodnu ili katodnu reakciju ili oba procesa.²¹ Za uporabu inhibitora je vrlo važno voditi računa o toksičnosti odabranog inhibitora, cijeni, raspoloživosti inhibirajućeg spoja i dr.

2.3.3. Zaštita metala prevlakama

Primjena zaštitne prevlake je najraširenija metoda zaštite od korozije.²¹ Prevlake se koriste za dugotrajnu zaštitu brojnih konstrukcija u širokom nizu korozijski agresivnih okoliša, od atmosferskih utjecaja, pa sve do najzahtjevnijih eksploatacijskih uvjeta u postrojenjima naftne i kemijske industrije.^{2,21} Zaštitne prevlake čine vrlo mali udio ukupnog volumena cijele konstrukcije dok uspješno i dugo čuvaju njezin integritet što govori o njihovoj važnosti.²¹ Primarna funkcija svih prevlaka je zaštita od korozije dok sekundarna funkcija može biti postizanje određenih fizikalnih svojstava površine, poput zaštite od mehaničkog trošenja, postizanja estetskog dojma, povećanja dimenzija istrošenih dijelova itd.²¹

Prevlake koje se nanose na metalni materijal u svrhu zaštite od korozije se dijele na^{2,21}:

A) Metalne prevlake

Metalne prevlake se nanose kada je bitna zaštita od korozije, ali i onda kada se želi utjecati na svojstva površine metala, npr. za povećanje čvrstoće i tvrdoće, otpornosti prema habanju, toplinske ili električne vodljivosti itd. Među postupcima nanošenja metalnih prevlaka tehničko značenje imaju metode:

- vrućeg uranjanja,
- metalizacije prskanjem,
- metode oblaganja (platiranje, navarivanje),
- elektroplatiniranja,
- fizikalnog i kemijskog nanošenja prevlaka iz parne faze,
- ionske izmjene^{2,21}.

Nedostatak metalnih zaštitnih prevlaka je teško nadomještanje u slučaju oštećenja.²

B) Anorganske nemetalne prevlake

Mehaničkim ili kemijskim putem se sloj anorganske prevlake odgovarajućeg spoja nanosi na površinu metala. Kada se govori o mehaničkom nanošenju misli se na prevlake od betona ili emajla (alkalnog borosilikatnog stakla).^{2,21} Tako naneseni slojevi slabije se vežu na metalnu površinu jer se najčešće nanose prskanjem.² Kemijskim nanošenjem prevlaka metalu se može promijeniti boja koja je rezultat kemijske reakcije između metalne površine i komponenata iz okoline. Kemijskim se putem na površini metala stvara prevlaka korozijskih produkata koji štite materijal. Najčešće kemijske prevlake su fosfatne ili oksidne te zbog direktne kemijske reakcije sa površinom metala jače prijanjaju na površinu od prevlaka nanesenih mehaničkim putem.^{2,21}



Slika 18. Metalno posuđe presvučeno zaštitnim slojem mehaničkim procesom emajliranja.²⁰

C) Organske prevlake

Organskim zaštitnim prevlakama se zaštićuje $\frac{3}{4}$ od ukupne količine metalnih površina zbog niske cijene i jednostavnosti primjene.^{2,21} Organske prevlake imaju nezamjenjivu ulogu u zaštiti određenih metalnih konstrukcija od korozijskih napada.²¹ Kada se govori o organskim prevlakama najčešće se misli na boje i lakove.² To su tekuća zaštitna sredstva koja sušenjem stvaraju čvrsti zaštitni sloj koji dijeli površinu metala od sredine u kojoj se nalazi.

Temeljni sastojci standardnih organskih prevlaka su:

- veziva – tvari u praškastom ili tekućem stanju koje povezuju sve komponente tekućeg zaštitnog sredstva (npr. ulja, prirodne i umjetne smole)
- pigmenti – umjetne ili prirodne praškaste anorganske tvari koje daju obojenje zaštitnom sloju zbog njihove topljivosti u vezivu; služe za poboljšanje svojstava metalne površine koja se štiti (veća kemijska ili termička postojanost metala – manja fotodestrukcija)
- otapala ili razrjeđivači – organski spojevi u kojima se vezivo otapa bez kemijskih promjena i služe za postizanje određene potrebne viskoznosti za nanošenje na površinu metala (aromatski i alifatski ugljikovodici te alkoholi); nakon nanošenja isparavaju.^{2,21}

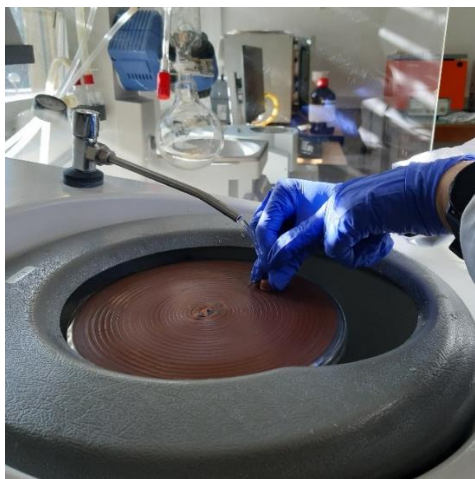
Prije nanošenja prevlake veoma je bitno provesti adekvatnu pripremu metalne površine kako bi se osigurala što dugotrajnija zaštita od korozije.²

2.3.3.1. Priprema površine metala

Površina materijala može biti kontaminirana različitim tvarima koje ometaju prijanjanje zaštitnih prevlaka. Kvalitetna i detaljna priprema njegove površine jedan je od uvjeta za

kvalitetno prevlačenje metala.^{24,25} Procesi pripreme površine najčešće se dijele na mehaničke, kemijske i elektrokemijske oblike obrade.²

Mehaničkom obradom skidaju se korozijski produkti brušenjem, poliranjem, četkanjem, pjeskarenjem i dr. Kemijskom obradom, korozijski produkti i anorganska onečišćenja s površine metalnih konstrukcija uklanjaju se uporabom kiselina i lužina. Elektrokemijsko nagrivanje i poliranje se svrstavaju u elektrokemijsku obradu pomoću kojih se s površine uklanjaju oksidi i produkti korozije.^{2,24}



Slika 19. Prikaz mehaničke obrade metala poliranjem.

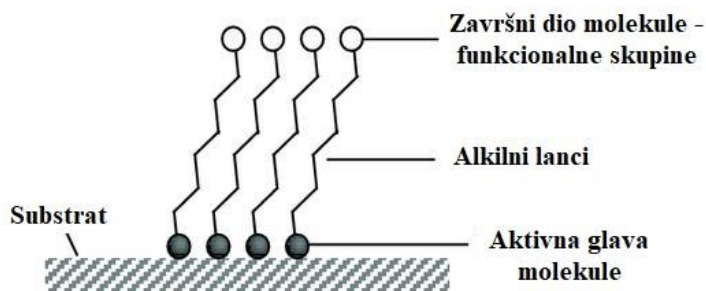
Odmašćivanje je proces pripreme površine gdje se masne tvari uklanjaju s metalne površine i bitan je korak kako bi se osiguralo dobro prijanjanje odabrane prevlake za obrađenu metalnu površinu.^{2,25,26} Najčešće se odmašćivanje provodi lužnatim otopinama, organskim otapalima, elektrokemijski ili ultrazvukom.^{2,25}

Ultrazvučno odmašćivanje je obično zadnji postupak tretiranja metala i koristi se za sitne predmete. Ultrazvuk visoke frekvencije se širi iz izvora kroz otopinu u kojoj je uronjen metal i izaziva velike vlačne i tlačne sile koje skidaju masnoću s predmeta.²

2.3.4. Samoorganizirajući slojevi masnih kiselina

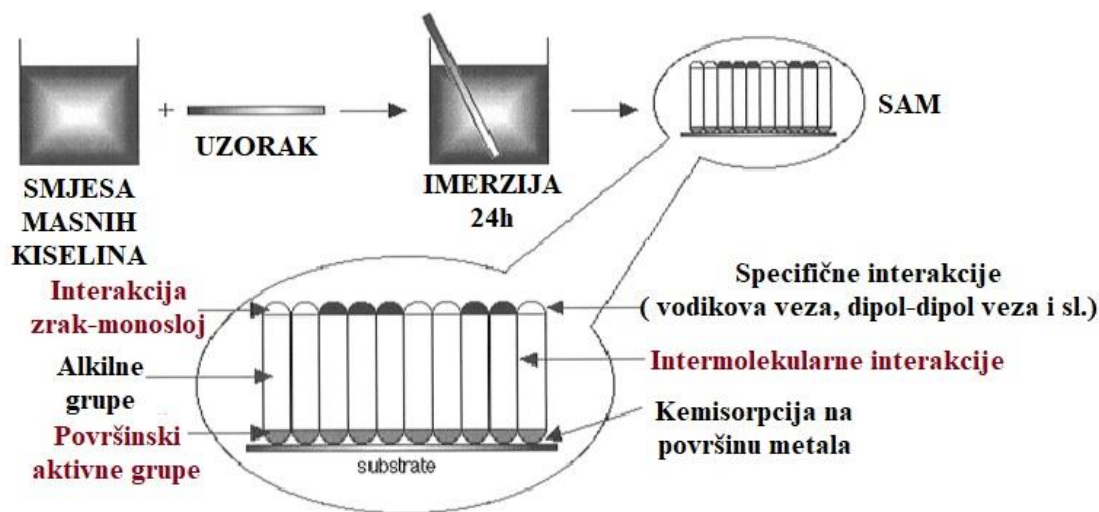
Primjena samoorganizirajućih monoslojeva (SAM) u zaštiti metala od korozije u posljednje je vrijeme pobudila velik interes znanstvenika.^{26,27,28} Slojevi SAM-ova se sastoje od:

1. Aktivnih glava molekula koje se povezuju za površinu substrata, odnosno metala
2. Alkilnih lanaca, odnosno repova molekule te
3. Funkcionalnih skupina niske površinske energije koje se nalaze na krajevima lanaca.^{28,29}



Slika 20. Struktura samoorganizirajućih monoslojeva,

Samoorganizirajući spojevi povezuju se s površinom kovalentnim vezama, dok se lanci međusobno povezuju van der Waalsovima silama. Njihov zaštitni učinak je objašnjen formiranjem gustog sloja dobro definiranih struktura koje blokiraju aktivna mjesta na metalnoj površini i predstavljaju prepreku prijenosu elektrona i prodiranju iona do površine metala (slika 21). SAM-ovi su prikladni za zaštitu od korozije jer se lako pripremaju, ne zahtijevaju nikakvu specijalnu aparaturu za njihovu pripremu i njima se mogu štititi predmeti različitih oblika i veličina.²⁶ Prednost ovako formiranih zaštitnih prevlaka je činjenica da se za njihovu primjenu ne treba koristiti velika količina kemikalija što u konačnici rezultira ekonomičnijim oblikom zaštite materijala i boljim oblikom zaštite po okoliš.^{26,30}



Slika 21. Prikaz procesa nastajanja SAM-ova.²⁷

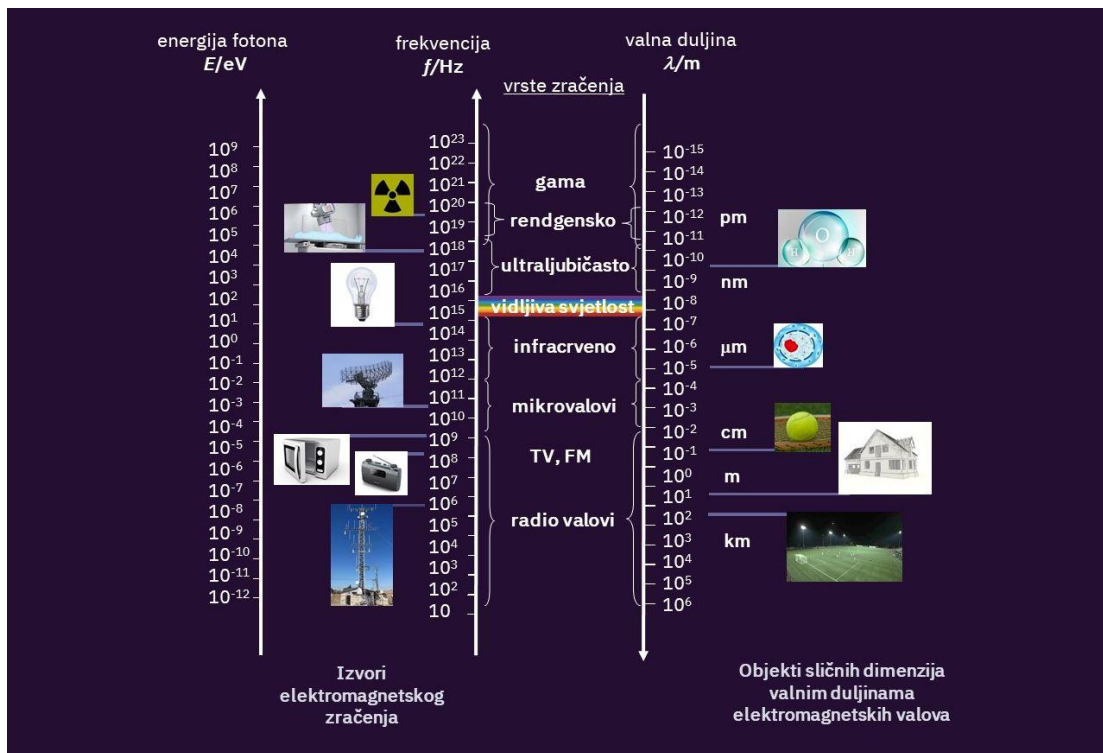
Organski spojevi koji se koriste za pripremu SAM-ova na metalnim površinama su dugolančani alkantiolati, silani te fosfonske, hidroksamske ili karboksilne kiseline. Alkantiolati se vežu na čistu metalnu površinu dok se drugi dugolančani spojevi mogu adsorbirati i na metalne okside.²⁶ Budući da se većina konstrukcijsko važnih metala i legura lako prekriva tankim slojem metalnog oksida kada su izloženi zraku, stvaranje SAM-ova na površini oksida se praktično može iskoristiti.^{26,27}

SAM-ovi se lako formiraju uranjanjem metalnog uzorka u otopinu koja sadrži površinski aktivni spoj poput masne kiseline. Međutim, svojstva takvih slojeva ovise o: procesima pripreme metalne površine, temperaturi pri kojoj se metal uranja, vremenu trajanja uranjanja i postupku sušenja površine nakon uranjanja.^{26,27} Primjena SAM-ova je još uvijek ograničena jer se lako uklanjaju s površine metala izloženim korozivnim sredinama. Umrežavanje bi SAM-ove učinilo stabilnijim i otpornijim na korozivni okoliš kojemu su svakodnevno izloženi.^{28,30}

U ovom radu su se ispitivala svojstva SAM-ova umreženih pomoću ionizirajućeg γ -zračenja dobivenih iz smjesa masnih kiselina na metalnoj površini bakra.

2.4. Zračenje i elektromagnetski spektar

Zračenje se definira kao energija koja putuje od izvora kroz prostor.^{30,31} Elektromagnetsko zračenje se može promatrati kao roj čestica, odnosno fotona. Raspon zračenja koje nastaje prilikom kretanja fotona nazivamo elektromagnetski spektar koji je prikazan slikom 22.



Slika 22. Elektromagnetski spektar.²⁹

Unutar spektra nalazi se vidljivi dio elektromagnetskog zračenja, valnih duljina od 400 do 700 nm. Kod većih valnih duljina od vidljivog područja svjetlosti nalaze se radiovalovi valnih duljina od nekoliko centimetara do više kilometara koji imaju značajno manju energiju. Kod nižih valnih duljina se pak nalazi gama zračenje koje je visoke energije, a čije valne duljine leže u području atomskih veličina.^{33,34} Ukoliko ima dovoljnu količinu energije koju prenosi, zračenje može imati sposobnost ioniziranja materije s kojom dođe u doticaj. Stoga zračenje dijelimo na ionizirajuće i neionizirajuće. Neionizirajuće zračenje nema dovoljnu energiju za ionizaciju atoma i kidanje kemijskih veza, ali ima sposobnost pobuđivanja atoma i molekula. U ovom radu se koristilo ionizirajuće zračenje kako bi potaknulo umrežavanje molekula. Ionizirajuće zračenje posjeduje dovoljnu količinu energije za ionizaciju atoma te u ovu grupu spada: kozmičko, gama i rendgensko zračenje kao i zračenje nabijenim česticama poput protona, neutrona, elektrona, iona itd.³³ Gama-zrake predstavljaju energiju koja se prenosi u obliku vala vrlo visokih frekvencija i energije.^{30,32} Visoka energija γ -zraka omogućava lako prodiranje zračenja kroz materijale.³³ Velika prodornost osigurava efikasnost, homogenost i pouzdanost reakcija. Jednoliko umrežavanje SAM-ova uzrokuje značajne promjene u samom zaštitnom sloju čime se osigurava njegova stabilnost i dugotrajnost.^{30,33}

2.4.1. Karakteristike zračenja

Dozimetrija je mjerenje i računanje energije koju zračenje predaje tvari, proučavanje utjecaja različitih vrsta ionizirajućega zračenja na tvari, tkiva i organe i mjerenje brzine raspadanja radioaktivne tvari. Najznačajnije veličine koje opisuju izloženost tvari ionizirajućemu zračenju su apsorbirana doza i brzina apsorbirane doze.

Apsorbirana doza, D , je veličina koja opisuje povećanje unutrašnje energije tvari izloženoj ionizacijskom zračenju.^{33,35} Može se prikazati kao omjer apsorbirane energije zračenja i mase tvari koja je ozračena. Mjerna jedinica apsorbirane doze je grej (Gy) koja se prema SI sustavu može preračunati kao što je prikazano jednadžbom (11):

$$1 \text{ Gy} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}} = 1 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad (11)$$

Jedinica apsorbirane doze grej ($\text{Gy}=\text{J}/\text{kg}$) definirana je dozom zračenja koje je tijelu mase 1kg predalo energiju jednog džula (J).

Ovisno o svojstvima materijala koji se zrači, potrebno je izračunati karakterističnu apsorbiranu dozu zračenja.³⁴

Brzina doze zračenja, \dot{D} , je omjer povećanja apsorbirane doze i vremena u kojem je to povećanje nastalo (12). Jedinica za brzinu apsorbirane doze je grej u sekundi [Gy/s].³⁴

$$\dot{D} \left[\frac{\text{Gy}}{\text{s}} \right] = \frac{D[\text{Gy}]}{t[\text{s}]} \quad (12)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

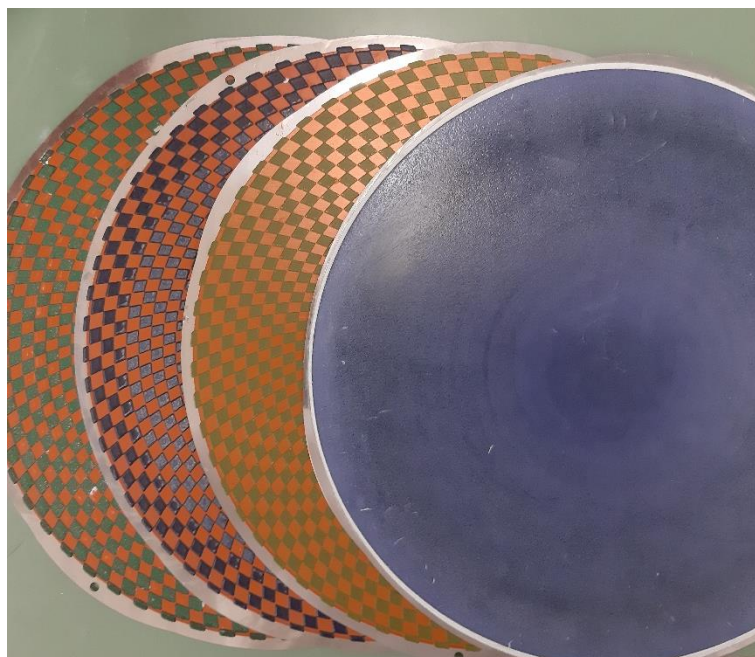
Bakar

Za elektrokemijska ispitivanja i mjerenja kontaktnih kutova su korišteni uzorci bakra cilindričnog oblika, promjera 1 cm, visine oko 0,5 cm (slika 23.), čije su se površine dodatno obrađivale mehaničkim i kemijskim postupcima kako bi se uzorci pripremili za nanošenje zaštitnih prevlaka.



Slika 23. Pločica bakra prije obrade.

Za osiguravanje dobrih uvjeta adhezije zaštitnih prevlaka, potrebno je kvalitetno pripremiti površinu uzoraka bakra. U ovom se radu prvo provodila mehanička obrada površine uzoraka poliranjem na *Metkon Forcipol 102* uređaju za brušenje i poliranje. Navedeni uređaj ima okrugli magnetni stolić na koji se postavi dijamantni disk željene gradacije. Brušenje se započinje s najgrubljim diskom, a završava sa poliranjem uz pomoć glinice kako bi se dobila glatka površina poput zrcala. Diskovi su prikazani na slici 24.



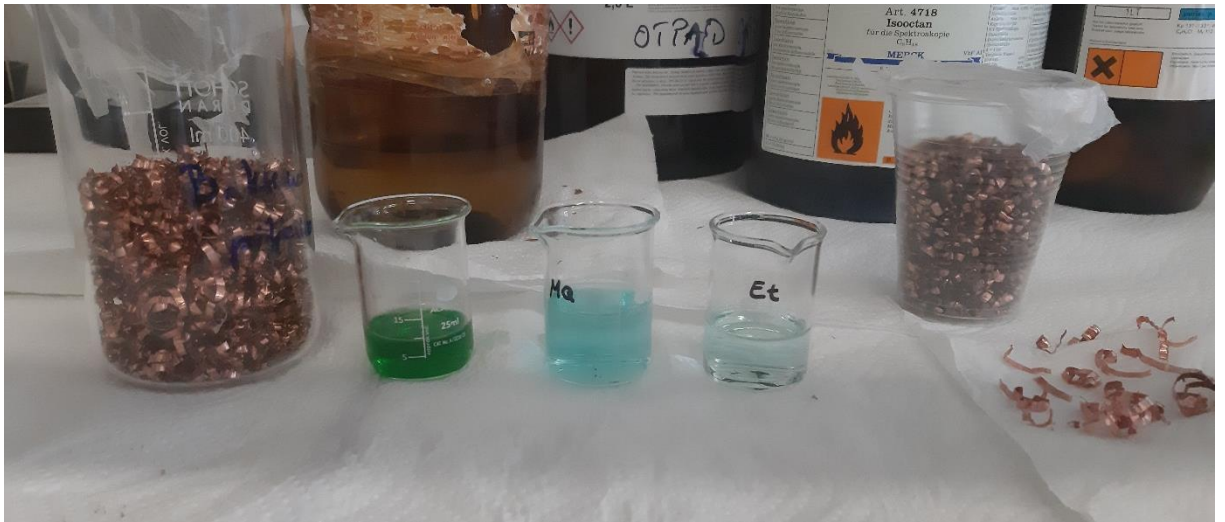
Slika 24. Prikaz korištenih dijamantnih diskova za brušenje različite degradacije: 180-320; 400-600; 800-1000; te disk za poliranje s glinicom.

Prah aluminijevog oksida (Al_2O_3) promjera čestica $0,3 \mu\text{m}$ je korišten za poliranje površine uzoraka bakra. Prah je miješan s malo vode kako bi se napravila gusta pasta koja bi omogućila fino poliranje površine uzoraka kao što je prikazano slikom 25.



Slika 25. Usporedba sirovog (lijevo) i ispoliranog (desno) uzorka bakra.

Za TGA potrebno je osigurati veliku površinu bakra što manje mase kako bi se dobila što veća masa prevlake. Iz tog razloga je korištena piljevina bakra koju je bilo potrebno obraditi. Površina piljevine bakra se prvo otapala u 96%-tnoj dušičnoj kiselini, zatim ispirala ultračistom vodom, a zatim odmastila etanolom. Proces je prikazan na slici 26.



Slika 26. Prikaz procesa pripreme piljevine bakra za TGA analizu.

Odmaščivanje

Za odmaščivanje površine metala nakon mehaničkog procesa obrade poliranjem i otapanjem u dušičnoj kiselini je korišten 96%-tni etanol. Uzorci su stavljeni u čašu s etanolom na 10 minuta u ultrazvučnu kupelj.

Nakon obrade poliranjem ili otapanjem se provodilo pranje uzoraka u vodovodnoj i destiliranoj vodi, a zatim odmaščivanje. Odmaščivanje se provodilo umakanjem uzoraka bakra u otopinu etanola. Uzorci u čašicama s etanolom su se stavljali u ultrazvučnu kupelj *Elmasonic S120H* u dva ciklusa. Prvi ciklus se provodio 10 minuta, a nakon promjene etanola u čašicama su se uzorci odmaščivali još 5 minuta.



Slika 27. Ultrazvučna kupelj za odmaščivanje uzoraka bakra.

Nakon odmašćivanja su uzorci sušeni propuhivanjem zrakom uz pomoću kompresora, a zatim sušeni 24 h u sušioniku na temperaturi 80 °C.

Masne kiseline

U ovom radu su za zaštitne prevlake od korozije odabrane otopine masnih kiselina. Riječ je o zasićenim masnim kiselinama različitih duljina lanaca: kratkolančanoj kaprinskoj kiselini (C6) te dugolančanoj stearinskoj (C18) i behenskoj (C22) masnoj kiselini. Sve masne kiseline su otopljene u etanolu pri koncentraciji od 10^{-2} M. C6 masna kiselina se pri sobnoj temperaturi nalazi u tekućem obliku, dok se dugolančane masne kiseline na sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom agregatnom stanju.

Elektrolit

Elektrokemijska mjerenja su provedena u elektrolitu, odnosno u vodenoj otopini 0,2 g/L soli natrijeva nitrata (NaNO_3), 0,2 g/L natrijeva sulfata (Na_2SO_4) i 0,2 g/L natrijeva hidrogenkarbonata (NaHCO_3). pH-vrijednost otopine elektrolita je namještena na vrijednost 5, 3, odnosno 1,25 pomoću 10%-tne otopine sulfatne kiseline (H_2SO_4).

3.2. Priprema prevlaka

Nakon što su uzorci bakra prošli pripremu nanošene su prevlake masnih kiselina na površinu. Uzorci bakra su bili uronjeni na 24h u različite otopine masnih kiselina. Otopine čistih masnih kiselina C6, C18 i C22 od 10^{-2} M u etanolu te smjesa masnih kiselina u omjerima:

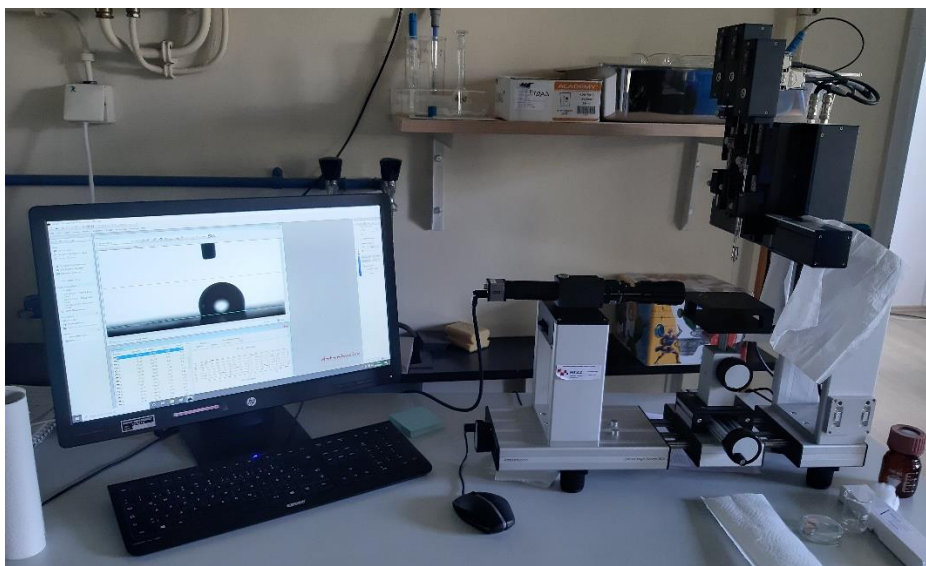
- C6:C18=1:1; C6:C18=3:1 i C6:C18=1:3,
- C18:C22=1:1; C18:C22=3:1 i C18:C22=1:3.

Nakon nanošenja masnih kiselina su uzorci zračeni kako bi se masne kiseline umrežile u tanku polimernu prevlaku. Zračenje se provodilo visokoionizirajućim γ -zrakama dozom zračenja od 110 kGy pri brzini doze od 19 kGy/h.

3.2.1. Mjerenje kontaktnog kuta

Metoda mjerenja kontaktnog kuta se provodila kako bi se odredile interakcije površina krutih uzoraka s kapljevina različite polarnosti kao što je objašnjeno u poglavlju 2.2.1. Metoda kontaktnog kuta. U ovome radu je ispitivana hidrofobnost površine tako da je korištena voda kao kapljevina.

Kontaktni kut je mjereno na goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH (slika 28). Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi, sa šest kapljica ultra čiste vode volumena 2 μL . Rezultati su iskazani srednjom vrijednošću mjerenja.



Slika 28. goniometru *DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH*.

3.2.2. Elektrokemijska mjerenja

U radu su korištene različite elektrokemijske metode. Koristile su se tehnike s istosmjernom strujom: metoda Tafelove ekstrapolacije ($\pm 150\text{mV}$ od potencijala otvorenog kruga) i metoda linearne polarizacija ($\pm 20\text{mV}$ od potencijala otvorenog kruga) kod $0,166\text{ mV/min}$ te tehnika s izmjeničnom strujom, EIS (amplitude od 10 mV u rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz , pri potencijalu otvorenog kruga).

Elektrokemijska mjerenja su se provodila u elektrokemijskoj ćeliji sastavljenoj od tri elektrode prikazane slikom 29.: radna elektroda – uzorak bakra, referentna elektroda - zasićena kalomel elektroda te pomoćna elektrode od platine.

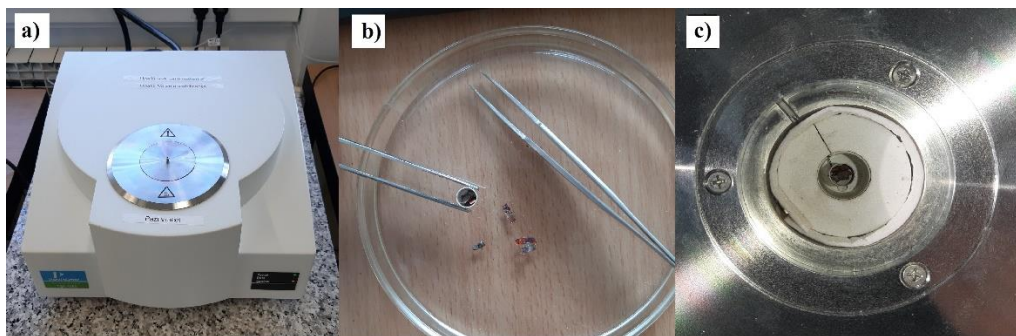


Slika 29. Elektrokemijska ćelija sastavljena od referentne elektrode (lijevo), radne elektrode (sredina) te pomoćne elektrode (desno).

Opisane elektrode su se nalazile u otopini elektrolita volumena 100 mL. Mjerenja su se provodila neposredno nakon zračenja prevlaka kao bi se utvrdila kratkoročna svojstva prevlaka, kao i u vremenu trajanja od dva mjeseca kako bi se ispitala dugoročna svojstva prevlaka. Kod mjerenja u vremenu su uzorci konstantno bili u elektrolitu. Sva mjerenja su provedena na po četiri uzorka pripremljena istim postupkom.

3.2.3. Termogravimetrijska analiza

Primjenom termogravimetrijske analize (TGA) istraživala se ovisnost duljine lanca masne kiseline korištene za pripremu zaštitne prevlake o temperaturi njezine razgradnje, odnosno utvrđivano je na kojoj temperaturi prevlake odabranih masnih kiselina degradiraju. Mjerenja su provedena uređajem *PerkinElmer* TGA 4000 prikazanim slikom 30a., u temperaturnom području od 150 do 550°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertoj atmosferi N₂ u keramičkoj posudici (slika 30b.). Masa uzorka iznosila je približno 100 mg.



Slika 30. Prikaz: a) termogravimetrijski uređaj *PerkinElmer* TGA 4000, b) keramička posudica s uzorkom i c) unutrašnjost uređaja s pravilno postavljenom posudicom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ispitivanja kratkotrajnih zaštitnih svojstava prevlaka

4.1.1. Metoda tafelove ekstrapolacije

Zasićene masne kiseline različitih duljina lanaca su nanošene na bakar te umrežene zračenjem procedurom opisanom u eksperimentalnom dijelu. Nanesene su prevlake čiste kratkolančane kapronske kiseline (C6) kojoj lanac sadrži 6 atoma ugljika te dugolančanih masnih kiselina stearinske i behenske. Stearinska kiselina (C18) u lancu sadrži 18 ugljikovih atoma dok behenska kiselina (C22) sadrži 22 atoma u lancu. Zaštitna svojstva prevlaka načinjenih od čistih masnih kiselina su uspoređivane s zaštitnim svojstvima prevlaka dobivenih iz smjesa navedenih masnih kiselina. Ispitivanja su provedena za po tri različita masena omjera kiselina: 1:1; 1:3 te 3:1. Tako oznake C18:C6=1:1, odnosno C18:C22=1:1 označavaju da je prevlaka načinjena iz smjese masnih kiselina koja je sadržavala 50% C18 i 50% C6, odnosno C22. Omjer C18:C6=1:3, odnosno C18:C22=1:3 označavaju da je prevlaka načinjena od 33% C18 i 77% C6 odnosno C22. Kad je riječ o omjeru C18:C6=3:1, odnosno C18:C22=3:1 prevlaka je načinjena iz smjese koja sadrži 77% C18 i 33% C6, odnosno C22. U tablici 1. prikazani su korozijski parametri određeni metodom tafelove ekstrapolacije iz polarizacijskih krivulja u širokom rasponu potencijala ($\pm 150\text{mV}$). Metodom su dobivene vrijednosti za svaki uzorak bakra zaštićen slojem čiste masne kiseline ili smjesom masnih kiselina.

Tablica 1. Korozijski parametri određenih iz polarizacijskih krivulja metodom tafelove ekstrapolacije.

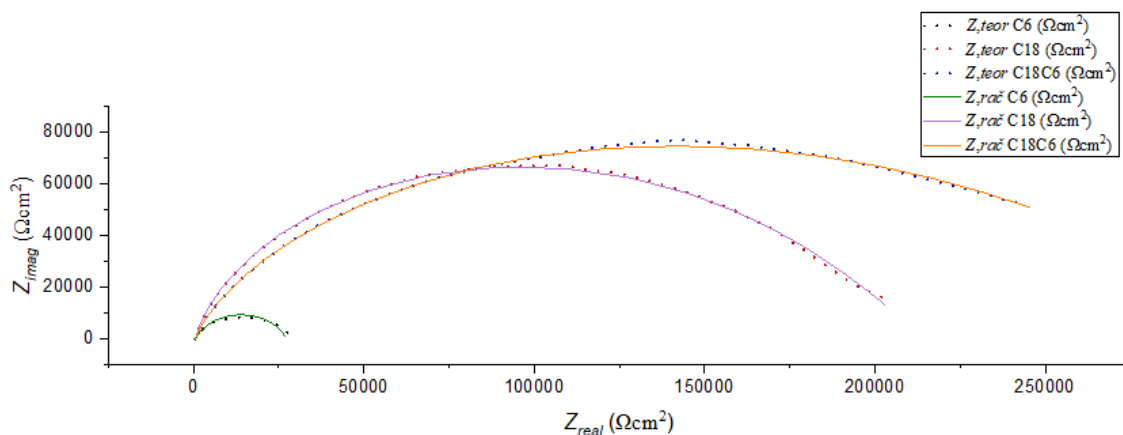
Uzorak	b_a , mV/dec	$-b_k$, mV/dec	E_{kor} , mV	R_p , k Ω	j_{kor} , nA/cm ²
C6	28	279	5 ± 7	56,1	204 ± 25
C18	34	359	-3 ± 3	225,1	76 ± 21
C22	56	106	-30 ± 17	5249,5	10 ± 6
C18:C6=1:1	53	231	-4 ± 8	204,3	89 ± 10
C18:C6=1:3	34	308	1 ± 3	168,4	116 ± 37
C18:C6=3:1	36	252	-6 ± 4	194,3	70 ± 7
C18:C22=1:1	45	421	-2 ± 9	354,8	88 ± 39
C18:C22=1:3	32	238	-2 ± 5	245,9	54 ± 8
C18:C22=3:1	58	135	-37 ± 10	2784,1	10 ± 3

Iz vrijednosti korozijskih struja dobivenih u korozivnom mediju, odnosno simuliranim atmosferskim uvjetima, vidi se da površinu bakra najbolje štiti sloj čiste dugolančane kiseline od 22 ugljikova atoma (C22) te kombinacije C18:C22=3:1. Površina bakra prekrivena sa navedenim slojevima postiže najmanju korozijsku struju, odnosno prevlaka najviše stabilizira bakar i usporava njegovo otapanje. Na to ukazuje i veliki polarizacijski otpor, koji je značajno

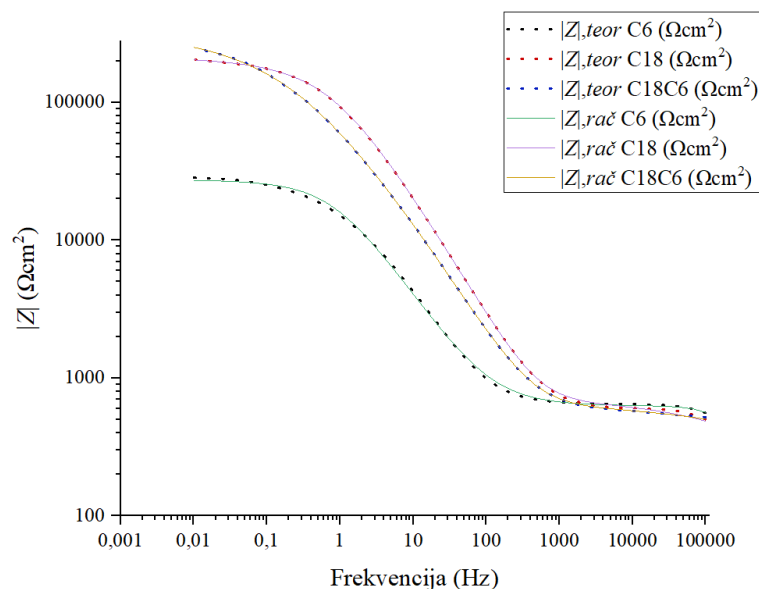
veći za čistu C22 (5249,5 k Ω) nego za kombiniranu prevlaku (2784,1 k Ω), čime se može zaključiti da ova kombinacija ipak pruža nešto lošija zaštitna svojstva.

4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

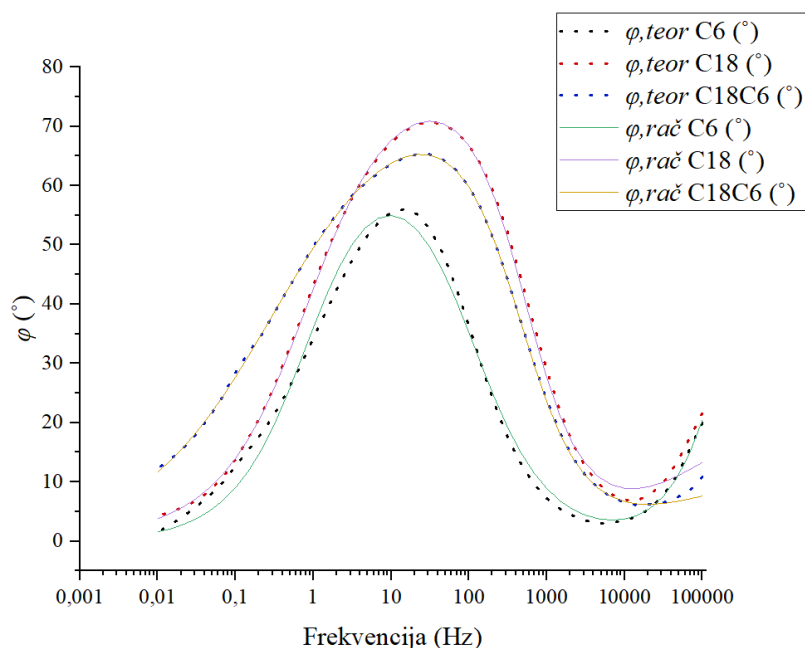
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je provedena na istim uzorcima na kojima su rađena polarizacijska mjerenja. Na slikama 31.-33. prikazani su EIS spektri dobiveni na uzorcima sa zaštitnim prevlakama načinjenim od čistih masnih kiselina C6 te C18 i zaštitnim prevlakama načinjenim iz smjese navedenih kiselina u omjeru C18:C6=3:1.



Slika 31. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja zaštitnih slojeva načinjenih od: čiste C6, čiste C18 te smjese C18:C6=3:1.



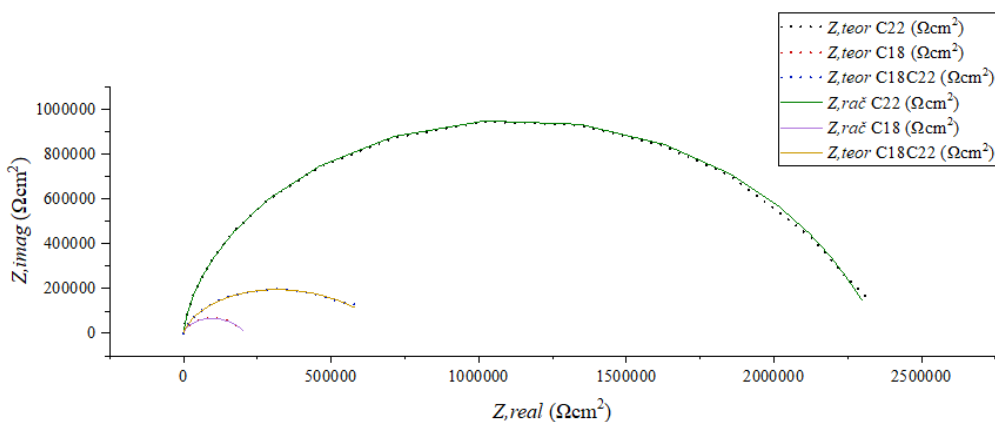
Slika 32. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti modula impedancije o frekvenciji uzoraka bakra zaštićenih slojem čiste C6, čiste C18 te smjese C18:C6=3:1.



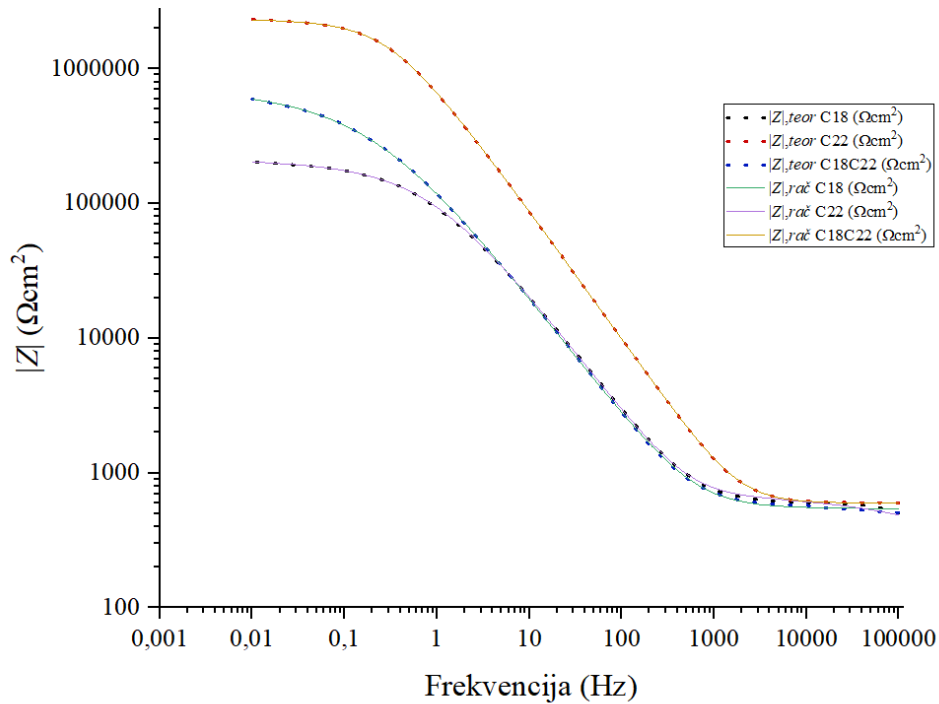
Slika 33. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti faznog kuta o frekvenciji struje za uzorke bakra zaštićene zaštitnim slojem čiste C6, čiste C18 te smjese C18:C6=3:1.

Iz Nyquistovog dijagrama na slici 31. se može vidjeti da najmanji impedancijski polukrug ima prevlaka C6, dok najveći impedancijski polukrug postiže prevlaka od kombinacije masnih kiselina C18 i C6. Apsolutna impedancija koja je vidljiva na Bode-ovom dijagramu na slici 32. također pokazuje isti slijed, odnosno najveću apsolutnu impedanciju za kombinaciju C18:C6, iako je iz grafa vidljivo da su vrijednosti za C18 vrlo slične.

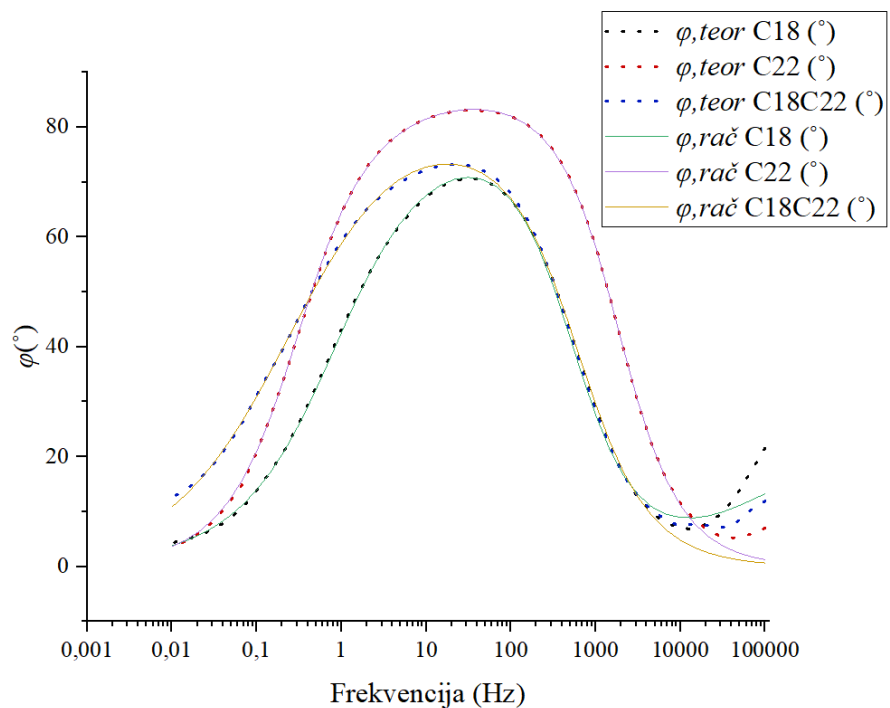
Na slikama 34.-36. prikazani su EIS spektri dobiveni na uzorcima sa zaštitnim prevlakama načinjenim od čistih masnih kiselina C18 te C22 i zaštitnim prevlakama načinjenim iz smjese navedenih kiselina u omjeru C18:C22=3:1.



Slika 34. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja zaštitnih slojeva načinjenih od: čiste C18, čiste C22 te smjese C18:C22=3:1.



Slika 35. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti modula impedancije o frekvenciji uzorka bakra zaštićenih slojem čiste C18, čiste C22 te smjese C18:C22=3:1.



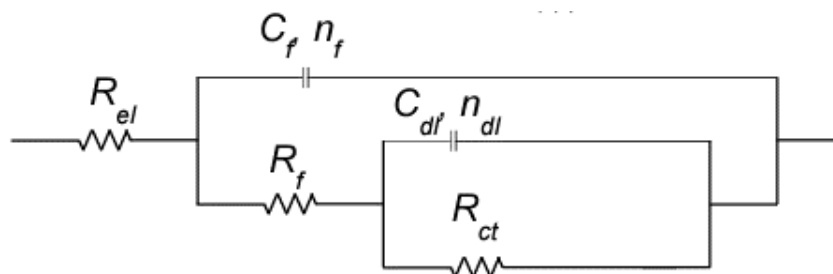
Slika 36. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti faznog kuta o frekvenciji struje za uzorke bakra zaštićene zaštitnim slojem čiste C18, čiste C22 te smjese C18:C22=3:1.

Iz Nyquistovog dijagrama na slici 34. se može vidjeti da najmanji impedancijski polukrug ima prevlaka od čiste C18, dok najveći impedancijski polukrug postiže prevlaka od čiste C22. Apsolutna impedancija koja je vidljiva na Bode-ovom dijagramu na slici 35. također pokazuje najveću apsolutnu impedanciju za kombinaciju C22. Apsolutna impedancija postignuta za C18 masnu kiselinu je sličnih vrijednosti onima apsolutne impedancije čiste C22 masne kiseline. Doduše, kombinirana prevlaka od C18 i C22 postiže nešto veću apsolutnu impedanciju od čiste C18 i od čiste C22.

4.1.2.1. Matematičko modeliranje EIS-a

Rezultati EIS-a dobiveni na uzorcima bakra na koje su se nanosili zaštitni slojevi masnih kiselina koje su metodom tafelove ekstrapolacije pokazale najveći stupanj zaštite, odnosno kao najadekvatnije za zaštitu od korozije u ispitivanim uvjetima, su detaljnije analizirani.

Određenom kombinacijom elemenata električnog strujnog kruga mogu se opisati električna svojstva ispitivanog elektrokemijskog članka te će ukupna impedancija takvog sustava biti suma svih pridonosećih elemenata impedancije. Numeričke vrijednosti elemenata strujnog kruga dobivaju se matematičkim prilagođavanjem, tzv. fitanjem, izmjerenih podataka s izabranim modelom strujnog kruga. Podaci dobiveni mjerenjima na uzorcima bakra su usklađeni sa 2RC krugom prikazanim na slici 37.



Slika 37. Shematski prikaz 2RC strujnog kruga.

Shematski prikaz strujnog kruga sadrži elemente: R_{el} - otpor elektrolita; R_f – otpor filma na površini bakra; C_f - kapacitet filma; R_{ct} - otpor prijenosu naboja; C_{dl} - kapacitet dvosloja; n_f i n_{dl} su koeficijenti koji pokazuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja. Odnosno, ako vrijednost n_f ili n_{dl} iznose 1 može se pretpostaviti idealno ponašanje filma, odnosno dvosloja.

Na slikama 31. do 36. se vide jako dobra podudaranja između teorijskih vrijednosti i eksperimentom dobivenih vrijednosti.

Rezultati fitanja su prikazani u tablici 2.

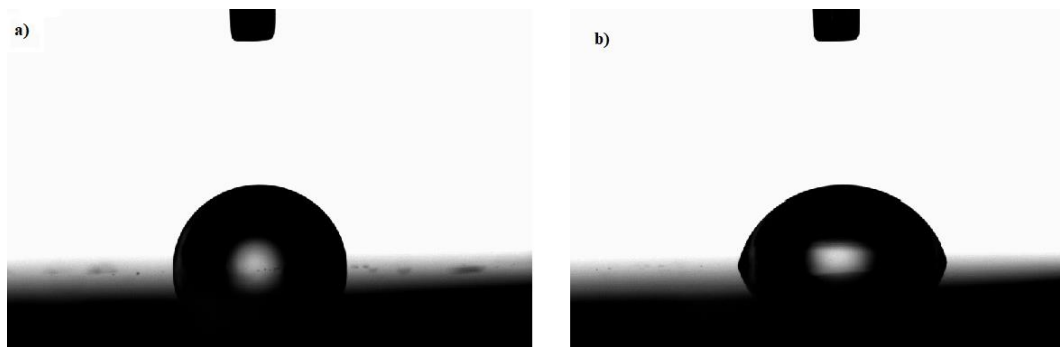
Tablica 2. Prikaz elektrokemijskih rezultata dobivenih EIS metodom.

Uzorak	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_{dl} , $\mu\text{F cm}^{-2}$	n_f	R_f , $k\Omega\text{ cm}^2$	C_f , $\mu\text{F cm}^{-2}$
C6	1,00	0,5	1,66	0,78	27	6,83
C18	0,50	0,6	1,20	0,92	215	0,75
C22	0,95	693	0,20	0,57	1670	0,06
C18:C6=3:1	0,82	68	1,65	0,50	237	7,00
C18:C22=3:1	0,87	209	1,12	0,50	505	3,31

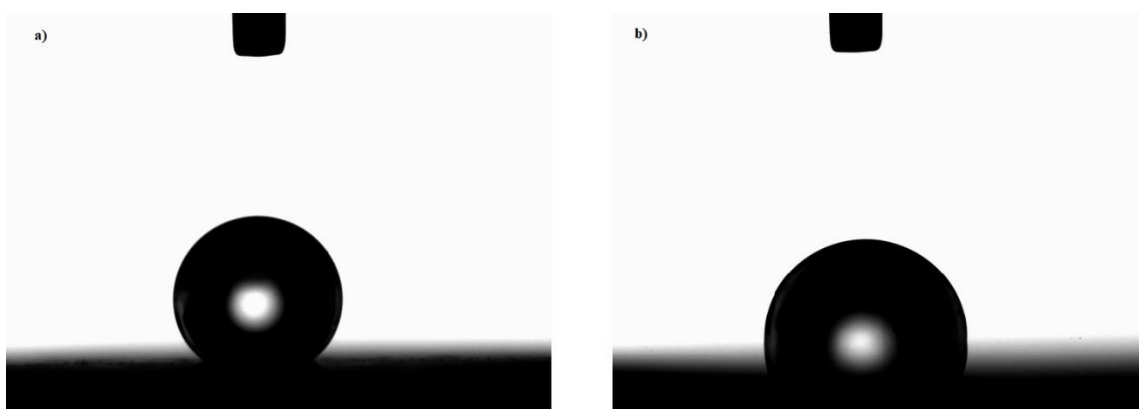
Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom je prema rezultatima u tablici 3. vidljivo kako najbolju zaštitu od korozije pokazuje sloj od čiste masne kiseline C22, pošto su kod tog uzorka postignuti najveći otpori ($R_{ct}=693\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ i $R_f=1670\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$), dok je kapacitet filma najniži ($C_f=0,06\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$). Od prevlaka sa kombiniranim masnim kiselinama kombinacija C18:C22=3:1 pokazuje dobre rezultate, s visokim otporima ($R_{ct}=209\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ i $R_f=505\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$), ali su svojstva lošija nego kod čiste C22.

4.2. Hidrofobnost površine

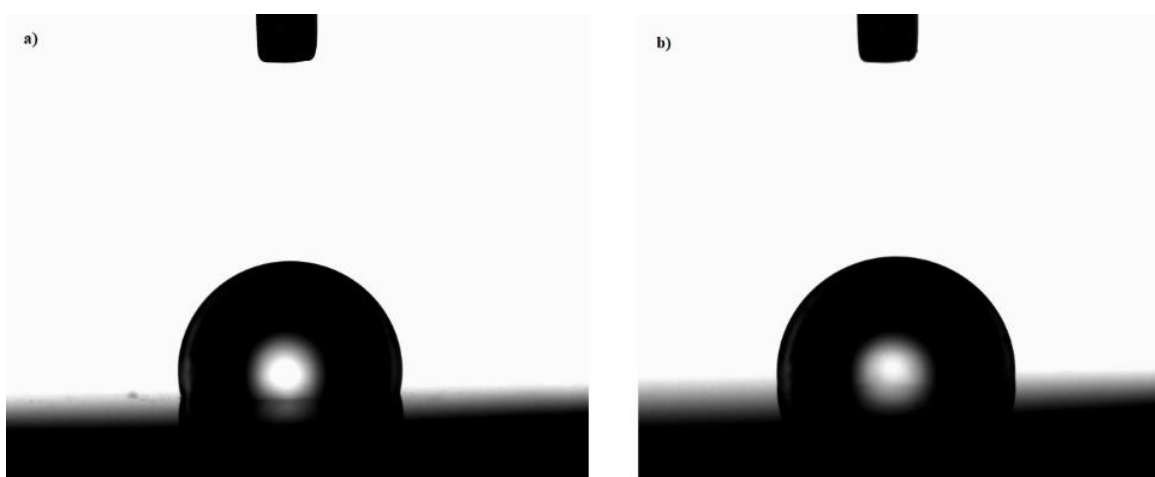
Mjerenje kontaktnog kuta na krutim površinama daje korisne informacije o karakteristikama površine odabranog materijala. Poznato je da razlijevanje kapljevine po površini krutine ukazuje na značajne interakcije između kapljevine i krute površine dok formiranje savršenih sferičnih kapljica govori o neslaganju između istih. U ovome radu je ispitivana interakcija između bakra prekrivenog sa prevlakama s polarnom kapljevnom vodom. Mjerenja su se provodila na istim uzorcima po dva puta. Nakon pripreme prevlaka postupkom opisanom u eksperimentalnom dijelu, uzorci su na sebi imali vidljive naslage otopina masnih kiselina. Prva mjerenja su provedena na ovakvim uzorcima. Nakon mjerenja površine bakra su prebrisane staničevinom namočenom u etanol te je odrađena druga serija mjerenja. Na slikama 38.-42. su prikazane kapljice vode na bakrenim uzorcima prekrivenim različitim prevlakama prije i poslije brisanja s etanolom, dok tablica 3. prikazuje očitane vrijednosti kontaktnih kutova.



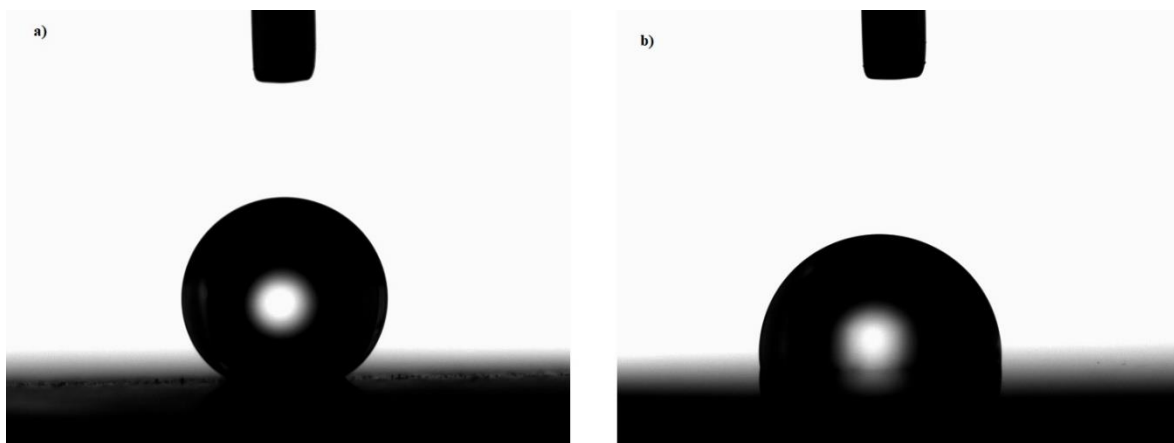
Slika 38. Bakreni uzorci na koje je nanescna čista C6: a) prije brisanja s etanolom i b) nakon brisanja s etanolom.



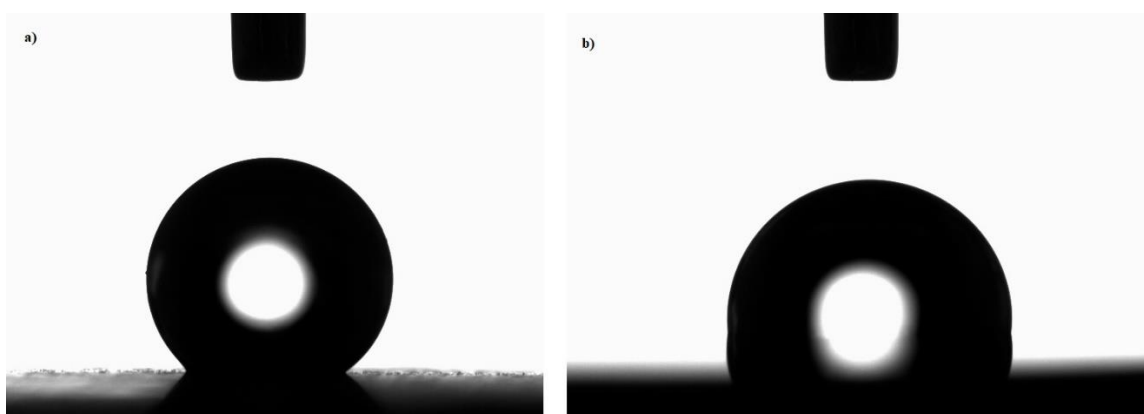
Slika 39. Bakreni uzorci na koje je nanescna čista C18: a) prije brisanja s etanolom i b) nakon brisanja s etanolom.



Slika 40. Bakreni uzorci na koje je nanescna čista C22: a) prije brisanja s etanolom i b) nakon brisanja s etanolom.



Slika 41. Bakreni uzorci na koje je nanescna smjesa C18:C6 u omjeru 3 : 1: a) prije brisanja s etanolom i b) nakon brisanja s etanolom.



Slika 42. Bakreni uzorci na koje je nanescna smjesa C18 : C22 u omjeru 3:1: a) prije brisanja s etanolom i b) nakon brisanja s etanolom.

Tablica 3. Prikaz veličine kontaktnog kuta za čiste C6, C18 i C22, kao i za smjese masnih kiselina prije čišćenja s etanolom.

Uzorak	Kontaktni kut (prije brisanja etanolom), °	Kontaktni kut (nakon brisanja etanolom), °
C6	$82,88 \pm 12,36$	$76,48 \pm 4,37$
C18	$139,14 \pm 1,94$	$91,24 \pm 2,81$
C22	$101,78 \pm 3,07$	$90,02 \pm 3,71$
C18:C6	$144,78 \pm 3,40$	$98,68 \pm 4,12$
C18:C22	$132,52 \pm 9,56$	$95,90 \pm 2,76$

Više vrijednosti kontaktnih kutova između površine metala i polarne otopine nam govore o slabijim interakcijama između dva navedena medija, odnosno ukazuju na hidrofobnost površine. Smatra se da je kontaktni kut od 90° granica između hidrofilnosti/hidrofobnosti. Vidljivo je da su izmjereni kontaktni kutovi prije brisanja etanolom u svim slučajevima veći

nego nakon brisanja. Pošto je hidrofilni dio masnih kiselina samo karboksilna grupa, što je dulji lanac to je veći dio molekule hidrofoban. S obzirom da su bijele naslage vidljive golim okom na površini prije brisanja istaložene masne kiseline na površinu prevlake, za očekivati je da je veća razlika između kontaktnih kutova prije i nakon brisanja veća kod duljih molekula. To je vidljivo iz rezultata. Najmanja razlika je uočena kod prevlake od C6 masne kiseline.

Svi izmjereni kontaktni kutovi ukazuju na hidrofobnost površine, osim u slučaju C6 masne kiseline. S obzirom da znamo da su se masne kiseline samoorganizirale tako da su hidrofobni dio molekule, odnosno dugi alkilni lanci masnih kiselina, okrenute prema okolini, hidrofobnost površine neposredno potvrđuje samoorganizaciju. Veća hidrofobnost površine je postignuta za prevlake od kombiniranih masnih kiselina, iako su elektrokemijska mjerenja pokazala da su prevlake od C22 masne kiseline najotpornije na koroziju.

4.3. Toplinska stabilnost prevlaka

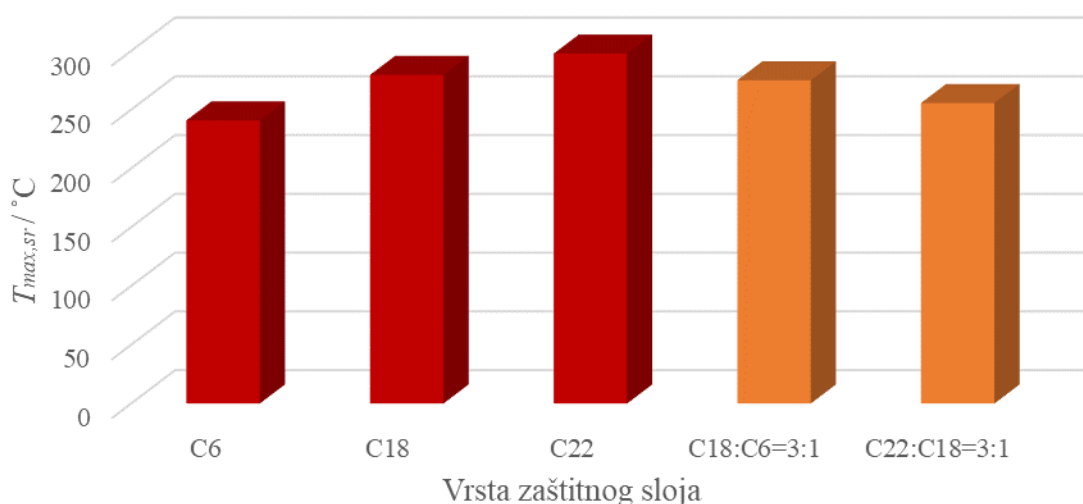
Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je u inertoj struji dušika u ovisnosti o promjeni temperature, a kao rezultat su dobivene termogravimetrijske (TG) krivulje. Ova se analiza provodila kako bi se dobio uvid o maksimalnoj temperaturi razgradnje nanesenih zaštitnih slojeva na površini bakra. Iz analizom dobivenih TG krivulja očitane su vrijednosti mase na početku mjerenja (m_1), vrijednosti mase na kraju mjerenja (m_2) iz čije razlike se odredila promjena mase uzoraka prilikom termičke razgradnje. Deriviranjem TG krivulje se dobije DTG krivulja iz koje se očitava temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}). Dobiveni podaci prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti dobivene TGA analizom uzoraka bakra s različitim prevlakama.

Uzorak	Δm , mg	T_{max} , °C
C6	0,04	240,82 ± 0,97
C18	0,23	279,54 ± 1,83
C22	0,26	297,62 ± 1,84
C18:C6	0,11	274,97 ± 5,61
C18:C22	0,49	255,61 ± 23,62

Budući da se radilo o veoma malim količinama uzoraka (približno 100 mg) s tanko nanesenim slojevima SAM-ova, uočavaju se i veoma male promjene u masi. Mjerenja su rađena u temperaturnom području od 150–550 °C, a do promjene mase je dolazilo u jednom stupnju u području od 230–260°C. Primijećena promjena mase nam stoga govori o kompletnoj razgradnji umreženih zaštitnih slojeva s površine uzoraka. Rezultati ovisnosti duljine lanaca o temperaturi prikazani su na slici 43.

Grafički prikaz ovisnosti duljine lanca o temperaturi razgradnje



Slika 43. Grafički prikaz ovisnosti duljine lanaca čistih masnih kiselina i njihovih smjesa o temperaturi razgradnje.

Vidljivo je da porastom duljine lanca (kod prevlaka od C6, C18 i C22) raste i temperatura razgradnje. Važno je istaknuti da je za svaki uzorak bilo moguće očitati samo jednu temperaturu maksimalne razgradnje, čak i kod prevlaka nastalih iz smjesa masnih kiselina. To se može objasniti činjenicom da do izražaja dolazi veći utjecaj jedne od komponenata u smjesi masnih kiselina, odnosno vrijednosti temperatura su pomaknute prema vrijednosti čiste komponente koja ima izraženiji utjecaj u smjesi. Ukoliko usporedimo vrijednosti dobivenih kod prevlaka iz jedne masne kiseline sa vrijednostima dobivenim kod prevlaka od kombiniranih masnih kiselina možemo pretpostaviti koje masne kiseline prevladavaju u rezultirajućim prevlakama. Kod smjese C18:C6=3:1, T_{max} iznosi 274,97 °C što je bliže vrijednosti čiste C18 koja iznosi 279,54 °C i ukazuje da C18 dominira u formiranoj prevlaci. Kod omjera masnih kiselina C18:C22=3:1 primjećuje se da vrijednost temperature maksimalne razgradnje smjese, T_{max} od 255,61 °C odudara od vrijednosti za pojedinačne prevlake od C18 i C22. Ovo se može očekivati ukoliko su same masne kiseline formirale nestabilne filmove koji se prilikom zračenja razgrađuju umjesto da se umreže. Iznimno veliko odstupanje uočeno kod ove prevlake potvrđuje ovu pretpostavku, što se poklapa s lošijim elektrokemijskim rezultatima nego što je uočeno kod druge ispitivane kombinacije masnih kiselina. Slikovito prikazani rezultati temperatura (slika 43.) ukazuju da je toplinski najstabilniji zaštitni sloj načinjen samo od čiste C22.

4.4. Ispitivanja zaštitnih svojstva prevlaka pri različitim pH vrijednostima korozivne otopine

Budući da su navedeni rezultati za čistu C22 ukazali na adekvatnu razinu zaštite od korozije kod atmosferskih uvjeta pri pH=5 (blaga kisela kiša) provela su se i daljnja ispitivanja pri nižim pH vrijednostima od 3 i 1,25 kako bi se usporedile s onima od čistog nezaštićenog bakra. Rezultati su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Prikaz vrijednosti korozijske struje i potencijala te anodnog i katodnog nagiba tafelovih pravaca za uzorke čistog bakra kao i uzorke zaštićene C22 masnom kiselinom pri različitim pH vrijednostima.

pH područje	Uzorak	b_a , mV/dec	$-b_c$, mV/dec	E_{kor} , mV	R_p , k Ω	$j_{kor,sr}$, $\mu A/cm^2$	η , %
5	čisti Cu	51	124	-16 ± 8	219,5	107 ± 56	90,65
	premaz C22	56	105	-30 ± 9	5249,5	10 ± 6	
3	čisti Cu	55	116	-33 ± 3	34,9	537 ± 163	69,46
	premaz C22	56	131	-42 ± 3	122,3	164 ± 41	
1,25	čisti Cu	64	154	-63 ± 2	20,3	968 ± 82	32,54
	premaz C22	58	148	-58 ± 4	34,4	653 ± 192	

Iz vrijednosti u tablici 5 se može vidjeti kako sa snižavanjem pH vrijednosti medija, odnosno elektrolita kojemu se izlažu uzorci, smanjuje i otpor bakra, odnosno postiže se veća korozivna struja. Isti trend se može uočiti i ako se proučavaju pogreške mjerenja. Također može se vidjeti da što je pH vrijednost elektrolita niža i medij korozivniji, nestabilnija su mjerenja, odnosno veća su odstupanja. Iz podataka u tablici 5. se može uočiti kako, pri svim pH vrijednostima umrežavanje prevlake pruža određeni stupanj zaštite, no stupanj zaštite pada sa porastom kiselosti elektrolita. Tako pri pH=5 stupanj zaštite iznosi visokih 90,65%, dok pri pH=1,25 stupanj zaštite iznosi 32,54%.

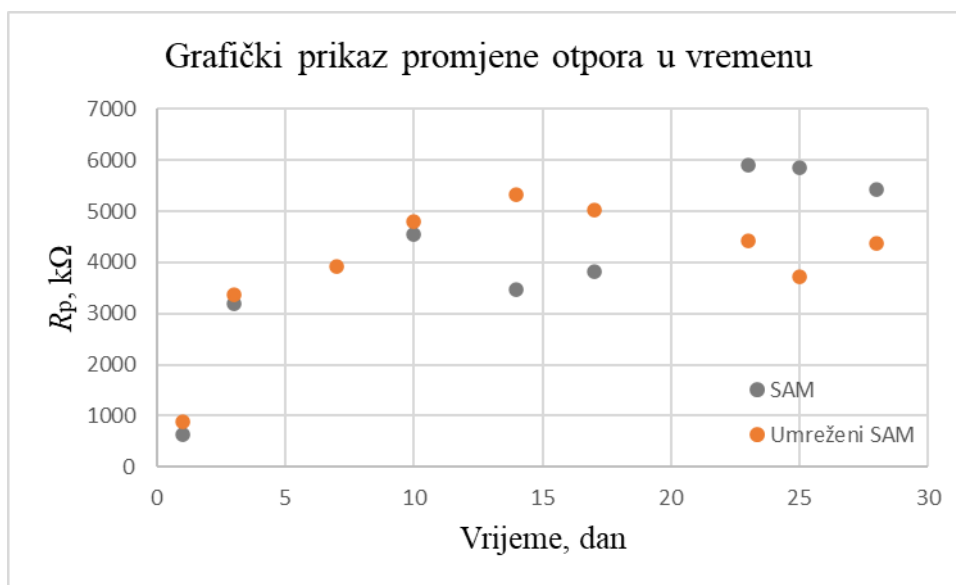
4.5. Ispitivanja dugotrajnih zaštitnih svojstava prevlaka

Dugotrajnost zaštitnih svojstava prevlaka je ispitivana tako što su uzorci bili izloženi korozivnoj otopini kod pH=5 te su se periodično provodila polarizacijska mjerenja i određivao otpor metodom linearne polarizacije te EIS. Mjerenja su se provodila na uzorcima sa prevlakom

od C22 masne kiseline, neumreženom i umreženom. Mjerenja su se provodilo pri navedenoj podjeli uzoraka kako bi se uočila razlika između umreženog i neumreženog SAM-a C22.

4.5.1. Metoda linearne polarizacije

Tijekom 28 dana je praćen polarizacijski otpor na uzorcima neumreženog i umreženog SAM-a. Rezultati metode linearne polarizacije su prikazani grafički na slici 44. Iz rezultata je vidljivo da se prevlake slično ponašaju prvih 10 dana. Nakon toga dolazi do nagog pada otpora i ponovnog rasta što potencijalno ukazuje na proboj struje kroz prevlake nakon čega se počinju stvarati korozijski produkti na površini te opet dolazi do rasta otpora. Kod umreženog uzorka se također može vidjeti određeni pad, ali bez naglog porasta otpora.



Slika 44. Grafički prikaz promjene polarizacijskog otpora s vremenom za neumrežene i umrežene prevlake C22 na bakra.

4.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Kako bi se dobio bolji uvid u stanje površine uzoraka, odnosno u djelotvornost zaštitnih slojeva u dužem vremenskom periodu, provedena su fitanja EIS mjerenja nakon 7., 28. i 45. dana. Mjerenja su provedena na istim uzorcima kao polarizacijska, odnosno ponovo su uspoređivani umreženi i neumreženi (ozračeni i neozračeni) uzorci bakra sa slojem C22. Dobiveni rezultati su fitani na 2RC krug prikazan na slici 37. U tablici 7 su prikazani rezultati fitanja.

Tablica 7. Rezultati dobiveni fitanjem EIS mjerenja u vremenu na umreženim i neumreženim C22 prevlakama na bakru prema modelu na slici 37.

Uzorak	Ime	Vrijeme, dan	n_{dl}	R_{ct} , $k\Omega$ cm^2	C_{dl} , μF cm^{-2}	n_f	R_f , $k\Omega$ cm^2	C_f , μF cm^{-2}
C22	SAM	7	$0,86 \pm 0,02$	790 ± 126	$2,47 \pm 0,53$	$0,64 \pm 0,03$	1377 ± 136	$6,50 \pm 2,80$
	Umreženi SAM		$0,86 \pm 0,01$	569 ± 134	$1,54 \pm 0,19$	$0,59 \pm 0,03$	3073 ± 382	$5,62 \pm 0,50$
	SAM	28	$0,85 \pm 0,04$	3237 ± 1229	$11,04 \pm 8,82$	$0,54 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,07$	$0,000692 \pm 0,000544$
	Umreženi SAM		$0,82 \pm 0,01$	371 ± 85	$2,15 \pm 0,11$	$0,54 \pm 0,02$	2453 ± 90	$3,74 \pm 1,24$
	SAM	45	$0,74 \pm 0,07$	224 ± 194	$10,64 \pm 9,60$	$0,77 \pm 0,07$	1946 ± 641	$22,63 \pm 19,57$
	Umreženi SAM		$0,77 \pm 0,03$	234 ± 85	$3,88 \pm 0,81$	$0,55 \pm 0,02$	1390 ± 358	$3,98 \pm 1,47$

Otpor filma (R_f) kod neumreženog SAM-a pao je već nakon 28. dana. Dok je otpor prijenosu naboja (R_{ct}) porastao. Nakon 45 dana otpor filma je opet porastao kako je nastao film korozijskih produkata, dok je otpor prijenosu naboja pao pošto se bakar aktivno otapa. Ovi rezultati potvrđuju zaključke donesene iz rezultata polarizacijskog otpora, odnosno da SAM više nije prisutan na površini i da raste film korozijskih produkata.

Kod umreženih uzoraka su oba otpora, kao i oba kapaciteti relativno stabilni cijelo vrijeme mjerenja, što ukazuje da je umrežena prevlaka prisutna na površini i nakon 45. dana. To znači da se ozračeni uzorci, odnosno umreženi SAM-ovi C22 masne kiseline barem 45 dana mogu držati u reaktivnom mediju poput kiselih kiša, a da pritom štite površinu bakra od korozije.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog diplomskog rada bila je ispitivanje učinkovitosti korozijske zaštite samoorganiziranih masnih kiselina na bakru, dobivenih iz smjese različitih kiselina. Uspoređivao se stupanj zaštite čistih masnih kiselina (C6, C18 te C22) sa stupnjem zaštita prevlaka nastalih iz smjese navedenih masnih kiselina u različitim omjerima. Nadalje, promatrala se i dugotrajnost zaštitnih svojstava probranih prevlaka u korozivnoj sredini.

Elektrokemijskim metodama (metoda tafelove ekstrapolacije i elektrokemijska impedancijska spektroskopija) je utvrđeno da površina bakra, prekrivena zaštitnom prevlakom od umrežene masne kiseline C22 postiže najmanju korozijsku struju i pruža najveći otpor korozivnom mediju, odnosno da je djelotvornija od kombiniranih prevlaka. Iz toga se može zaključiti kako čista prevlaka C22 pruža najbolja zaštitna svojstva bakru.

Metodom kontaktnog kuta potvrđena je hidrofobnost površine svih zaštitnih prevlaka, osim prevlake na bazi C6 masne kiseline. Najveća hidrofobnost površine postignuta je za prevlake od kombiniranih masnih kiselina, iako su elektrokemijska mjerenja pokazala da su prevlake od čiste masne kiseline C22 otpornije na koroziju.

Termogravimetrijska analiza je pokazala da što je duži lanac masne kiseline na površini bakra to je veća toplinska stabilnost nanese prevlake. Tako najveću toplinsku stabilnost pokazuje čista C22.

Proučavanjem elektrokemijskih svojstva prevlaka pri dugotrajnom izlaganju korozivnom mediju je pokazano da umrežene prevlake zadržavaju stabilnost tijekom svih 45 dana izlaganja, za razliku od neumreženih SAM-ova koji su uklonjeni s površine u prvih 10 dana. Stoga ovi rezultati pokazuju da umrežavanje otvara mogućnost korištenja SAM-ova za funkcionalizaciju površine kako bi se postigla stabilna i trajna površinska svojstva.

6. POPIS KRATICA

θ – kontaktni kut, °

j_{kor} – gustoća korozivne struje, A cm⁻²

j - gustoća struje, A cm⁻²

j_0 - gustoća izmijenjene struje, A cm⁻²

E – potencijal, mV

E_{kor} – korozivni potencijal, mV

η - prenapon, $\eta = E - E_0$

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 96\,480\text{ C mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

T – termodinamička temperatura, K

α – koeficijent prijenosa naboja, (od 0-1)

R_p – polarizacijski otpor, $\Omega\text{ cm}^2$

S – površina elektrode, cm²

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca, mV dec⁻¹

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca, mV dec⁻¹

Z - Faradayeva impedancija, $\Omega\text{ cm}^2$

ω - kutna frekvencija, $\omega[\text{s}^{-1}] = 2\pi f$

f – frekvencija, Hz

Z_{imag} – imaginarna komponenta impedancije, $\Omega\text{ cm}^2$

Z_{real} – realna komponenta impedancije, $\Omega\text{ cm}^2$

$|Z|$ - apsolutna vrijednost impedancije, $\Omega\text{ cm}^2$

φ – fazni kut, °

R_{el} – otpor elektrolita, $\Omega\text{ cm}^2$

R_{ct} – otpor prijenosu naboja, $\Omega\text{ cm}^2$

R_f - otpor filma, $\Omega\text{ cm}^2$

C_f - kapacitet filma, F cm⁻²

C_{dl} – kapacitet dvosloja, F cm⁻²

n_f - koeficijent koji pokazuje odstupanje od idealnog ponašanja filma, $0 < n_f < 1$

n_{dl} – koeficijent koji pokazuje odstupanje od idealnog ponašanja dvosloja, $0 < n_{dl} < 1$

TGA – termogravimetrijska analiza

TG krivulja – termogravimetrijska krivulja

DTG krivulja – diferencijalna termogravimetrijska krivulja

T_0 – temperatura početka termičke razgradnje, °C
 T_{max} – temperatura maksimalne termičke razgradnje, °C
 $T_{max,sr}$ – srednja temperatura maksimalne termičke razgradnje, °C
 Δm – gubitak mase u određenom razgradnom stupnju, g
 m_1 – masa na početku termičke razgradnje, g
 m_2 – masa na kraju termičke razgradnje, g
 E_{rav} – ravnotežni potencijal, mV
 E_p – potencijal početka pasiviranja, mV
 E_{pp} – potencijal potpunog pasiviranja, mV
 E_{tp} – potencijal transpasiviranja, mV
SAM – samoorganizirajući molekularni sloj
 D – absorbirana doza, Gy
 \dot{D} – brzina doze, Gy s⁻¹
Gy – grey, 1Gy = 1 J kg⁻¹ = 1 m² s⁻²
EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

LITERATURA

- [1] BESLAĆ, Jovo. Materijali u arhitekturi i građevinarstvu. Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [2] DUIĆ, Ljerka. Prikazi knjiga: Ema Stupnišek-Lisac Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 2008, 57.6: 334-335.
- [3] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper> (pristup 30.03.2023.)
- [4] <https://www.morecambemetals.co.uk/what-are-the-properties-of-copper/> (pristup 30.03.2023.)
- [5] <https://en.wikipedia.org/wiki/copper> (pristup 30.03.2023.)
- [6] <https://www.britannica.com/science/copper> (pristup 30.03.2023.)
- [7] <https://lo-gan.hr/obojeni-metali/> (pristup 30.03.2023.)
- [8] <https://strojopromet.com/bronca-mehanicka-i-kemijska-svojstva-i-smjernice-za-upotrebu/> (pristup 30.03.2023.)
- [9] <https://theconstructor.org/structural-engg/steel/different-types-corrosion/35536/> (pristup 31.03.2023.)
- [10] <https://www.farmerscopper.com/blog/copper-metals-exceptional-resistance-to-corrosion.html> (pristup 17. 04 2023.)
- [11] <https://www.paykocimports.com/blog/to-patina-or-to-not-patina-our-guide-to-the-highly-desired-aged-copper-look/> (pristup 17. 04. 2023)
- [12] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1642/copper-corrosion> (pristup 17. 04. 2023.)
- [13] XIA, Da-Hai; DENG, Cheng-Man; MACDONALD, Digby; JAMALI, Sina; MILLS, Douglas; LUO, Jing-Li; STREBL, Michael G.; AMIRI, Mehdi; JIN, Weixian; SONG, Shizhe; HU, Wenbin. Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112: 151-183.
- [14] ESIH Ivan; DUGI Zvonimir. Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

- [15] JURAGA, Ivan; ŠIMUNOVIĆ, Vinko; STOJANOVIĆ, Ivan; ALAR, Vesna. Mehanizmi zaštite od korozije – autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2012.
- [16] VRSALJKO, Domagoj. STUDIJ FENOMENA MEĐUPOVRŠINA U KOMPOZITIMA I POLIMERNIM MJEŠAVINAMA, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2008.
- [17] ŻENKIEWICZ, Marian. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24.1: 137-145.
- [18] BARTH WAL, Sumit; KIM, Young Su; LIM, Si-Hyung. Superhydrophobic and superoleophobic copper plate fabrication using alkaline solution assisted surface oxidation methods. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, 13: 1311-1315.
- [19] ÁLVAREZ-LUEJE, Alejandro; PÉREZ, Magdalena; ZAPATA, Claudio. Electrochemical methods for the in vitro assessment of drug metabolism. *Topics on Drug Metabolism*, New Zeland, 2012, 294.
- [20] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Emajl> (pristup 26. 04. 2023.)
- [21] BUCHANAN, Robert Angus; STANSBURY, E. Eugene. Electrochemical corrosion. In: *Handbook of environmental degradation of materials*. William Andrew Publishing, 2005, 2nd dition: 81-103.
- [22] MAGDIĆ, Katja; HORVAT-RADOŠEVIĆ, Višnja. Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 2013, 62.3-4: 81-91.
- [23] ŠEBEŠĆEN, Ivan. Osnovne karakteristike i obrada bakra. *Osječki zbornik*, 1997, 22.xx: 347-389.
- [24] RUDAWSKA, Anna. *Surface treatment in bonding technology*. Academic Press, 2019.
- [25] WENDLER, Barbara, et al. Degreasing bath care in the steel and metal working industry. *Desalination*, 2010, 250.3: 1031-1033.
- [26] MARUŠIĆ, Katarina; HAJDARI, Zana; OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ, Helena. Optimizing the preparation procedure of self-Assembled monolayer of stearic acid for protection of cupronickel alloy, *Acta chimica Slovenica (1318-0207)* 61, 2014, 2; 328-339.

- [27] ULMAN, Abraham. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical reviews*, 1996, 96.4: 1533-1554.
- [28] MARUŠIĆ, Katarina; MATIJAKOVIĆ, Nives; MIHALJEVIĆ, Branka. Influence of gamma irradiation on a fatty acid self-assembling coating of copper. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165.16: C973.
- [29] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/fa4cd5a4-17e1-47c2-a2db-545721e1cce5/elektromagnetski-val.html> (pristup 10. 05. 2023.)
- [30] MARUŠIĆ, Katarina; PEZIĆ, Ena; MATIJAKOVIĆ MLINARIĆ, Nives; DUBČEK, Pavo; SANCHO-PARRAMON, Jordi; KRALJ, Damir; MIHALJEVIĆ, Branka. Green Nanocoatings Prepared by Crosslinking Self-Assembled Fatty Acids on Metals. *Small*, 2023, 2301104.
- [31] <https://gradivo.hr/pages/spektar-em-zracenja> (pristup 29. 06. 2023.)
- [32] MEŠTRIĆ, Valentina. Utjecaj gama zračenja na slikani sloj. 2019. PhD Thesis. University of Zagreb. Academy of Fine Arts. Department of Conservation and Restoration.
- [33] HOWARTH, Daniela; STALTER, Richard. Gamma Radiation, u: Adrović Feriz (ur.), *Gamma Raditaion*, InTech, London, 2012.str. 43.-54.
- [34] VASQUEZ, Pablo., *Fundamentals of Radiation Processing Technology*, u: MTCDD-Editing Unit (ur.), IAEA Radiation Technology Series. *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*, br. 6., International Atomic Energy Agency, Beč, 2017., str. 43.-48.

ŽIVOTOPIS

Dora Brdek [REDACTED] Pohađala je osnovnu školu „OŠ Sv. Klara“ i srednju školu „X. gimnazija Ivan Supek“, u Zagrebu. Osnovnu i srednju školu završila je sa odličnim uspjehom. Nakon završetka srednje škole, 2016. godine, upisala se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, na preddiplomski studij Ekoinženjerstvo, Doduše, 2019. godine je promijenila preddiplomski studij te upisala Kemijsko inženjerstvo. Završni rad radila je na Zavodu za industrijsku ekologiju pod mentorstvom doc. dr. sc. Dajane Kučić Grgić, a stručnu praksu odradila je na Nastavnom zavodu 'Dr. Andrija Štampar' u ožujku 2021. godine na Odjelu za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu voda. U listopadu 2021. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, nastavni modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Diplomski rad radila je pod stručnim vodstvom dr. Katarine Marušić na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu 2023. godine u Zavodu za kemiju materijala, u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju i tako uspješno završila studentsku karijeru u srpnju iste godine.