

# Ispitivanje korozijske zaštite bronce nanoprevlakama na rotirajućoj disk elektrodi

---

**Bertak, Lucija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:149:706590>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Bertak  
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Lucija Bertak

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Dajana Mikić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Katarina Marušić, znan. sur., Institut Ruđer Bošković,  
Zagreb

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, 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: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Bertak

**Ispitivanje korozijske zaštite bronce nanoprevlakama na  
rotirajućoj disk elektrodi**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Komentor: dr. sc. Katarina Marušić, viši znan. sur.

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

dr.sc. Dajana Mikić

dr. sc. Katarina Marušić, viši znan. sur.

Zagreb, rujan 2024.

## ZAHVALA

*Veliko hvala mojoj mentorici prof.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković i asistentici Angeli Kapitanović na pruženoj pomoći i prenesenom znanju.*

*Zahvaljujem i asistentici Heleni Bach-Rojecky na prenesenom znanju i pomoći oko pisanja rada.*

*Najveća zahvala suprugu Filipu, roditeljima, bratu i sestrama i cijeloj mojoj obitelji i prijateljima na najvećoj podršci tijekom cijelog studija.*

*Za tebe Rok!*



*Ovaj rad je izrađen je u sklopu projekta HRZZ IP-2020-02-4344 Primjena ionizirajućeg zračenja za dobivanje polimernih nano prevlaka na metalima (RadMeNano).*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj hidrodinamike, odnosno brzine vrtnje disk elektrode na korozijsko ponašanje bronce zaštićene nanoprevlakama umrežene i neumrežene behenske kiseline. Behenska ili dokosanoinska kiselina je zasićena masna kiselina strukturne formule  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ . Uranjanjem metala u otopinu behenske kiseline nastaje samoorganizirajući monosloj visokog stupnja uređenosti koji pruža zaštitu površini metala. Izlaganjem formiranog sloja kiseline ionizirajućem zračenju, dolazi do umrežavanja molekula i nastaje kompaktniji sloj poboljšanih zaštitnih svojstava.

Ispitivano je korozijsko ponašanje uzoraka čiste bronce, bronce sa slojem behenske kiseline i bronce s umreženim slojem behenske kiseline u otopini koja simulira kiselu kišu u stacionarnom stanju i pri različitim brzinama vrtnje disk elektrode. Zaštitna svojstva stvorenih nanoprevlaka ispitana su metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Dobiveni rezultati pokazuju da neumreženi filmovi behenske kiseline dobiveni samo uranjanjem, kao i oni koji su umreženi ionizirajućim zračenjem, pružaju korozijsku zaštitu bronci izloženoj otopini kisele kiše. Zaštita je postignuta pri svim ispitivanim brzinama rotacije disk elektrode. Najbolja zaštita postignuta je s filmovima behenske kiseline dobivenih samo uranjanjem (bronca s kiselinom), osim u slučaju najveće brzine rotacije gdje bolju zaštitu pokazuju uzorci s umreženim slojem kiseline.

**Ključne riječi:** korozija, bronca, samoorganizirajući monoslojevi, behenska kiselina, rotirajuća disk elektroda, ionizirajuće zračenje, elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

## SUMMARY

The aim of this work was to examine the influence of hydrodynamics, i.e., the speed of rotation of the disk electrode on corrosion behavior of bronze protected by noncrosslinked and crosslinked behenic acid nanocoatings. Behenic or docosanoic acid is a saturated fatty acid with the structural formula  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ . Protective films of behenic acid can be formed on metal surface by immersion of metal in behenic acid solution. By exposing the formed acid film to ionization radiation, its cross-linking can be induced, resulting in the formation of a more compact protective film.

The corrosion behavior of samples of pure bronze, bronze with a layer of behenic acid and bronze with a cross-linked layer of behenic acid in an artificial solution of acid rain in a stationary state and at different speeds of rotation of the disk electrode were tested. The protective properties of the nanocoatings was tested using the linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy.

The results obtained show that films of behenic acid obtained only by immersion as well as those that are cross-linked provide corrosion protection to bronze exposed to the acid rain solution. Protection was observed at all tested rotation speeds of the disk electrode. The best protection was achieved with films of behenic acid obtained only by immersion (bronze with acid), except in the case of the highest rotation speed where better protection is shown by samples with a cross-linked layer of behenic acid.

**Key words:** corrosion, bronze, self-assembled monolayers, behenic acid, rotating disk electrode, ionizing radiation, electrochemical impedance spectroscopy.



## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Klasifikacija korozije .....	2
2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja.....	2
2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada.....	3
2.1.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama .....	4
2.2. Bronca.....	5
2.3. Zaštita od korozije.....	5
2.3.1. Elektrokemijska zaštita .....	5
2.3.2. Zaštita metala obradom korozivne sredine .....	6
2.3.3. Zaštita metala prevlakama .....	7
2.3.3.1. Samoorganizirajući monoslojevi.....	7
2.3.3.1.1. Karboksilne kiseline u ulozi SAM-a .....	9
2.5. Zračenje.....	10
2.5.1. Polimerizacija inducirana ionizirajućim zračenjem .....	11
2.6. Rotirajuća disk elektroda.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. Priprema uzoraka .....	15
3.2. Elektrokemijska mjerenja.....	18
3.2.1. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije .....	19
3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	20
3.2.2.1. Grafički prikaz rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom .....	21
3.2.2.2. Analiza impedancijskih odziva .....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. Metoda linearne polarizacije.....	26
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	27
4.2.1. Stacionarno stanje .....	28
4.2.2. Brzina rotacije disk elektrode 500 okr./min.....	34
4.2.3. Brzina rotacije disk elektrode 1000 okr./min.....	39
4.2.4. Brzina rotacije disk elektrode 2000 okr./min.....	44
5. ZAKLJUČAK.....	50
6. LITERATURA.....	51
ŽIVOTOPIS .....	54

# 1. UVOD

Sve veća primjena metala u svakodnevnom životu i pojačana korozivnost okoline uslijed povećanog zagađenja, zahtijevaju pronalazak novih, poboljšanih načina za zaštitu metala od korozije. Teži se pronalasku što jednostavnijih i jeftinijih metoda zaštite sa što manjim utjecajem na okoliš. Jedna od metoda zaštite koja u posljednje vrijeme privlači sve veću pažnju je zaštita metala nanoprevlakama, odnosno zaštita formiranjem samoorganizirajućih monoslojeva (SAM-ova) organskih molekula na površini metala. Samoorganizirajući monoslojevi su molekulske strukture visokog stupnja uređenosti koje nastaju adsorpcijom organskih molekula na površini supstrata [1,2].

SAM-ovi se lako pripremaju, moguće ih je formirati na nepravilnim, grubim i unutarnjim površinama metala, ekonomski je isplativa metoda budući da je potrebna mala količina materijala za modifikaciju velikih površina što za posljedicu ima smanjen utjecaj na okoliš [3,4]. Najčešće se koriste SAM-ovi masnih kiselina koji se pripremaju uranjanjem metala u otopinu koja sadrži površinski aktivan spoj [5]. Primjenom ionizirajućeg zračenja nastaju stabilnije i otpornije prevlake, odnosno dolazi do njihovog umrežavanja čime se značajno poboljšavaju zaštitna svojstva [2].

U ovom je radu ispitan utjecaj hidrodinamike, odnosno brzine rotacije disk elektrode na korozijsko ponašanje bronce zaštićene nanoprevlakama behenske kiseline. Uspoređivano je korozijsko ponašanje čiste bronce, bronce sa slojem kiseline i bronce s umreženim slojem kiseline izložene umjetnoj otopini kisele kiše u stacionarnom stanju i pri različitim brzinama vrtnje disk elektrode.

## 2. TEORIJSKI DIO

Korozija je nenamjerno razaranje materijala, uglavnom metala, koje je uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Korozija je spontan proces kojeg čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi što za posljedicu ima promjene u uporabnim svojstvima materijala [1].

### 2.1. Klasifikacija korozije

Korozija možemo podijeliti prema [1]:

- mehanizmu djelovanja
- izgledu korozijskog napada i
- korozivnim sredinama

#### 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

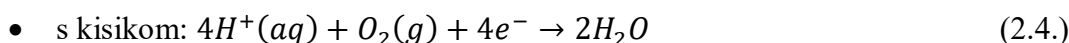
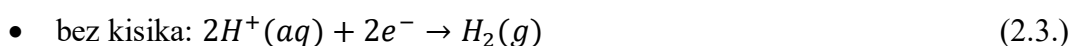
Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska. Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a odvija se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne vode električnu struju i u suhim plinovima. Najčešća reakcija kemijske korozije je oksidacija metala s kisikom pri čemu nastaje oksid:



Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala, a odvija se elektrolitima, tj. medijima s ionskom vodljivošću. U elektrokemijskim korozijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, a to su anodna (A) i katodna (K) reakcija. Anodna reakcija oksidacije podrazumijeva otapanje metala, dok se na katodnoj reakciji događa redukcija najčešće kisika ili vodika:



K: a) u kiselom mediju



b) u neutralnom mediju katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika



U jako kiselim otopinama utjecaj kisika na proces korozije metala nije velik, dok u neutralnim taj utjecaj prevladava. Bez kisika u neutralnim otopinama nije moguće odvijanje katodne reakcije. Kako anodna reakcija mora biti iste brzine kao i katodna, brzina korozije je tada neznatna [1].

Za odvijanje elektrokemijske reakcije korozije potrebna je razlika kemijskog potencijala između katode i anode, elektrolit koji će osigurati vodljivost otopine te neki oblik povezanosti anodnog i katodnog područja kako bi se omogućio tok elektrona. Anoda i katoda ne moraju biti isključivo dva odvojena metala, već ih mogu činiti i različita područja istog metala. Na mikroskopskom nivou površina metala obično nije homogena te njene karakteristike poput rubova, neravnina ili površinskih onečišćenja imaju različitu elektrokemijsku prirodu. Posljedica su razlike u lokalnim potencijalima što u kontaktu s elektrolitom pogoduje stvaranju anodnih i katodnih mjesta – mikro galvanskih članaka [6].

### 2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada

Prema izgledu korozijskog napada korozija može biti: jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta, interkristalna, transkristalna i dr.[1].

- Jednolika korozija je najčešći i najmanje štetan oblik korozije koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala, a nastali korozijski produkti štite metal od daljnje korozije.
- Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mjesta i ostavlja karakteristične pjege na površini metala.
- Jamasta korozija je po vanjskom izgledu vrlo slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal pa je stoga i štetnija.
- Točkasta ili rupičasta korozija (engl. *pitting*) je vrlo destruktivan oblik korozije jer prodire duboko u masu metala te može dovesti do pucanja cijele konstrukcije. To je visokolokalizirana korozija pri kojoj su zahvaćeni ekstremno mali dijelovi metalne površine, dok je ostali dio površine nenapadnut.
- Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati nezamijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Transkristalna korozija zahvaća veći broj kristalita metala u presjeku.

### 2.1.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

Prema korozivnim sredinama, koroziju dijelimo na: atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u suhim plinovima, u neelektrolitima, u elektrolitima, kontaktnu koroziju, koroziju zbog lutajućih struja, koroziju uz naprezanje, biokoroziju i dr. [1].

- Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a nastaje pod utjecajem vlage i kisika. U odsutnosti jednog od ta dva čimbenika, ne dolazi do korozije. Intenzitet atmosferske korozije posebno je velik u industrijskim zonama i primorskim predjelima.
- Na proces korozije u tlu utječe vrsta tla, sadržaj vlage u tlu, pristup kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološki i kemijski sastav tla, pH vrijednost i dr. Korozija u tlu je određena električnim otporom tla. Mali otpor zbog prisutnosti vlage i topljivih soli uzrokuje veću koroziju.
- Korozija u suhim plinovima je kemijska korozija prilikom koje pri visokim temperaturama i djelovanju plinova na metalu nastaju oksidi i drugi spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze.
- Korozija u neelektrolitima je kemijska korozija koja se najčešće odvija u nafti i raznim organskim otapalima.
- Korozija u elektrolitima je elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli.
- Kontaktna korozija je elektrokemijska korozija koja nastaje uslijed kontakta dvaju metala. Metal negativnijeg elektrodnog potencijala se otapa dok pozitivniji metal ostaje zaštićen.
- Korozija uslijed lutajućih struja može nastati u vodi i tlu. Inducirane struje, nastale oko nekog vodiča kroz koji prolazi struja, koncentriraju se oko metalnog predmeta i dolazi do korozije.
- Dio konstrukcije koji je mehanički napregnut korodira brže nego nenapregnuti dio. Korozija zbog naprezanja naziva se napetosna korozija.
- Biokorozija najčešće nastaje na brodovima i u lukama zbog djelovanja flore i faune. Obraštaj na brodovima uzrokuje ubrzanu koroziju zbog izlučivanja organskih kiselina kao i mehaničkog odnošenja materijala. Mikrobiološka korozija predstavlja veliki problem i čini do 40 % ukupnih šteta od korozije.

## 2.2. Bronca

Bronca je legura bakra s kositrom koja u svom sastavu može sadržavati ostale legirne elemente poput cinka, nikla, fosfora, aluminijski, mangana ili olova. Svojstva bronce ovise o njenom sastavu kao i o tome kako je obrađena. Najpoznatije vrste bronce su kositrena, fosforna, aluminijska, niklena i manganska. Pod nazivom bronca općenito se misli na kositrenu broncu koja je jedna od najstarijih legura, razvijena još u antičko doba. U svom sastavu ima 80 % ili više bakra te do 20 % kositra. Ima visoku korozivnu otpornost, tvrđa je od bakra i ima mali koeficijent trenja. Pogodna je za lijevanje, kovanje, prešanje i valjanje te je do dan danas ostala materijal koji se često koristi za izradu umjetničkih djela te u arhitekturi za izradu krovova, zvonika i slično.

Uslijed dugotrajnog izlaganja korozivnom djelovanju okoliša, bronca korodira stvarajući zaštitni sloj korozivskih produkata patine, obično zelene ili plave boje, koja ovisi o sastavu okoline. Proces nastanka patine vrlo je kompleksan. Površina bronce prvo poprima svijetle crvenkastosmeđe tonove koji s vremenom postaju sve tamniji. Promjena boje događa se zbog nastanka oksida pod nazivom kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), a boja se mijenja kako raste njegova debljina. Zeleno-plavi sloj patine formira se na oksidu reakcijom sa drugim spojevima iz zraka koji se otapaju u tankom filmu vode prisutnom na površini bronce [7].

## 2.3. Zaštita od korozije

Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, utječe na zdravlje ljudi i uzrokuje propadanje kulturne baštine. Posljednjih se godina, zbog sve manjih zaliha sirovina i sve većih cijena energenata, posebna pažnja pridaje zaštiti metala od korozije. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su [1]:

- elektrokemijska zaštita
- zaštita obradom korozivne sredine
- zaštita prevlakama

### 2.3.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita upotrebljava se za zaštitu metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima, kao što su npr. cjevovodi, brodovi, izmjenjivači topline i slično. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna [1].

### *Katodna zaštita*

Katodna zaštita temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Na površini metala koji se katodno (negativno) polarizira nastaje višak elektrona koji ubrzava katodnu reakciju, a usporava anodnu reakciju otapanja metala.

### *Anodna zaštita*

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati (privremeno prijeći u stanje kemijske otpornosti poput plemenitnih metala) postiže se njihova zaštita od korozije. Pri provedbi anodne zaštite najbitnije je odrediti područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju [1].

## 2.3.2. Zaštita metala obradom korozivne sredine

Smanjene korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine ili uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Ove metode koriste se za zaštitu izmjenjivača topline, kondenzatora, cisterni za držanje ili transport kiselina i drugih agresivnih otopina.

Aktivatori korozije koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na nekoliko načina:

- neutralizacijom kiselina
- uklanjanjem kisika iz vode
- uklanjanjem soli iz vode
- sniženjem relativne vlažnosti zraka
- uklanjanjem čvrstih čestica

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u vrlo malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Vrlo je bitno odabrati odgovarajući inhibitor pri čemu treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi. Inhibitori se dijele prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja. Prema sastavu i svojstvima razlikujemo anorganske i organske, alkalne i neutralne, hlapljive i nehlapljive, oksidirajuće i neoksidirajuće i druge. Prema sigurnosti ih dijelimo na sigurne i opasne. Sigurni inhibitori će, ukoliko su prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, omogućiti nastavak jednolikog tipa korozije istom brzinom korozije kao u neinhibiranom sustavu. Opasni inhibitori će, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, uzrokovati

pojačanu koroziju. Prema mehanizmu djelovanja inhibitori se dijele na anodne (koji koče anodnu reakciju), katodne (koji koče katodnu reakciju) te mješovite (koče oba procesa, i anodni i katodni) [1].

### 2.3.3. Zaštita metala prevlakama

Zaštita metala prevlakama jedna je od najčešćih metoda zaštite od korozije. Preduvjet za kvalitetnu zaštitu metala prevlakama je dobra priprema njegove površine, odnosno uklanjanje nečistoća, produkata korozije te odmašćivanje. Razlikujemo organske, anorganske, metalne i oksidne prevlake.

U prošlosti metode zaštite od korozije promatrane su samo s aspekta njihove djelotvornosti dok je ekološka prihvatljivost bila zanemarivana pa su korištene mnoge supstance otrovne za ljude, kao i za biljni i životinjski svijet. Danas su za mnoge postupke zaštite od korozije doneseni zakoni koji zabranjuju upotrebu toksičnih tvari te reguliraju emisije otpadnih tvari iz tih procesa. Stoga se sve više pažnje posvećuje istraživanju i razvoju novih metoda zaštite kao što je zaštita metala nanoprevlakama, odnosno samoorganizirajućim monoslojevima organskih molekula koje zahtijevaju manji utrošak kemikalija i smanjuju utjecaj na okoliš [1, 2].

#### 2.3.3.1 Samoorganizirajući monoslojevi

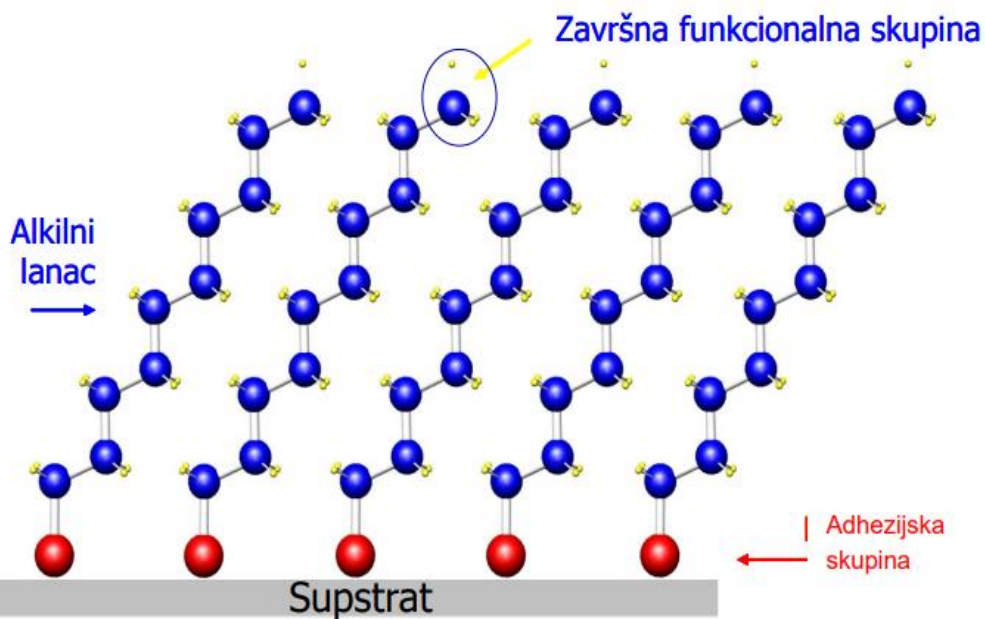
Samoorganizirajući monoslojevi (engl. *self assembled monolayers*, SAM) su molekulske strukture visokog stupnja uređenosti koje nastaju adsorpcijom organskih molekula na površini supstrata. Samoorganizacija je spontani proces koji se odvija uranjanjem supstrata u otopinu surfaktanta, pri čemu nastaje gusto pakirana i stabilna struktura molekularnog monosloja. Uređenost monosloja ovisi o prirodi kemijske interakcije između supstrata i adsorbirane molekule, kao i jačini intermolekularnih interakcija između alkilnih lanaca adsorbirane molekule.

Modifikacija metalnih površina samoorganizirajućim monomolekularnim organskim slojevima predmet je intenzivnih istraživanja posljednjih godina jer nudi niz prednosti u odnosu na druge metode zaštite: (1) mogućnost formiranja filma na nepravilnim, grubim i unutarnjim površinama; (2) moguća zaštita predmeta raznih oblika; (3) mogućnost kontrole debljine filma; (4) ekonomska isplativost budući da je potrebna mala količina materijala za modifikaciju velikih površina; (5) nisko onečišćenje okoliša [3,4].



Na slici 2.1. prikazana je struktura SAM-a koji se sastoji od [3]:

- adhezijske skupine koja je odgovorna za inhibicijska svojstva formiranog monosloja. Stvaranje veze između adhezijske skupine organizirajuće molekule i supstrata bitno je za stabilnost monosloja.
- alkilnog lanca koji je odgovoran za orijentaciju i mehaničku stabilnost organizirajućeg monosloja. Za vrijeme samoorganiziranja dolazi do reorganizacije alkilnih lanaca uslijed van der Waalsovih interakcija te nastaje uređen, gusto „pakiran“ monosloj, koji osigurava mehaničku stabilnost.
- završne funkcionalne skupine koja određuje međufazna svojstva formiranog monosloja: hidrofobni/hidrofilni karakter površine, adhezijske karakteristike i (ne)reaktivnost. Završne skupine mogu se naknadno mijenjati kako bi se modificirala svojstva monosloja ovisno o njegovoj daljnjoj primjeni.



**Slika 2.1.** Struktura samoorganizirajućeg monosloja na supstratu [3].

Zaštitne prevlake stvaraju fizičku barijeru na površini metala i na taj način sprječavaju koroziju. Učinkovitost zaštite ovisi o prirodi funkcionalne skupine i duljini alifatskog lanca. Prema istraživanjima, veća duljina lanca osigurava bolju zaštitu [8,9].

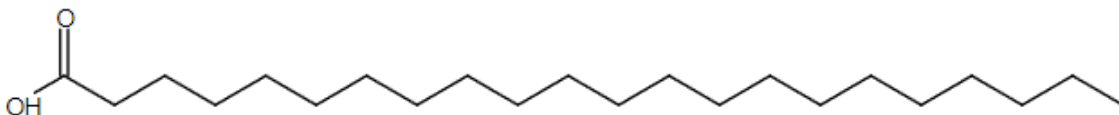
### 2.3.3.1.1. Karboksilne kiseline u ulozi SAM-a

SAM-ovi dugolančanih karboksilnih kiselina često se koriste za zaštitu od korozije jer se, za razliku od drugih toksičnih organskih spojeva, vrlo lako biološki razgrađuju u nisko toksične spojeve što uvelike smanjuje utjecaj na okoliš. Njihova spontana adsorpcija na površini metala može se smatrati kiselinsko-baznom reakcijom, čija je pokretačka sila stvaranje površinske soli između karboksilatnog aniona i površinskog kationa metala [2].

Postupak pripreme SAM-a utječe na svojstva dobivene prevlake. Najjednostavnija i najčešće korištena metoda formiranja SAM-ova karboksilnih kiselina na metalnu površinu je uranjanje metala u otopinu koja sadrži površinski aktivan spoj. Međutim, zaštitna svojstva filma ovise o obradi i pripremi metalne površine, temperaturi, koncentraciji otopine, vremenu trajanja adsorpcije, oksidacije i procesa sušenja[9]. Prema istraživanjima, bolja adsorpcija karboksilnih kiselina na legurama bakra postiže se formiranjem oksidnog filma na površini metala[2].

#### *Behenska kiselina*

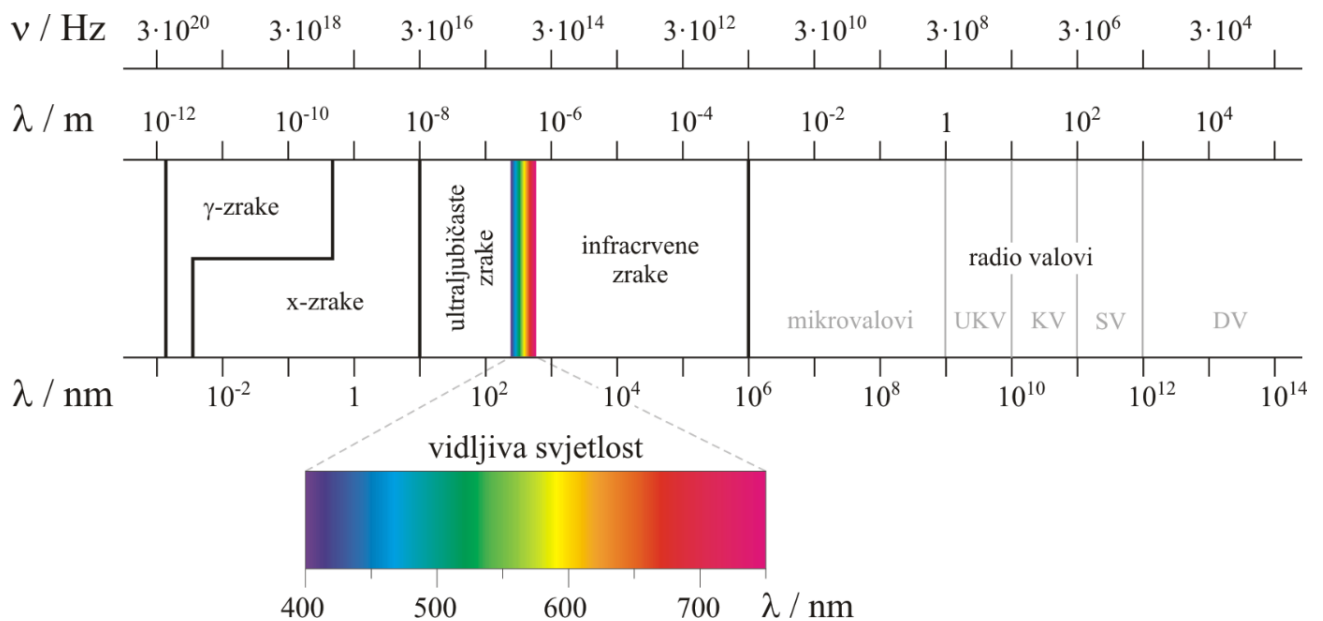
Behenska ili dokosanoinska kiselina je zasićena masna kiselina strukturne formule  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$  (Slika 2.2.) [10]. Uranjanjem metala u otopinu behenske kiseline nastaje samoorganizirajući monosloj. Izlaganjem ionizirajućem zračenju određene doze očekuje se da dolazi do umrežavanja nastalih prevlaka što poboljšava njihova zaštitna svojstva.



**Slika 2.2.** Struktura behenske kiseline[11].

## 2.5. Zračenje

Zračenje je prijenos energije kroz prostor i materiju u obliku elektromagnetskih valova ili čestica. Ono se dijeli na neionizirajuće i ionizirajuće zračenje, ovisno o sposobnosti stvaranja iona u materiji s kojom dođe u doticaj [12]. Na slici 2.3. prikazan je elektromagnetski spektar [13].



**Slika 2.3.** Elektromagnetski spektar [13].

Neionizirajuće zračenje je niskoenergetsko zračenje koje nema dovoljno energije da ukloni elektron iz atoma ili molekule. Spektar neioniziranog zračenja obuhvaća UV, VIS i IR zračenja te mikrovalove i radiovalove [12].

Ionizirajuće zračenje se sastoji od čestica ili elektromagnetskih valova koji imaju dovoljno visoku energiju za ionizaciju atoma i molekula, odnosno izbijanje jednog ili više elektrona iz atoma i stvaranje iona. Taj proces dovodi do pucanja kemijskih veza i u slučaju kontrolirane primjene može se koristiti za iniciranje različitih kemijskih procesa u materijalima, poput umrežavanja ili degradacije molekula.

Ionizirajuće zračenje može biti čestično i elektromagnetsko zračenje, ovisno što prenosi energiju. Ionizirajući dio elektromagnetskog spektra uključuje gama zračenje i rendgenske zrake i kod njih se energija prenosi preko fotona, elementarnih čestica bez mase u mirovanju koje prenose energiju u obliku elektromagnetskog zračenja, a ponašaju se kao val i kao čestica. Ionizirajuće čestice pak uključuju alfa čestice, beta čestice i neutrone [12].

Apsorbirana doza ( $D$ ) je količina energije ionizirajućeg zračenja koju apsorbira tvar po jedinici mase. Apsorbirana doza mjeri se u grejima ( $Gy=J/kg$ ). Jedan grej predstavlja 1 J energije koju je ionizirajuće zračenje predalo jednom kilogramu tvari. Brzina apsorbirane doze ( $\dot{D}$ ) je mjera intenziteta zračenja, odnosno brzina kojom se predaje energija, a mjerna jedinica je Gy/h [14].

Alfa čestice ( $\alpha$ ) su nabijene čestice sastavljene od dva neutrona i dva protona, što čini jezgru helija. Nastaju radioaktivnim  $\alpha$ -raspadom jezgara teških atoma. Relativno su spore i teške u usporedbi s drugim oblicima nuklearnog zračenja. Budući da su relativno velike čestice, ne prodiru jako duboko kroz materiju [12,15].

Beta ( $\beta$ ) zračenje čine visokoenergetski elektroni ili pozitroni emitirani iz radioaktivnih jezgri. Beta raspad se nastaje kada jezgra ima višak neutrona ili pozitrona i pokušava postići stabilnost. Beta čestice imaju malu masu te brzo gube energiju u interakciji s materijom [16].

Gama zračenje ( $\gamma$ ) i rendgenske zrake su oblici elektromagnetskog zračenja sa sličnim svojstvima, pri čemu gama zrake imaju veću energiju od rendgenskih zraka [17]. Nakon alfa i beta raspada, jezgra može ostati u pobuđenom stanju i emitirati gama zračenje prelaskom u niže energetske stanje. Za razliku od alfa i beta čestica, fotoni nemaju masu niti električni naboj, stoga nesmetano prodiru znatno dublje kroz materiju [18].

Gama zračenje se često koristi za sterilizaciju medicinske opreme (kao alternativa autoklavima ili kemijskim sredstvima) i dekontaminaciju, odnosno uklanjanje bakterija koje uzrokuju propadanje namirnica i sprječavanje truljenja voća i povrća radi održavanja svježine i okusa. Ionizirajuće gama zračenje koristi se i u kemiji materijala jer inducira kemijske reakcije poput polimerizacije i degradacije [19].

Gama zračenje je primijenjeno i u ovom radu kako bi se potaknulo umrežavanje samoorganizirajućih slojeva behenske kiseline na površini bronce, odnosno korišteno je kao inicijator polimerizacije prevlaka na bronci.

### 2.5.1. Polimerizacija inducirana ionizirajućim zračenjem

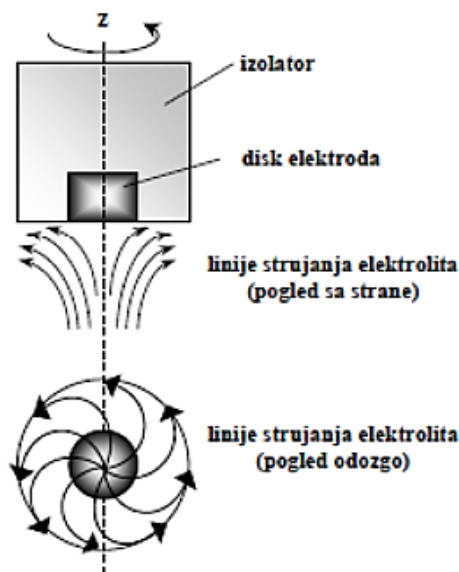
Polimerizacija primjenom ionizirajućeg zračenja ima veliki potencijal u sintezi polimera. Ionizirajuće zračenje inicira reakcije polimerizacije stvaranjem radikala. Nastali radikali velike energije uzrokuju ionizaciju, odnosno izbacivanje elektrona iz određene orbite te nastaju ionizirani atomi ili molekule. Do ionizacije dolazi ukoliko je energija zračenja veća od energije ionizacije. Nastali radikali pobuđuju drugu molekulu procesom prijenosa energije te započinje proces polimerizacije. Polimeri nastali ionizirajućim zračenjem su umreženi, a

stupanj umreženosti ovisi o dozi zračenja, temperaturi i atmosferi [20]. U radu Pezić i suradnika [21] istraživano je umrežavanje elaidinske kiseline na bakru primjenom gama zračenja u vodi i zraku bez prisutnosti kisika. Tri različita medija su propuhivana: voda propuhana s  $N_2$ , voda propuhana s  $N_2O$  i zrak propuhan s  $N_2$ . Rezultati su pokazali da se umrežavanje može provesti u sva tri medija. Najveća doza zračenja (110 kGy) potrebna je kada se zračenje provodi u zraku bez kisika, dok su znatno manje doze zračenja (40 kGy) potrebne kada se zračenje provodi u vodi propuhanoj s oba plina. Najveći stupanj umrežavanja se postiže u zraku, dok stupanj umrežavanja u vodi jako ovisi o korištenom plinu. Autori su također pokazali da umrežavanjem samoorganizirajućih monoslojeva karboksilnih kiselina nastaju stabilnije i otpornije prevlake. Marušić i suradnici [6] istraživali su utjecaj gama zračenja na samoorganizirajući monosloj elaidinske kiseline te je utvrđeno da gama zračenje značajno poboljšava zaštitna svojstva stvorene nanoprevlake.

Razlikuju se tri mehanizma polimerizacije ionizirajućim zračenjem, a to su anionska, kationska i radikalska polimerizacija. U ovom je radu provedeno radijacijsko umrežavanje, odnosno primjenom zračenja stvoreni su radikali te je polimerizacija radikalska. Radikalska polimerizacija odvija se u tri koraka. Prvi korak je inicijacija gdje dolazi do stvaranja reaktivnih čestica, odnosno radikala, najčešće radiolizom vode ili cijepanjem C-H veza u polimernom lancu. Nastali radikali ioniziraju molekule monomera. Drugi korak je propagacija koja započinje privlačenjem aktivnog centra formiranog u jednoj monomernoj molekuli sa drugom monomernom molekulom. Završni korak je terminacija u kojem dolazi do završetka prijenosa energije zbog izreagiranih svih monomera ili prestanka stvaranja radikala [20].

## 2.6. Rotirajuća disk elektroda

Rotirajuća disk elektroda sastoji se od kružne cilindrične elektrode ugrađene u izolacijski okvir. Elektroda se okreće oko svoje okomite osi, a samo je površina presjeka izložena elektrolitu. Konstrukcija rotirajuće disk elektrode kompliciranija je od stacionarnih elektroda. Shematski prikaz rotirajuće disk elektrode dan je na slici 2.4. Prilikom rotacije disk elektroda usisava elektrolit ka svojoj površini, a zatim ga radijalno potiskuje u otopinu [22].



**Slika 2.4.** Shematski prikaz konstrukcije rotirajuće disk elektrode s prikazanim načinom strujanja elektrolita u blizini diska [22].

Metoda rotirajuće disk elektrode spada u hidrodinamičku elektroanalitičku metodu koja se koristi kako bi se ograničila debljina difuzijskog sloja. Posljedica prisilne konvekcije je tanak sloj otopinu uz površinu elektrode, unutar kojeg se pretpostavlja da je prisutna samo difuzija. Debljina difuzijskog sloja dana je izrazom:

$$\delta = 4,98 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.6.)$$

gdje je:

$\delta$  – debljina difuzijskog sloja [m],

$D$  – difuzijski koeficijent reaktanta u elektrolitu [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$\nu$  – kinematička viskoznost elektrolita [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] i

$\omega$  – kutna brzina rotacije elektrode [okr./min].

Prema jednadžbi 2.6. debljina difuzijskog sloja ovisi samo o brzini rotacije disk elektrode [23].

Elektrokemijske reakcije su heterogene reakcije jer se odvijaju na granici faza elektrolit/elektroda. Razlikujemo dva uzastopna procesa:

- 1) difuzija elektroaktivnog iona/molekule kroz difuzijski sloj - proces kontroliran brzinom prijenosa mase tvari
- 2) prijenos naboja preko međufaze elektrolit-elektroda - proces pod kinetičkom kontrolom

Kada je brzina elektrodne reakcije određena samo prijenosom mase tvari, koncentracija elektroaktivnog iona na površini elektrode jednaka je nuli. Razlog tome je dovoljno brza reakcija koja trenutno potroši sav reaktant koji stigne na elektrodu. U ograničenom slučaju prijenosa tvari, struja koja teče naziva se granična struja ( $i_l$ ) i opisana je Levichevom jednačinom:

$$i_l = 0,201 nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0^* \omega^{1/2} \quad (2.7.)$$

Levicheva jednačina predviđa da bi grafička ovisnost granične struje o kvadratnom korijenu brzine rotacije elektrode trebao biti pravac koji prolazi kroz ishodište i ima nagib određen brojem elektrona  $n$ , geometrijskom površinom elektrode  $A$ , koeficijentom difuzije  $D$ , koncentracijom reaktanta u otopini  $C_0^*$  i kinematičkom viskoznosti otopine  $\nu$  [23,24].

Budući da u realnim sustavima reakcija često nije potpuno određena prijenosom mase, realne sustave bolje opisuje Koutecký-Levich jednačina [23] koja ukupnu struju na elektrodi povezuje sa kinetičkom i difuzijskom komponentom:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,201 F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0^* \omega^{1/2}} \quad (2.8.)$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je ispitan utjecaj hidrodinamike, odnosno brzine rotacije disk elektrode na korozijsko ponašanje bronce zaštićene nanoprevlakama behenske kiseline.

#### 3.1. Priprema uzoraka

Za potrebe dobivanja zaštitnih filmova pripravljena je etanolna otopina behenske kiseline koncentracije  $10^{-3}$  M. Kao elektrolitna otopina pripravljena je vodena otopina 0,2 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,2 g/l  $\text{NaNO}_3$  i 0,2 g/l  $\text{NaHCO}_3$  koja je sumpornom kiselinom zakiseljena na pH vrijednost 5. Ova otopina simulira kiselu kišu.

Disk elektrode bronce polirane su na uređaju za poliranje Minitech 250 SP1 (slika 3.1.) brusnim papirima finoće 80, 800, 1200, 2500 te na kraju glinicom,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kako bi se postigao zrcalni sjaj površine. Nakon poliranja, elektrode su odmašćene u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji te isprane redestiliranom vodom.



**Slika 3.1.** Uređaj za poliranje.

Na slici 3.2. prikazana je elektroda RG7 bronce (desno) čija površina iznosi  $0,19 \text{ cm}^2$  te ista elektroda umetnuta u teflonski prsten za potrebe provođenja elektrokemijskih mjerenja (lijevo). Uobičajeni kemijski sastav bronce RG7 iskazan masenim udjelima prikazan je u tablici 3.1.



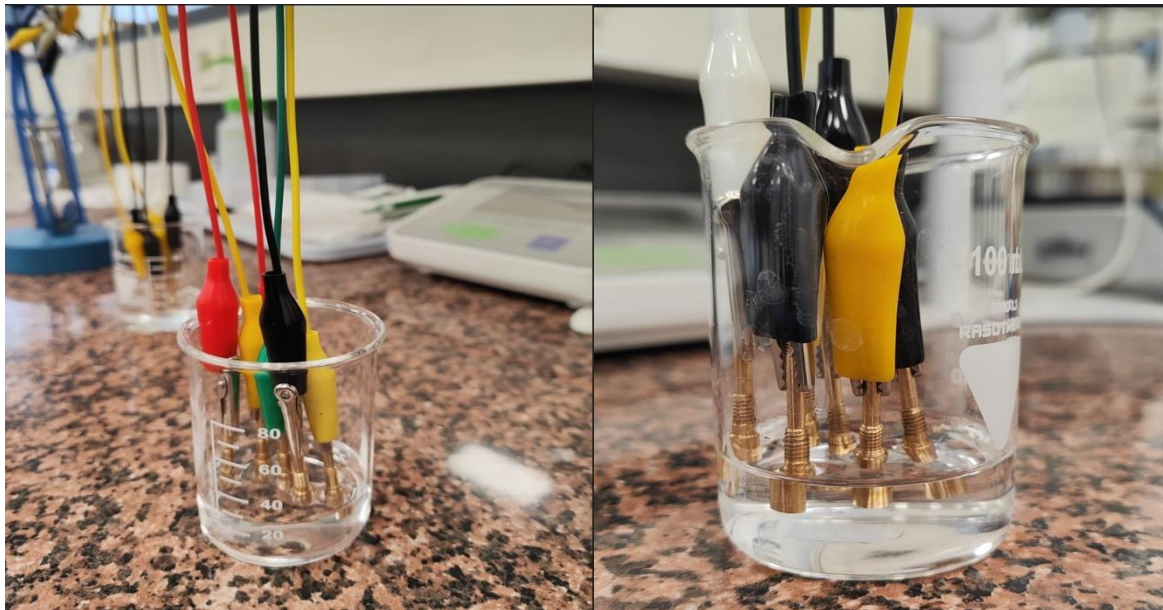


*Slika 3.2.* Disk elektroda od bronce.

*Tablica 3.1.* Uobičajeni kemijski sastav (maseni udio, %) bronce RG7 [25].

	<b>Cu</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
<b>min</b>	81,0	5,2	2,0	5,0
<b>max</b>	86,0	8,0	5,0	8,0

Formiranje zaštitnog sloja behenske kiseline sastojalo se od tri koraka: oksidacije, adsorpcije i sušenja. Ispolirani uzorci povrgnuti su oksidaciji u peći na 80°C tijekom 21 h. Nakon toga su elektrode uronjene u otopinu behenske kiseline (slika 3.3.) tijekom 24 h pri sobnoj temperaturi te naposljetku stavljene na sušenje u eksikatoru tijekom 21 h. Dio elektroda potom je podvrgnut zračenju kako bi se postiglo umrežavanje behenske kiseline.



*Slika 3.3.* Elektrode uronjene u otopinu behenske kiseline (adsorpcija).

Elektrode s formiranim slojem behenske kiseline postavljene su u staklenu bočicu, propuhivane argonom tijekom 10 minuta i postavljene na zračenje (slika 3.4.). Umrežavanje sloja behenske kiseline provedeno je zračenjem dozom 110 kGy i brzinom doze 11,8 kGy/h u inertnoj atmosferi (propuhivanje argonom) na sobnoj temperaturi, na panoramskom uređaju za ozračivanje gama zrakama  $^{60}\text{Co}$  na Institutu Ruđer Bošković. Doza zračenja je eksperimentalno mapirana pomoću ionizacijske komore i etanol-klorbenzen dozimetara, kao i putem Monte Carlo simulacija [26, 27].



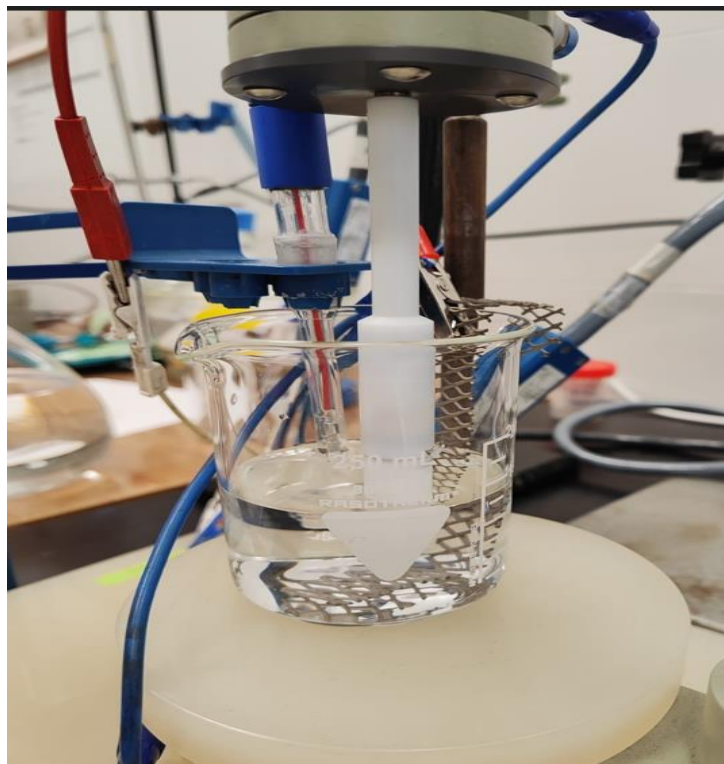
*Slika 3.4.* Pripremljene elektrode za zračenje (lijevo) i propuhivanje elektroda argonom (desno).

## 3.2. Elektrokemijska mjerenja

Za određivanje intenziteta korozije mogu se koristiti razne elektrokemijske metode. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (engl. *direct current technics*, DC tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (engl. *alternating current technics*, AC tehnike) [1]. U ovom radu ispitana je korozija nemodificiranog uzorka bronce, uzorka s formiranim slojem behenske kiseline i uzorka s umreženim slojem behenske kiseline u otopini kisele kiše u stacionarnom stanju i pri različitim brzinama rotacije na rotirajućoj disk elektrodi primjenom sljedećih metoda:

- metoda linearne polarizacije (DC tehnika) u rasponu potencijala  $\pm 25$  mV od potencijala otvorenog kruga
- metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (AC tehnika) na potencijalu otvorenog kruga uz raspon frekvencija pobude od 100 kHz do 10 mHz i amplitudu pobude od 10 mV

Elektrokemijska mjerenja provedena su u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom prikazanom na slici 3.5. kojeg čine zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda, elektroda od platiniranog titanija kao protuelektroda i radna elektroda bronce. Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja, nakon 45 minuta stabilizacije te nakon 2 sata stabilizacije.



**Slika 3.5.** Troelektrodni sustav.

### 3.2.1. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

Polarizacijski otpor mjera je otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$ ). S obzirom da se mjerenja provode u uskom području potencijala, ova je metoda nedestruktivna i može se koristiti za praćenje stanja površine u vremenu [1].

Prema F. Mansfeldu odnos struje i potencijala linearan je u uskom području oko korozijskog potencijala, a vrijednost polarizacijskog otpora,  $R_p$ , određuje se iz nagiba pravca kao što je prikazano na slici 3.6., prema jednadžbi:

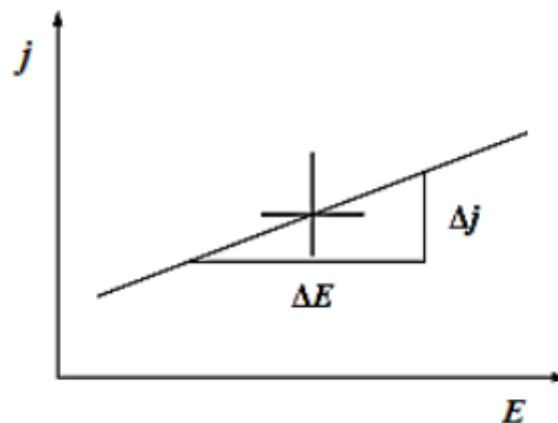
$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (3.1.)$$

gdje je:

$S$  – površina radne elektrode [ $\text{cm}^2$ ];

$E$  – potencijal [V];

$I$  – jakost struje [A].



**Slika 3.6.** Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [7].

M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje gustoće korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.2.)$$

gdje su  $b_a$  i  $b_k$  nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca [1,7].

### 3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Kod elektrokemijskih mjerenja s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, odnosno stanja površine elektrode i njene okoline, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Neka od područja primjene EIS-a su određivanje brzine korozije, pojašnjenje korozijskih mehanizama, karakterizacija zaštitnih filmova na temelju podataka o različitim korozijskim parametrima poput otpora elektrolita i polarizacijskog otpora itd. Metoda se temelji na mjerenju strujnog odziva elektrode na sinusnu promjenu potencijala malih amplituda u širokom području frekvencija.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (3.3)$$

gdje je:

$E$  – potencijal, V

$I$  – struja, A

$R$  – otpor,  $\Omega$ .

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

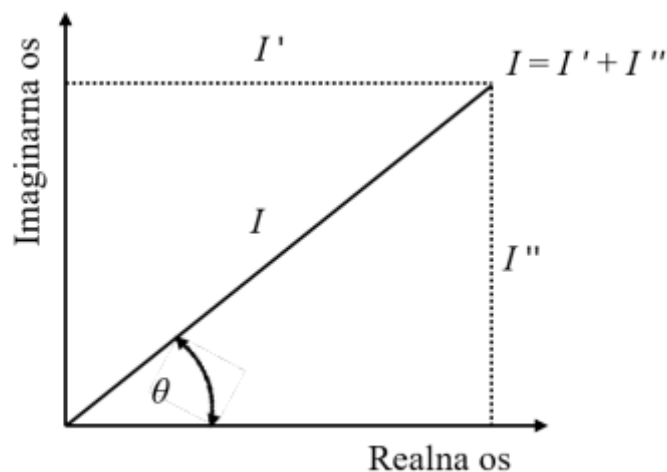
$$E = I \cdot Z \quad (3.4)$$

gdje je  $Z$  impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Vektorskom analizom moguće je karakterizirati AC krivulje opisivanjem vala pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor grafički se može opisati kao vektor definiran faznim kutom ( $\theta$ ) i veličinom struje ( $I$ ) te osima koje su definirane kao realna ( $I'$ ) i imaginarna ( $I''$ ) komponenta impedancije. Vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.

AC strujni vektor može se definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \text{ gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (3.5)$$



**Slika 3.7.** Strujni vektor opisan realnim i imaginarnim koordinatama [7].

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog ili strujnog vala definirana je s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je van faze [1,7].

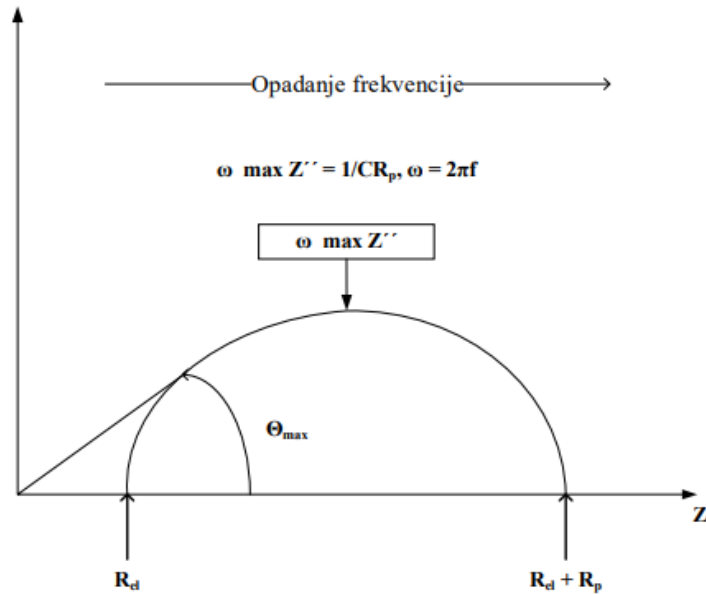
### 3.2.2.1. Grafički prikaz rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Najčešći načini prikazivanja rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami. Svaki od njih ima određene prednosti u određivanju karakterističnog ponašanja ispitivanog elektrokemijskog sustava.

#### *Nyquistov dijagram*

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 3.8. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Iz dijagrama je vidljivo da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim je frekvencijama, gdje petlja siječe x-os, impedancija uvjetovana otporom čija je vrijednost  $(R_{el} + R_p)$ .  $R_p$  predstavlja polarizacijski otpor [7].





**Slika 3.8.** Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [7].

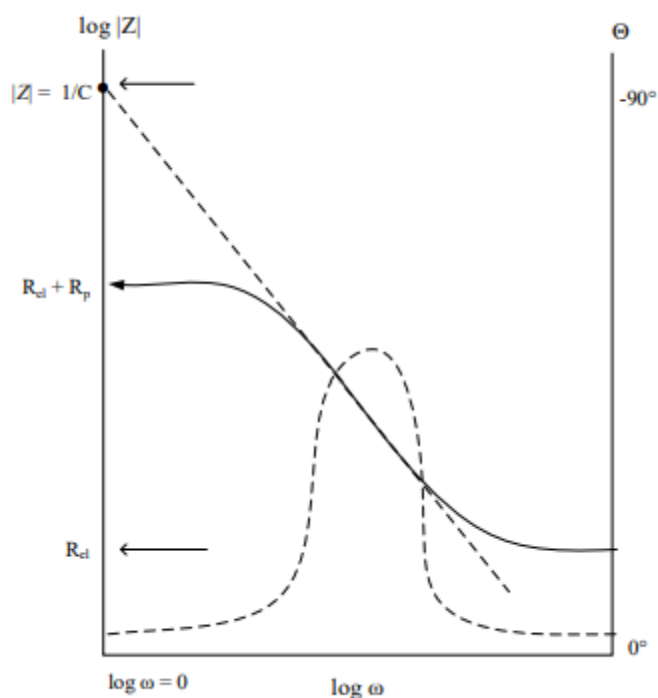
### Bodeov dijagram

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\theta$ , o logaritmu frekvencije  $f$ . Na slici 3.9. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Otpor elektrolita je i u Bodeovom prikazu dominantna komponenta impedancije pri najvišim frekvencijama, dok se pri niskim frekvencijama može očitati polarizacijski otpor kao  $\log(R_{el} + R_p)$ . Pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom  $-1$  te se ekstrapolacijom tog pravca na os  $\log |Z|$ , pri vrijednosti  $\omega = 1$  (tj.  $\log \omega = 0$ ), može se izračunati vrijednost kapaciteta dvosloja,  $C_{dl}$ , preko izraza:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.6.)$$

Pri visokim i niskim frekvencijama, gdje prevladava otporna komponenta, fazni kut teži nuli. Pri srednjim frekvencijama fazni kut se povećava. U tom slučaju fazni kut, prikazan prema  $\log \omega$  daje maksimum krivulje pri  $\omega_{(\theta=\max)}$ . Kapacitet dvosloja može se izračunati prema jednadžbi [7]:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \frac{1}{C_{dl}R_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_{el}}} \quad (3.7.)$$



**Slika 3.9.** Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski krug [7].



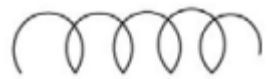
### 3.2.2.2. Analiza impedancijskih odziva

Elektrokemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit mogu se predočiti električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpornika, kondenzatora i zavojnica. Svaki impedancijski spektar koji se dobije može se pisati s jednim ili više ekvivalentnih električnih krugova. Odabire se strujni krug koji najbolje predstavlja impedanciju proučavanog sustava, provodi se matematičko usklađivanje, tj. modeliranje impedancijskih podataka. Tijekom modeliranja, odabiru se elementi električnog kruga koji odgovaraju fizikalnim procesima koji se odvijaju u ispitivanom sustavu. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom moguće je odrediti numeričke vrijednosti pojedinih elemenata kruga.

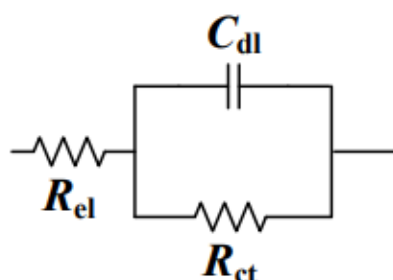
U tablici 3.2. prikazani su osnovni elementi koji čine ekvivalentni električni krug. Iz impedancijske jednadžbe za otpornik vidljivo je da impedancija otpornika ne ovisi o frekvenciji i stoga ne sadrži imaginarnu komponentu. U otporniku su struja i napon u fazi. Kod kondenzatora se impedancija smanjuje s porastom frekvencije, a struja ima pomak faze za  $90^\circ$  u odnosu na napon. Zavojnica ima suprotno ponašanje od kondenzatora te se kod nje impedancija povećava s porastom frekvencije. Struja kroz zavojnicu ima pomak faze od  $-90^\circ$  u odnosu na napon.



**Tablica 3.2.** Osnovni elementi ekvivalentnog električnog kruga [7].

Element kruga	Odnos struja-potencijal	Impedancijska jednadžba
R-otpornik 	$E = IR$	$Z = R$
C-kondenzator 	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{i\omega C}$
L-zavojnica 	$E = L \frac{dI}{dt}$	$Z = i\omega L$

Na slici 3.10. prikazan je jednostavni ekvivalentni električni krug koji se sastoji od otpornika i kondenzatora. Kada se elektroda uroni u otopinu elektrolita na njoj se površini formira elektrokemijski dvosloj koji ima svoj kapacitet, tzv. kapacitet dvosloja,  $C_{dl}$ . Otpor  $R_{ct}$  predstavlja otpor prijenosu naboja, odnosno otpor elektronima pri prijelazu na međufazi elektroda/otopina. Također je uvijek prisutan u seriju spojen otpor elektrolita između radne i referentne elektrode,  $R_{el}$ .



**Slika 3.10.** Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [7].

Zbog različitih nehomogenosti površine na granici faza elektroda/elektrolit realni korozijski sustavi obično ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje, odnosno impedancijski spektar ne može se aproksimirati idealnim kondenzatorima s kapacitetom  $C$ . Stoga se kapacitivni elementi prikazuju konstantno faznim elementom (engl. *Constant Phase Element*, CPE).

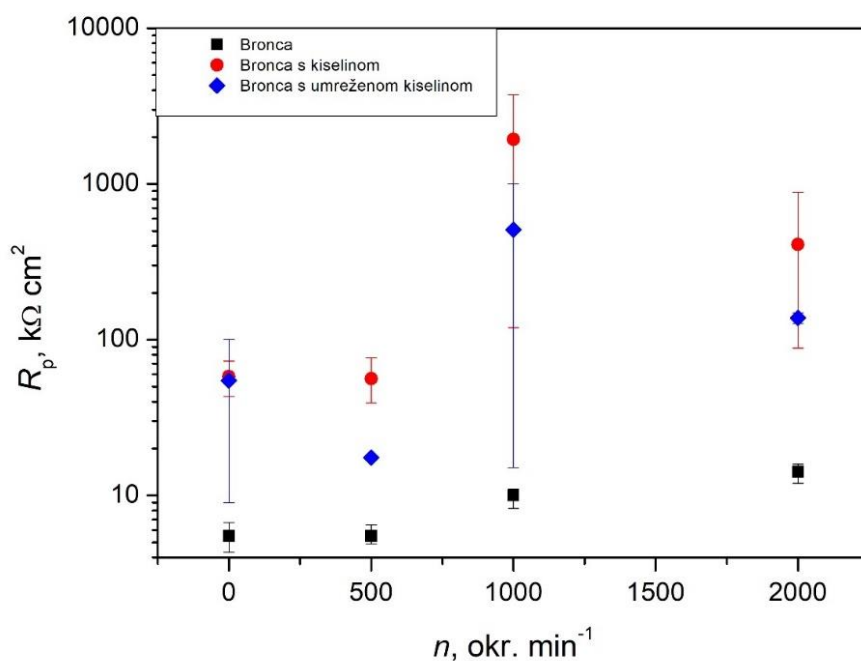
Modeliranjem se određuju parametri impedancije do najboljeg poklapanja teoretski izračunate impedancije s eksperimentalnim podacima i rezultati ove analize prihvaćaju se ako je odstupanje dovoljno malo. U ovom radu modeliranje je provedeno pomoću programa ZsimpWin [3,7].

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

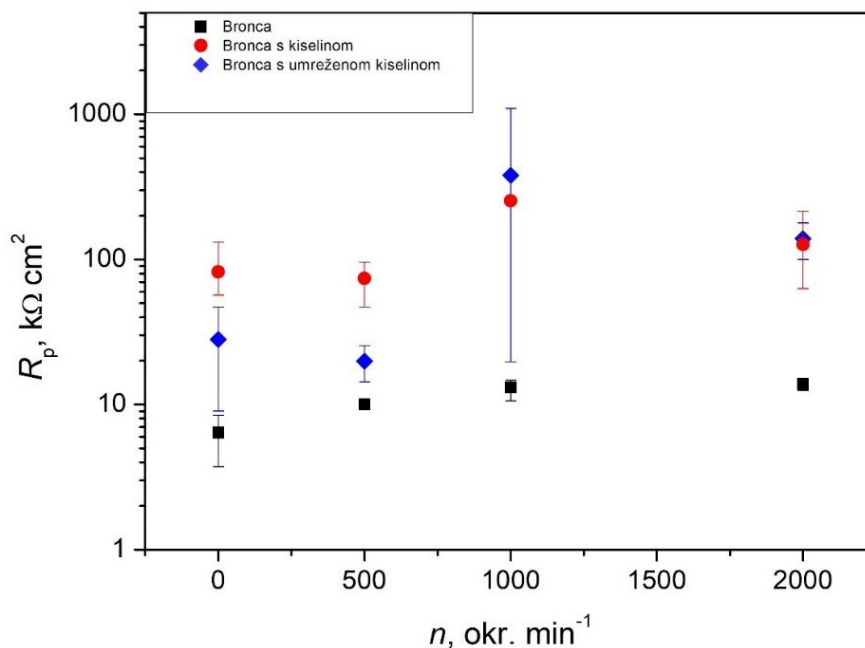
U ovom radu ispitivana je korozija nemodificiranog uzorka bronce, uzorka s formiranim slojem behenske kiseline (dobiven samo adsorpcijom kiseline iz otopine) i uzorka s umreženim slojem behenske kiseline u otopini kisele kiše u stacionarnom stanju i pri različitim brzinama rotacije (500,1000 i 2000 o/min) disk elektrode primjenom metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

### 4.1. Metoda linearne polarizacije

Metodom linearne polarizacije određene su vrijednosti polarizacijskog otpora za čistu broncu, broncu s formiranim slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline. Na slici 4.1. su prikazani polarizacijski otpori u ovisnosti o brzini rotacije elektrode određeni nakon 45 minuta stabilizacije, a na slici 4.2. nakon 2 sata stabilizacije.



**Slika 4.1.** Ovisnosti polarizacijskih otpora o brzini rotacije elektrode za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline te broncu s umreženim slojem kiselina nakon 45 minuta izlaganja kiselej kiši.



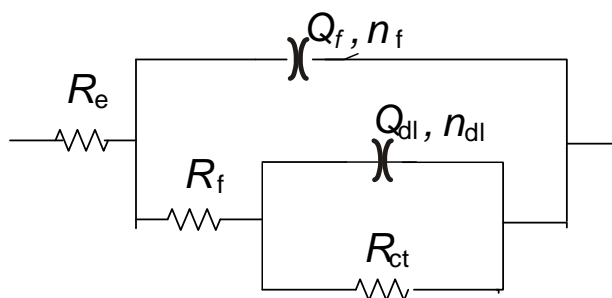
**Slika 4.2.** Ovisnosti polarizacijskih otpora o brzini rotacije elektrode za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline te broncu s umreženim slojem kiseline nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da uzorci čiste bronce imaju manje vrijednosti polarizacijskog otpora od uzoraka sa slojem kiseline i uzoraka s umreženim slojem kiseline u uvjetima sa i bez strujanja otopine. Ovo nam pokazuje da nastali filmovi daju korozivnu zaštitu bronci. Nakon 45 minuta stabilizacije uzorci sa slojem kiseline imaju veću vrijednost polarizacijskog otpora od uzoraka s umreženim slojem kiseline kod svih brzina vrtnje elektrode. Nakon 2 sata stabilizacije, uzorci bronce s umreženim slojem kiseline pokazuju veći polarizacijski otpor pri 1000 o/min i 2000 o/min od uzoraka sa slojem kiseline što pokazuje da umrežavanje zračenjem doprinosi stabilnosti filma pri većim brzinama strujanja medija.

## 4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

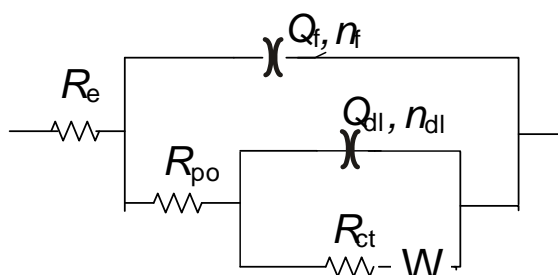
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provodila se zajedno s metodom linearne polarizacije kako bi se dobio bolji uvid u zaštitna svojstva filmova behenske kiseline. Mjerenja su provedena nakon 45 minuta stabilizacije te 2 sata stabilizacije. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog dijagrama za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u uvjetima sa i bez strujanja otopine.

Snimljeni EIS spektri modelirani su korištenjem električnih ekvivalentnih strujnih krugova prikazanih na slici 4.3.

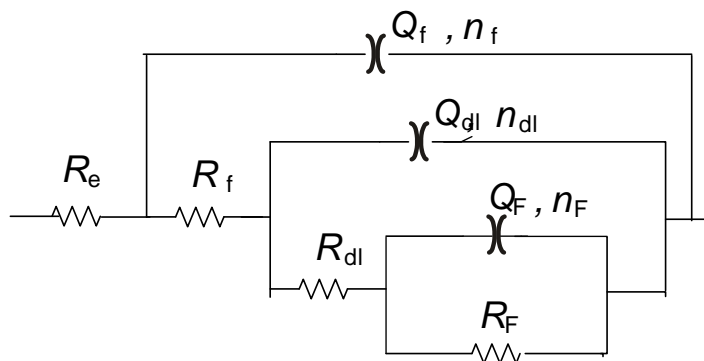
a)



b)



c)



**Slika 4.3.** Prikaz ekvivalentnih strujnih krugova korištenih za modeliranje podataka: a) s  $2RQ$  para, b) s  $2RQ$  para i  $W$  elementom, c) s  $3RQ$  para.

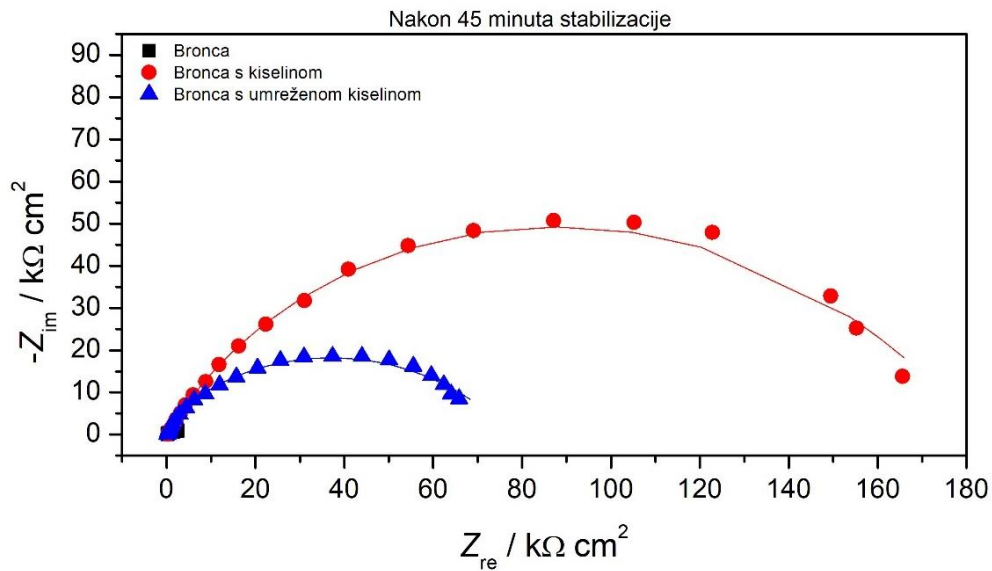
Svaki krug sadrži otpor elektrolita koji se javlja između radne i referentne elektrode. Kod modela na slici 4.3.b prisutan je Warburgov element ( $W$ ) koji govori o difuziji reaktanata ili produkata elektrokemijskih reakcija [9].

#### 4.2.1. Stacionarno stanje

##### a) Nakon 45 minuta stabilizacije

Na slici 4.4. prikazan je Nyquistov dijagram za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon 45 minuta stabilizacije. Eksperimentalni podaci označeni su simbolima, a linije predstavljaju modelirane podatke. Modeliranje za čistu broncu provedeno je modelom s  $2RQ$  para i  $W$  elementom, a za broncu sa

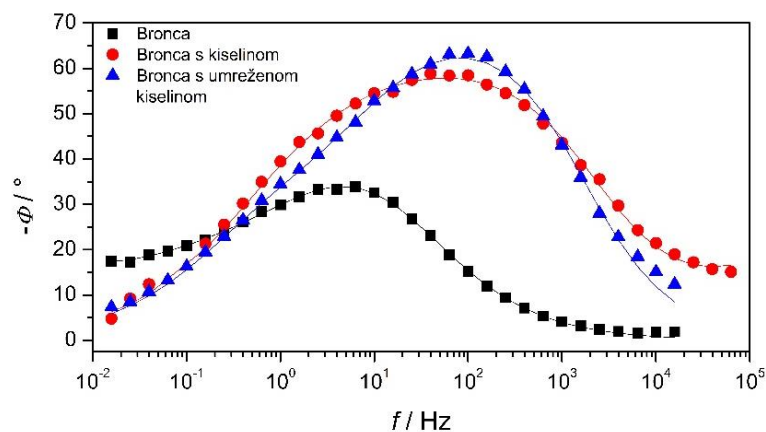
slojem kiseline i bronzu s umreženim slojem kiseline modelom s  $2RQ$  para. Iz dijagrama je vidljivo da najveći polumjer impedancijskog kruga, odnosno najveću impedanciju pokazuje bronca sa slojem kiseline, dok je za bronzu s umreženim slojem kiseline ta vrijednost nešto manja. Uzorak čiste bronce pokazuje najmanju vrijednost impedancije što ukazuje da formirani slojevi pružaju korozivnu zaštitu bronci.



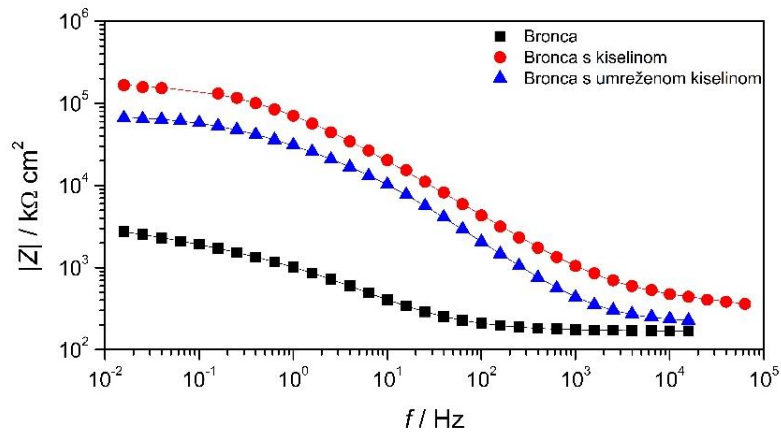
**Slika 4.4.** Nyquistov dijagram za bronzu, bronzu sa slojem kiseline i bronzu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši.

Prema Bodeovom dijagramu na slici 4.5. najveću vrijednost modula impedancije pokazuje bronca sa slojem kiseline, nešto manju bronca s umreženim slojem kiseline, a najmanju čista bronca. To potvrđuje rezultate linearne polarizacije i govori o najvećoj otpornosti dobivenoj za uzorak sa slojem kiseline.

a)



b)



**Slika 4.5.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.1. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para i modelom s  $2RQ$  para i  $W$  elementom (slika 4.3.). Komponenta  $R_f$  ukazuje na otpor filma, oksidnog u slučaju čiste bronce, odnosno filma prevlake kod zaštićene bronce, dok  $Q_f$  pokazuje vrijednost kapaciteta oksidnog filma ili prevlake.  $R_{ct}$  predstavlja otpor prijenosu naboja, a  $Q_{dl}$  kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Uvid u odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja daju koeficijenti  $n_f$  i  $n_{dl}$ . Kada su njihove vrijednosti približno jednake 1, tada se može pretpostaviti idealno ponašanje [5].

**Tablica 4.1.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave u stacionarnim uvjetima.

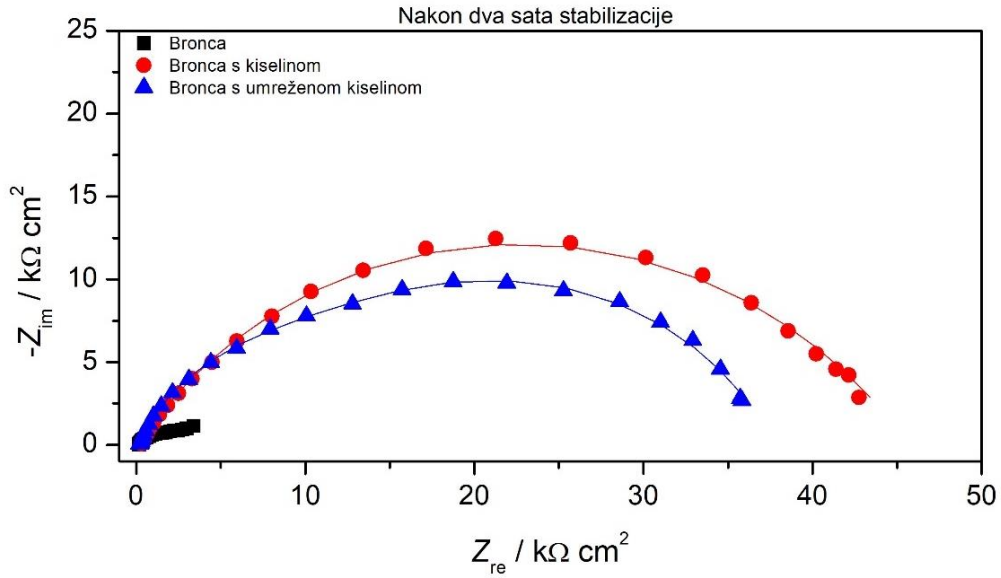
	$Q_f / \mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$W / \mu\text{F s}^n$
<b>Bronca</b>	187,4	0,68	1,27	885,5	0,50	2,06	4271
<b>Bronca s kiselinom</b>	1,75	0,50	0,45	1,61	0,74	182,9	-
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	2,8	0,80	23,0	12,1	0,60	50,4	-

Najveću vrijednost kapaciteta filma pokazuje uzorak čiste bronce, dok uzorci bronce sa slojem kiseline te s umreženim slojem kiseline pokazuju znatno manje vrijednosti što se može povezati s razlikom u iznosima dielektričnih konstanti oksida i prevlake. Najveću vrijednost otpora filma pokazuje uzorak bronce s umreženom kiselinom, a najmanju vrijednost pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da je film behenske kiseline dobiven samo postupkom uranjanja deblji (manji kapacitet filma) dok je kod onog dobivenog umrežavanjem, odnosno zračenjem došlo do degradacije gornjih slojeva molekula behenske kiseline koji nisu kemisorbirani u film te nije moglo doći do njihovog umrežavanja. Ti vanjski slojevi filma su porozniji zbog čega je otpor samog filma niži. Kapacitet dvosloja najveći je kod uzorka čiste bronce, znatno manji kod bronce s umreženom kiselinom te najmanji kod bronce sa slojem kiseline. Niže vrijednosti kapaciteta dvosloja ukazuju na manju prisutnost vode na površini bronce. Najveći otpor prijenosu naboja pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline, zatim uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanji otpor prijenosu naboja je kod uzorka čiste bronce.

#### **b) Nakon dva sata stabilizacije**

Na slici 4.4. prikazan je Nyquistov dijagram za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon dva sata stabilizacije. Modeliranje za sva tri uzorka provedeno je modelom s  $2RQ$  para. Iz dijagrama je vidljivo da najveći polumjer impedancijskog kruga pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline, nešto manji uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanji uzorak čiste bronce. Isti trend dobiven je kod stacionarnog stanja nakon 45 minuta stabilizacije. Dobiveni rezultati pokazuju da formirani slojevi pružaju zaštitu bronci i nakon produljenog izlaganja korozivnom mediju, iako stupanj zaštite opada s vremenom.

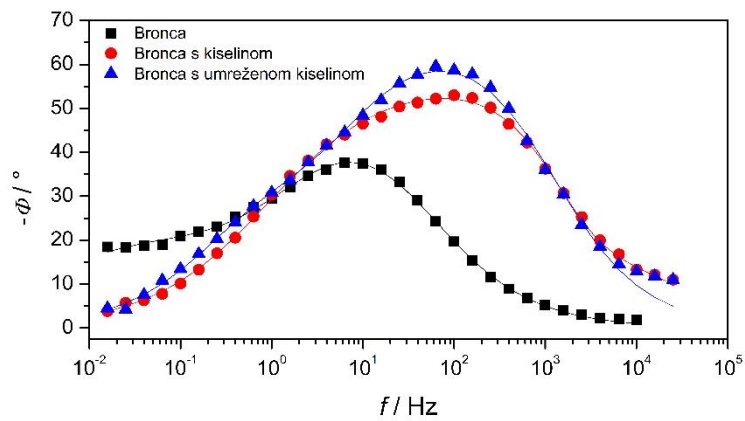




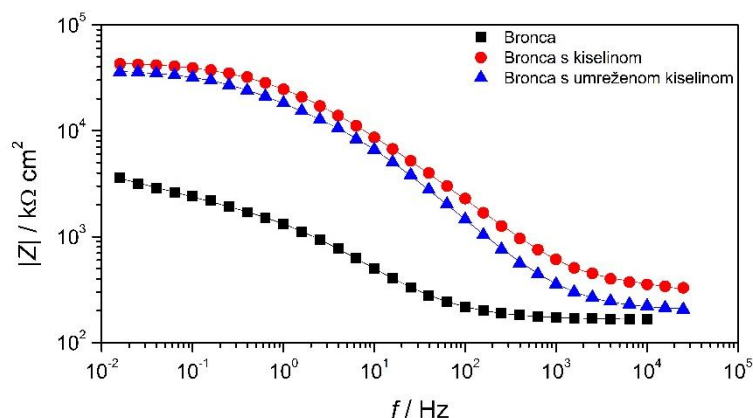
**Slika 4.6.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši.

Iz grafa na slici 4.7. b) vidljivo je da najveći modul impedancije ima uzorak sa slojem kiseline, zatim uzorak sa umreženim slojem kiseline, a najmanju vrijednost pokazuje uzorak čiste bronce. Dobiveni rezultati potvrđuju rezultate dobivene linearnom polarizacijom.

a)



b)



**Slika 4.7.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline u stacionarnom stanju nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.2. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para.

**Tablica 4.2.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave u stacionarnim uvjetima.

	$Q_f / \mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$
<b>Bronca</b>	121,7	0,71	1,64	980,2	0,50	4,53
<b>Bronca s kiselinom</b>	7,68	0,61	0,47	0,12	1,00	44,9
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	4,82	0,76	16,2	22,9	0,69	21,3

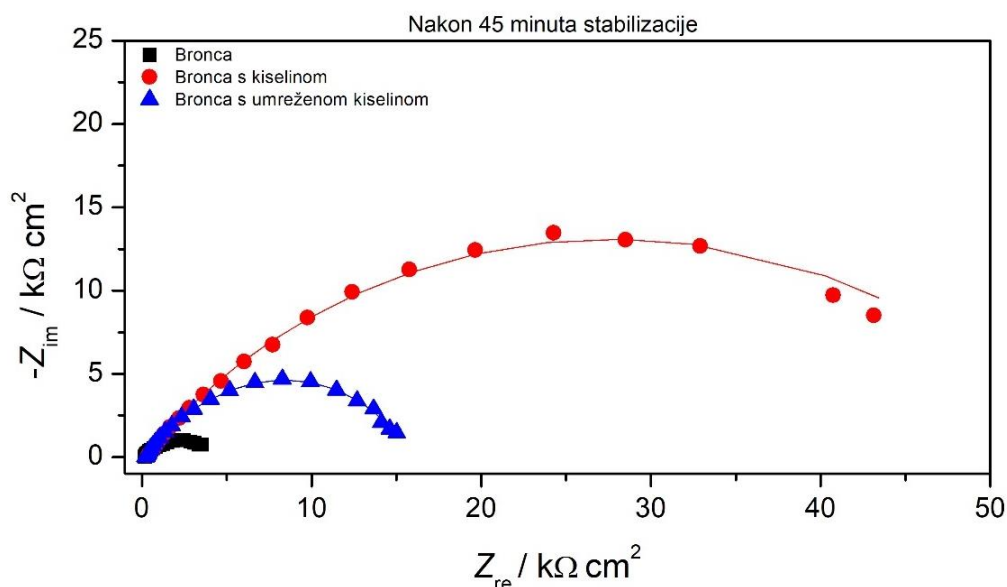
Najveću vrijednost kapaciteta filma pokazuje uzorak čiste bronce, dok uzorci bronce sa slojem kiseline te s umreženim slojem kiseline pokazuju znatno manje vrijednosti. Najveću vrijednost otpora filma pokazuje uzorak bronce s umreženom kiselinom, a najmanju vrijednost pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline što je bio slučaj i nakon 45 minuta stabilizacije. U odnosu na

rezultate dobivene nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do porasta vrijednosti otpora filma za uzorak čiste bronce što govori o blagom porastu debljine oksidnog filma. S druge strane došlo je do pada otpora prevlake za uzorak s umreženim slojem kiseline što se može objasniti nastajanjem defekata i ulaskom vode u film. Kapacitet dvosloja najveći je kod uzorka čiste bronce, znatno manji kod bronce s umreženom kiselinom te najmanji kod bronce sa slojem kiseline. Najveći otpor prijenosu naboja pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline, zatim uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanji otpor prijenosu naboja je kod uzorka čiste bronce. Isti slučaj dobiven je i nakon 45 minuta stabilizacije. U odnosu na rezultate nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do pada vrijednosti otpora prijenosu naboja za sva tri uzorka.

#### 4.2.2. Brzina rotacije disk elektrode 500 okr./min

##### a) Nakon 45 minuta stabilizacije

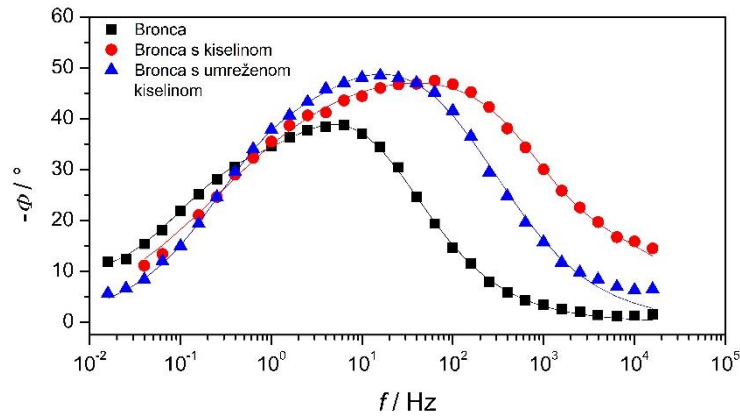
Iz Nyquistovog dijagrama na slici 4.8. vidljivo je da najveći polumjer impedancijskog kruga pokazuje uzorak sa slojem kiseline. Uzorak sa slojem kiseline i uzorak s umreženim slojem kiseline pokazuju veći impedancijski polumjer od uzorka čiste bronce što znači da formirani slojevi pružaju korozivnu zaštitu bronci. Dobivene vrijednosti impedancije zaštićenih uzoraka nešto su niže nego u prethodnom slučaju kada je brzina rotacije bila 0 okr./min. Modeliranje EIS spektara za čistu broncu provedeno je modelom s  $2RQ$  para i  $W$  elementom, a za broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline modelom s  $2RQ$  para.



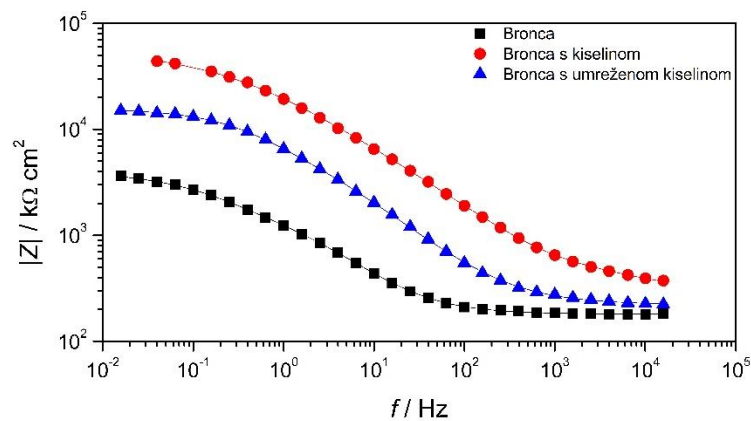
**Slika 4.8.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši.

Iz grafa na slici 4.9. b) vidljivo je da najveći modul impedancije ima uzorak sa slojem kiseline, zatim uzorak sa umreženim slojem kiseline, a najmanju vrijednost pokazuje uzorak čiste bronce.

a)



b)



**Slika 4.9.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseljoj kiši:

a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.3. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para i modelom s  $2RQ$  para i  $W$  elementom.

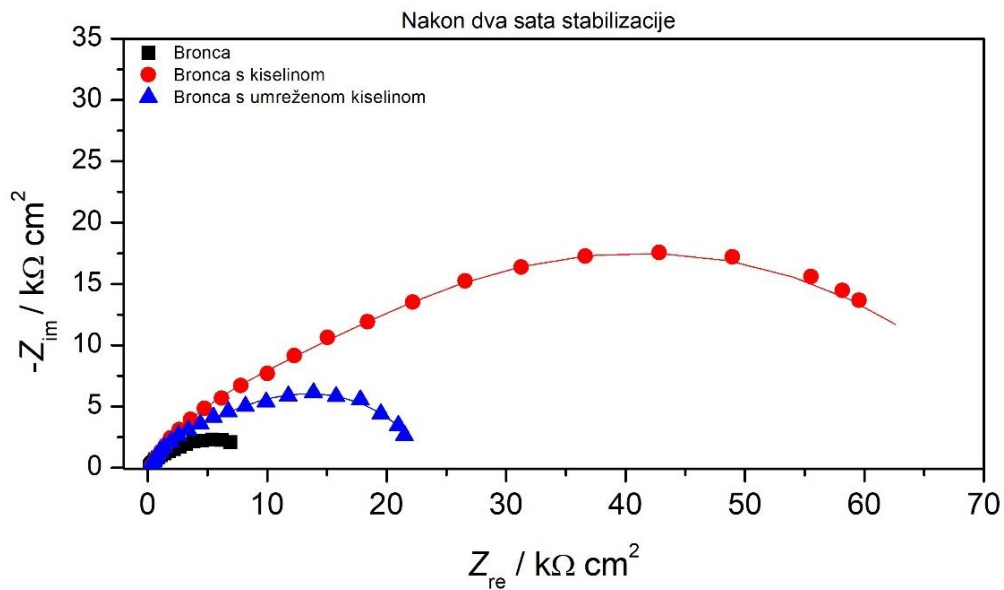
**Tablica 4.3.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min.

	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$W / \mu\text{F s}^n$
<b>Bronca</b>	125,0	0,75	1,52	403,1	0,74	1,98	8299
<b>Bronca s kiselinom</b>	13,5	0,55	0,92	0,34	0,89	54,6	-
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	25,4	0,70	8,86	37,3	0,80	6,63	-

Najveću vrijednost kapaciteta filma i kapaciteta dvosloja pokazuje uzorak čiste bronce, a najmanju uzorak bronce sa slojem kiseline. Otpor filma najveći je kod uzorka s umreženim slojem kiseline, a najmanju kod uzorka sa slojem kiseline. Najveći otpor prijenosu naboja pokazuje uzorak sa slojem kiseline, zatim uzorak s umreženim slojem kiseline te najmanji uzorak čiste bronce. U odnosu na rezultate dobivene u stacionarnom stanju nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do porasta vrijednosti otpora filma te pada vrijednosti otpora prijenosu naboja.

#### **b) Nakon dva sata stabilizacije**

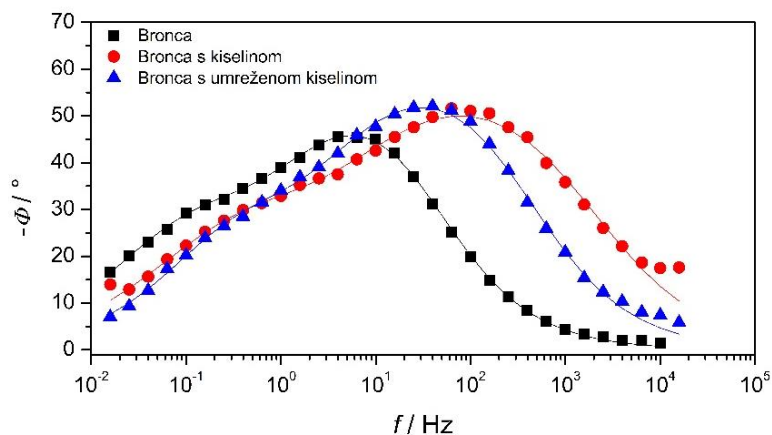
Prema Nyquistovom dijagramu na slici 4.10. uzorak bronce sa slojem kiseline pokazuje najveći polumjer impedancijskog kruga. Oba uzorka s formiranim slojevima kiseline pokazuju veću impedanciju od čiste bronce što znači da je postignuta korozivna zaštita. Kod sva tri uzorka je došlo do porasta impedancije u odnosu na rezultate dobivene nakon 45 minuta stabilizacije. Modeliranje za sva tri uzorka provedeno je modelom s  $2RQ$  para.



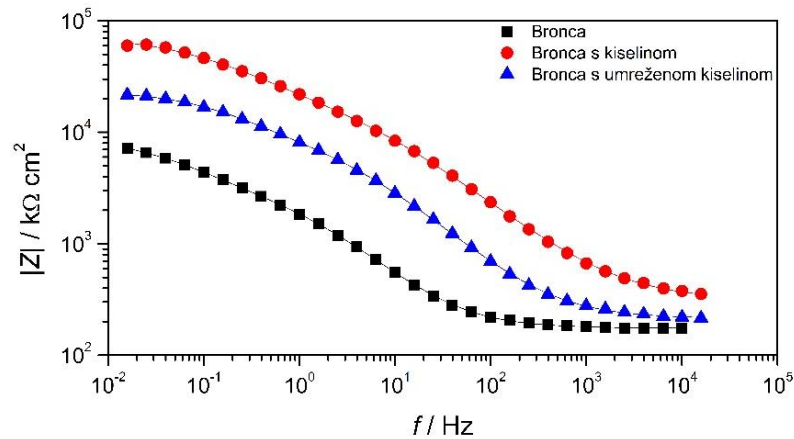
**Slika 4.10.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši.

Iz dijagrama na slici 4.11. b) vidljivo je da najveći modul impedancije ima uzorak sa slojem kiseline, nešto manji uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanji uzorak čiste bronce.

a)



b)



**Slika 4.11.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.4. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para.

**Tablica 4.4.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 500 okr./min.

	$Q_f / \mu F s^n$ $cm^{-2}$	$n_f$	$R_f / k\Omega$ $cm^2$	$Q_{dl} / \mu F s^n cm^{-2}$ $^2$	$n_{dl}$	$R_{ct} / k\Omega$ $cm^2$
<b>Bronca</b>	87,6	0,76	2,71	341,5	0,65	6,42
<b>Bronca s kiselinom</b>	5,50	0,68	20,8	19,7	0,60	53,9
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	14,3	0,74	9,03	60,7	0,70	14,4

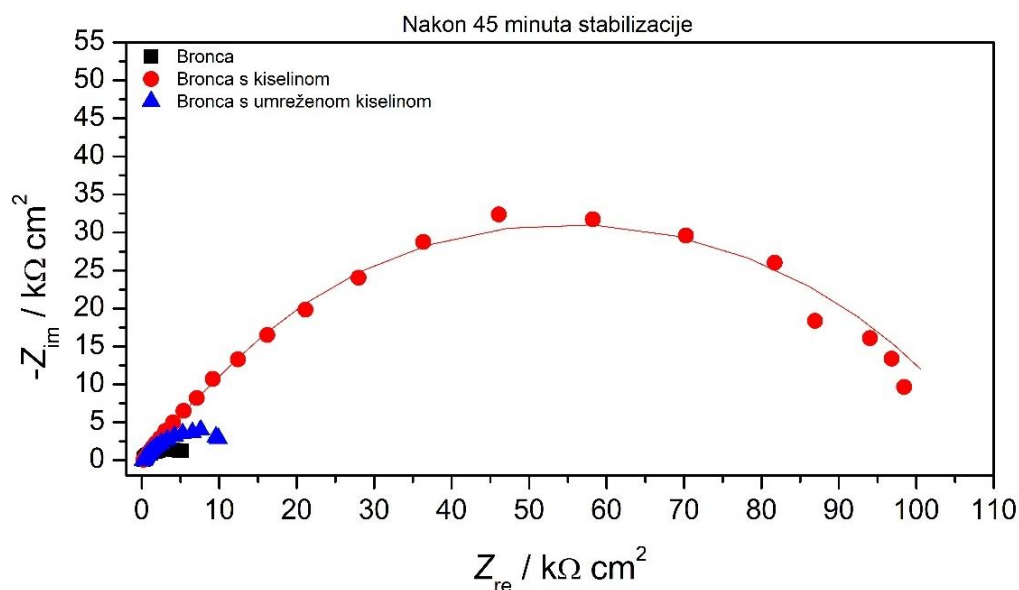
Prema tablici 4.4. najveću vrijednost kapaciteta filma ima uzorak čiste bronce, a najmanju uzorak bronce sa slojem kiseline. Najveću vrijednost otpora filma ima uzorak sa slojem kiseline, a najmanju uzorak čiste bronce. Vrijednosti kapaciteta elektrokemijskog dvosloja najveća je kod uzorka čiste bronce, a najmanja kod uzorka sa slojem kiseline. Najveći otpor prijenosu naboja ima uzorak sa slojem kiseline, a najmanji uzorak čiste bronce. U odnosu na

rezultate dobivene nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do porasta otpora filma za sva tri uzorka te porasta otpora prijenosu naboja za uzorak čiste bronce i uzorak s umreženim slojem kiseline, dok se otpor prijenosu naboja za uzorak sa slojem kiseline neznatno smanjio. U usporedbi s rezultatima za stacionarno stanje nakon dva sata stabilizacije, došlo je do porasta otpora filma i otpora prijenosu naboja za uzorak čiste bronce i uzorak sa slojem kiseline te pada otpora filma i otpora prijenosu naboja za uzorak s umreženim slojem kiseline.

### 4.2.3. Brzina rotacije disk elektrode 1000 okr./min

#### a) Nakon 45 minuta stabilizacije

Iz Nyquistovog dijagrama na slici 4.12. vidljivo je da odabrani uzorak bronce sa slojem kiseline pokazuje znatno veću impedanciju od uzorka s umreženim slojem kiseline i uzorka čiste bronce. Najmanju impedanciju pokazuje uzorak čiste bronce. Modeliranje EIS spektara za sva tri uzorka provedeno je modelom s  $2RQ$  para.

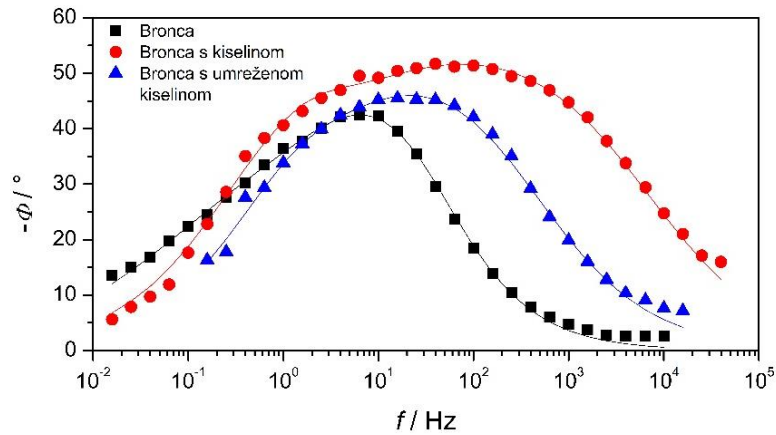


**Slika 4.12.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši.

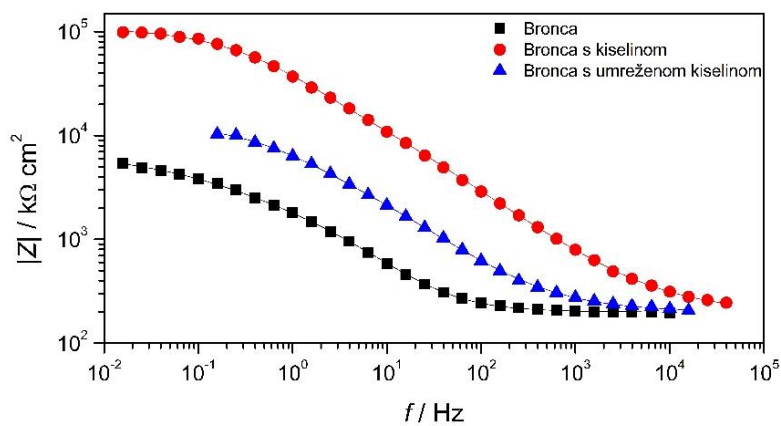


Iz dijagrama na slici 4.13. b) vidljivo je da najveći modul impedancije ima uzorak sa slojem kiseline, nešto manji uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanji uzorak čiste bronce.

a)



b)



**Slika 4.13.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši:  
a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.5. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para.

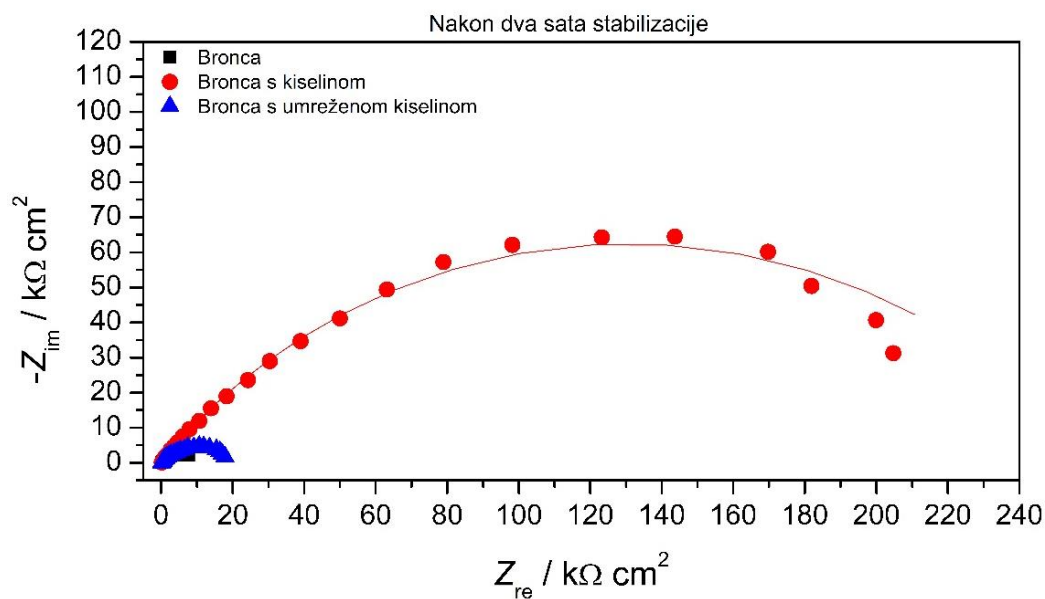
**Tablica 4.5.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min.

	$Q_f / \mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$
<b>Bronca</b>	67,6	0,80	1,42	264,1	0,50	5,24
<b>Bronca s kiselinom</b>	5,78	0,64	54,8	1,81	0,92	55,2
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	27,5	0,66	8,42	28,7	0,84	4,49

Rezultati u tablici 4.5. dobiveni modeliranjem pokazuju da najveću vrijednost kapaciteta filma i kapaciteta dvosloja pokazuje uzorak čiste bronce, a najmanju uzorak bronce sa slojem kiseline. Najveću vrijednost otpora filma i otpora prijenosu naboja pokazuje uzorak sa slojem kiseline. Kod ove brzine rotacije uzorak bronce s umreženim slojem kiseline nije pokazao veći otpor prijenosu naboja u odnosu na čistu broncu.

#### **b) Nakon dva sata stabilizacije**

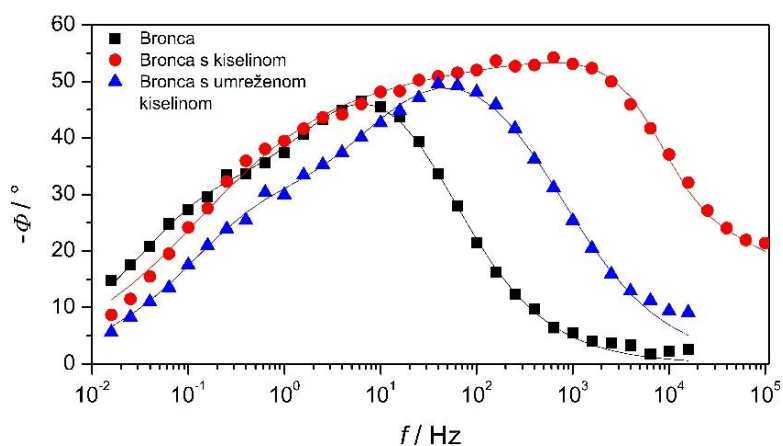
Prema Nyquistovom dijagramu na slici 4.14. najveću vrijednosti impedancije pokazuje uzorak bronce sa slojem kiseline, znatno manju uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanju uzorak čiste bronce. U odnosu na rezultate dobivene nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do porasta vrijednosti impedancije za sva tri uzorka. Modeliranje za sva tri uzorka provedeno je modelom s  $2RQ$  para.



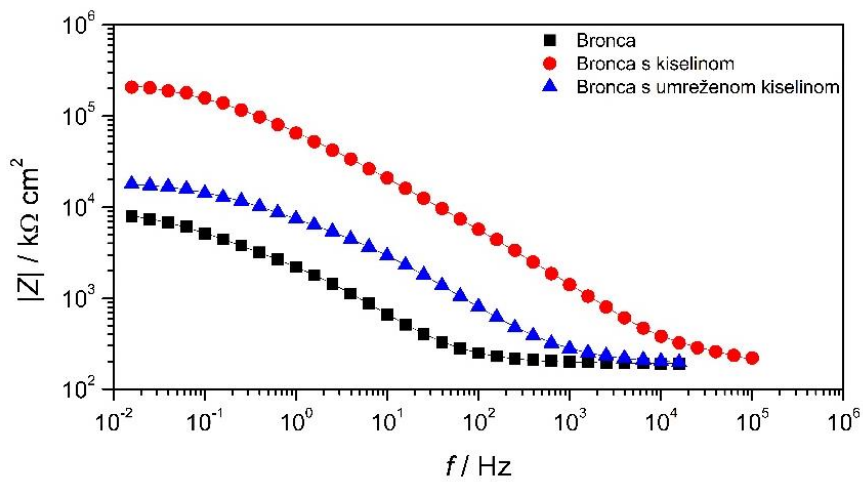
**Slika 4.14.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min nakon 2 sata izlaganja kiseloj kiši.

Na slici 4.15.b) dan je Bodeov prikaz modula impedancije koji pokazuje da najveću vrijednost modula impedancije ima uzorak sa slojem kiseline, zatim uzorak s umreženim slojem kiseline te najmanju uzorak čiste bronce.

a)



b)



**Slika 4.15.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.6. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para.

**Tablica 4.6.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 1000 okr./min.

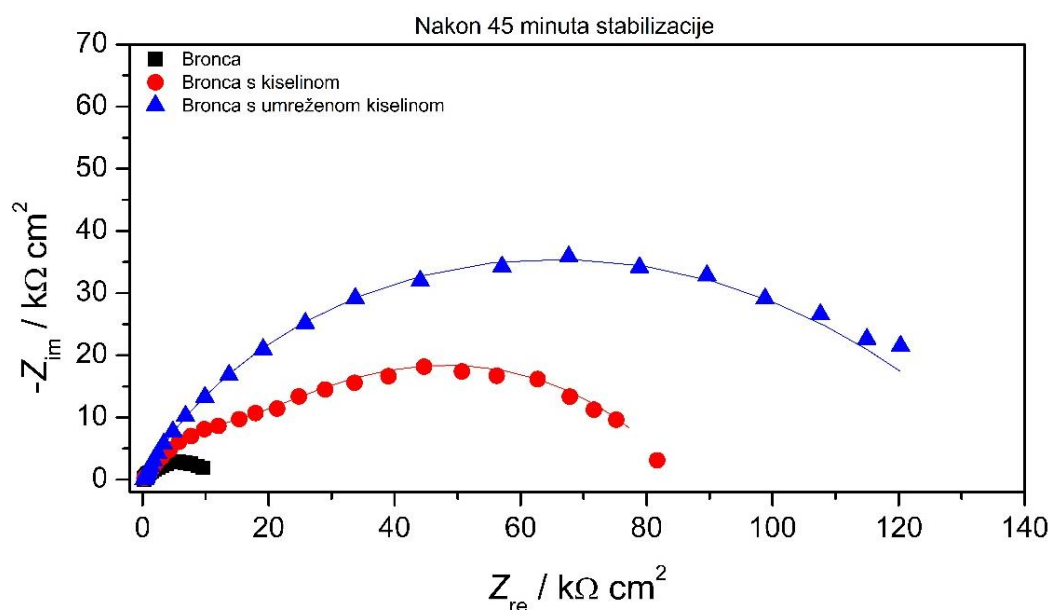
	$Q_f / \mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$
<b>Bronca</b>	69,9	0,77	3,04	265,5	0,66	6,52
<b>Bronca s kiselinom</b>	4,34	0,56	0,55	0,02	1,00	261,3
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	14,1	0,71	7,01	59,3	0,66	12,0

Prema rezultatima u tablici 4.6. najveću vrijednost kapaciteta filma i kapaciteta dvosloja ima uzorak čiste bronce, a najmanju uzorak bronce sa slojem kiseline. Najveću vrijednost otpora filma ima uzorak bronce s umreženom kiselinom, a najmanju uzorak bronce sa slojem kiseline. Vrijednost otpora prijenosu naboja najveća je kod bronce sa slojem kiseline, a najmanja kod čiste bronce. U usporedbi s rezultatima dobivenim nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do pada otpora oksidnog filma i porasta otpora prijenosu naboja za sva tri uzorka.

#### 4.2.4. Brzina rotacije disk elektrode 2000 okr./min.

##### a) Nakon 45 minuta stabilizacije

Prema dijagramu na slici 4.16. najveću impedanciju pokazuje uzorak s umreženim slojem kiseline, nešto manju uzorak sa slojem kiseline, a najmanju uzorak čiste bronce. Modeliranje EIS spektara za čistu broncu i broncu s umreženim slojem kiseline provedeno je modelom s  $2RQ$  para, a modeliranje za broncu sa slojem kiseline modelom s  $3RQ$  para.

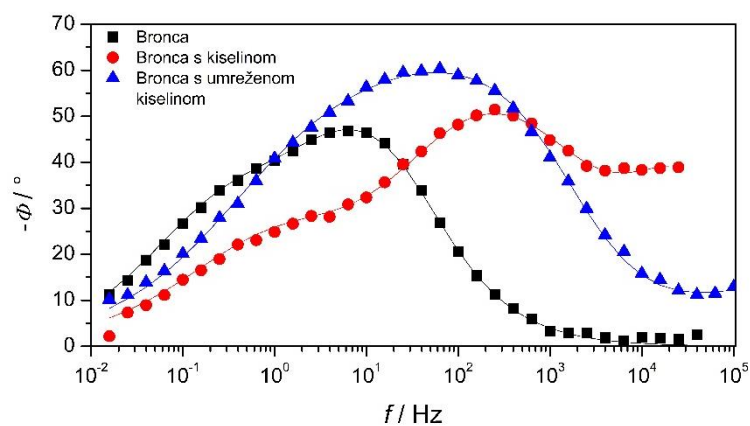


**Slika 4.16.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši.

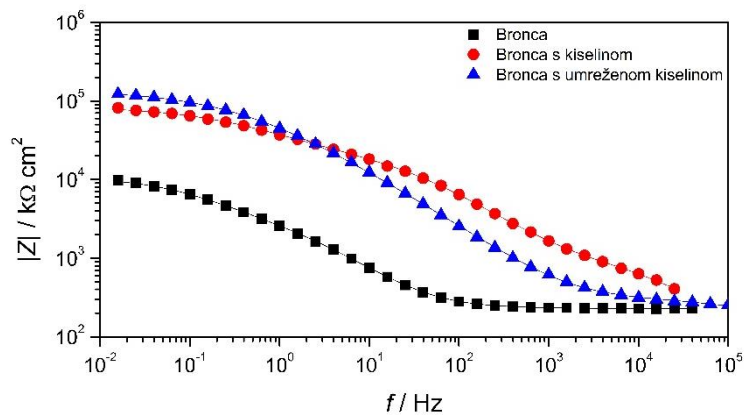
Bodeov dijagram na slici 4.17.b) pokazuje da najveći modul impedancije ima uzorak s umreženim slojem kiseline, zatim uzorak sa slojem kiseline, a najmanji uzorak čiste bronce.

Dok se kod bronce i bronce s umreženom kiselinom u Bodeovim dijagramima uočavaju 2 maksimuma faznog kuta, u slučaju bronce s kiselinom jasno se vide 3 maksimuma što ukazuje na prisutnost tri kapacitivna elementa. Zbog toga je za ovaj sustav bilo nužno koristiti složeniji model s 3RQ para. Postojanje trećeg maksimuma faznog kuta, vidljivog na visokim frekvencijama pripisano je nastanku korozivskih produkata koji zaostaju na površini bronce, zarobljeni unutar filma behenske kiseline. Ovi korozivski produkti mogu sudjelovati u elektrokemijskim reakcijama i zbog toga su vidljivi u impedancijskom spektru.

a)



b)



**Slika 4.17.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min nakon 45 minuta izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.7. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para za uzorak čiste bronce i bronce s umreženim slojem kiseline te modelom s  $3RQ$  para za uzorak sa slojem kiseline kod kojeg je prisutan otpor korozivskih produkata  $R_F$  i kapacitet korozivskih produkata  $Q_F$  [3].

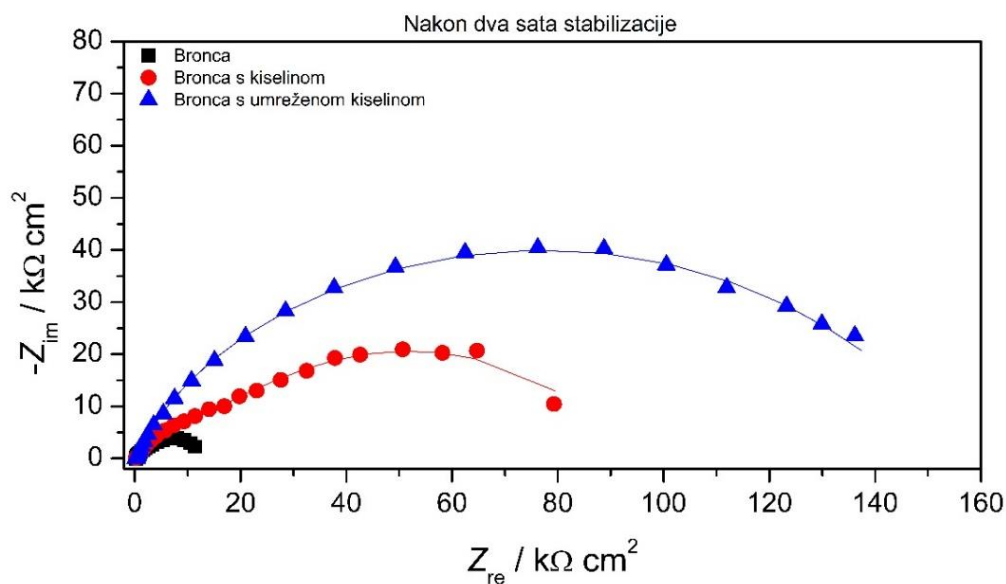
**Tablica 4.7.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min.

	$Q_F /$ $\mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_F$	$R_F /$ $\text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_f /$ $\mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f /$ $\text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl} /$ $\mu\text{F s}^n$ $\text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} /$ $\text{k}\Omega$ $\text{cm}^2$
<b>Bronca</b>	-	-	-	51,4	0,81	2,79	154,6	0,65	7,99
<b>Bronca s kiselinom</b>	0,13	0,83	0,87	1,03	0,74	19,6	10,6	0,58	64,5
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	-	-	-	4,10	0,50	0,24	1,80	0,80	139,6

Prema dobivenim rezultatima, najveću vrijednost kapaciteta i otpora filma te kapaciteta dvosloja ima čista bronca, a najmanju bronca sa slojem kiseline. Najveću vrijednost otpora prijenosu naboja pokazuje bronca s umreženim slojem kiseline.

#### **b) Nakon dva sata stabilizacije**

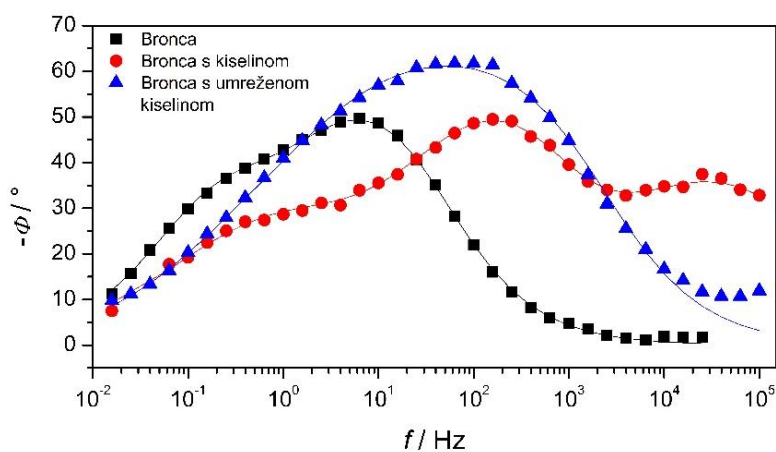
Prema dijagramu na slici 4.18. najveću impedanciju pokazuje uzorak s umreženim slojem kiseline, nešto manju uzorak sa slojem kiseline, a najmanju uzorak čiste bronce. Modeliranje EIS spektara za čistu broncu i broncu s umreženim slojem kiseline provedeno je modelom s  $2RQ$  para, a modeliranje za broncu sa slojem kiseline modelom s  $3RQ$  para.



**Slika 4.18.** Nyquistov dijagram za broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem kiseline pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši.

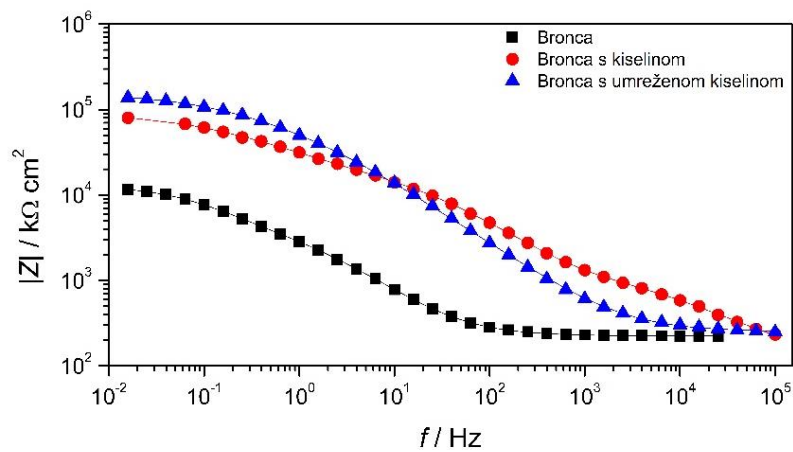
Najveću vrijednost modula impedancije (slika 4.19.b) pokazuje uzorak s umreženim slojem kiseline, a najmanju uzorak čiste bronce.

a)





b)



**Slika 4.19.** Bodeov prikaz za čistu broncu, broncu sa slojem kiseline i broncu s umreženim slojem pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min nakon dva sata izlaganja kiseloj kiši: a) fazni kut i b) modul impedancije.

U tablici 4.8. prikazane su vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka modelom s  $2RQ$  para za uzorak čiste bronce i bronce s umreženim slojem kiseline te modelom s  $3RQ$  para za uzorak sa slojem kiseline.

**Tablica 4.8.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivenih modeliranjem eksperimentalnih podataka za ispitivane sustave pri brzini rotacije disk elektrode 2000 okr./min.

	$Q_F / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_F$	$R_F / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_f / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_{dl} / \mu\text{F s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$
<b>Bronca</b>	-	-	-	53,6	0,79	4,08	144,4	0,74	8,72
<b>Bronca s kiselinom</b>	1,59	0,62	1,39	0,61	0,72	17,2	12,7	0,57	75,6
<b>Bronca s umreženom kiselinom</b>	-	-	-	3,05	0,75	67,5	9,30	0,53	90,7

Prema rezultatima u tablici 4.8. najveći kapacitet filma i kapacitet dvosloja pokazuje čista bronca, a najmanji bronca sa slojem kiseline. Najveći otpor filma i otpor prijenosu naboja pokazuje bronca s umreženim slojem kiseline. Najmanji otpor filma i otpor prijenosu naboja je kod čiste bronce. U odnosu na rezultate dobivene nakon 45 minuta stabilizacije, došlo je do porasta vrijednosti otpora filma za sva tri uzorka, porasta otpora prijenosu naboja za uzorak čiste bronce te pada otpora prijenosu naboja za uzorak bronce sa slojem kiseline i uzorak bronce s umreženim slojem kiseline.

Ispitivanja su provedena na uzorcima, napravljenima u domaćoj radionici, kod kojih je postojao problem sa brtvljenjem zbog čega je došlo do znatnog rasipanja dobivenih rezultata, kao što se može vidjeti iz prikaza rezultata na slici 4.2. Zbog toga nije bilo moguće napraviti pouzdanu analizu ovisnosti brzine korozije o hidrodinamici, tj. brzini rotacije elektrode. Ipak, iz rezultata provedenih istraživanja može se zaključiti da filmovi behenske kiseline dobiveni samo postupkom uranjanja (bronca s kiselinom) kao i oni koji su dodatno umreženi zračenjem (bronca s umreženom kiselinom) pružaju korozijsku zaštitu bronci izloženoj umjetnoj kiseloj kiši. Zaštita je postignuta pri svim ispitivanim brzinama rotacije radne elektrode, kao i nakon 45 minuta i 2 sata izlaganja korozivnom mediju. Načelno su dobiveni veći otpori za broncu s kiselinom, no pri najvećoj brzini rotacije bolju zaštitu pokazuju uzorci bronce s umreženom kiselinom. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije upućuju na to da postupkom uranjanja nastaje deblji film behenske kiseline s vanjskim poroznim dijelom, dok je u slučaju filma dobivenog umrežavanjem zračenjem taj film stanjen nakon izlaganja zračenju, ali i kompaktniji što povoljno utječe na korozijsku zaštitu pri najvećoj brzini rotacije. Može se pretpostaviti da kod izlaganja uzoraka bronce s umreženim slojem kiseline kiseloj kiši dolazi do desorpcije molekula behenske kiseline koje nisu umrežene uslijed slabih interakcija s umreženim filmom.

Kako bi se zaključilo je li proces pod kontrolom prijenosa tvari ili ne, plan je bio grafički prikazati ovisnost recipročnog otpora ( $\frac{1}{R_p}$ ) prema recipročnoj vrijednosti kvadratnog korijena kutne brzine (tzv. Koutecký-Levichev dijagram). Zbog velikom raspršenja kod dobivenih rezultata, iz Koutecký-Levichevog prikaza ne bi bilo moguće očitati je li proces pod kontrolom prijenosa tvari.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivan utjecaj hidrodinamike, odnosno brzine rotacije disk elektrode na korozijsko ponašanje bronce zaštićene nanoprevlakama behenske kiseline. Uspoređivano je korozijsko ponašanje uzoraka čiste bronce, bronce sa slojem behenske kiseline i bronce s umreženim slojem behenske kiseline izloženih umjetnoj kiseloj kiši u stacionarnom stanju i pri brzinama rotacije disk elektrode od 500, 1000 i 2000 okr./min. Korozijsko ponašanje uzoraka ispitano je metodom linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Iako je zbog problema s brtvljenjem došlo do znatnog rasipanja rezultata, može se zaključiti da oba sustava (bronca sa slojem kiseline i bronca s umreženim slojem kiseline) pružaju korozijsku zaštitu bronci izloženoj umjetnoj kiseloj kiši.

U stacionarnom stanju i pri nižim ispitivanim brzinama rotacije disk elektrode bolju zaštitu pružaju filmovi behenske kiseline dobiveni samo uranjanjem (bronca sa slojem kiseline), dok je pri najvećoj ispitivanoj brzini rotacije (2000 okr./min) bolja zaštita postignuta s filmovima behenske kiseline koji su dodatno umreženi zračenjem (bronca s umreženom kiselinom).

## 6. LITERATURA

- [1] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [2] Marušić, K., Matijaković, N., Mihaljević, B., Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self-Assembling Coating of Copper, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018) 973-979.
- [3] Katić, J., Petrić, V., Kraljić Roković, M., Skripta za kolegij stručna praksa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020., Zareb.
- [4] Marušić, K., Otmačić Ćurković, H., Self-Assembling Monolayers of Stearic Acid in Protection of Steel, *Croat. Chem. Acta.*, **91**(2018) 427-433.
- [5] Marušić K., Hajdari Z., Otmačić Ćurković H., Optimizing the Preparation Procedure of Self - Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.*, **61** (2014) 328 – 339.
- [6] Bačić, I., Poboľšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO<sub>2</sub> filmovima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- [7] Mikić, D., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti bornci i brončane patine, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2024.
- [8] Jennings, K.G., Munro, J.C., Yong, T.H., Laibins, P.E., Effect of Chain Length on the Protection of Copper by *n*-Alkanethiols, *Langmuir*, **14**(1998) 6130-6139.
- [9] Neves, R.S., Silva, D.P.B., Motheo, A.J., Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, *Int. Sch. Res. Notice*, (2003) 142493.
- [10] The Human Metabolome Database, Behenic acid, <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000944> (pristup 31. svibnja 2024.).
- [11] Common Chemistry, Docosanoic acid, <https://commonchemistry.cas.org/detail?ref=112-85-6> (pristup 31. svibnja 2024.).
- [12] Britannica, Radiation, <https://www.britannica.com/science/poison-biochemistry/Radiation> (pristup 04. lipnja 2024.)
- [13] Kemijski riječnik, Elektromagnetski spektar, <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (pristup 04. lipnja 2024.)

- [14] Nuclear power, Absorbed dose, <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/radiation-protection/absorbed-dose/absorbed-dose-formula-equation/> (pristup 04. lipnja 2024.).
- [15] Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency, Alpha particles, <https://www.arpsansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/alpha-particles#what-are-alpha-particles> (pristup 04. lipnja 2024.).
- [16] Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency, Beta particles, <https://www.arpsansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/beta-particles> (pristup 04. lipnja 2024.).
- [17] Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency, Gamma radiation, <https://www.arpsansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/gamma-radiation> (pristup 04. lipnja 2024.).
- [18] L'Annunziata, M.F., Radioactivity: introduction and history, Elsevier Science, Oxford, 2007, str. 187-196.
- [19] Murray, L. R., Nuclear Energy, An Introduction to the Concepts, Systems, and Applications of Nuclear Processes, Elsevier Science, Oxford, 2019., str. 225-226.
- [20] Ghobashy, M. M., Ionizing Radiation-Induced Polymerization, u: Djezzar, B., Ionizing Radiation Effects and Applications, IntechOpen, 2018., str. 113-125.
- [21] Pezić, E., Mijić, H., Mihaljević, B., Marusić, K., The effect of media to reduce irradiation dose in crosslinking of self-assembled molecular layer, *Radiat. Phys. Chem.*, **213** (2023) 111235.
- [22] Mayrhofer, K., Oxygen Reduction and Carbon Monoxide Oxidation on Pt-from Model to Real Systems for Fuel Cell Electrocatalysis, Doktorski rad, University of Technology, Vienna, 2006.
- [23] Denault, G., Sonsa, M., Williams, K.-J., Classical Experiments, u: Zoski, C.G., Handbook of Electrochemistry, Southampton, Elsevier Science, 2017, str. 431-469.
- [24] Technical Electrochemistry Group, Determination of Diffusion Coefficient Using a Rotating-Disk Electrode, Department of Inorganic Technology, Prague, [https://old.vscht.cz/kat/download/lab\\_rde\\_eng.pdf](https://old.vscht.cz/kat/download/lab_rde_eng.pdf) (pristup 18.09.2024.).

[25] Smiths Metal Centres, RG7, <https://www.smithmetal.com/pdf/bronze/rg7.pdf> (pristup 18.09.2024.).

[26] Majer, M., Roguljić, M., Knežević, Ž., Starodumov, A., Ferenček, D., Brigljević, V., et al., Dose mapping of the panoramic  $^{60}\text{Co}$  gamma irradiation facility at the Ruđer Bošković Institute-Geant4 simulation and measurements, *Appl. Radiat. Isotopes*, **154** (2019) 108824.

[27] Mjaer, M., Pasariček, L., Knežević, Ž., Dose mapping of the  $^{60}\text{Co}$  gamma irradiation facility and a real irradiated product- Measurements and Monte Carlo simulation, *Radiat. Phys. Chem.*, **214** (2024) 11280.

## ŽIVOTOPIS

Lucija Bertak [REDACTED] Dolazi iz Općine Bistra gdje je završila osnovnu školu Bistra. Nakon završetka osnovne škole upisuje prirodoslovno-matematički smjer u X. gimnaziji "Ivan Supek". Godine 2016. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Ekoinženjerstvo te 2019. godine smjer Kemijsko inženjerstvo. Preddiplomski studij završava 2021. godine te odmah nakon upisuje Diplomski studij Kemijsko inženjerstvo.