

Fosfonske kiseline kao promotori adhezije vodorazrjedivog premaza

Kokot, Tea

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:149:694594>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Kokot

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Tea Kokot**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Marko Viskiće, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Kokot

DIPLOMSKI RAD

Fosfonske kiseline kao promotori adhezije vodorazrjedivog premaza

Mentor:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula**
- 2. dr. sc. Marko Viskiće**
- 3. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković**

Zagreb, rujan 2023.

Ovaj rad je financirala Hrvatske zaklade za znanost (HrZZ) projektom IP-2019-04-5030



ZAHVALA

Zahvaljujem se svima koji su mi pomogli pri izradi ovog rada svojim savjetima, preporukama i ostalim ne tako beznačajnim sitnicama, a posebno mojoj mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Čurković i Angeli Kapitanović, mag.ing.cheming.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji i malom, ali značajnom krugu bliskih prijatelja koji su vjerovali u mene te mi omogućili da ovo akademsko razdoblje bude što ljepše.

SAŽETAK

Premazi na bazi organskih otapala često se koriste u zaštiti metala od korozije, međutim otkriveno je da oni predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i okoliš zbog isparavanja toksičnih hlapljivih organskih spojeva. Stoga su ekološki prihvatljivi vodorazrjeđivi premazi danas stekli značajnu pažnju zbog njihovog smanjenog udjela hlapljivih organskih spojeva. Problem sa čistim vodorazrjeđivim premazima je što oni sadrže hidrofilne skupine i surfaktante zbog čega korozivni ioni i molekule vode mogu lako prolaziti kroz premaz, što onda uzrokuje slaba barijerna svojstva tih premaza. Dodavanje zaštitnih punila ili inhibitora korozije u takve premaze se pokazalo dobrim načinom poboljšanja barijernih svojstava. Primjer takvih spojeva su fosfonske kiseline koje mogu imati ulogu inhibitora korozije i promotora adhezije premaza. U ovom radu su ispitane dvije vrste dugolančanih kiselina, hidroklorid 12-aminododecylfosfonske kiseline i 12-fosfonododecylfosfonska kiselina u kombinaciji sa vodorazrjeđivim akrilatnim premazom. Korištene su CuSn12 brončane elektrode čija je površina oksidirana. Ispitivane kiseline nanošene su na površinu bronce metodom uranjana i metodom kista. Elektrode su izlagane otopini kisele kiše (pH = 5) te su u periodu od 10 dana provedena EIS mjerenja, a potom se površina elektroda analizirala optičkim mikroskopom. Također je provedena pull-off metoda za određivanje adhezije premaza.

KLJUČNE RIJEČI: vodorazrjeđivi premazi, bronca, korozija, fosfonske kiseline

ABSTRACT

Organic solvent based coatings are often used for corrosion protection of metals, however they have been found to pose a risk to human health and the environment due to the evaporation of toxic volatile organic compounds. Therefore, eco-friendly water-based coatings have attracted increasing attention in recent years. Unfortunately, water-based coatings contain hydrophilic groups and surfactants, so that corrosive ions and water molecules can easily pass through the coating, leading to poorer barrier properties. Incorporation of protective fillers into these coatings was shown as a viable way to address this issue. An example of compounds commonly used as fillers are phosphonic acids, which could act as corrosion inhibitors and adhesion promoters. In this study, two types of long chain acids, 12-aminododecylphosphonic acid hydrochloride and (12-phosphonododecyl)phosphonic acid in combination with a water-borne acrylic coating, were examined. As electrodes were used CuSn12 bronze electrodes whose surface was oxidized. Examined acids were applied on the surface of bronze by immersion method and brush method. The electrodes were exposed to a solution of acid rain (pH = 5) and EIS measurements were performed over a period of 10 days, and then the surface of the electrodes was analyzed with optical microscope. The pull-off test was also performed to determine the coating adhesion.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Korozija	3
2.1.1. Vrste korozije	4
2.1.2. Korozija bakra	5
2.1.3. Bronca	5
2.1.4. Metode zaštite od korozije	7
2.2. Premazi za zaštitu od korozije.....	7
2.2.1. Komponente organskih premaza	8
2.3. Vodorazrjedivi premazi	10
2.3.1. Vodorazrjedivi akrilatni premazi	11
2.4. Fosfonske kiseline za zaštitu od korozije	12
2.5.1. Metoda linearne polarizacije	15
2.6.1. Nyquistov prikaz.....	17
2.6.2. Bodeov prikaz.....	18
3. MATERIJALI I METODE RADA.....	20
3.1. PULL-OFF TEST	23
4. REZULTATI.....	26
4.1. Rezultati linearne polarizacije.....	26
4.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije	27
4.2.1. Elektroda sa čistim premazom	27
4.2.2. Elektroda s <i>12-amino</i> kiselinom nanešenom uranjanjem u otopinu	29
4.2.3. Elektroda s <i>12-amino</i> kiselinom nanešenom kistom	32
4.2.4. Elektroda s <i>12-dpa</i> nanesenom uranjanjem u otopinu	34
4.2.5. Elektroda s <i>12-dpa</i> nanesenom kistom.....	36
4.3. Ispitivanje adhezije pull-off testom	38
5. RASPRAVA	39
5.1. Metoda linearne polarizacije	39
5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	39
5.2. Analiza optičkim mikroskopom.....	40

5.3. Pull-off test.....	40
6. ZAKLJUČAK.....	42
7. LITERATURA	43
8. ŽIVOTOPIS.....	46

1. UVOD

Bronca se zahvaljujući svojim izvrsnim svojstvima široko upotrebljava kao sirovina za elektronsku i električnu opremu, opremu za komunikaciju, za avioindustriju i automobilsku industriju, a posebice u kulturnim relikvijama, izgradnji kipova, skulptura i spomenika. [1] Kao rezultat toga, bronca je neizbježno izložena atmosferi, formirajući pritom tanke slojeve zvane "patina" koji štite bronzu od daljnje korozije. Zbog sve značajnijeg onečišćenja atmosfere, povećava se brzina korozije objekata što može uzrokovati stvaranje topivih produkata korozije, umjesto zaštitne patine, što u konačnici može uzrokovati oštećenje objekata. Stoga se u posljednjih nekoliko godina sve veća pažnja pridodaje zaštiti brončanih objekata od korozije. [2]

Korozija metala je značajan problem u različitim industrijama koji može rezultirati velikim ekonomskim gubicima, a također predstavlja i sigurnosni rizik. Različite strategije se danas primjenjuju u zaštiti metala od korozije, uključujući korištenje premaza, proizvodnja novih legura, katodna zaštita i brojne druge. Jedan od najpraktičnijih i najjeftinijih načina usporavanja ili zaustavljanja korozije je korištenje zaštitnog premaza ili boje na površini. Od 70-tih godina najčešće korišteni premazi su organski premazi koji sadrže hlapljive organske spojeve. Emisije tih organskih spojeva predstavljaju akutnu opasnost za radnike i dugoročnu opasnost zagađenja okoliša. [3]

Proizvođači danas nastoje što više minimizirati upotrebu hlapljivih organskih spojeva razvojem vodorazrjedivih zaštitnih premaza. Vodorazrjedivi premazi još uvijek imaju manju praktičnu primjenu od organskih premaza zbog slabijih zaštitnih svojstava koja pokazuju u visoko korozivnim okruženjima. Kako bi se riješili ovi nedostaci, posljednjih su godina ispitivani različiti aditivi kao što su nanopunila [4] i inhibitori korozije za poboljšanje učinkovitosti vodorazrjedivih premaza.

Fosfonske kiseline se često koriste kao inhibitori korozije, promotori adhezije i sredstva za flotaciju za obradu raznih industrijskih materijala. Unatoč širokom rasponu potencijalnih primjena, relativno malo radova bavi se fosfonskim kiselinama kao promotorima prijanjanja na bakrenim površinama. [5]

Djelovanje dviju fosfonskih kiselina kao promotora adhezije vodorazrjedivog premaza ispitano je na CuSn12 bronci. Ispitivanja su provedena u simuliranoj kiseloj kiši primjenom

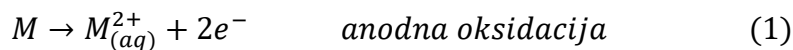
elektrokemijskih mjerenja i pull-off testom. Površina brončanih elektroda je analizirana optičkim mikroskopom.

2. TEORIJSKI DIO

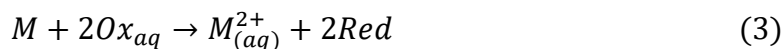
2.1. Korozija

Hrdanje željeza i čelika je najčešći i najpoznatiji primjer korozije, a kontinuirano zaštitno bojanje čeličnih mostova i drugih konstrukcija dokazuje da je korozija sveprisutan problem. Procijenjeno je da se svake godine potroši nekoliko milijardi dolara više u odnosu na prethodnu u svrhu zaštite željeza i čelika te za zamjenu korodiranih metala. [6] Korozija je vrlo važan problem zbog ekonomskih, sigurnosnih i konzervacijskih razloga. Kako bi se smanjio ekonomski utjecaj korozije, nužno je smanjiti gubitak materijala koji nastaje kao rezultat korozije cijevi, spremnika, metalnih komponenti uređaja, brodova, mostova, morskih struktura itd. Korozija može uzrokovati i kvarove operacijske opreme (posude pod pritiskom, vrući kotlovi, spremnici s toksičnim kemikalijama...) koji mogu imati katastrofalne posljedice. Sigurnost je važan faktor koji je posebice potrebno uzeti u obzir prilikom dizajniranja opreme za nuklearne elektrane i za odlaganje nuklearnog otpada. Korozija je štetna zbog gubitka metala, ali i zbog gubitka energije, vode i ljudskog truda potrebnog za proizvodnju metalnih struktura. Dakle, ponovna izgradnja korodirane opreme zahtjeva dodatnu investiciju svih navedenih resursa. [7]

Korozija se definira kao razaranje metala koje je uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan ireverzibilan proces koji se događa zbog tendencije metala da se vrati u stanje niže energije, odnosno u oblik metalnog kationa. Metalni materijali korodiraju u različitim vrstama plinovitih i vodenih okoliša. U početnoj fazi korozije uglavnom nastaju vodotopivi metalni ioni, a potom se metalni ioni mogu taložiti u obliku oksida i hidroksida. Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska. Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, pa ona i podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. Kemijska korozija se odvija u neelektrolitima i suhim plinovima. Otpor odvijanju kemijske korozije su najčešće niska energijska razina reaktanata i zaštitna svojstva čvrstih korozijskih produkata. Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Više od 95 % korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Ova vrsta korozije metala je kemijski redukcijsko - oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. [7] Osnovni proces korozije u vodenom okolišu uključuje anodno otapanje metala (1) i katodnu redukciju oksidansa (2) koji su prisutni u vodenom okruženju:



U prikazanim jednadžbama iznad, M predstavlja metal u stanju metalne veze, $M_{(aq)}^{2+}$ je dvovalentan metalni ion u vodenoj otopini, e^{-} je elektron koji je izašao iz metala. Ox_{aq} i Red su oksidirani i reducirani oblici oksidansa. Ukupna korozijska reakcija se može prikazati sljedećom jednadžbom (3) :

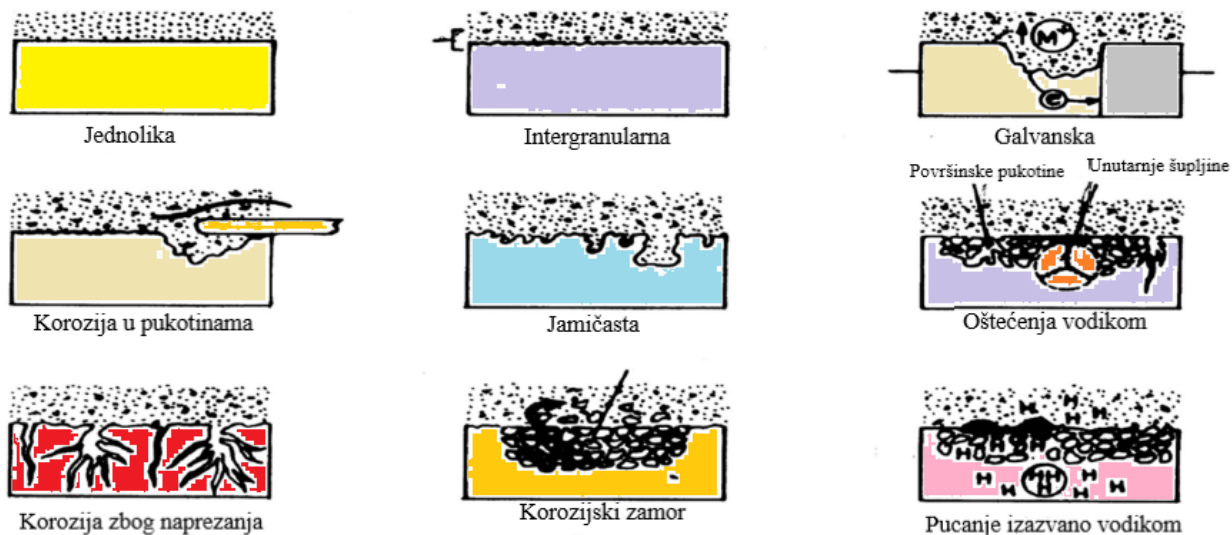


Ovakva vrsta reakcije prijenosa naboja se odvija na međupovršini između metala i vodene otopine. Zbog toga reakcija korozije ovisi o naboju u međufaznom području. Uglavnom se kao katodna reakcija odvija redukcija vodikovih iona i/ili redukcija kisikovih molekula. Ovakve katodne reakcije su reakcije prijenosa elektrona na međupovršini metal-otopina, dok je anodno otapanje metala prijenos iona na međupovršini metal-otopina. [8]

2.1.1. Vrste korozije

S obzirom na vanjski izgled te promjenu fizikalnih svojstava metala koroziju možemo podijeliti na više vrsta (slika 1.) :

- a) Jednolika korozija
- b) Intergranularna korozija
- c) Galvanska korozija
- d) Korozija u pukotinama
- e) Jamičasta korozija
- f) Vodikova krtost
- g) Korozija zbog naprezanja
- h) Korozijski zamor [6]



Slika 1. Različiti tipovi korozijskih oštećenja. [9]

2.1.2. Korozija bakra

Bakar je relativno otporan na koroziju u morskoj vodi, a otpornost mu se dvostruko smanjuje u krajevima s tropskom klimom. To je jedan od rijetkih metala na kojem teško dolazi do obraštanja mikroorganizmima. U morskoj i slatkoj vodi korozijska otpornost bakra ovisi o prisutnosti površinskog sloja oksida kroz koji kisik mora difundirati kako bi stigao do površine bakra. Oksidni film je po kemijskom sastavu uglavnom smjesa bakrova (I) oksida i bakrova (II) oksida. Iako je bakar dosta otporan na koroziju, voda koja sadrži ugljičnu ili druge kiseline ipak može korodirati bakar i njegove legure. Bakrene cijevi obično zadovoljavaju zahtjeve za transport morske i tvrde vode, neovisno o njezinoj temperaturi. Tvrde vode na bakrenoj površini formiraju film sastavljen od kalcijevih spojeva koji štite od daljnje korozije. Moguće je izbjeći štetne učinke onečišćenja vode bakrom korištenjem bakrenih cijevi čija je unutrašnja površina presvučena kositrom. Iz tog razloga bakreni spremnici obične ili destilirane vode moraju biti presvučeni kositrom. Prevlaka kositra ne smije sadržavati pore kako bi se izbjegla galvanska korozija (kositar je katoda bakru). [6]

2.1.3. Bronca

Bronca se upotrebljava kao sirovina za komunikacijsku, elektronsku i električnu opremu, instrumente, zrakoplovnu i automobilsku industriju, a posebno se često koristi za izgradnju kulturnih relikvija, kipova, skulptura i spomenika. [1] Kositrena bronca, mesing te legura bakra i

aluminija se danas sve više koriste za krovove i vanjske zidove suvremenih zgrada. Kao rezultat, bronca je neizbježno izložena vanjskim atmosferskim uvjetima, što rezultira formiranjem tankih slojeve korozivskih produkata 'patine'. Pokazalo se da su glavne komponente patine oksidi bakra. Kuprit (Cu_2O) je inicijalni korozivski produkt koji je uvijek u kontaktu sa supstratom, te se on može djelomično prevesti u druge faze, čiji sastav uvelike ovisi o okolišnim karakteristikama. Bakrovi hidroksisulfati, kao što su posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), brohantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) i antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), su prisutni u urbanim i industrijskim sredinama, a njihova prisutnost ovisi o relativnoj vlažnosti, koncentraciji te o vremenu izlaganja. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ i CuCl su najčešći korozivski produkti u atmosferi koja sadrži kloride. Takvi produkti su lako topljivi u vodi te dolazi do korozije zvane 'rak bronce' koja postepeno potpuno uništi materijal. [2]

Poznata činjenica je da je bakrena patina uglavnom stabilna jednom kad se formira, te je trajan dio arhitekture ili objekta na kojem se nalazi.¹⁰ Jedan primjer gdje se patina nastoji očuvati zbog atraktivnog izgleda je poznati kip slobode u New Yorku (slika 2.).



Slika 2. Kip slobode u New Yorku. [11]

Prvo legiranje bakra s drugim elementima je dokumentirano još prije nekoliko tisuća godina. Legiranje bakra sa kositrom je u prošlosti omogućilo proizvodnju oružja, raznog alata i brodova. Legura bakra s kositrom uglavnom sadrži i ostale elemente koji poboljšavaju svojstva

materijala (tablica 1.). Danas se legure bakra s kositrom koriste za proizvodnju ležajeva, zupčanika, ventila, priključaka i ostale opreme zbog visoke izdržljivosti, niskog koeficijenta trenja prema čeliku i dobre korozijske izdržljivosti tih legura. Jedna od značajnih primjena kositrene bronce je u morskim sustavima. U okolišu bogatom s NaCl sastav patine je ovisan o potencijalu: pri potencijalu otvorenog kruga na površini kositrene bronce se formiraju i Cu_2O i SnO_2 , dok je pri anodnom potencijal glavni sastav patine CuCl . [12]

Tablica 1. Tipičan sastav bronce u kojoj je bakar legiran s kositrom. [13]

Materijal	Bakar	Kositar	Željezo	Nikal	Cink
UNS C90500	88%	10%	<0.2%	<1%	2%

2.1.4. Metode zaštite od korozije

Najčešće korištene metode zaštite od korozije su elektrokemijska zaštita, zaštita obradom korozijske sredine, zaštita oplemenjivanjem i zaštita prevlakama. [14] Najpoznatiji i najčešće upotrebljavani način zaštite metala od korozije su prevlake. [15] Princip elektrokemijske zaštite je držanje metala koji se štiti u imunom ili pasivnom stanju tako što je katodno ili anodno polariziran. Zaštita metala doradom korozijske sredine provodi se uklanjanjem aktivatora korozije ili uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. [14] Metali se mogu zaštititi i prevlačenjem organskim i anorganskim (metalnim i nemetalnim) prevlakama koje predstavljaju barijeru agresivnim ionima i vodi. Ta metoda je ujedno najjednostavnija i jedna od najkorištenijih metoda zaštite u različitim vrstama industrija. [15]

2.2. Premazi za zaštitu od korozije

Od konstrukcijskih metala se očekuje da imaju izvrsna mehanička svojstva, nisku cijenu, te da su uz to i otporni na koroziju. Sva ta svojstva rijetko mogu biti prisutna u istom materijalu. Kako bi se osigurala otpornost na koroziju, najčešće se metal dobrih mehaničkih svojstava odvađa od korozivnog okruženja premazivanjem slojem zaštitnog premaza. [16] Premazi sprječavaju oksidaciju metala na više načina. Prvo, djeluju kako barijera koja limitira tok struje između katodnih i anodnih područja na površini metala. Premazi također mogu otpustiti

inhibitore koji pasiviraju površinu te blokiraju korozijske reakcije. Tako najčešće djeluju premazi koji sadrže inhibitorske pigmente poput kromata, fosfata ili molibdata. Treći način zaštite koje nude premazi je taj da oni supstratu daju katodnu zaštitu ukoliko u sebi sadrže metalni pigment koji je elektronegativniji od supstrata. To se najčešće postiže korištenjem cinkovog praha na površini metala. [3]

Premazi za zaštitu od korozije se mogu podijeliti u metalne, anorganske i organske premaze. Najrasprostranjeniji od navedenih su organski premazi. Upotreba organskih premaza za antikorozijsku zaštitu metala je rasprostranjena u konstrukcijama, pakiranju hrane, automobilske i morske primjeni. Stoga se ovisno o vrsti primjene odabiru i odgovarajući premazi. Odabir odgovarajućeg premaza će također ovisiti i o vrsti substrata, odnosno o vrsti metala koji je potrebno zaštititi. Razvoj premaza se uglavnom temelji na godinama iskustva i ubrzanim testovima u slanim i vlažnim komorama. Uvjeti u takvim testovima su temeljeni na fizikalnim i kemijskim opterećenjima, koja su se pokazala najvažnijima. Međutim, izlaganje vanjskim uvjetima ipak treba biti korišteno za konačnu verifikaciju kvalitete premaza. [16]

Prije nanošenja premaza, važno je osigurati odličnu adheziju premaza na čisti metal, kako bi se postiglo dobro djelovanje premaza. Iz tog razloga se površina metala mora temeljno očistiti prije nanošenja premaza. Čišćenje se obično provodi u dvije faze. Prvo se organske nečistoće (ulje, mast i boja) uklanjaju upotrebom organskih otapala, jakih lužina, emulzijskih kupki ili čišćenjem parom. Zatim se uklanjaju krute anorganske tvari (hrđa i drugi korozijski produkti) što se može postići mehaničkim tretmanom površine (četkanje, drobljenje, poliranje...) i toplinskim tretmanom. [3]

2.2.1. Komponente organskih premaza

Premazi se uglavnom sastoje od 5 osnovnih komponenata: veziva, pigmenta i punila, aditiva i otapala. Veziva tvore matricu premaza, kontinuiranu polimernu fazu u koju mogu biti uključene sve ostale komponente. Polimeri koji su se pokazali najučinkovitijim za antikorozijsku zaštitu su epoksidni materijali: polimeri na bazi poliuretana, završni slojevi uretana preko epoksida, neki umreženi poliesteri i neki umreženi melamini. Zajedničko kod svih polimerima je njihova sposobnost prijanjanja na metalne okside te njihova stabilnost u vlažnim i alkalnim uvjetima. Sušiva ulja pripadaju najstarijim vezivima. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina. Dobivaju se iz sjemenki lana (laneno ulje) i nekih vrsta tropskog

drveća, a suše se, odnosno otvrdnjavaju, oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. [3]

Pigmenti se u premaze mogu stavljati zbog boje koja pridonosi estetici, no često pigmenti imaju i antikorozijsku ulogu. [16] Neki pigmenti imaju pasivirajuće djelovanje na željezo (olovni minij i olovni kromat), a mogu imati i inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje. Metalni pigmenti se mogu upotrijebiti i za katodnu zaštitu metala čiji je elektrodni potencijal pozitivniji od elektrodnog potencijala pigmenta. [14]

Uloga punila je povećanje volumena premaza, dok različiti aditivi mogu imati različite uloge (sprječavanje zgušnjavanja, sprječavanje razvoja gljivica, ...). Otapala u premazu imaju ulogu smanjivanja viskoznosti veziva i drugih komponenti te omogućuju homogenizaciju te smjese. Kako bi se homogenizacija postigla, bitna je visoka kompatibilnost između otapala i drugih komponenata. Nadalje, smanjena viskoznost zbog otapala omogućuje nanošenje premaza u finom tankom sloju na površini. U nekim specifičnim slučajevima se u sustave premaza mogu umjesto otapala dodati organske boje i onda je nužno da ti sustavi imaju nisku viskoznost. Primjer takvih sustava su dvokomponentni epoksidni premazi i premazi u prahu. Miješanje tih sustava se često provodi pri visokim temperaturama kako bi se što više smanjila viskoznost. [16]

Inhibitori korozije su kemijske tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje već u vrlo malim količinama smanjuju brzinu korozije. Primjena inhibitora pokazala se korisnom na mnogim tehničkim područjima gdje se druge zaštitne metode nisu pokazale djelotvornima. Princip djelovanja inhibitora korozije temelji se na stvaranju barijere između okoline i metala, ili na smanjenju korozivnosti, odnosno promjene okoline materijala koji se štiti. Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Prema načinu djelovanja dijele se na anodne, katodne i mješovite (anodno-katodne), ovisno o tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa. [17] Talože se na metalnoj površini, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih molekula pa se nazivaju i adsorpcijskim inhibitorima. Takvi nataloženi filmovi mogu biti hidrofilni ili hidrofobni. Za ovu vrstu inhibitora najčešće se koriste prirodni organski spojevi kao što su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat itd, a nešto rjeđe i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) itd. [18]

U prošlosti je većina premaza protiv korozije sadržavala olovo, međutim zbog njegove visoke toksičnosti takvi premazi više nisu dostupni na tržištu. Danas postoji velik broj manje toksičnih premaza, međutim i dalje su problem olovne boje na starijim kućama gdje predstavljaju opasnost za ljude. Organski premazi sadrže i hlapljive organski spojeve - otapala. Međutim, otkriveno je da emisija tih hlapljivih organskih tvari predstavlja akutnu opasnost za radnike i dugoročni rizik za okoliš. Najštetnije su emisije kloriranih fluorougljikovodika koje oštećuju ozonski omotač. Danas se sve više nastoje smanjiti emisije hlapljivih organskih tvari korištenjem vodorazrjedivih i praškatih premaza. Također se sve više pokušavaju osmisliti i druge tehnologije antikorozijske zaštite, na primjer upotreba vodljivih polimera. Također se pokušavaju osmisliti različite druge formulacije premaza koje će biti jednako učinkovite kao organski premazi, a neće predstavljati rizik za okoliš. [3]

2.3.Vodorazrjedivi premazi

Još od početka razvoja ekološki prihvatljivih premaza, vodorazrjedivi premazi zauzimaju vodeće mjesto, a i danas su njihov razvoj i primjena daleko ispred razvoja i primjene ostalih premaza iz te skupine. Danas je komercijalno dostupan širok raspon premaza na bazi vode. Gotovo sve vrste premaza su danas dostupne u formulacijama na bazi vode u jednokomponentnim ili dvokomponentnim sustavima (kombinacije akrila, epoksida, topivih amina, karboksila, alkena ili uretana) što znači da postoji širok raspon premaza na bazi vode dostupan za zadovoljavanje različitih potreba. Općenito postoje tri osnovne kategorije sustava premaza na bazi vode koji koriste sintetičke polimerne smole kao veziva. Vrsta sustava određuje konačna svojstva premaza:

- i. Premazi topivi u vodi su premazi u kojima je smola zapravo otopljena u vodenoj fazi. Dodatkom vode se viskoznost premaza smanjuje. Ova vrsta premaza uglavnom ima jednostavniju formulaciju od vodenih emulzija te je njihovo nanošenje generalno lakše.
- ii. Koloidni ili disperzijski vodeni premazi su prema sastavu negdje između premaza topivih u vodi i emulzijskih premaza
- iii. Emulzijski premazi imaju smole raspršene u vodi koje su stabilizirane emulgatorima, a ne direktno otopljene. [19]

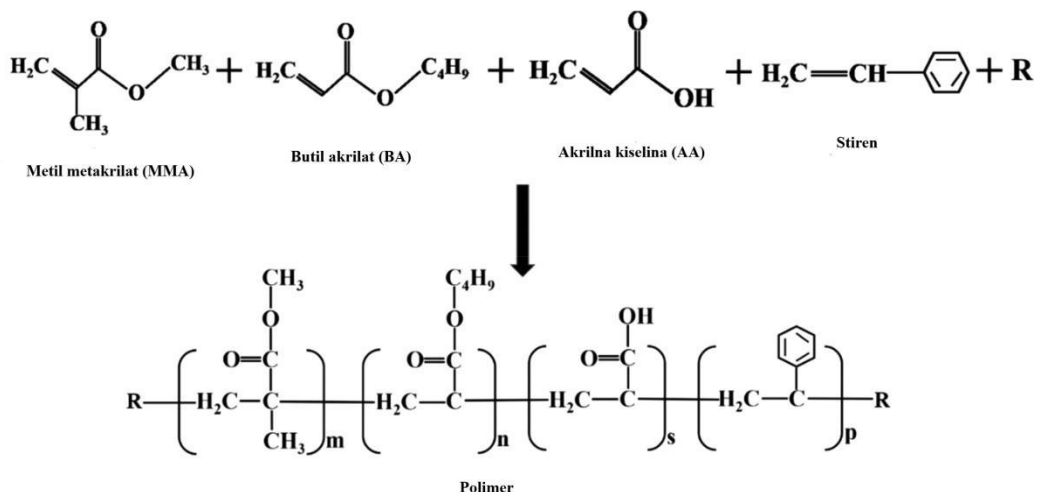
Svaki sustav premaza ima svoje prednosti i nedostatke (tablica 2.), stoga je potrebno temeljito znanje o dugoročnim ciljevima zaštite kao i o ciljevima proizvodnje, završne obrade i potrebama krajnjih korisnika. Na taj način je omogućeno određivanje sustava koji će najbolje funkcionirati u određenim situacijama. [19]

Tablica 2. Glavne prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza. [20,21]

Prednosti	Nedostaci
Dobra pigmentacija i visoki sjaj	Ovisnost isparavanja o relativnoj vlažnosti
Niska toksičnost i zapaljivost	Nelinarna krivulja redukcije viskoznosti
Niska zapaljivost smanjuje rizike u proizvodnji i primjeni i troškove osiguranja	Za smanjenje površinske napetosti se dodaju surfaktanti, što povećava sklonost premaza pjenjenju.
Lako čišćenje vodom ili vodenim otopinama	Skloniji pucanju prilikom nanošenja u peći jer se film počinje stvarati i prije nego voda ispari

2.3.1. Vodorazrjedivi akrilatni premazi

Akrilatne smole na bazi vode se uglavnom dobivaju kopolimerizacijom akrilne kiseline, metakrilne kiseline i njihovih estera ili drugih derivata (slika 3.). Svojstva takvih smola značajno ovise u strukturi, te se reguliranjem udjela pojedinih monomera mogu regulirati i svojstva smola. [22]



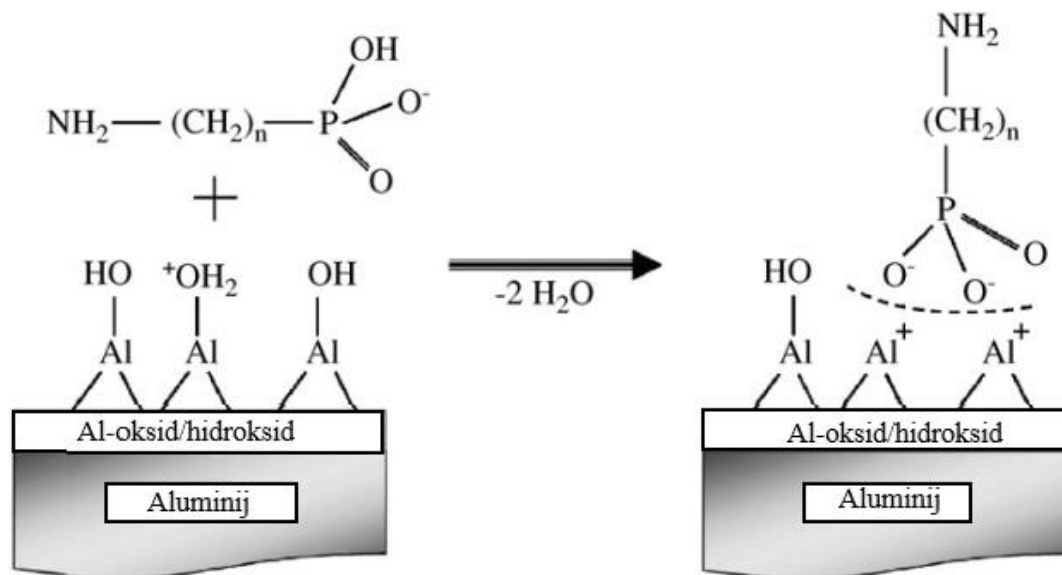
Slika 3. Struktura akrilatne smole i monomera (R se odnosi na ostale akrilatne monomere). [22]

Vodorazrjedivi akrilatni premazi imaju velik broj prednosti, poput visoke transparentnosti i sjaja, visokog udjela krutih tvari, dobre konstrukcijske izvedbe i sigurnosti uporabe. Međutim, zbog svojih nedostataka tvrdoće, otpornosti na trošenje i slabijih mehaničkih svojstava, vodorazrjedivi akrilatni premazi su ograničeni u svojoj primjeni. [23]

2.4. Fosfonske kiseline za zaštitu od korozije

Upotreba inhibitora, kao što su recimo kromati, je zabranjena zbog njihove visoke toksičnosti i štete koje predstavljaju za okoliš. Stoga se danas sve više istražuje upotreba ekološki prihvatljivih, manje toksičnih i netoksičnih tvari kao inhibitora korozije. U te tvari spadaju i fosfonske kiseline, čija se primjena također sve više istražuje danas. Fosfonske kiseline sadržavaju kiselinsku skupinu koja može koordinirati s metalnim ionima korodiranog metala ili metalnim oksidima. Iz tog razloga se na metalnoj površini formiraju zaštitni slojevi koji sprječavaju daljnju koroziju. Fosfonske kiseline se koriste kao inhibitori korozije zbog njihove hidrolitičke stabilnosti, sposobnosti formiranja metalnih kompleksa te sposobnosti sprječavanja daljnjeg širenja lokalizirane korozije. Fosfonske kiseline su također lako biorazgradive što je povoljno za okoliš, ali s druge strane to opet limitira njihovo skladištenje te dugoročnu upotrebu. Predlaže se da se razgradnja fosfonskih kiselina od strane mikroorganizama može spriječiti dodavanjem biocida kao što je N-cetil-N,N,N-trimetil amonijev bromid. [24]

Osim kao inhibitori korozije, fosfonske kiseline su se pokazale i kao dobrim promotorima adhezije antikorozijskih premaza na površini metala. Gubitak adhezije se događa pri ulasku vodenih molekula u međupovršinu metal/premaz te u slučaju korozivnog medija to može biti popraćeno elektrokemijskim reakcijama na međupovršini. Veza između premaza i metala stoga mora biti dovoljno jaka da spriječi ulazak vodenog medija te mora biti inertna prema elektrokemijskim ili kemijskim reakcijama. Bifunkcionalni organosilani i organofosfati su se pokazali obećavajućim tvarima za poboljšanje veze između metala i premaza. Takozvana glava promotorske molekule (npr. fosfonska kiselina) kemijski adsorbira metal prekriven oksidnim slojem dok se drugi dio molekule, odnosno 'rep' (npr. amino skupina), kovalentno veže na zaštitni premaz. [25] Otkriveno je da je adhezija fosfonatne grupe temeljena na kiselinsko – baznoj interakciji (slika 4.) odnosno da je pokretačka sila tog procesa formiranje soli metala i fosfonske skupine. [26]



Slika 4. Shematski prikaz adsorpcije organofosfata na pasivnu površinu aluminija. [26]

Hoque i dr. 2009., svojim su istraživanjem uspješno proveli premazivanje površine bakrova oksida različitim alkilnim i fluoroalkilfosfonatima te su dokazali njihov potencijal za poboljšanje adhezije i sprječavanje močenja površine. [27]

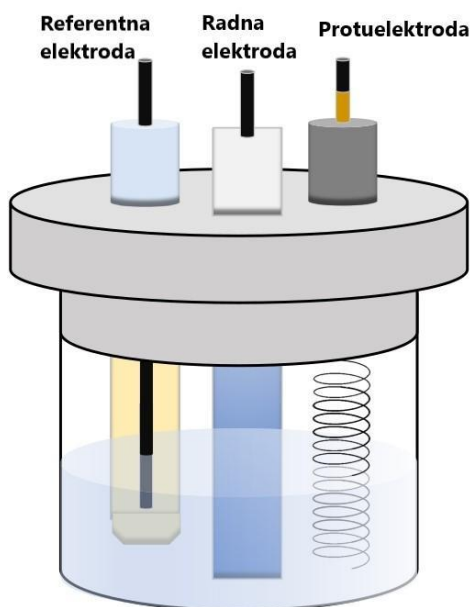
Također je poznato da fosfonske kiseline sa završnom karboksilnom skupinom stvaraju kovalentne veze s epoksidnom skupinom što bi se moglo pokazati učinkovitim za adheziju epoksidnih premaza. U znanstvenom radu (Nothdurft i dr., 2018.) fokus je bio na adhezijskim svojstvima 6-fosfonoheksanske kiseline (P6-COOH) i 16-fosfonoheksadekanske kiseline (P16-COOH) u kombinaciji s epoksidnim premazom na površini bakra. Rezultati istraživanja su pokazali da su obje fosfonske kiseline pozitivno utjecale na snagu veza u međufaznom području. P16-COOH je zbog većeg broja atoma C te zbog više površinske gustoće pokazala izraženiji adhezijski učinak u odnosu na P6-COOH. [28]

U većini provedenih istraživanja vezanim za adhezijsku moć fosfonskih kiselina je pripremljen monosloj kiselina. U istraživanju iz 2018. godine (Kristan Mioč i dr.) je proučavano formiranje multislojeva oktadecilfosfonske kiseline (ODPA) na površini CuNi legure iz 3%-tne otopine NaCl. Formiranje multislojeva je postignuto korištenjem otopine s većim udjelom organske kiseline u odnosu na udjele organske kiseline s kojima se postižu monoslojevi. Iako su deblji od monoslojeva, multislojevi bi isto trebali biti kompaktni. Dokazano je da parametri poput koncentracije kiseline, temperature i vremena formiranja filma znatno utječu na debljinu i strukturu filmova organskih kiselina na površini metala. [29] Stoga je u navedenom istraživanju promatran i utjecaj navedenih parametara na antikorozijska zaštitna svojstva ODPA filmova na površini CuNi legura. Dobiveni rezultati ukazuju na značajne razliku u zaštitnim svojstvima filmova formiranih pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Pri većim temperaturama su formirani deblji filmovi koji su pružali bolju zaštitu te su takvi filmovi bili i stabilniji, a molekule kiseline su se jače vezale na površinu. Najbolji rezultati su postignuti kada se adsorpcija provodila pri 40 °C, a sušenje pri 80 °C. [30]

2.5. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskom ispitivanju korozije koriste se polarizacijske metode mjerenja. Razlikujemo potenciostatska i galvanostatska mjerenja. Potenciostatska polarizacija provodi se pomoću poteciostata. Potenciostat je uređaj pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustav. Kod galvanostata se na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Karakteristika polarizacijskih mjerenja je djelovanje na sustav nekim vanjskim signalom, te praćenje odziva sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja – napon, te se na temelju anodnih i katodnih

krivulja dobiva slika o korozivnom ponašanju određenog materijala. [31] Kod elektrokemijskih mjerenja najčešće koristimo tri elektrode: radna (ispitivani uzorak), referentna (npr. Ag/AgCl, Cu/CuSO₄) i pomoćna elektroda (grafit ili platina). Radna elektroda je elektroda kojoj se mjeri potencijal, a nju je uvijek potrebno obraditi i pripremiti prije mjerenja. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala, te ona ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode. Najčešći je primjer zasićena kalomel elektroda (ZKE). Ona ima elektrodni potencijal +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Najbolji materijal za izradu protuelektrode je grafit zbog svojih korozivnih svojstava i dobre vodljivosti. [32] Na slici 5. je i prikazan primjer takvog troelektrodnog sustava za elektrokemijska ispitivanja.[33]



Slika 5. Shematski prikaz troelektrodnog sustava. [33]

2.5.1. Metoda linearne polarizacije

Kinetički ili termodinamički korozivski parametri sustava koji ovise u materijalu koji korodira te u korozivnom okolišu, govore o korozivnim svojstvima tog materijala u danom okolišu. Brzinu korozije definira Wanger-Traudova jednadžba (4) iskazana relacijom:

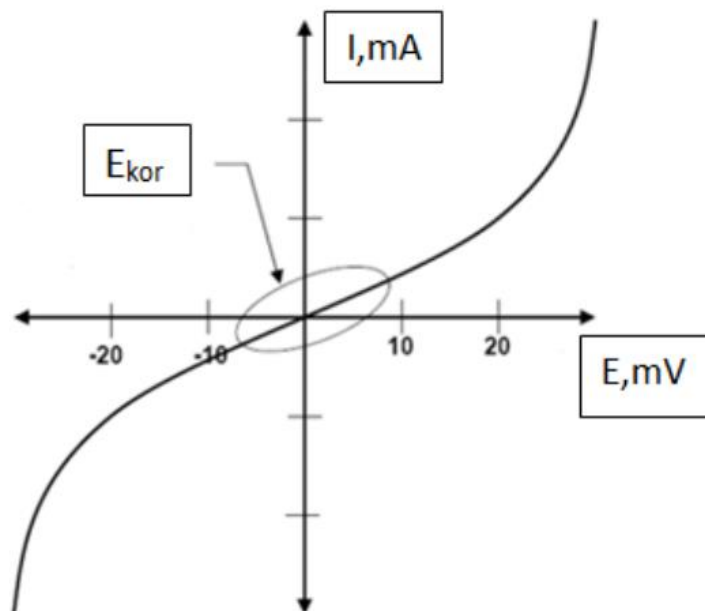
$$i = i_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_a} \right] - \frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_k} \right\} \quad (4)$$

gdje je i_{kor} – jakost korozijske struje [A]; E_{kor} – korozijski potencijal [mV]; b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca. Gornja relacija izvedena je pod pretpostavkom da je korozijski proces zbroj jedne parcijalne reakcije oksidacije i jedne parcijalne reakcije redukcije koje su pod aktivacijskom kontrolom. [34]

Znanstvenici M. Stern i A. L. Geary su na temelju izraza za jakost korozijske struje postavili jednadžbu (5) koja omogućava izravno računanje polarizacijskog otpora koristeći eksperimentalno određene vrijednosti gustoće korozijske struje.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_k}{2,303 \times (b_a + b_k) \times R_p} = \frac{B}{i_{kor}} \quad (5)$$

Polarizacijski otpor je mjera otpornosti metala prema koroziji te je on definiran nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Dakle, polarizacijski otpor se može odrediti iz nagiba polarizacijske krivulje u području malih napona i struja (slika 6.). [31]



Slika 6. Ovisnost struje o potencijalu u blizini korozijskog potencijala. [31]

2.6. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) spada u elektrokemijske tehnike s izmjeničnom strujom. Kod takvih tehnika mjerenja ne dolazi do narušavanja ravnoteže sustava. EIS je nedestruktivna *in situ* metoda koja se koristi za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava prilikom proučavanja fenomena na granici faza. Ona se temelji na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkciju frekvencije na pobudni signal. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji, može se izračunati impedancija mjernog sustava. EIS tehnika obično koristi vrlo male i promjenjive pobudne amplitude potencijala u rasponu od 5 do 10mV od vrha do vrha vala, širokog raspona frekvencija od 1 mHz do 100 kHz. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava smanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom. Sustav se time pobuđuje iz vremenski neovisnog stanja što je onda okidač za pokretanje različitih elektrokemijskih reakcija. [35]

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa analogna jednadžba (6) glasi:

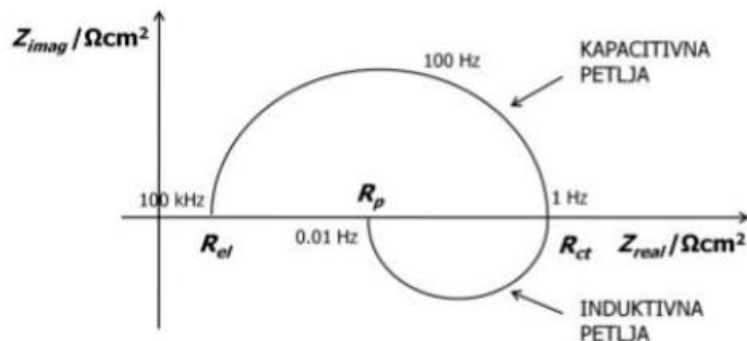
$$E = I \times Z \quad (6)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. [31]

Rezultati mjerenja impedancije su impedancijski spektri, koji se često prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini. Postoje dva načina prikazivanja impedancijskih spektara: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz. [36]

2.6.1. Nyquistov prikaz

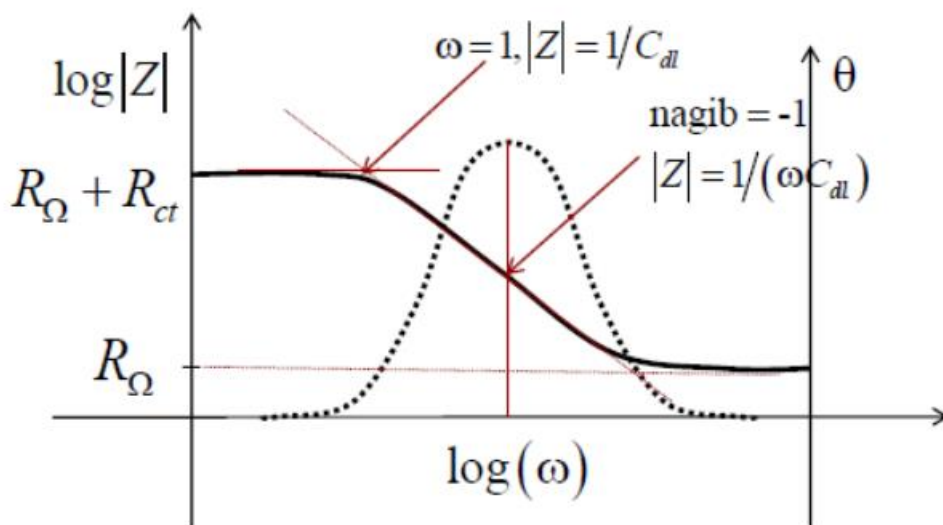
Nyquistov impedancijski spektar (slika 7.) je grafički prikaz rezultata impedancije u kompleksnoj ravnini i predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z'') na y-osi u odnosu na realnu komponentu impedancije (Z') na x-osi za svaku pobudnu frekvenciju (ω). Svaka mjerena točka je vektor impedancije kod neke frekvencije u zadanom frekvencijskom rasponu pri narinutom konstantnom potencijalu. [34]



Slika 7. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. [31]

2.6.2. Bodeov prikaz

Drugi način grafičkog predočavanja eksperimentalnih rezultata koji također služi za iskazivanje impedancijskih podataka je Bodeov prikaz (slika 8.). Bodeov prikaz daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log|Z|$ i faznog kuta (Φ) u odnosu na logaritamsku vrijednost frekvencije $\log(\omega)$ (slika 8.). [37]



Slika 8. Bodeov prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav. [37]

Iz Bodeovog grafičkog prikaza ovisnosti $\log|Z|$ o $\log(\omega)$ na slici ispod vidi se da se u području najviših frekvencija ($\omega \rightarrow \infty$) može očitati omski otpor elektrolita (R_{Ω}) i izraziti apsolutna vrijednost impedancije kao $|Z| = R_{\Omega}$. U niskofrekventnom području ($\omega \rightarrow 0$) očitava se otpor koji je jednak zbroju vrijednosti omskog i polarizacijskog otpora ($R_{\Omega} + R_{ct}$). Krivulja ovisnosti $\log|Z|$ o $\log(\omega)$ u području srednjih vrijednosti frekvencija ima oblik pravca s nagibom -1, fazni kut iznosi -90° što daje impedancijski odziv za kapacitet C_{dl} . [37]

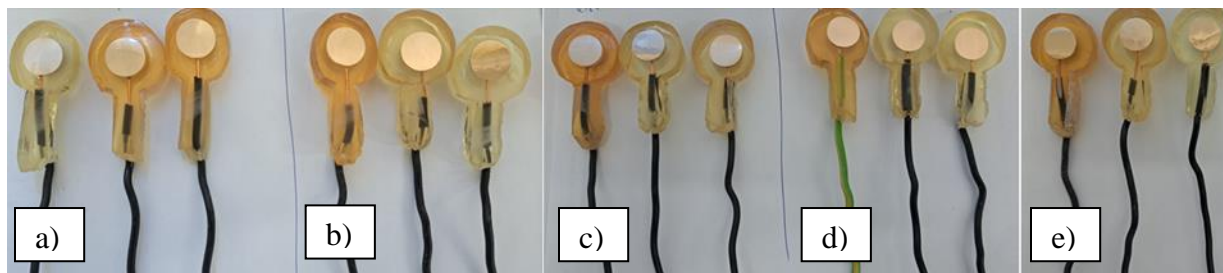
3. MATERIJALI I METODE RADA

Ispitivanja su provedena na uzorcima bronce CuSn12. Sve elektrode se bruse na SiC brusnim papirima (gradacija 80, 800, 1200, 2500 i 4000) na uređaju za poliranje Minitech 250 SP1 (slika 9.).



Slika 9. Aparat za poliranje Minitech 250 SP1

Elektrode se potom odmaste etanolom u ultrazvučnoj kupelji, isperu redestiliranom vodom te se provodi oksidacija u trajanju od 24 h na temperaturi od 80 °C. Na kraju se odvoje u 5 seta od 3 elektroda (slika 10.).



Slika 10. Elektrode pripremljene za a) premaz, b) *12-amino* otopinu, c) *12-amino* kist, d) *12-dpa* otopinu i e) *12-dpa* kist

Za potrebe formiranja zaštitnih filmova pripremljene su etanolne otopine hidroklorida 12-aminododecylfosfonske kiseline (*12-amino*) i 12-fosfonododecylfosfonske kiseline (*12-dpa*) kiseline koncentracije 10^{-4} M. Po tri elektrode (slika 10.b) urone se u otopinu *12-amino* kiseline te se provodi adsorpcija pri 40 °C u trajanju od 4 h. Postupak se ponavlja za 3 elektrode uronjene u otopinu 12-dpa kiseline (slika 10.d). Osim adsorpcije iz otopine provodi se i adsorpcija kistom gdje se elektrode premazuju kistom 5 puta u razmaku od 15 minuta pri sobnoj temperaturi za obje kiseline (slika 10.c i 10.e). Neovisno o provedenom načinu adsorpcije uzorci se suše 4 h na 80 °C (slika 11.). Međukorak u procesu sušenja uzoraka na kojima su fosfonske kiseline nanesene adsorpcijom iz otopine je ispiranje nestabilnih multislojeva brisanjem površine s rižinim papirićem namočenim etanolom te ultrazvučno u etanolu 10 minuta. Spomenuti proces provodi se nakon 3 h sušenja. Elektrode na kojima su pripremljeni monoslojevi fosfonskih kiselina potom se zaštićuju premazom. Premaz se nanosi kistom 3 puta u razmaku od 24 h, a svaki sloj premaza sušen je 4 h na 40 °C.

Kako bi se ispitaio utjecaj fosfonskih kiselina na antikorozivnu zaštitu i adheziju premaza pripremljeni su i uzorci čistog premaza. Sam premaz nanesen je na brončane uzorke prema spomenutom procesu, 3 puta u razmaku od 24 h gdje je pojedini sloj sušen 4 h na 40 °C. U ovom radu korišten je nekomercijalni vodorazrjedivi akrilatni premaz.



Slika 11. Prikaz svih elektroda u peći.

Nakon 10 dana stabilizacije pripremljenih uzoraka provedena su korozivna ispitivanja. U tu svrhu korištena je simulirana otopina 'kisele kiše' pH vrijednosti 5 (sastav: 0,2 g/L Na_2SO_4 , 0,2 g/L NaHCO_3 i 0,2 g/L NaNO_3 zakiseljene s 0,5 M H_2SO_4). Prije samog početka mjerenja elektrode se stabiliziraju 45 minuta kako bi se izbjegla pogreška uzorkovana nestabilnošću korozivnog potencijala. Mjerenje se provodi u troelektrodnom sustavu gdje pripremljeni uzorak predstavlja radnu elektrodu, grafitna elektroda služi kao protuelektroda te zasićena kalomel elektroda kao referentna. Od elektrokemijskih metoda provedene su linearna polarizacija (LP) te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na uređaju Bio-Logic SAS SP-300 koji je spojen s računalom na kojem se očitava te definira vrijednost korozivnog potencijala (slika 12.). LP i EIS mjerenja se provode kroz period od 30 dana (1., 2., 4., 7., 10. i 30. dan).

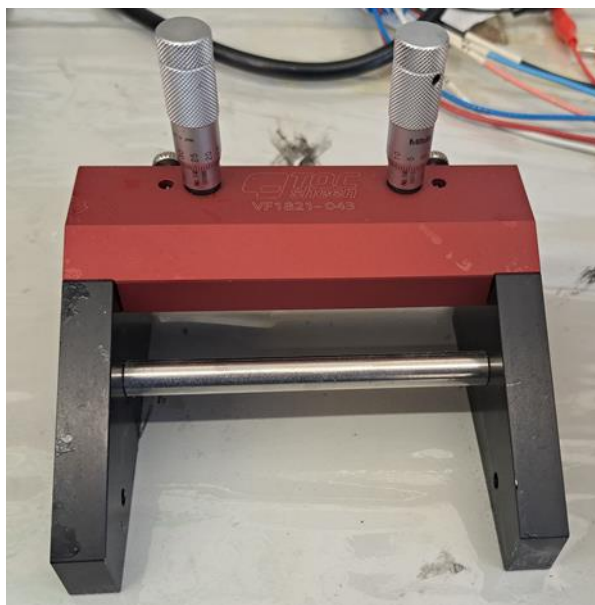


Slika 12. Aparatura potrebna za elektrokemijska mjerenja

Nakon svih provedenih mjerenja korištenjem optičkog mikroskopa Dino-Lite su snimljene mikroskopske slike površina svih korištenih elektroda.

3.1.PULL-OFF TEST

Adhezija premaza na broncu ispitivana je pull-off testom. Za pull-off test se umjesto elektroda koriste brončane pločice (5x5 cm). Korišteno je 5 brončanih pločica (CuSn12) od kojih su 2 podvrgnute adsorpciji iz otopine, 2 adsorpciji kistom prema gore navedenom postupku te zaštićene akrilnim premazom. Na posljednju pločicu nanesen je isključivo premaz. Na sve pločice premaz se nanosi pomoću aplikatora u jednom sloju te se suši 4 h na 40 °C (slika 13.).



Slika 13. Aplikator za nanošenje premaza

Za provedbu pull-off testa metalni čunjići se izbruse brusnim papirom te se odmaste u etanolu. Na njihovo dno se nanosi dvokomponentno epoksidno ljepilo (PosiTest AT dvokomponentna smjesa u omjeru 1:1) te se pričvrste na pločice (slika 14.).



Slika 14. Pločice s pričvršćenim čunjićima za pull-off test

Ljepilo se suši 24 h prije izvođenja metode. Uz pomoć uređaja za pull-off (slika 15.) čunjići se odvoje od pločica te se zabilježi jakost adhezije, odnosno sila koja je potrebna da se čunjići odvoje s metalne površine.

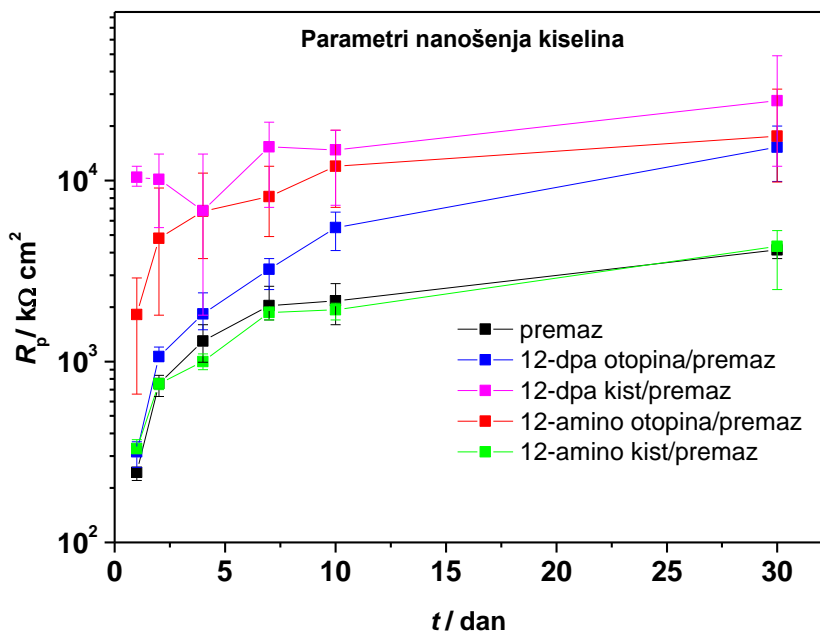


Slika 15. PosiTest AT-A, uređaj za izvođenje pull-off testa

4. REZULTATI

4.1. Rezultati linearne polarizacije

Iz dobivenih rezultata metodom linearne polarizacije očitaju vrijednosti otpora te se za svaku elektrodu izračuna srednja vrijednost otpora za sve dane mjerenja. Potom se nacrtala graf koji prikazuje ovisnost srednje vrijednosti otpora o danu mjerenja za svaki uzorak (Slika 16.).

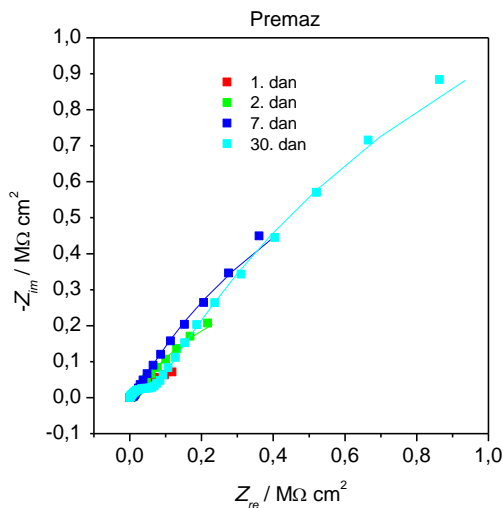


Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti srednjih vrijednosti polarizacijskih otpora o danu mjerenja za sve uzorke

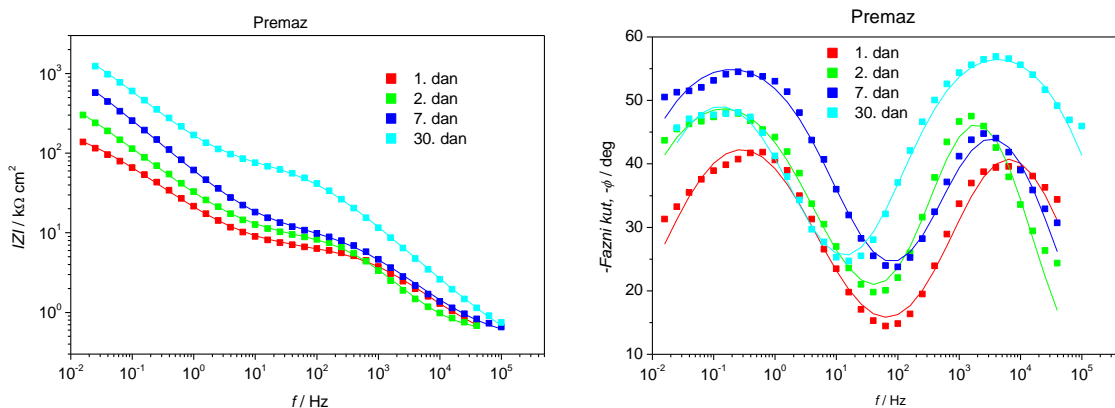
4.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitivana su zaštitna svojstva pripremljenih uzoraka, uronjenih u simuliranu otopinu kisele kiše.

4.2.1. Elektroda sa čistim premazom



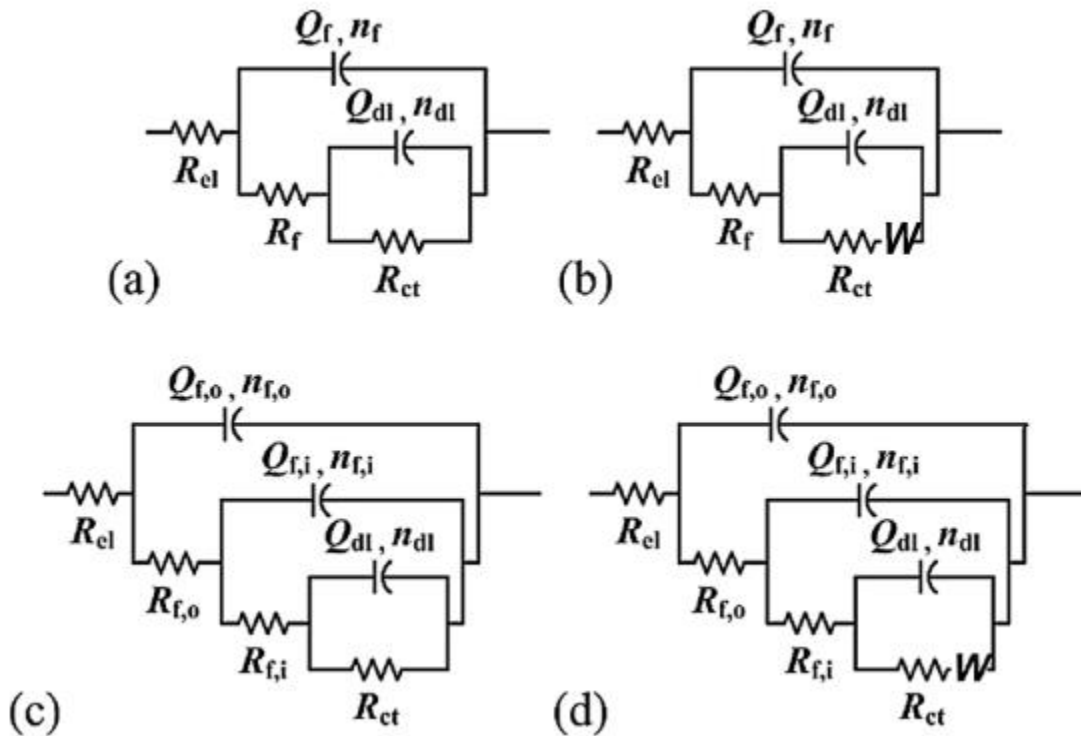
Slika 17. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za elektrodu sa čistim premazom (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni usklađivanjem s modelom)



Slika 18. Bode-ov prikaz (lijevo) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji i (desno) ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za elektrodu sa čistim premazom

Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga prikazanima na slici 19. Predloženi 2RQ krug (slika 19.a) sastoji se od $R_f - Q_f$ i $R_{ct} - Q_{dl}$ parova. $R_f - Q_f$ par opisuje vremensku konstantu zabilježenu pri visokim frekvencijama, gdje R_f

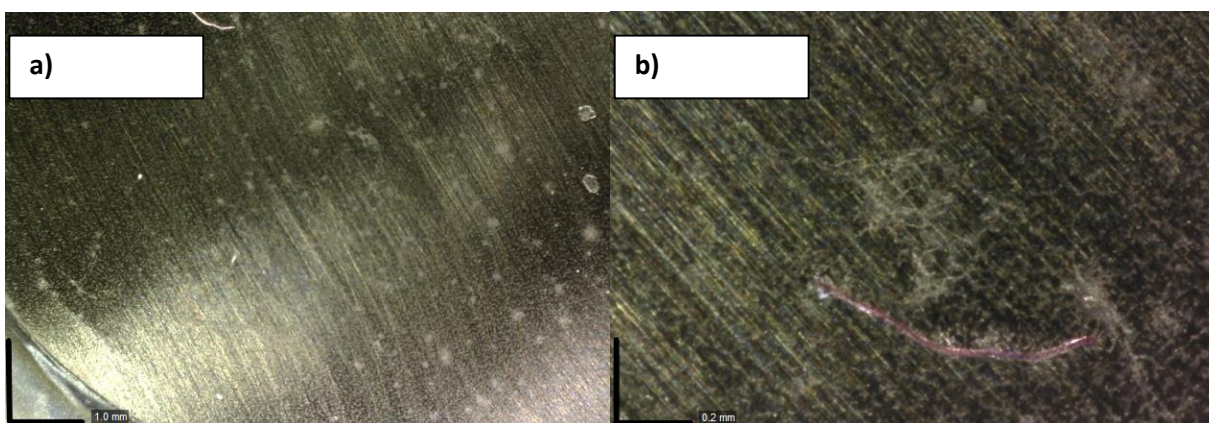
odgovara otporu oksidnoj sloja, a Q_f je povezan s kapacitetom toga sloja. $R_{ct} - Q_{dl}$ par predstavlja korozijsku reakciju na međupovršini metal/otopina, gdje je R_{ct} otpor prijenosu naboja, a Q_{dl} konstantno-fazni element koji predstavlja kapacitet dvosloja. O otporu elektrolita između radne i referentne elektrode govori R_{el} . [30]



Slika 19. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za analizu impedancijskih spektara. [30]

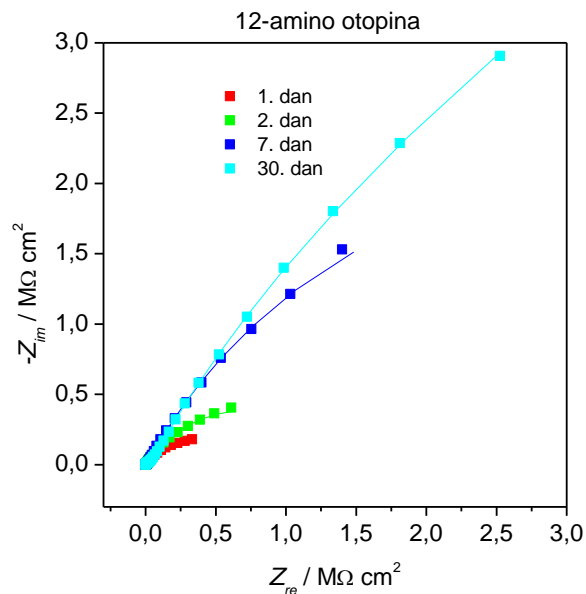
Tablica 3. Impedancijski parametri za elektrodu sa čistim premazom

	$Q_f /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_f /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$
1. dan mjerenja	0,4335	0,68	6,293	17,86	0,62	238,7
2. dan mjerenja	0,2969	0,78	8,705	11,29	0,63	1002
7. dan mjerenja	0,5271	0,66	11,40	4,70	0,67	2898
30. dan mjerenja	0,1823	0,69	75,57	2,150	0,66	4750

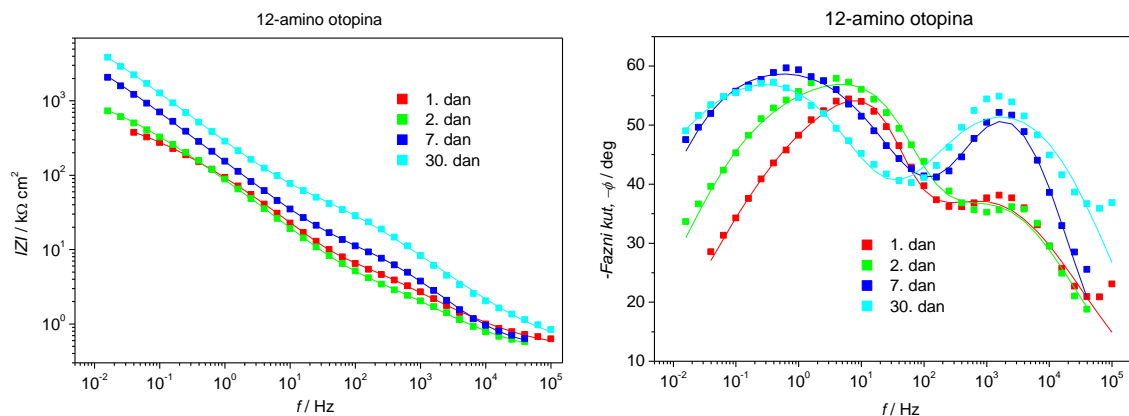


Slika 20. Slike površine uzorka sa čistim premazom dobivene optičkim mikroskopom, nakon izlaganja umjetnoj kiši, s uvećanjem od a) 50 puta i b) 250 puta

4.2.2. Elektroda s 12-amino kiselinom nanešenom uranjanjem u otopinu



Slika 21. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za elektrodu koja je bila uronjena u *12-amino* otopinu prije nanošenja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije- rezultati dobiveni usklađivanjem s modelom)

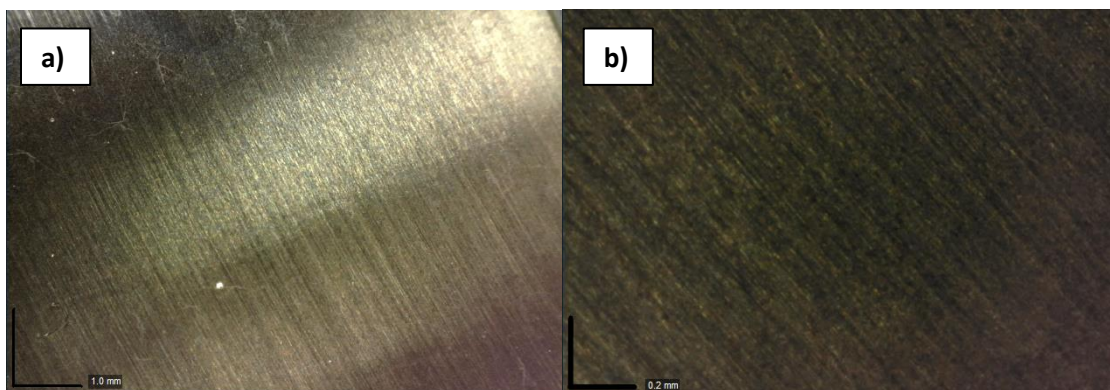


Slika 22. Bode-ov prikaz (lijevo) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji i (desno) ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za elektrodu koja je bila uronjena u *12-amino* otopinu prije nanošenja premaza

U ovom slučaju dobiveni impedancijski spektri su također usklađeni s modelom prikazanim na slici 19a, osim u slučaju 30.dana mjerenja kada je bilo potrebno uvesti dodatni element koji opisuje difuzijsko ponašanje, takozvani Warburgov element (slika 19. b)

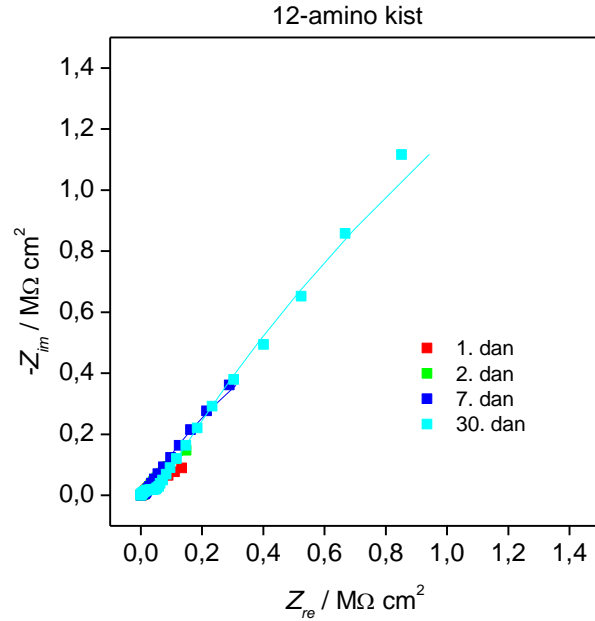
Tablica 4. Impedancijski parametri za elektrodu uronjenu u *12-amino* otopinu

	$Q_f /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_f /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$W / \mu\text{S}$ $\text{s}^{0.5} \text{cm}^{-2}$
1. dan mjerenja	3,230	0,55	17,27	0,2456	0,97	721,5	
2. dan mjerenja	2,931	0,59	8,015	0,6050	0,84	1496	
7. dan mjerenja	0,2859	0,77	11,97	1,601	0,67	6727	
30. dan mjerenja	0,300	0,68	60,01	0,7438	0,68	12410	1,020

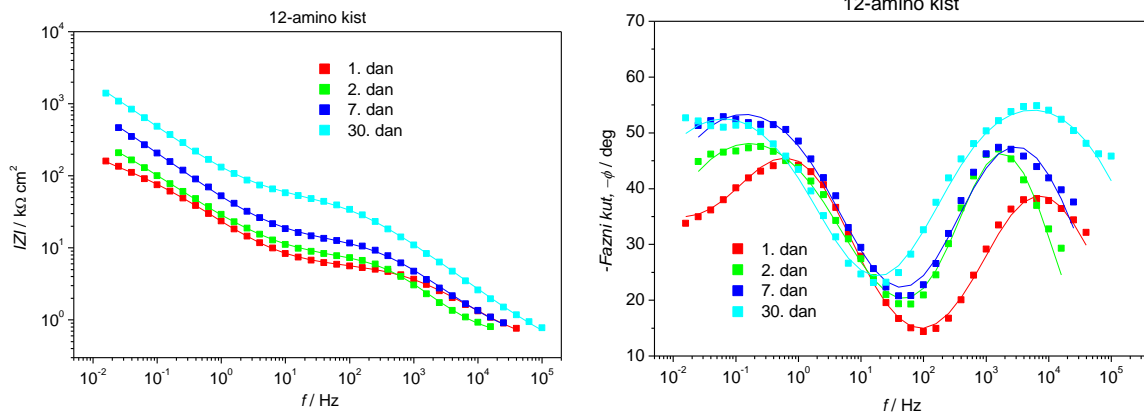


Slika 23. Slike površine uzorka sa *12-amino* kiselinom nanesenom uranjanjem u otopinu, nakon izlaganja umjetnoj kiši, dobivene optičkim mikroskopom s uvećanjem od a) 50 puta i b) 250 puta

4.2.3. Elektroda s 12-amino kiselinom nanešenom kistom



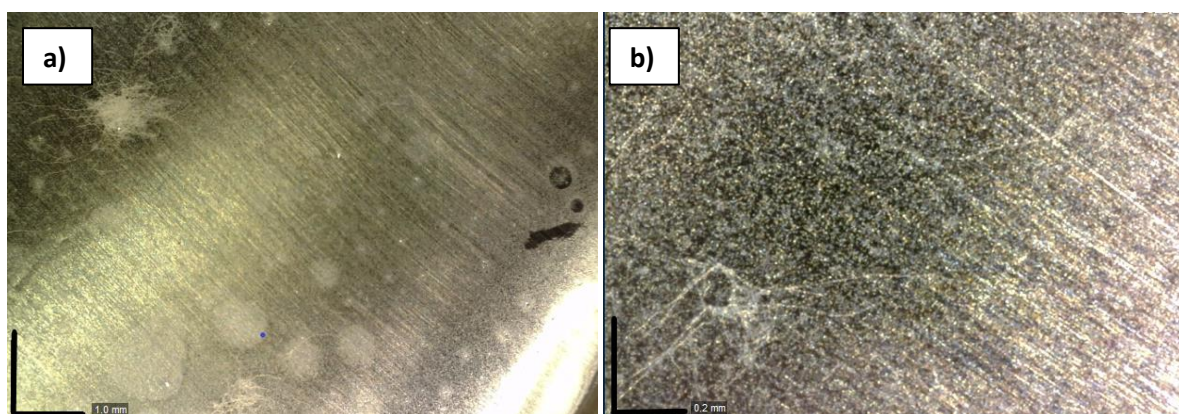
Slika 24. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za elektrodu na koju je 12-amino kiselina nanesena kistom prije nanošenja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni usklađivanjem s modelom)



Slika 25. Bode-ov prikaz (lijevo) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji i (desno) ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za elektrodu na koju je nanesena 12-amino kiselina prije nanošenja premaza

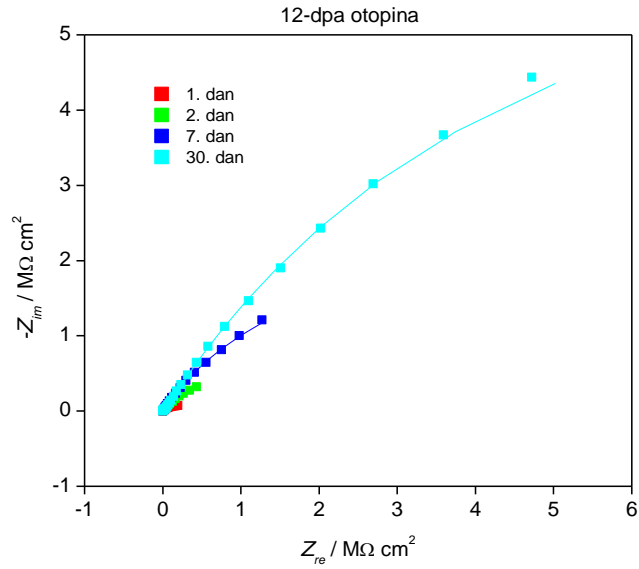
Tablica 5. Impedancijski parametri za elektrodu s *12-amino* otopinom nanesenom kistom

	$Q_f /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_f /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} /$ $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^2$	$W / \mu\text{S}$ $\text{s}^{0.5} \text{cm}^{-2}$
1. dan mjerjenja	0,4134	0,69	5,511	12,24	0,71	124,1	27,44
2. dan mjerjenja	0,2220	0,82	7,071	12,76	0,63	821,7	
7. dan mjerjenja	0,3011	0,73	13,29	6,24	0,67	2381	
30. dan mjerjenja	0,2215	0,68	55,60	2,694	0,66	8586	

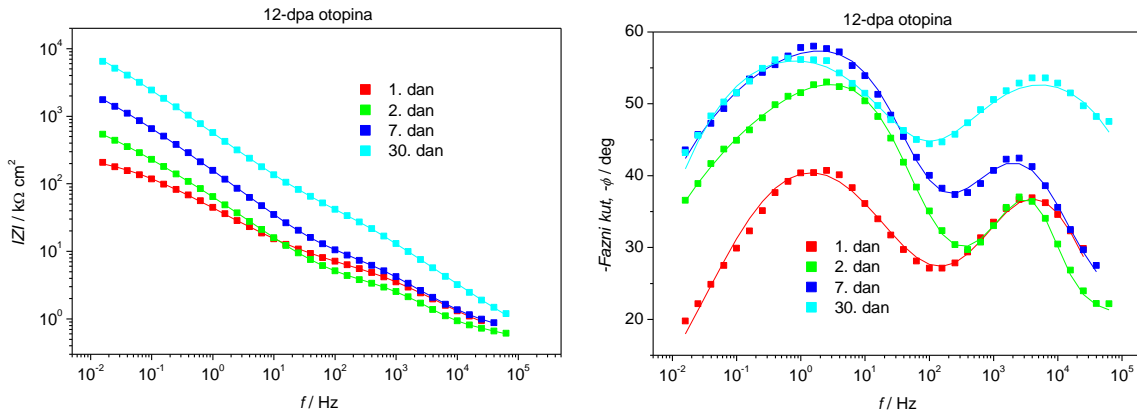


Slika 26. Slike površine uzorka na koji je *12-amino* kiselina nanesa kistom dobivene optičkim mikroskopom, nakon izlaganja umjetnoj kiši, s uvećanjem od a) 50 puta i b) 250 puta

4.2.4. Elektroda s 12-dpa nanosenom uranjanjem u otopinu



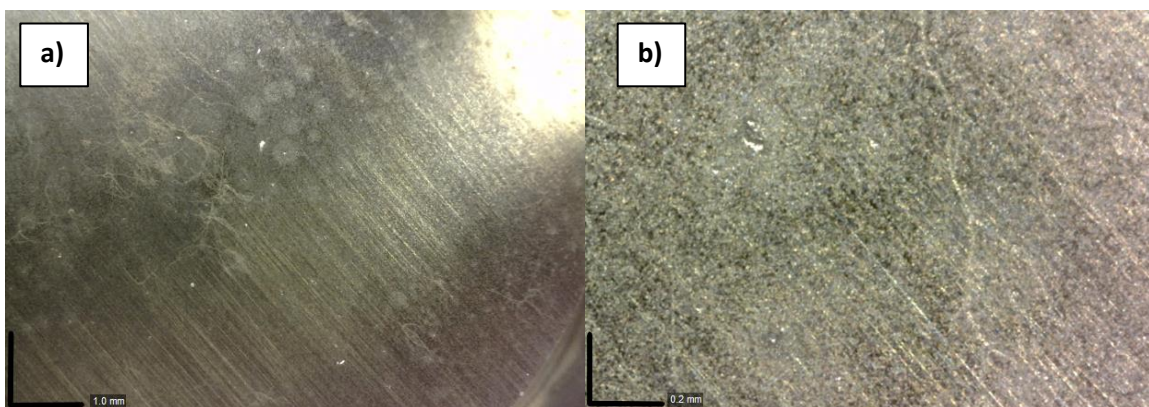
Slika 27. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za elektrodu koja je bila uronjena u 12-dpa otopinu prije nanošenja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni EIS usklađivanjem s modelom)



Slika 28. Bode-ov prikaz (lijevo) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji i (desno) ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za elektrodu koja je bila uronjena u 12-dpa otopinu prije nanošenja premaza

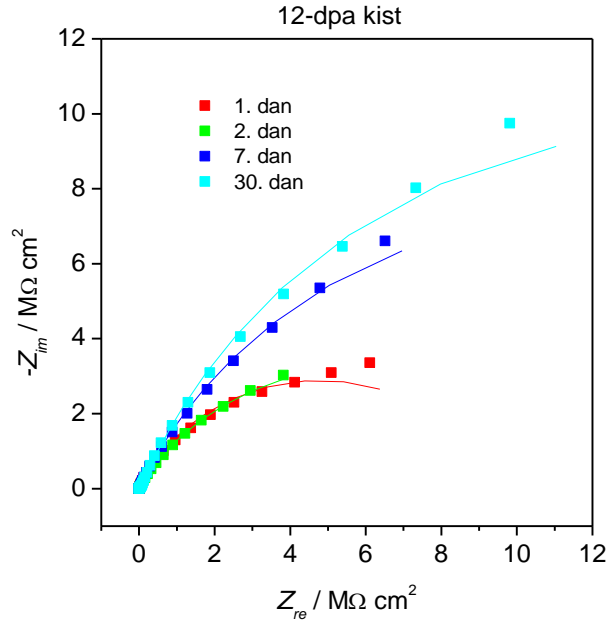
Tablica 6. Impedancijski parametri za elektrodu uronjenu u 12-dpa otopinu

	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_f / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
1. dan mjerenja	0,6331	0,6632	6,127	7,311	0,5647	275,6
2. dan mjerenja	0,01767	1,00	4,591	1,738	0,7583	2010
7. dan mjerenja	0,1687	0,7479	13,93	0,7065	0,7719	7249
30. dan mjerenja	0,2125	0,6613	67,31	0,3170	0,6596	18130

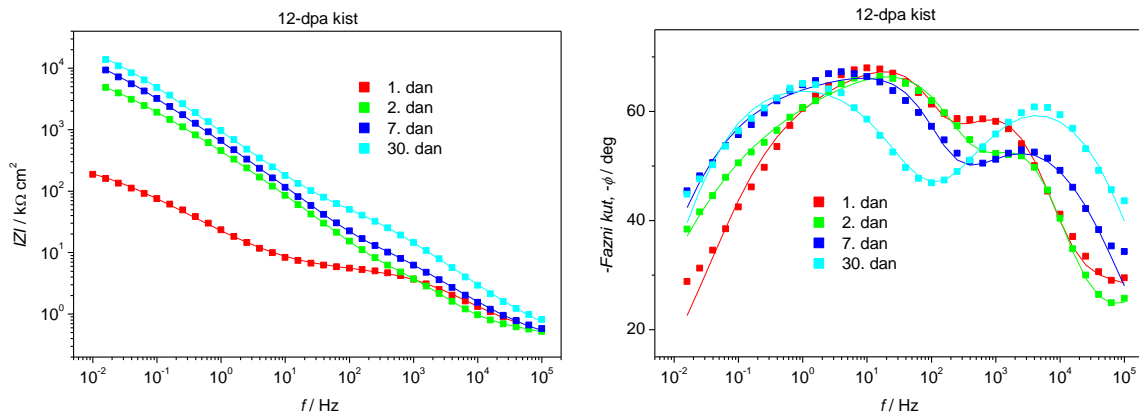


Slika 29. Slike površine uzorka sa 12-dpa nanesenom uranjanjem u otopinu dobivene optičkim mikroskopom, nakon izlaganja umjetnoj kiši, s uvećanjem od a) 50 puta i b) 250 puta

4.2.5. Elektroda s 12-dpa nanosenom kistom



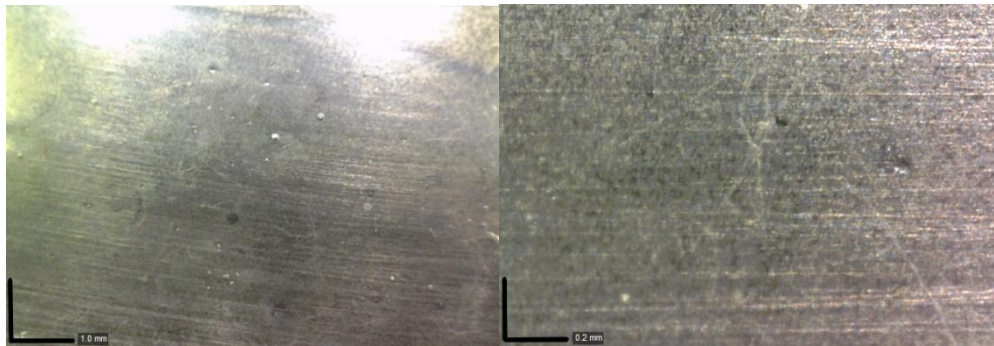
Slika 30. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za elektrodu na koju je 12-dpa nanešena kistom prije nanošenja premaza (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni usklađivanjem s modelom)



Slika 31. Bode-ov prikaz (lijevo) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji i (desno) ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za elektrodu na koju je nanešena 12-dpa kiselina prije nanošenja premaza

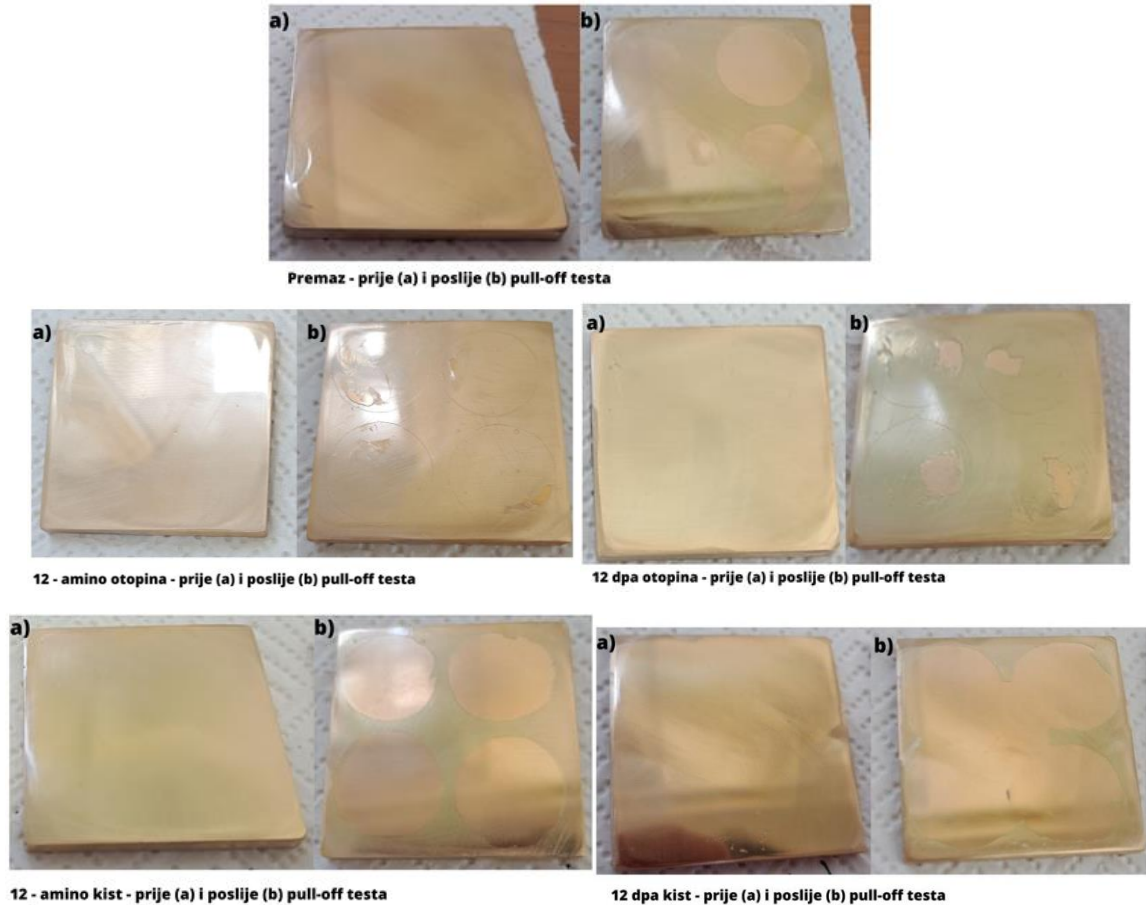
Tablica 7. Impedancijski parametri za *12-dpa* nanesenom kistom

	$Q_f /$ $\mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_F	$R_f /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$	$Q_{dl} /$ $\mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$
1. dan mjerjenja	0,03499	0,8848	65,68	0,0181	1,00	9664
2. dan mjerjenja	0,08562	0,868	11,26	0,1078	0,8727	12860
7. dan mjerjenja	0,3637	0,6849	34,17	0,0489	0,9352	23620
30. dan mjerjenja	0,1013	0,7358	75,25	0,1695	0,7513	28570



Slika 32. Slike površine uzorka na koji je *12-dpa* nanešena kistom dobivene optičkim mikroskopom, nakon izlaganja umjetnoj kiši, s uvećanjem od a) 50 puta i b) 250 puta

4.3. Ispitivanje adhezije pull-off testom



Slika 33. Slike pločica prije i poslije provođenja pull-off testa

Tablica 8. Tablični prikaz sila potrebnih za otkidanje čunjića za sve pločice korištene u pull-off testu

	Premaz	12-amino	12-dpa
Srednja sila potrebna za odvajanje premaza (MPa)	4,83 ($\sigma=1,674$)	otopina 7,27 ($\sigma=1,023$)	4,93 ($\sigma=0,634$)
		kist 3,64 ($\sigma=3,934$)	4,83 ($\sigma=0,829$)

5. RASPRAVA

5.1. Metoda linearne polarizacije

Korištenjem podataka dobivenih metodom linearne polarizacije je nacrtan graf koji prikazuje srednje vrijednosti polarizacijskih otpora o danu mjerenja (slika 16.) Na grafu je vidljivo da se srednje vrijednosti polarizacijskog otpora za sve uzorke nalaze u rasponu od 200 pa sve do 30000 $k\Omega\text{ cm}^2$. Iz grafova se može iščitati rast polarizacijskog otpora za sve dane mjerenja i za sve uzorke. Takav rast polarizacijskog otpora kroz vrijeme povezuje se sa dodatnom koalescencijom premaza u vremenu što dovodi do poboljšanja njegovih zaštitnih svojstava. Najmanje vrijednosti otpora su zabilježene za elektrodu sa čistim premazom. Kod svih ostalih uzoraka je vidljiv rast polarizacijskih otpora u odnosu na vrijednosti otpora kod čistog premaza, osim kod uzorka na koji je *12-amino* kiselina nanijeta premazivanjem. Kod tog su uzorka su vrijednosti polarizacijskog otpora gotovo jednake kao kod čistog premaza, a neke vrijednosti su čak i niže od vrijednosti kod čistog premaza. To nam govori da je *12-amino* kiselina pokazala najslabija antikorozijska zaštitna svojstva kada je na površinu elektroda nanešena premazivanjem kistom. Najviše vrijednosti polarizacijskog otpora su postignute kod uzorka na koji je *12-dpa* bila nanesena premazivanjem kistom što govori da *12-dpa* pokazuje najbolja antikorozijska zaštita svojstva, ali tek kada se nanese na površinu bronce premazivanjem. Ako usporedimo koja metoda aplikacije je bolja za koju kiselinu, očito je da su za *12-amino* kiselinu veće vrijednosti polarizacijskog postignute kad je elektroda uronjena u otopinu, dok su za *12-dpa* veće vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene kada je je površina elektrode premazana otopinom kiseline.

5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Daljnja ispitivanja provedena su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koja daje detaljnije informacije o korozijskom ponašanju ispitivanih materijala. Rezultati za sve uzorke su prikazani Nyquistovim i Bodeovim dijagramima na slikama 17., 18., 21., 22., 24., 25., 27., 28., 30. i 31. Dobiveni spektri analizirani su primjenom električnog modela te su dobiveni impedancijski parametri koji su upisani u tablice 1-5. Iz dobivenih grafova je vidljiv porast vrijednosti impedancija za sve uzorke povećavaju s vremenom izlaganja otopini simulirane kisele kiše. Takav porast impedancije kroz vrijeme pokazuje da se i razina korozijske zaštite

također povećava s vremenom. Na Bodeovim krivuljama maksimumi faznog kuta svih uzoraka se nalaze pri srednjim i nižim frekvencijama. Najveći pomak maksimuma prema višim vrijednostima frekvencije je zabilježen za uzorak gdje je *12-dpa* nanescena kistom. Ukoliko se promatraju parametri prikazani u tablicama, vidljivo je da i vrijednosti otpora prijenosu naboja (R_{ct}) i otpora filma (R_f) rastu kroz vrijeme. Porast otpora filma potvrđuje da dolazi do zatvaranja pora u premazu uslijed njegove koalescencije, a posljedično do poboljšanja korozijske zaštite. Zbog toga je i površina metala u kontaktu s elektrolitom sve manja (smanjenje kapaciteta dvosloja) i dolazi do porasta otpora prijenosu naboja. Kod uzoraka s kiselinama vidljive su više vrijednosti otpora prijenosu naboja u odnosu na uzorak s čistim premazom pa se može zaključiti da je došlo do značajnog vezanja i *12-dpa* i *12-amino* kiseline na površinu elektrode i njihovog djelovanja kao inhibitora korozije.

5.2. Analiza optičkim mikroskopom

Površina elektroda nakon izlaganja korozijskom okolišu i nakon svih provedenih mjerenja je analizirana elektronskim mikroskopom te su zabilježene slike tih površina. Slikane su površine pod uvećanjem od 50x i uvećanjem od 250x. Kod uzorka sa čistim premazom su na slici s 50x uvećanjem vidljiva različita područja koja možemo pripisati ili nečistoćama ili oštećenju premaza. Kod uvećanja 250x su za čisti premaz jasno vidljiva oštećenja premaza. To dodatno objašnjava zašto su za uzorak s čistim premazom dobivene male vrijednosti otpora. Na uzorku gdje je *12-amino* kiselina nanescena kistom je vidljiv velik broj različitih mrlja i oštećenja. Moguće je da je tu došlo do oštećenja premaza što ponovno objašnjava vrlo niske vrijednosti otpora kod tog uzorka. Na mikroskopskim slikama za uzorke koji su bili uronjeni u otopine fosfonskih kiselina nisu vidljiva značajna oštećenja. Za uzorak na koji je *12-dpa* nanijeta kistom na mikroskopskim slikama je vidljiva čista površina bez značajnih oštećenja što može objasniti zašto kod tog uzorka imamo najveće vrijednosti otpora te time i najveću korozijsku zaštitu.

5.3. Pull-off test

Ispitivanje adhezije premaza na broncu je provedeno pull-off testom. Sve pločice korištene u ovom testu su slikane prije i poslije testa, a također su izračunate srednje vrijednosti sila potrebnih za odvajanja premaza te njihove standardne devijacije. Na slikama pločica snimljenim nakon pull-off testa vidljivi su otkinuti dijelovi premaza. Gotovo cijeli premaz se odvojio u uzorku gdje je *12-amino* kiselina kistom nanescena na pločicu, dok je gotovo cijeli

premaz ostao netaknut kod pločice koja je bila uronjena u *12-amino* otopinu. Također, jedino kod pločice koja je prethodno bila uronjena u otopinu *12-amino* kiseline ne vidimo plavo-zelenu boju. Plavo-zelena boja koja je prisutna na svim ostalim uzorcima je rezultat formiranja korozijskih produkata na površini bronce.

Ako se usporede vrijednosti dobivenih sila potrebnih za otkidanje metalnih čunjića, vidljivo je da jedino u slučaju pločice koja je prethodno bila uronjena u *12-amino* kiselinu vidimo značajan porast u vrijednosti sile u odnosu na pločicu sa čistim premazom. To nam dalje pokazuje da je u provedenom pull-off testu *12-amino* kiselina iz otopine pokazala najbolja adhezijska svojstva.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dviju fosfonskih kiselina na adheziju vodorazrjedivog akrilatnog premaza na površini CuSn12 bronce. Uz to, uspoređivane su i metode nanošenja tih fosfonskih kiselina. Na uzorke CuSn12 bronce nanoseni su filmovi hidroklorida 12-aminododecylfosfonske kiseline i 12-fosfonododecylfosfonske kiseline metodom uranjanja i metodom nanošenja kistom. Potom je nanosen premaz na sve uzorke metodom nanošenja kistom. Zaštitno djelovanje dobivenih sustava ispitano je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom i metodom linearne polarizacije u korozivnom mediju, otopini koja simulira kiselu kišu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{NaNO}_3$ zakiseljene s H_2SO_4) pri $\text{pH} = 5$. Pull-off test je korišten za mjerenje sila potrebnih za otkidanje sustava s premazom i fosfonskim kiselinama.

Graf ovisnosti polarizacijskih otpora o danu mjerenja je pokazao porast polarizacijskih otpora za sve uzorke što indicira da je došlo do formiranja zaštitnog sloja koji sprječava daljnju koroziju. Najmanje vrijednosti polarizacijskih otpora dobivene su za sustav sa čistim premazom. Porast polarizacijskih otpora zabilježen je za sve elektrode koje su sadržavale fosfonske kiseline, a najveće vrijednosti su zabilježene za uzorak bronce na koji je *12-dpa* nanosena kistom. Ako se uspoređuje koja je metoda nanošenja bolja za koju kiselinu, vidljivo je da su za *12-amino* kiselinu veće vrijednosti polarizacijskih otpora postignute kada je primijenjena uranjanjem elektrode u otopinu kiseline, dok su za *12-dpa* veće vrijednosti polarizacijskih otpora dobivene kada je kiselina nanosena kistom.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su Nyquist-ovi i Bode-ovi dijagrami za sve uzorke. Iz Bode grafova može se iščitati da modul impedancije raste s vremenom, što indicira da razine korozijske zaštite također raste s vremenom. Dobiveni rezultati potvrdili su inhibitorsko djelovanje ispitivanih fosfonskih kiselina.

Pull-off test je pokazao najveći porast sile adhezije kod uzorka gdje je 12-amino kiselina primijenjena uranjanjem elektrode u otopinu. Kod ostalih uzoraka nije primijećen značajan porast sile adhezije u odnosu na čisti premaz. Iz toga se može zaključiti da je tretiranjem površine 12-amino kiselinom postupkom uranjanja nastao zaštitni film koji ima svojstva promotora adhezije akrilatnog premaza.

7. LITERATURA

- [1] Núñez, L., Reguera, E., Corvo, F., González, E., Vazquez, C., Corrosion of Copper in Seawater and Its Aerosols in a Tropical Island, *Corrosion Science*, **47** (2) (2005) 461–484.
- [2] Fitzgerald, K. P., Nairn, J., Skennerton, G., Atrens, A., Atmospheric Corrosion of Copper and the Colour, Structure and Composition of Natural Patinas on Copper, *Corrosion Science*, **48** (9) (2006) 2480–2509.
- [3] Buchheit, R. G., Corrosion Resistant Coatings and Paints, u: Kutz, M., Handbook of Environmental Degradation of Materials, Columbus, William Andrew, 21 (2018) 449–468.
- [4] Wang, C., Liu, S., Li, M., Wang, Z., Luo, H., Fan, W., Liu, Z., Liu, F., Wang, H., Novel Environmentally Friendly Waterborne Epoxy Coating with Long-Term Antiscaling and Anticorrosion Properties, *Langmuir*, **37** (31) (2021) 9439–9450.
- [5] Zhao, R., Rupper, P., Gaan, S., Recent Development in Phosphonic Acid-Based Organic Coatings on Aluminum, *Coatings*, **7** (9) (2017) 133-154.
- [6] Revie, R. W., Uhlig, H. H., Definition and Importance of Corrosion, u: Revie, R. W., Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, New Jersey, John Wiley & Sons, 1 (2008) 1-7.
- [7] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2010.
- [8] Sato, N. Basics of Corrosion Chemistry, u Sharma, S. K., Eddy, N. O., Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges, Weinheim, Wiley-VCH, 1 (2011) 1-32.
- [9] https://mechasource.blogspot.com/2018/06/corrosion-types-summary-photo_30.html (pristup: 13. srpnja 2023.)
- [10] Watanabe, M., Tomita, M., Ichino, T., Characterization of Corrosion Products Formed on Copper in Urban, Rural/Coastal, and Hot Spring Areas, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (12) (2001) 522–528.
- [11] <https://www.iflscience.com/the-true-color-of-the-statue-of-liberty-and-it-isnt-bluegreen-42494> (pristup 17. srpnja 2023.)
- [12] Huttunen-Saarivirta, E., Kilpi, L., Pasanen, A. T., Salminen, T., Ronkainen, H., Tribocorrosion Behaviour of Tin Bronze CuSn12 under a Sliding Motion in NaCl

- Containing Environment: Contact to Inert vs. Reactive Counterbody, *Tribology International*, **151** (2020)
- [13] <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/metals-what-are-metals/alloys-composition-properties-of-metal-alloys/copper-alloys/bronze/tin-bronze/> (pristup: 1. srpnja 2023.)
- [14] Otmačić Ćurković, H., *Korozija i Okoliš, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*, 2022.
- [15] <https://www.electrochem.org/corrosion-science/> (pristup: 15. lipnja 2023.)
- [16] Wit, J. H. W., Weijde, D. H., Ferrari, G., *Organic Coatings*, u Marcus, P., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Boca Raton, CRC Press, 20 (2002), 864–902.
- [17] Mattsson, E. *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers*, Maney, Materials Science, 1999., str. 204.
- [18] Esih, I. *Osnove površinske zaštite*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1990.
- [19] McElroy, B., *Waterborne Coatings Rise to the Occasion: New Technologies Meet Today's Market Needs*, *Metal Finishing*, **100** (6) (2002) 112-114.
- [20] Rawlins, J. W.; Storey, R. F. *Waterborne: Environmentally Friendly Coating Technologies: Proceedings of the Fortieth Annual International Waterborne, High-Solids Powder Coatings Symposium*, 2013.
- [21] Shikha, D., *Waterborne Coatings : An Alternative of Conventional Coatings*, *Engineering Technology*, **4** (1) (2018) 109-113.
- [22] Jiao, C., Li, S., Shao, C., Song, J., Hu, Q., Naik, N., Guo, Z., *Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications*, *ACS Omega*, **6** (4) (2021) 2443-2449.
- [23] Zhou, S.; Wu, L.; Sun, J.; Shen, W., *The Change of the Properties of Acrylic-Based Polyurethane via Addition of Nano-Silica*, *Progress in Organic Coatings*, **45** (1) (2002) 33–42.
- [24] Balanga Karthik, B., Selvakumar, P., Thangavelu, C., *Phosphonic Acids Used as Corrosion Inhibitors - A Review*, *Asian Journal of Chemistry*, **24** (8) (2012) 3303-3308.
- [25] Abohalkuma, T., Shaban, A., Telegdi, J., *Corrosion Processes Controlled by Phosphonic Acid Nano-Layers*, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **60** (3) (2016) 165-168.

- [26] Nuzzo, R. G., Allara, D. L., Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface, *Langmuir*, **1** (1) (1985) 52-66.
- [27] Hoque, E., DeRose, J., Bhushan, B., Hipps, KW, Low Adhesion, Non-Wetting Phosphonate Self-Assembled Monolayer Films Formed on Copper Oxide Surfaces, *Ultramicroscopy*, *109* (8) (2009) 1015–1022.
- [28] Nothdruff, P., Feldbacher, S., Jakopic, G., Mühlbacher, I., Poetz, S., Kern, W., Surface Characterization of Copper Substrates Modified with Carboxyl Terminated Phosphonic Acids, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **84** (2018) 143–152.
- [29] Fontes, G. N., Moreira, R. L., Neves, B. R., Thermally Induced Stacking of Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Bilayers, *Nanotechnology* **15** (2004) 682–686.
- [30] Kristan Mioč, E., Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., Modification of Cupronickel Alloy Surface with Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Films for Improved Corrosion Resistance, *Corrosion Science*, **134** (2018) 184–198.
- [31] Martinez, S., Mandić, Z., Uvod u elektrokemiju, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2021.
- [32] Juraga, I., Stojanović, I., Alar, V., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [33] Hojong, E., Kang, J., Jang, S., Kwon, O., Choi, S., Shin, J., Nam, I., Evaluating the Electrochemical Properties of Supercapacitors Using the Three-Electrode System, *Journal of Visualized Experiments*, *7* (179) (2022). PMID: 35068482
- [34] Martinez, S.; Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2021.
- [35] Letardi, P., Electrochemical measurements in the conservation of metallic heritage artefacts: An overview u Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A., Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, Woodhead Punlisher, *7* (2013), 126-148.
- [36] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications , J.Wiley & Sons, New York, 2005., str. 608.
- [37] Martinez, S., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Predavanje, FKIT, 2015.

8. ŽIVOTOPIS

Tea Kokot [REDACTED] Godine 2017. je upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije koji je završila 2021. godine, sa završnim radom *Adsorpcija onečišćujućih tvari na mikroplastiku* pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Dajane Kučić Grgić. Iste godine je na istom fakultetu upisala i diplomski studij Primijenjene kemije, modul Kemija okoliša. Stručnu praksu je obavila u tvrtci Varkom d.d. u Varaždinu, a u lipnju 2023. godine sudjelovala je na skupu mladih elektrokemičara *12th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry*.