

Utjecaj sastava metalne podloge na formiranje zaštitnog filma dugolančane fosfonske kiseline

Osrečak, Magdalena

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:046384>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Magdalena Osrečak

Utjecaj sastava metalne podloge na formiranje zaštitnog filma
dugolančane fosfonske kiseline

Diplomski rad

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

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

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2020.

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financiranju ovog rada u sklopu projekta IP-2019-04-5030.

Iskreno se zahvaljujem mentorici izv.prof. dr. dc. Heleni Otmačić Ćurković na strpljivom i srdačnom mentorstvu, stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Također se zahvaljujem i mag. appl. chem. Dajani Mikić na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada bez koje izrada ovog rada nebi bila moguća, na pruženoj podršci savjetima i strpljenju.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja.

SAŽETAK

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) dugolančanih organskih kiselina nastaju adsorpcijom kiseline na površini oksida metala što dovodi do kiselinsko-bazne reakcije između oksida metala i kiseline. Samoorganizacijom alkilnih lanaca stvara se tanak i kompaktni film na površini.

Samoorganizirajući monoslojevi su jednostavna i novija metoda zaštite materijala, imaju široku primjenu u biologiji, elektronici, nanoelektromehaničkim i mikroelektromehaničkim sustavima i u elektrokemiji. Pokazali su se kao dobri inhibitori korozije na raznim metalnim podlogama.

U ovom radu istraživana je utjecaj sastava metalne podloge na formiranje zaštitnog filma dugolančane fosfonske kiseline. Na taj način nastojalo se poboljšati korozijsku stabilnost uzoraka CuSn6 i PbCu bronci i čistog bakra u umjetnoj kiseljnoj kiši. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije praćeno je korozijsko ponašanje ispitivanih bronci i bakra sa i bez filma 16-fosfonoheksadekanoične kiseline.

Ključne riječi: SAM, fosfonska kiselina, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ABSTRACT

Self-assembled monolayers (SAM) of long-chain organic acids are formed by the adsorption of acid on the surface of oxide-covered metal, resulting in acid-base reaction between metal oxide and acid. Self-organization of alkyl chains creates a very thin and compact film.

Self-assembled monolayers are a simple and new method of material protection, used in many fields such as application in biology, electronics, nanoelectromechanical and microelectromechanical systems and in electrochemistry. They have proven to be good corrosion inhibitors on various metal substrates

In this paper, the influence of the composition of the metal substrate on the formation of a protective film of long-chain phosphonic acid is investigated. In this way, efforts were made to improve the corrosion stability of CuSn₆ and PbCu bronze samples and pure copper in artificial acid rain. The electrochemical impedance spectroscopy is used to examine the corrosion behaviour of studied bronzes and copper with and without the 16-phosphonohexadecanoic acid film.

Keywords: SAM, phosphonic acid, electrochemical impedance spectroscopy

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Korozija	2
2.2. Klasifikacija korozije	3
2.3. Zaštita od korozije	4
2.3.1 Elektrokemijska zaštita	4
2.3.2 Zaštita metala obradom korozivne sredine	5
2.3.3. Zaštita prevlakama	6
2.6. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM).....	7
2.6.1. Struktura SAM-ova	8
2.6.2. Primjena i dosadašnja istraživanja SAM-a.....	9
2.7. Fosfonska kiselina.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Elektrokemijske metode.....	17
3.1.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike).....	18
3.1.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (AC- tehnike).....	21
3.2. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR).....	24
3.3 Kontaktni kut	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. CuSn ₆ elektroda.....	26
4.2. PbCu elektroda.....	33
4.3. Cu elektroda.....	38
4.3. Polarizacijski otpor	44
4.4. FTIR.....	45
5. ZAKLJUČAK.....	46
LITERATURA.....	47
ŽIVOTOPIS	50

1. UVOD

Korozija i korozijski procesi su nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biološkim agensima. Imaju sve veću ulogu u današnjoj tehnologiji, građevini i svim ostalim dijelovima industrije zbog povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije, upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade, upotrebe metala za specijalnu primjenu, uporabe rijetkih i skupih metala, pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla. [1]

Zaštita od korozije poprima sve veći značaj iz sigurnosnih, ali i ekonomskih razloga. Koriste se različite tehnike kako bi se zaštitila površina materijala i osigurala njegova korozijska otpornost i samim time i dugotrajnost. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) organskih spojeva su jednostavna i novija metoda zaštite materijala. SAM-ovi se na površinu metala, metalnog oksida ili legure vežu kemisorpcijom tvoreći gusto pakirane, uređene tanke filmove. Priprema SAM-ova je jednostavna i ne zahtijeva velike količine kemikalija, ne djeluje štetno na okoliš stoga je ova metoda veoma jeftina te ima sve veću primjenu. [2]

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj sastava metalne podloge na formiranje zaštitnog filma dugolančane fosfonske kiseline. Na taj način nastojalo se poboljšati korozijsku stabilnost uzoraka CuSn6 i PbCu bronci i čistog bakra u umjetnoj kiseloj kiši.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Korozija

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Korodirani mogu metali i drugi materijali kao na primjer keramika, polimerni materijali, beton te staklo. Korozija je spontani proces koji se ne može spriječiti samo se može usporiti. U današnje vrijeme potrebno je posvetiti puno više pažnje koroziji metala zbog povećane upotrebe metala u svim područjima tehnologije, upotrebe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog intenziteta kao teške konstrukcije, upotrebe metala za specijalnu primjenu ili zbog uporabe rijetkih i skupih metala te zbog pojačane korozivnosti okoline zbog povećanog zagađenja zraka, vode te tla. Korozija je skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se nalazi najčešće u prirodi. Metali se većinom u prirodi nalaze u vezanom stanju. Sirovine za dobivanje metala metalurškim procesima su rude i metalni oksidi. Metalno stanje je ono koje sadrži visoku energiju te je prirodna težnja metala da reagira s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelazi u stanje niže energije. Više energetske stanje je nestabilnije te metal spontano prelazi u stanje niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije. Korozija je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Produkti korozije su u stabilnijem, energetski nižem stanju, a sastavom slični rudama. Kao što vidimo iz prikazanog grafa na slici 2.1. metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije stanje spojeva (oksida i druge) iz kojih su dobiveni. [1]



Slika 2.1. Energetske promjene pri dobivanju i koruziji metala [3]

2.2. Klasifikacija koruzije

Proces koruzije može se klasificirati na više načina: s obzirom na mehanizam djelovanja, izgledu koruzijskog oštećenja ili na koruzivne sredine. Prema mehanizmu djelovanja koruzija se može podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku koruziju. Kemijska koruzija se odvija prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija, u plinovima, u odsutnosti vode na površini metala, obično pri visokim temperaturama. Elektrokemijska koruzija odvija se u elektrolitu prema zakonima elektrokemijske kinetike. [3]

Koruzija s obzirom na izgledu koruzijskog oštećenja može biti jednolika koja je ujedno i najčešći oblik i odvija se preko čitave površine metala te se lako uočava.

Jamičasta ili pitting koruzija je lokalizirani oblik koruzije koji nastaje najčešće zbog razlike u svojstvima koruzijskog okoliša i samog materijala na mikroskopskoj razini. Teško se uočava i prati radi čega je opasnija od jednolike koruzije.

Koruzija u procjepu je lokalizirani oblik koji se pojavljuje na dijelu metala koji se nalazi u zaštićenom ili ograničenom okolišu s obzirom na ostatak metala.

Lokalna koruzija nehrđajućih čelika može nastati uslijed pojave diferencijalne aeracije zbog prisutnosti vlage.

Interkristalna korozija je lokalizirani oblik koji se odvija uz granicu zrna metala ili legure. Do korozije uz granicu zrna dolazi zbog prisutnih precipata i segregata.

Transkristalna korozija najčešće nastaje u visokolegiranim čelicima u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika.

Kontaktna (galvanska) korozija je elektrokemijska korozija uslijed kontakta dva različita metala u prisutnosti elektrolita.

Podjela korozije prema korozivnim sredinama atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija zbog lutajućih struja, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitima, korozija u elektrolitima, korozija u moru, korozija u betonu, korozija u ljudskom tijelu i kontaktna korozija.

Posebne vrste korozije su napetosna korozija, vodikova krtost, korozijski zamor, tarna korozija, erozijska korozija, biokorozija te mikrobiološka korozija. [3]

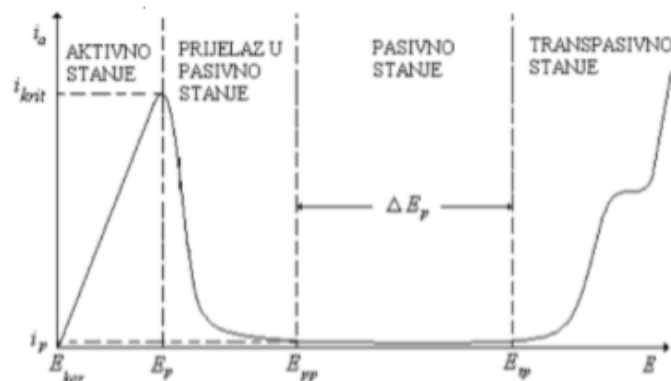
2.3. Zaštita od korozije

Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, ugrožava zdravlje ljudi, ekološke katastrofe, uzrokuje gubitke u proizvodnji te mnoge druge probleme. Zbog toga se metal zaštićuje od procesa korozije primjenom različitih metoda. Najčešće se primjenjuje elektrokemijska zaštita, zaštita obradom korozijske sredine te zaštita prevlakama. [1]

2.3.1 Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita se najčešće primjenjuje kod zaštite metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za zaštitu premazima, na primjer cjevovodi, brodovi, izmjenjivači topline, kondenzatori itd. Zaštita može biti katodna i anodna ovisno o načinu polarizacije. Katodna zaštita se temelji na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala odnosno pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Katodna zaštita može biti djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran. Katodna zaštita protektorom odnosno žrtvovanom anodom u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitim metalom. Na površini metala koji se katodno odnosno u negativnom smjeru polarizira nastat će višak elektrona koji će

ubrzati katodno reakciju i tako usporiti anodnu reakciju otapanja metala. [1] Anodna zaštita može se provoditi na dva načina, izvorom istosmjerne struje i protektorom. Anodna zaštita je elektrokemijska zaštita povećanjem korozijskog potencijala na vrijednosti kod kojih se metal nalazi u pasivnom stanju, odnosno tehnika zaštite metala od korozije koja se ostvaruje polarizacijom konstrukcije u anodno područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Na slici 2.2 prikazana je anodna polarizacijska krivulja metala koja pokazuje aktivno-pasivni prijelaz.[4]



Slika 2.2 Anodna polarizacijska krivulja metala [3]

Anodnom polarizacijom preko vanjskog izvora istosmjerne struje korozija metala se smanjuje održavanjem u području pasiviranja. Anodna zaštita protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji želimo zaštititi. Katodni protektor se naziva elektropozitivniji metal i zaštita njime može se ostvariti ako je korozijski potencijal protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Elektrokemijska zaštita može nam pružiti veliku sigurnost, ekonomičnu zaštitu metala od korozije ako se pravilno izvede te ima izvanredne tehničke mogućnosti. Troškovi elektrokemijske zaštite u usporedni s uštedama koje ona pruža su jako mali. [1]

2.3.2 Zaštita metala obradom korozivne sredine

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Ove metode primjenjuju se za zaštitu izmjenjivača topline, kondenzatora, cisterni za držanje ili transport kiselina ili drugih agresivnih otopina. Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine

moгу se ukloniti na više 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 malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Inhibitori se mogu podijeliti prema sastavu i svojstvima u više kategorija, anorganske i organske, alkalne i neutralne, hlapljive i nehlapljive, oksidirajuće i neoksidirajuće i dr. Prema mehanizmu djelovanja inhibitori se dijele na anodne, katodne te mješovite. Anodni inhibitori će stvarati filmove oksida ili slabo topljivih soli na anodnim mjestima i time raditi barijeru koja će izolirati temeljni metal. Katodni inhibitori koče katodni proces tako da djeluju ili na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika te djeluju kao taložni inhibitori tako da tvore netopljive produkte na lokalnim katodama. Mješoviti inhibitori su najčešće organski spojevi koji imaju i anodno i katodno djelovanje te se adsorbiraju na metalnu površinu. [1]

2.3.3. Zaštita prevlakama

Kvalitetno prevlačenje metalnog predmeta moguće je samo uz dobru pripremu njegove površine. Potrebno je ukloniti sve nečistoće s površine kao što su na primjer produkti korozije, masnoće i dr. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu proizvoda. [1] Priprema površine za zaštitu temelji se na mehaničkoj obradi, odmašćivanju, kemijskoj obradi i elektrokemijskoj obradi. Mehaničkom obradom skidaju se korozijski produkti i ona se sastoji od postupka brušenja, poliranja, obrade u bubnjevima, četkanja, pjeskarenja. Odmašćivanje je potpuno uklanjanje masnih tvari s površine metala i provodi se pomoću lužnatih otopina, pomoću organskih otapala, ultrazvukom te elektrokemijsko odmašćivanje koje može biti anodno, katodno ili kombinirano. Kemijska obrada je nagrivanje ili dekapiranje u otopinama kiselina, soli i lužine te može biti kiselinsko dekapiranje ili lužnato dekapiranje. Elektrokemijska obrada uključuje elektrokemijsko nagrivanje, katodno i anodno i elektrokemijsko poliranje. Zaštita prevlakama može biti metalnim, anorganskim nemetalnim ili organskim prevlakama. Najčešće korištene su organske prevlake koje se sastoje od veziva, pigmenta i otapala. [3]

2.6. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM)

Samoorganizirajući monoslojevi ili SAM-ovi (engl. *Self assembled monolayers*) su uređene molekularne formacije nastale kemisorpcijom površinski aktivnih (organskih) tvari na čvrstu površinu.[5] SAM-ovi su visoko uređeni filmovi koji se sintetiziraju vrlo jednostavnim procesima koji imaju niske cijene, a imaju vrlo mali broj defekata te su bitni u istraživanjima za dokazivanje mehanizama kompleksnih procesa poput korozije, trenja, kvašenja, habanja, adhezije te rasipanja površinskog naboja. SAM-ovi nastaju spontano, adsorpcijom molekula na granicu faza čvrsto-tekuće i čvrsto-plinovito. Formiranje monoslojeva je termodinamički stabilan proces jer do njega dolazi spontano. SAM-ovi se mogu samostalno obnavljati u prisutnosti molekula adsorbata. [2]

Neka od najvažnija svojstva SAM-ova su:

- SAM-ovi se mogu formirati na grubim i nepravilnim površinama jednako kao i na glatkim površinama, ali i na teško dostupnim površinama
- oštećeni monoslojevi mogu se regenerirati in situ, ako su prisutne molekule adsorbata u njegovoj okolini
- na svojstva SAM-ova se može utjecati modifikacijom molekula koje ga čine
- kako komponente SAM-ova tvore monoslojeve, mala količina adsorbata može prekriti velike površine
- termodinamički su stabilni

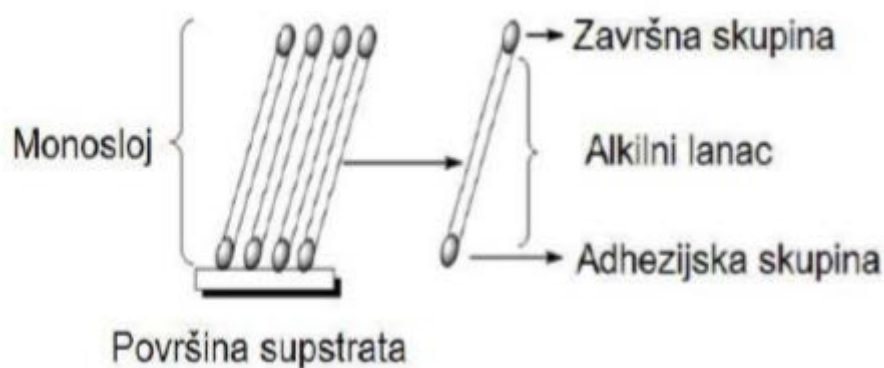
Nedostatak SAM-ova proizlazi iz njihove termičke, mehaničke i oksidacijske nestabilnosti. [6] Obično su formirani od grupa malih organskih molekula te su dimenzija manjih od par nanometara. SAM-ovi su stoga idealni za modifikaciju međufazne površine uz minimalnu potrošnju kemikalija. [7]

Zanimanje za ove materijale posljednjih se godina naglo razvijalo, djelomično i kao izravan odgovor na različite tehnološke zahtjeve. Kontrola adhezije, sprečavanje korozije, razvoj novih postupaka za proizvodnju elektroničkih uređaja ili razumijevanje kvašenja samo su neki od različitih interesa koji su potaknuli značajna istraživanja koja uključuju SAM-ove.[7] Primjena ovakvih sustava je vrlo raznolika, a

svoje mjesto nalazi u elektroničkim uređajima, sensorima i biosenzorima, elektrokatalizi, medicini te korozijskoj zaštiti.[8,9]

2.6.1. Struktura SAM-ova

Molekule koje mogu formirati SAM-ove su općenito organski spojevi koji se sastoje od tri glavne karakteristične skupine. Slika 2.3.. prikazuje strukturu takvih molekula i njihovu adsorpciju na površinu supstrata. [10] Skupina glave ili adhezijska skupina ima specifični afinitet prema površini metala, funkcionalna je skupina koja se kemisorpcijom veže na površinu. Na stabilnost spoja na površini metala utjecat će jakost kemijske veze između funkcionalne skupine i supstrata. Drugu skupinu čini alkilni lanac koji svojom duljinom utječe na proces samoorganizacije i uređenost slojeva zbog elektrostatskih interakcija među lancima susjednih molekula, a treća skupina repa ili završna skupina je izložena na vrhu sloja te se njome mogu kontrolirati fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine te se ona bira ciljano. Dugolančane alifatske molekule s funkcionalnim skupinama „glave“ kao što su silani, tioli, karboksilne kiseline, fosfonske kiseline, sulfonske kiseline i hidroksiamidne kiseline se najčešće koriste za modifikaciju metalnih supstrata. Izbor funkcionalne skupine „glave“ ima ključnu ulogu u stabilnosti SAM-ova.[11]Neki od najčešće korištenih SAM-ova su oni koji kao završnu funkcionalnu skupinu imaju halogen, cijanid, tiocijanid, metil eter, acetat, tioacetat, vinil, metil ester i dr.[9] Formiranje SAM-ova odvija se najprije brzom adsorpcijom koja će trajati nekoliko sekundi ili minuta praćenom sporom reorganizacijom sve dok se ne stvori uređeni i stabilan film na površini.



Slika 2.3. Prikaz adsorpcija SAM-ova na površinu supstrata [10]

Samoorganizacija monoslojeva je spontani proces kojem prethodni uranjanje supstrata u otopinu koja će sadržavati molekule adsorbata koji će se potom adsorbirati i doći će do formiranja visoko uređenih molekularnih monoslojeva koji će kao rezultat dati stabilnu gustu strukturu. Van der Waalsovima intermolekularnim silama između alkilnih lanaca postiže se uređena i gusto složena struktura monoslojeva. [12]

2.6.2. Primjena i dosadašnja istraživanja SAM-a

Samoorganizirajući monoslojevi imaju široku primjenu u biologiji, elektronici, nanoelektromehaničkim i mikroelektromehaničkim sustavima i u elektrokemiji. Glavni razlozi primjene SAM-ova su mali utrošak kemikalija što znači i jeftiniju zaštitu, imaju dobru kontrolu vlaženja i prijanjanja te otpornost na kemikalije. [13]

Neke od najčešće primjenjivanih SAM-ova su karboksilne kiseline na Al_2O_3 , Ag_2O , te na staklu, fosfonske kiseline se mogu primjenjivati na dvo- ili trovalentnim metalnim oksidima, tioli na zlatu, srebru, platini ili na bakru, alkosiloksani na Al_2O_3 , SiO_2 , staklu, amini i alkoholi na platini, tioeteri i disulfidi na zlatu. Najbolje dostupni definirani materijali za proučavanje SAM-ova su formirani od raznih organosumpornih komponenata, posebice alkana na metalnim površinama poput onih koje formiraju Au, Ag i u manjoj mjeri Cu. [7]

Istraživanja o utjecaju veličine alkilnog lanca na svojstva SAM filmova pokazala su da korištenje dugolančanih molekula povećava životni vijek premaza i učinkovitost zaštite, vjerojatno zbog kondenzacije kompaktnih i kristaličnih monoslojeva.[14] SAM-ovi kada djeluju kao zaštitne prevlake fizičke su prepreke koje blokiraju pristup korodirajućim vrstama prema zaštićenoj površini, a njihova zaštitna učinkovitost posebno je povezana s dužinom alkilnog lanca i prirodom završne skupine. [15] Uzimajući u obzir SAM-ove sa sličnim duljinama alkilnog lanca neka istraživanja pokazala su da završna skupina može biti optimirana na različite načine. Korištenje hidrofobnih skupina može poboljšati zaštitu korozije jačanjem barijernih svojstava, ali kada korozija počne, film se brzo raspada. Korištenje hidrofilnih skupina (-OH i -COOH) na položaju završnih skupina smanjuje se učinkovitost blokiranja, ali kad počne korozija, adsorbirane molekule mijenjaju

orijentaciju na površini i zaštita od korozije je poboljšana.[16] SAM-ovi se koriste i kao temeljni premazi jer imaju prirodno blokirajući učinak, na taj način poboljšavaju adheziju sekundarnih prevlaka i daju dodatnu zaštitu. Završna skupina se bira kako bi poboljšala prijanjanje premaza uslijed fizičkih interakcija ili za stvaranje kemijske veza sa sekundarnom prevlakom. Razvoju zaštitnih premaza od korozije na temelju SAM-ova dodatno pridonosi mogućnost dvostruke funkcije premaza. [17]

Neves i sur. [13] su proučavali zaštitu aluminijske legure oktadecil-trimetil silanom i propil- trimetoksi silanom i zaključili da ovi spojevi mogu biti prikladni za zaštitu legure jer mogu tvoriti kompaktne i jednolike prevlake preko oksidnih površina u kratkom vremenu izlaganja legure supstratu.

Zamborini i Crooks su u svom istraživanju aluminijske legure dali dobru polaznu točku za buduću primjenu siloksanskih SAM-ova na zaštitu od aluminijske legure od korozije. Monoslojevi na površini legure pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru i djelomično onemogućavaju koroziju. SAM- ovi djeluju kao zaštitni premazi i onemogućavaju prodor korodirajuće vrste do površine legure. [16]

Losego je sa svojim suradnicima ispitivao uređenost monoslojeva fosfonskih kiselina na ITO(inidij kositar oksidu) površini te su zaključili da se prilikom povećanja duljine alkilnog lanca od 8 do 18 ugljikovih atoma povećava i uređenost monoslojeva. Mikroskopskim atomskim silama zaključili su da hrapavost površine ima loš utjecaj na uređenost monoslojeva.[18]

U istraživanju koje su proveli Fonder, Minet i drugi oko prijanjanja molekula alkilfosfonskih derivata na površinama bakrovog oksida predložen je novi pristup modifikacije površine bakra, uzimajući u obzir prisutnost prednost prirodno prisutnog oksidnog sloja, koristeći derivate fosfonske kiseline. Bakreni supstrati su kemijski oksidirani i uspješno modificirani s n-dodecilsfosfonskom kiselinom. Karakterizacija površine izvršena je mjerenjem kontaktnog kuta. [19] Modifikacija površine bakra pomoću organskih molekularnih sklopova je izvanredna i moćna metoda prilagodbe svojstava površine, zbog svoje jednostavnosti, prilagodljivosti i obnovljivosti [18]. Na podlogama poput bakra samoorganizirajući spojevi poput organotiola ili organoselenoli derivata kemijski adsorbiraju se na površini uz značajno smanjenje inicijalnog oksida sloj. [19]

Proces formiranja SAM-ova karboksilnih kiselina predstavlja kiselinskobaznu reakciju čija je pokretačka sila formiranje površinskih soli između fosfonskih aniona i površinskih metalnih kationa. [19]

Tao je ispitivao kako su strukture SAM-a karboksilnih kiselina na podlozi bakra, aluminijska i srebra određene supstratima i dužinom lanca. Zaključio je kako srebro pruža jedinstvenu podlogu za karboksilnu skupinu koja se u visokom stupnju vezala za površinu te je čak i kod karboksilnih kiselina sa kratkim lancima nastao gusti sloj na površini. Porastom duljine lanca SAM-ovi na srebrnoj podlozi poprimaju kristaliničnu strukturu. Na površini bakra i aluminijska kako se lanac produljivao veća je bila kohezivna interakcija sa površinom. [20] U drugom istraživanju je Tao sa svojim suradnicima istraživao utjecaj para HCl-a na SAM-ova n-alkanoičnih kiselina na srebru, bakru i aluminijsku. Cu i Ag SAM-ovi imaju izrazito različite vrste struktura, ovisno o dužini alkilnog lanca i metalu supstrata, dok su SAM-ovi na Al su otporni na izlaganje HCl-u, zbog kemijske inertnosti supstrata. [21]

Primjena SAM-ova na željezu kao i mnogim drugim metalima može biti problematična zato što oksid ne prijanja čvrsto na površinu metala i lako se ljušti izazivajući pitting koroziju. Opsežno otpuštanje metala u konačnici uzrokuje strukturnu slabost i raspad metala. Određeni metali poput aluminijska tvore vrlo tvrdu oksidnu prevlaku koji se čvrsto veže na površinu metala, sprečavajući daljnju izloženost kisiku i koroziji. [22]

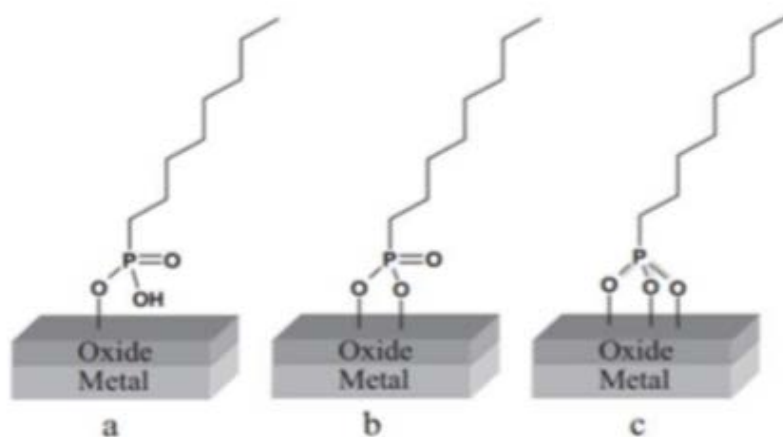
U istraživanju koje su proveli Boissezone i suradnici zaključili su da kraći lanci nisu skloni samoorganiziranju na podlozi titanova oksida pri čemu zaostaju neizreagirane hidroksilne skupine na površini. Povećanjem duljine lanca poboljšavaju se Van der Waalove interakcije i nastaju gušći slojevi na podlozi. Fosfonska kiselina na silikagelu nije optimalni izbor zbog potrebne velike energije aktivacije te je slaba kemijska stabilnost veze na granici između organske faze i površine SiO₂. [23]

2.7. Fosfonska kiselina

Fosfonske kiseline su oksokiseline u kojima je jedan kisikov atom vezan dvostrukom kovalentnom vezom i dvije hidroksilne skupine vezane su jednostrukim kovalentnim vezama na nesupstituirani ili supstituirani fosforov atom. [24]

Sadrže $RPO(OH)_2$ skupine, gdje R može biti alkilni lanac ili aromatski prsten. Fosfonske kiseline su na sobnoj temperaturi u krutom stanju te su stabilne u agresivnim uvjetima poput dugotrajnog izlaganja visokim temperaturama. Topljive su u polarnim otapalima, a neke i u vodi, što ovisi o R skupni vezanoj za fosfonsku skupinu. Fosfonske kiseline su ekološki prihvatljive organske kiseline koje mogu stvarati samoorganizirajuće monoslojeve na površini metalnih oksida. Postižu snažne interakcije s površinama zbog čega se očekuje malo ili nikakvo otpuštanje metalnih iona u okoliš čak i u ekstremnim uvjetima. [25] Fosfonske kiseline se na površinu metala vežu preko fosfonske skupine. Jedna od glavnih prednosti njihove primjene ispred karboksilnih kiselina je formiranje jače veze s oksidima metala. [26]

Na kemisorpciju fosfonskih kiselina na metalne okside utjecat će reakcijski uvjeti, temperatura, pH vrijednost, koncentracija i vrsta otapala, vrsta metalnog oksida. Prisutnost tri kisikova atoma u adhezijskoj skupini omogućava fosfonskim kiselinama mono-, bi- i tridentatni način vezanja (slika 2.4.) u kombinaciji s mogućim elektrostatskim i interakcijama vodikovim vezama. Sva tri kisikova atoma mogu se vezati na isto mjesto na metalu (kelacija) ili se povezati na različite atome metala na površini. [27] Takvi slojevi su nestabilni u vodenom mediju te će način vezanja ovisiti o vrsti i prirodi supstrata. [19]



Slika 2.4.. Shematski prikaz (a) mono-, (b) bi- i (c) tridentantnog vezanja molekule fosfonske kiseline na oksidiranu površinu [19]

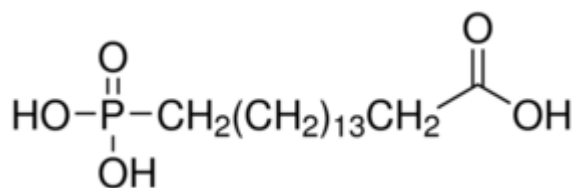
3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada je praćenje utjecaja sastava metalnih podloga na formiranje zaštitnog filma dugolančane fosfonske kiseline. U tu svrhu korištene su pločice od čistog bakra te dvije vrste bronci : CuSn6 (sastav Cu-94,15%, Sn-5,85%) i PbCu (Cu-86,20%, Sn-9,12%,Zn – 2,10%, Pb-1,17%, Fe-0,81%) Na svaki uzorak je zalemljena je bakrena žica. Uzorci su nakon toga zaliveni dvokomponentnom epoksidnom smolom (proizvođača Nova-chem. d.o.o.) što je prikazano na slici 3.1. Izložena površina brončanih uzoraka bila je 1 cm², a uzorka od bakra 1,54cm².



Slika 3.1. Zalijevanje radnih elektroda u epoksidnu smolu

Cilj rada je ispitati djelovanje 16-fosfonoheksadekanoične kiseline koja je pripravljena otapanjem 0,03364g uzorka (16-Phosphonohexadecanoic acid, proizvođača Sigma-Aldrich, slika 3.2.) u 100ml etanola kako bi se pripremila 10⁻³ M otopina.



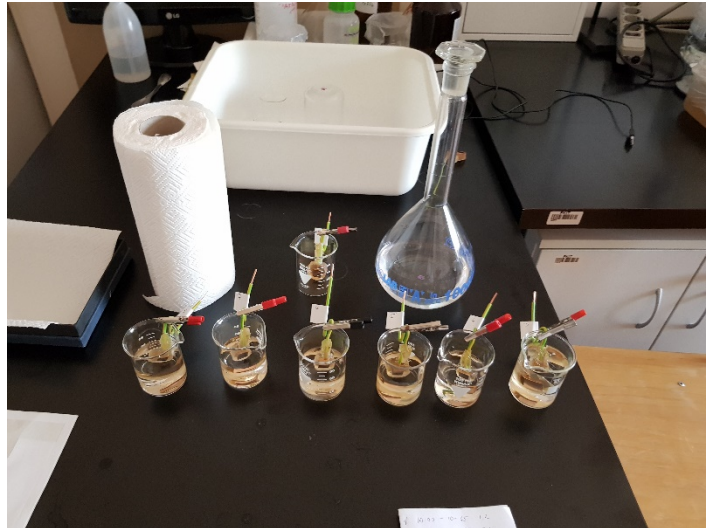
Slika 3.2. Prikaz 16-fosfonoheksadekanoične kiseline

Prije nanošenja monoslojeva svaki uzorak je mehanički brušen i poliran na uređaju Buehel MetaServ 250 Grinder- Polisher, slika 3.3. (pri tome su korišteni brusni papiri različitih gradacija, 800-1200-2500. Nakon mehaničke pripreme uzoraka, oni su odmašćeni u etanolu kako bi se uklonili ostaci nečistoća koristeći ultrazvučnu kupelj 1-2 minute te potom dobro isprani u vodovodnoj vodi te zatim redestiliranoj vodi. Uzorci su stavljeni na oksidaciju u peć na 80 °C na 24h. Nakon oksidacije uzorci su uronjeni u prethodno pripremljenu otopinu fosfonske kiseline te stavljeni u peć na adsorpciju na 40 °C na 20h. Završno formiranje monosloja vrši se u peći pri 80°C u intervalu od 5h.

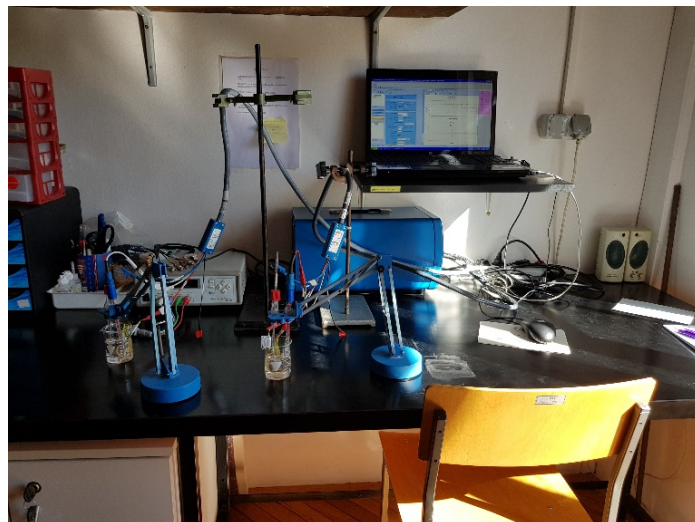
Nakon što su se formirali monoslojevi, uzorci su uronjeni u umjetnu kiselu kišu (slika 3.4.) te je vršeno elektrokemijsko ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Kisela kiša je pripremljena tako da se u redestiliranoj vodi otopi 0,2 g/l NaNO₃, 0,2 g/l Na₂SO₄ i 0,2 g/l Na(HCO₃)₂. Potom se otopina ostavi u otvorenoj posudi na magnetskoj miješalici kako bi se apsorbirao CO₂ iz zraka. Nakon tri dana otopina se zakiseli 0,5 M sumpornom kiselinom na pH vrijednost 5. Za elektrokemijsko ispitivanje koristila se aparatura prikazana na slici 3.5. kao protuelektroda korištena je platina, a referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda. Na slici 3.5. prikazana je korištena aparatura, a na 3.6. je prikazan korišteni troelektrodni sustav.



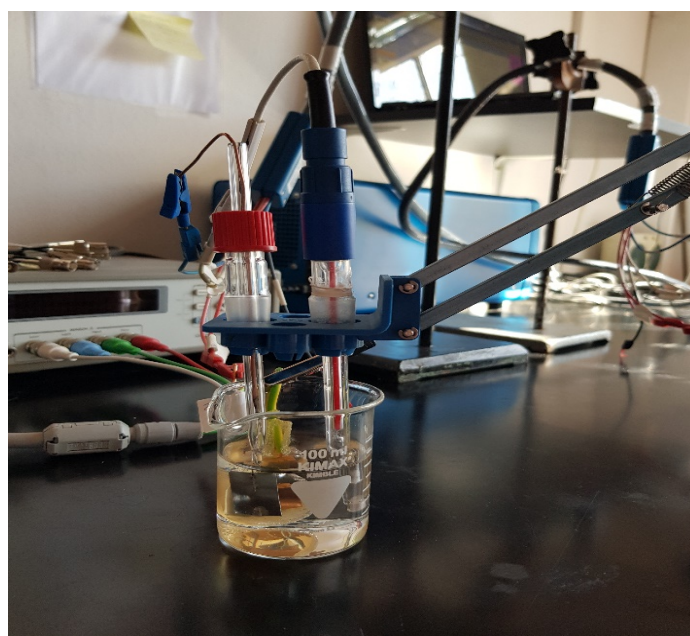
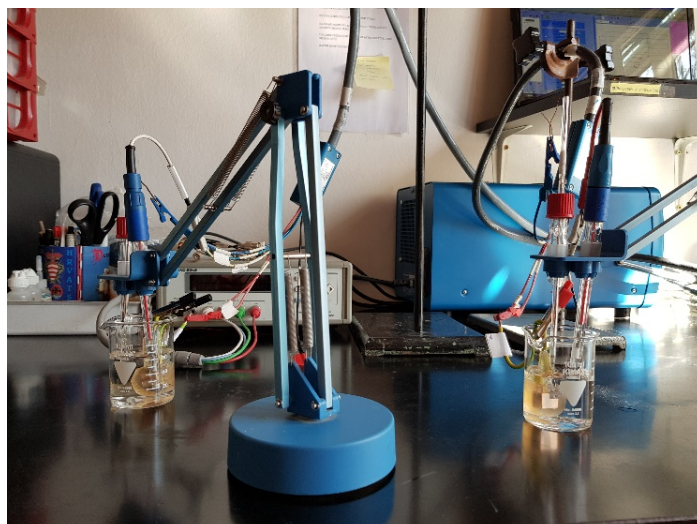
Slika 3.3. Uređaj za poliranje uzorka



Slika 3.4 Elektrode uronjene u otopinu kisele kiše



Slika 3.5. Prikaz korištene aparature



Slika 3.6. Troelektrodni sustav

FTIR-ATR mjerenja provedena su na uređaju Perkin-Elmer Spectrum u području od 4000 do 650 cm^{-1} , sa rezolucijom od 0.5 cm^{-1} , uz 10 skeniranja po uzorku (slika 3.7.).



Slika 3.7. FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR komorom

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je pri atmosferskim uvjetima na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH (slika 3.8.) metodom položene kapi. Kao testna kapljevina korištena je deionizirana voda. Volumen testne kapljevine od 2 μL injektira se na površinu uzorka te goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslone računala i određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm. Na svaki uzorak injektirano je po desetak kapi testne kapljevine kako bi se dobile srednje vrijednosti kontaktnih kutova.



Slika 3.8. Goniometar, instrument za mjerenje kontaktnog kuta, DataPhysics OCA 20 Instrument

3.1. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom ili DC- tehnike, *engl. direct current tehnics* i tehnike s izmjeničnom strujom ili AC- tehnike, *engl. alternating current tehnics*. [1]

3.1.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike)

DC-tehnike se većinom zasnivaju na polarizaciji u širokom području potencijala, prilikom koje dolazi do narušavanja ravnoteže sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Zato ove tehnike spadaju u destruktivne metode.[28] Cilj mjerenje je snimanje polarizacijske krivulje struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od radne, referentne i pomoćne elektrode. Elektrode se spajaju na potenciostat, pomoću kojeg se kontrolira električni napon ili galvanostat, koji kontrolira tok električne struje. Na potenciostatičkoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora.

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi koja je temelj elektrokemijske kinetike :

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

j -gustoća struje

j_o -gustoća struje izmjene

η - prenapon, $\eta = E - E^0$

α -koeficijent prijenosa (vrijednosti od 0 do 1)

z - broj elektrona

F - Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

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

T -termodinamička temperatura (K)

Reakcija redukcije se usporava povećanjem prenapona, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler- Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik :

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

Koja logaritmiranjem prelazi u oblik :

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_o + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (3)$$

koji se može pisati i u obliku : $\eta = a + b \log j$ što predstavlja Tafelovu jednadžbu

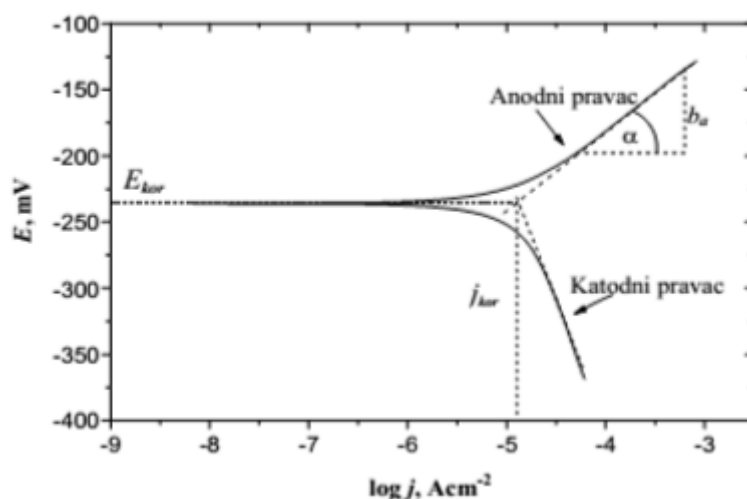
$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_o \quad (4)$$

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_o \quad (5)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (6) \text{ nagib anodnog Tafelovog pravca}$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (7) \text{ nagib katodnog Tafelovog pravca}$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E=E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Slika 3.9. prikazuje postupak određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije. [1]



Slika 3.9. Princip Tafelove ekstrapolacije [1]

Određivanje polarizacijskog otpora je metoda u kojoj je polarizacijski otpor mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u

neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E=E_{kor} \pm 15$ mV) Mansfeld je pokazao da je odnos struje i potencijala u tom području linearan zato se ova metoda još naziva metoda linearne polarizacije. Vrijednost polarizacijskog otpora R_p određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (8)$$

gdje je S - površina radne elektrode

na temelju Wagner- Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala :

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (9)$$

I -jakost struje

I_{kor} - jakost korozijske struje

E - potencijal

E_{kor} - korozijski potencijal

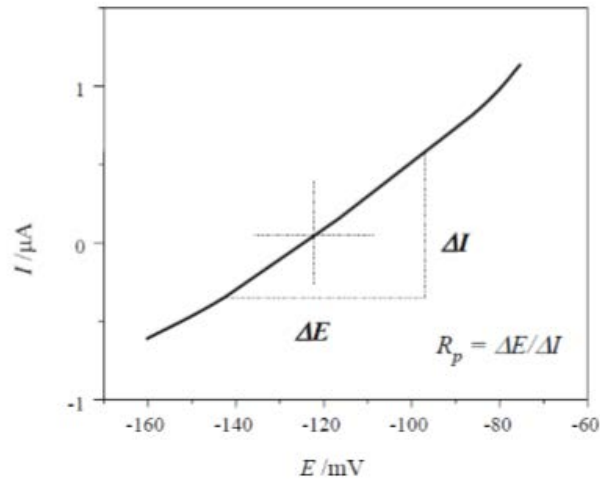
b_a i b_k - nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

Stern i Geary su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a+b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a+b_k)} \quad (11)$$

Na slici 3.10. je prikazano određivanje polarizacijskog otpora prema Mansfeldu :

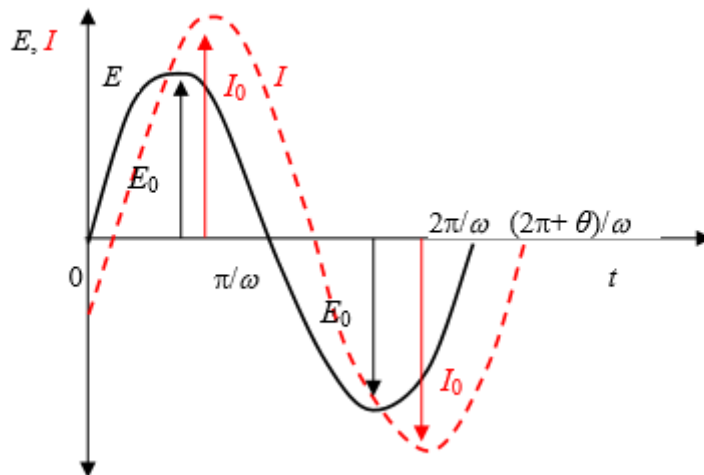


Slika 3.10. Određivanje polarizacijskog otpora prema Mansfeldu [1]

3.1.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (AC- tehnike)

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) osniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao frekvenciju. Ova metoda je moćno sredstvo u studiranju korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza zato što ne uključuje linearnu promjenu potencijala i moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti za razliku od DC- tehnika gdje su moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala.[29] DC- tehnikom koja se osniva na polarizaciji dolazi do narušavanja sustava što uzrokuje promjenu stanja površine elektroda i njene okoline stoga EIS ima prednost pri istraživanjima koja se odvijaju na granici faza. [1] Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS. [30]

U teoriji istosmjerne struje potencijal ne ovisi o vremenu, frekvencija je jednaka nuli. Otpor se definira Ohmovim zakonom i skalarna je veličina. U teoriji izmjenične struje potencijal nije konstantan te je frekvencija različita od nule. Slika 3.11. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I . Krivulje E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu su pomaknute jedna od druge, nisu u fazi.



Slika 3.11. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuća struja [28]

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad (12)$$

$$I(t) = I_0 \sin \omega t + \theta \quad (13)$$

Gdje je $E(t)$ - trenutačni potencijal u bilo kojem vremenu, t , V

E_0 -amplituda, V

ω -kutna frekvencija, $\omega=2\pi f$, Hz

f - frekvencija, Hz

$I(t)$ - trenutačna struja u bilo kojem vremenu, t , A

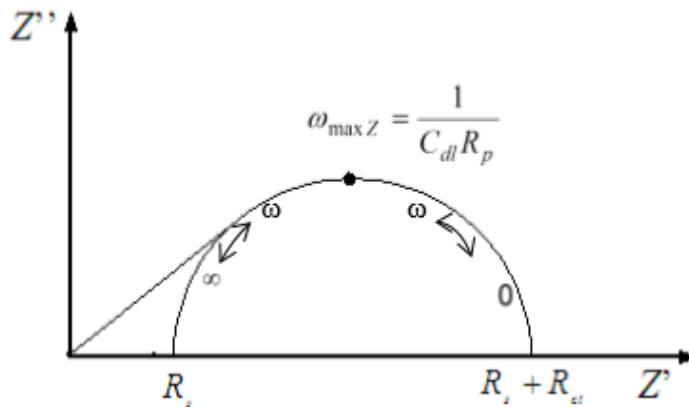
I_0 - amplituda, A,

θ - fazni kut, s^{-1}

U slučaju izmjeničnog strujnog kruga protok elektrona mogu sprječavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija odnosno otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Analogna jednačina Ohmovom zakonu koja vrijedi je : $\Delta E = \Delta I Z$, gdje Z predstavlja impedanciju ili kompleksni omjer čija je mjerna jedinica Ohm (Ω). Impedancija se ne može odrediti realnim brojem, potrebno je više različitih veličina (otpor, kapacitet, induktivitet) stoga je ona vektorska veličina.

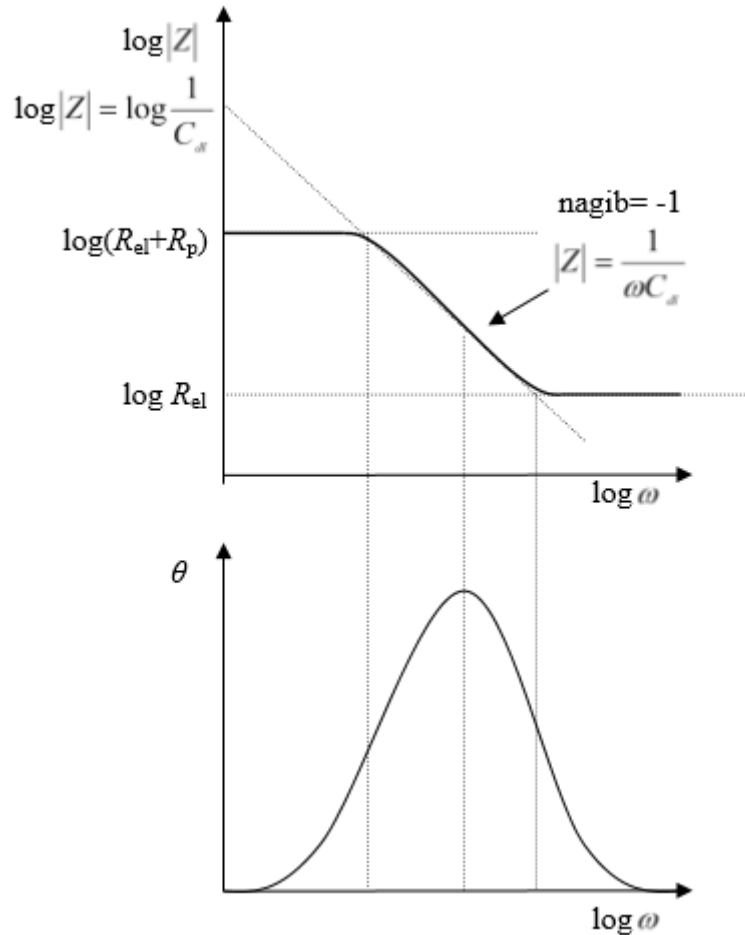
Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije temelji se na mjerenju impedancije u širokom spektru frekvencija sinusoidalnog signala, obično od 100 Hz do 10mHz. Koriste se dva impedancijska prikaza, Nyquistoveov i Bodeov prikaz. [28]

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 3.12. je prikazan dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.



Slika 3.21. Nyquistov dijagram [28]

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, faznog kuta o logaritmu frekvencije. Na slici 3.13. je prikaz Bodeova dijagrama za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 3.13. Bodeov dijagram [28]

Nyquistov dijagram nam prikazuje da na najvišim frekvencijama, koje su lijevi dio polukruga na dijagramu impedancija je uvjetovana ohmskim otporom, otporom elektrolita, a na najnižim frekvencijama koje su na dijagramu desna strana polukruga posljedica i polarizacijskog i ohmskog otpora. Polarizacijski otpor određuje se ekstrapolacijom kapacitivne petlje na realnu os, dok se kapacitet dvosloja (Cdl) računa iz dobivene frekvencije maksimuma ($\omega_{\max}Z$). Iz Bodeovog dijagrama možemo slično zaključiti, a dobivene frekvencije maksimuma razlikuju u odnosu na Nyquistov prikaz. Bodeov dijagram češće se koristi u slučaju kada imamo veliku disperziju točaka te je otežano prikazivanje Nyquistovim dijagramom.[1]

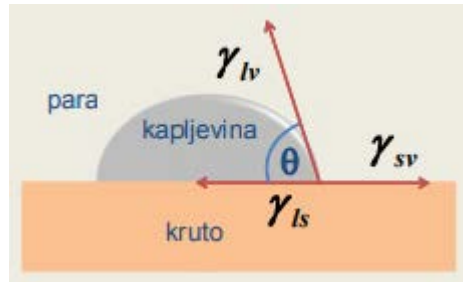
3.2. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija ili Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR) je instrumentalna metoda koja kao medij i područje rada koristi infracrveno zračenje. Infracrveno zračenje ili infracrvena svjetlost obuhvaća elektromagnetsko zračenje s

valnim duljinama (λ) većim od valne duljine vidljivog dijela spektra svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova. Apsorpcija elektromagnetskog zračenja različitih valnih duljina izaziva u molekuli različita uzbuđenja, pa molekule počinju jače vibrirati. Slobodni atomi i dvoatomne molekule (H_2 , N_2 , O_2) ne emitiraju infracrveno zračenje. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Kako svaka molekula ima različiti infracrveni spektar zbog toga se infracrvena spektroskopija koristi pri identifikaciji tvari naročito organskih tvari. Dobiveni spektar prikazuje molekularnu apsorpciju i transmisiju pri čemu se stvara jedinstveni i karakterističan spektar za pojedini uzorak čije apsorpcijske vrpce odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala. Neke od prednosti FT-IR-tehnike su: kratkoća postupka, visoka rezolucija $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$, odlični spektri, mala količina uzorka, računalo pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala, moguća je linearnost u λ ili ν , odnosno računalna obrada spektra (povećanje i izdvajanje pojedinih dijelova). [31]

3.3 Kontaktni kut

Kontaktni kut je kvantitativna mjera kvašenja krutine kapljevnom. Teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije (sekundarne veze). Kontaktni kut opisuje stupanj vlaženja čvrste površine u interakciji sa kapljevnom i proračun se temelji na napetosti površine kapljevine koja određuje karakteristike vlaženja čvrstog materijala (slika 3.13.). Goniometar je uređaj koji služi za određivanje površinskih karakteristika ispitivanih uzoraka na temelju mjerenja kontaktnog kuta testnih kapljevina, koje mogu biti polarne ili nepolarne. Prednost ove metode je mala količina potrebne testne kapljevine i mala površina uzorka na kojoj se provodi mjerenje. Iz dobivenih rezultata uz pomoć odgovarajućih programa, prema teorijskim modelima, osim vrijednosti kontaktnog kuta mogu se odrediti i druge površinske karakteristike uzorka. [32]



Slika 3.13. Određivanje kontaktnog kuta [32]

Kontaktni kut se može izračunati preko Youngove jednačbe:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} * \cos\theta \quad (14)$$

Θ - kontaktni kut

γ_{sv} – slobodna energija međupovršine krutina/para, N/m

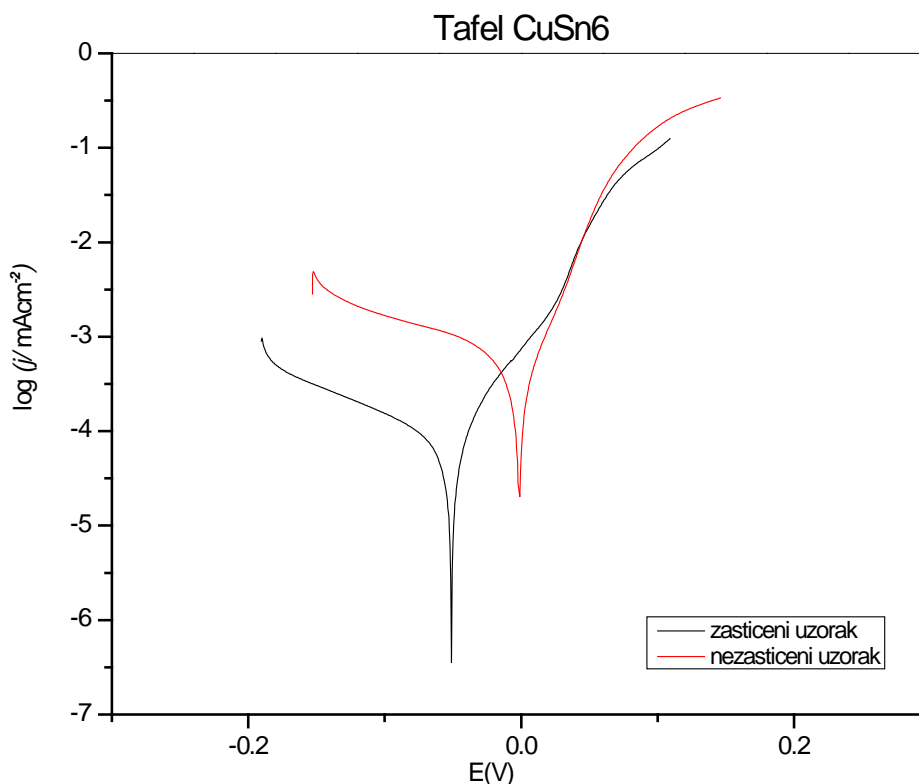
γ_{sl} – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina, N/m

γ_{lv} – slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N/m

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. CuSn₆ elektroda

Uzorci nezaštićenog CuSn₆ i onog sa filmom ispitivane fosfonske kiseline izloženi su kroz 1h kiseloj kiši te su potom snimljene polarizacijske krivulje u širokom rasponu potencijala (Slika 4.1.).



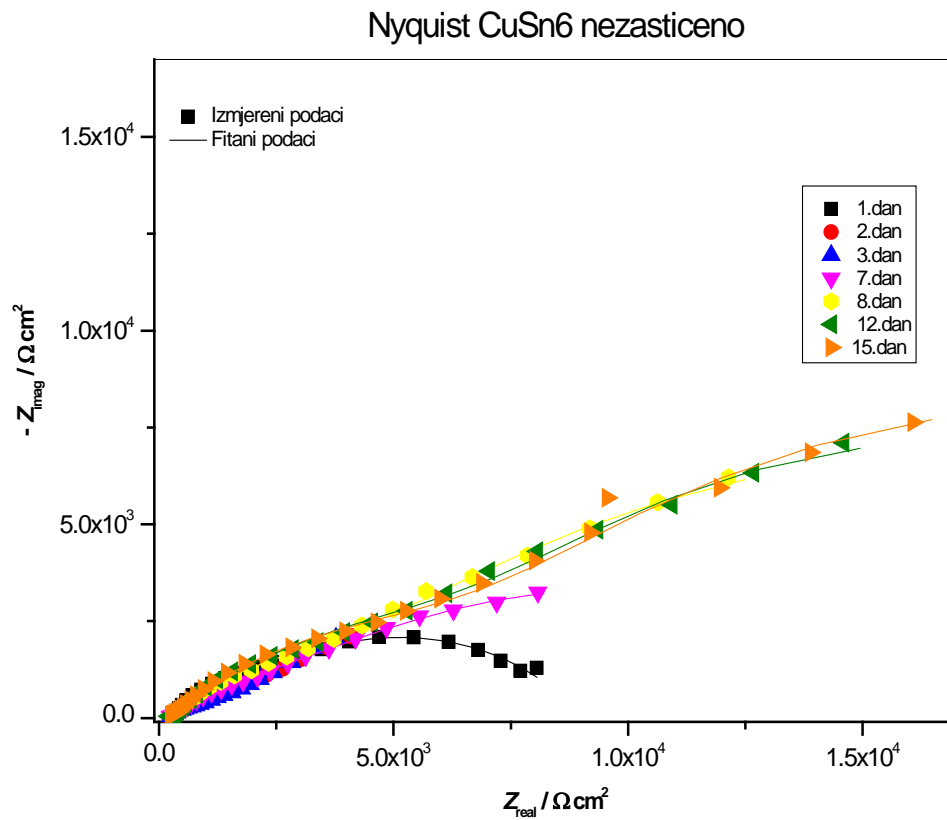
Slika 4.1. Polarizacijske krivulje za CuSn₆ uzorak

Tablica 4.1. Prikaz Tafelovih parametara za CuSn₆ elektrodu

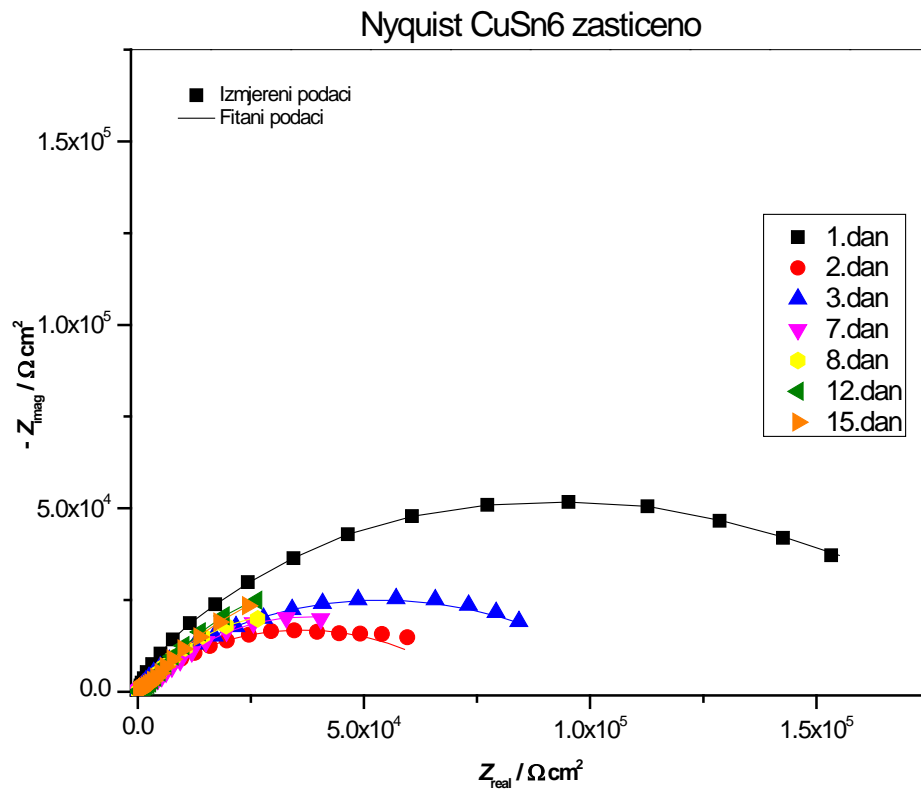
UZORAK	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a	β_c
CuSn6- nezaštićeno	-1.4	0.741	53.3	264.6
CuSn6-zaštićeno	-51.1	0.132	63.0	315.9

Polarizacijska krivulja zaštićenog uzorka pomaknuta je prema nižim vrijednostima gustoće struje u odnosu na nezaštićene uzorke što znači da dolazi do usporavanja korozivskih procesa odnosno poboljšanja korozivske otpornosti. Veći pomak prema nižim strujama uočava se u katodnom dijelu krivulje pa se može zaključiti da dolazi do jače inhibicije katodne korozivske reakcije. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca i u njihovom središtu određena je gustoća korozivske struje (j_{kor}), korozivskog potencijala (E_{kor}) te nagib katodnog (β_c) i anodnog (β_a) pravca. Iz prikazane tablice 4.1. vidi se da je gustoća korozivske struje kod zaštićenih uzoraka peterostruko manja nego kod nezaštićenog uzorka.

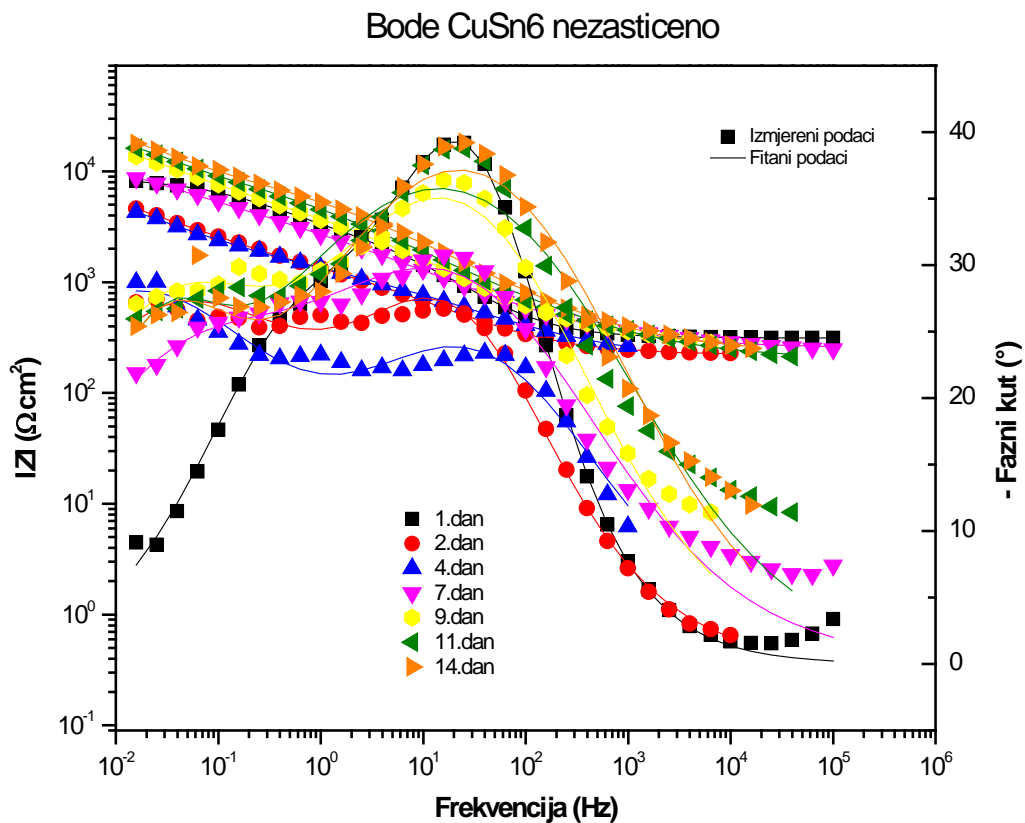
Ispitivanja su provedena i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kojom je praćeno korozijsko ponašanje uzoraka u vremenu.



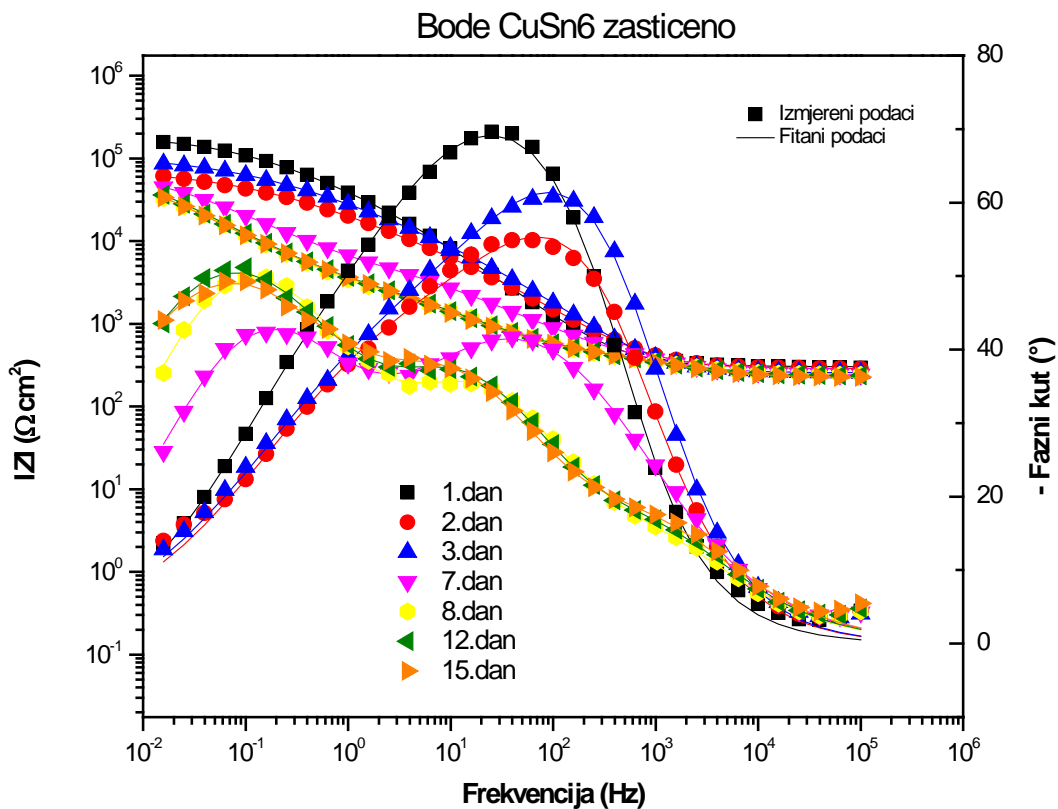
Slika 4.2. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja CuSn₆ nezaštićenog uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



Slika 4.3. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja CuSn₆ zaštićenog uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



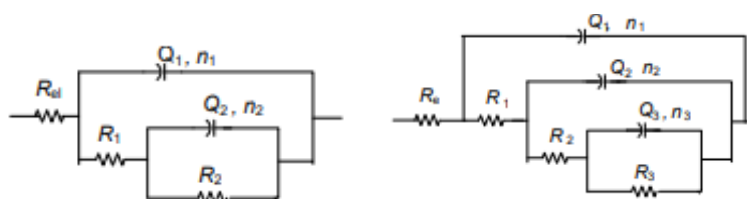
Slika 4.4. Bode-ov prikaz impedancijskih krivulja nezaštićenog CuSn₆ uzorka u vremenu



Slika 4.5. Bode-ov prikaz impedancijskih krivulja zaštićenog CuSn₆ uzorka u vremenu

Dobiveni impedancijski spektri su modelirani prema modelu električnog ekvivalentnog kruga, kod netretiranog uzorka korišten je model s dvije vremenske konstante prikazan na slici 4.6 a, dok je kod nekih spektara za zaštićeni uzorka bilo potrebno primijeniti složeniji model, s tri vremenske konstante) prikazan na slici 4.6.b U tablici 4.2. i 4.3. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih impedancijskih parametara. Za nezaštićene uzorke Q_1-R_1 predstavljaju konstantno fazni element koji opisuje kapacitet oksida i otpor oksida, Q_2-R_2 predstavlja kapacitet dvosloja i otpor prijenosu naboja.. Za tretirane uzorke Q_1 predstavlja kapacitivna svojstva filma, R_1 otpor pora u filmu, Q_2 kapacitet elektrokemijskog dvosloja, R_2 otpor prijenosu naboja. Četrnaesti dan za tretirani uzorak $Q_1 - R_1$ predstavlja vanjski porozni film inhibitora i $Q_2 - R_2$ predstavlja unutarnji porozni film inhibitora, $Q_3 - R_3$ predstavljaju kapacitet dvosloja i otpor prijenosu naboja. Koeficijent n koji opisuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja što je tipično za realne sustave.

Iz Nyquist-ovog i Bode-ovog prikaza možemo vidjeti kako se kod nezaštićenih uzorka otpor smanjuje sa vremenom, dolazi do padanja vrijednosti otpora već nakon 4. dana dok nakon 9.dana dolazi do ponovnog rasta otpora. Možemo zaključiti da je do rasta otpora došlo zbog stvaranja korozivnih produkata na površini elektrode. To je vidljivo i iz tablice 4.2. gdje se uočava porast vrijednosti R_1 u vremenu. Kod zaštićenih uzoraka možemo vidjeti da su otpori veći nego kod nezaštićenih uzoraka. Drugog dana izlaganja korozivnom mediju došlo je do pada vrijednosti impedancije no ona je i dalje veća nego kod nezaštićenog uzorka.



Slika 4.6. Ekvivalentan električni krug s dvije vremenske konstante a) s tri vremenske konstante b)

Tablica 4.2. Prikaz EIS parametara za CuSn₆ nezaštićeno

CuSn ₆ nezaštićeno	Q ₁ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n ₁	R ₁ (kΩ cm ²)	Q ₂ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n ₂	R ₂ (kΩ cm ²)
1.dan	23,82	0,77	2,42	142,2	0,63	6,23
2.dan	114,4	0,62	1,2	594,1	0,50	10,89
4.dan	137,0	0,51	1,38	687,0	0,50	15,49
7.dan	97,22	0,50	4,4	251,6	0,50	13,44
9.dan	60,14	0,58	6,13	210,2	0,58	25,15
11.dan	65,6	0,50	12,66	291,9	0,79	18,36
14.dan	44,25	0,54	10,21	232,3	0,71	23,73

Tablica 4.3. Prikaz EIS parametara za CuSn₆ zaštićeno

CuSn ₆ zaštićeno	Q ₁ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n ₁	R ₁ (kΩ cm ²)	Q ₂ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n ₂	R ₂ (kΩ cm ²)	Q ₃ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	R ₃ (kΩ cm ²)
1.dan	3,19	0,87	39,24	7,94	0,57	153,4			
2.dan	3,95	0,80	7,81	15,76	0,50	67,36			
3.dan	2,02	0,87	6,69	10,91	0,50	104,8			
7.dan	23,23	0,62	7,59	43,8	0,72	64,62			
8.dan	14,91	0,67	0,3	26,59	0,69	3,07	76,71	0,74	66,7
12.dan	12,76	0,80	0,33	32,47	0,68	4,01	74,4	0,72	1,1
15.dan	9,49	0,71	0,31	43,72	0,66	4,65	72,24	0,69	107,6



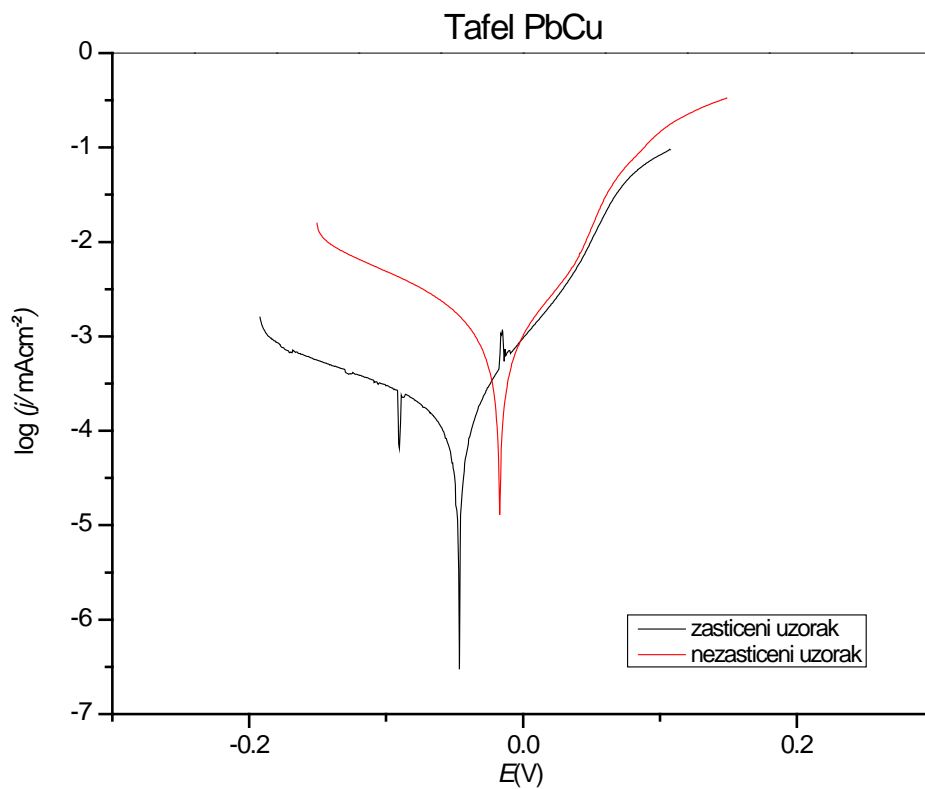
Slika 4.6. CuSn₆ nezaštićeno $82,54 \pm 1,47^\circ$

CuSn₆ zaštićeno $82,77 \pm 2,46^\circ$

Uz pomoć goniometra određivane su vrijednosti kontaktnih kuteva koji nam opisuju interakciju između krute i tekuće faze. Na slici 4.7. je prikaz kapljica na CuSn_6 elektrodi vidimo da su vrijednosti kontaktnog kuta gotovo nepromijenjene.

4.2. PbCu elektroda

Uzorci nezaštićenog PbCu i onog sa filmom ispitivane fosfonske kiseline izloženi su kroz 1h kiseloj kiši te su potom snimljene polarizacijske krivulje u širokom rasponu potencijala (Slika 4.7.).



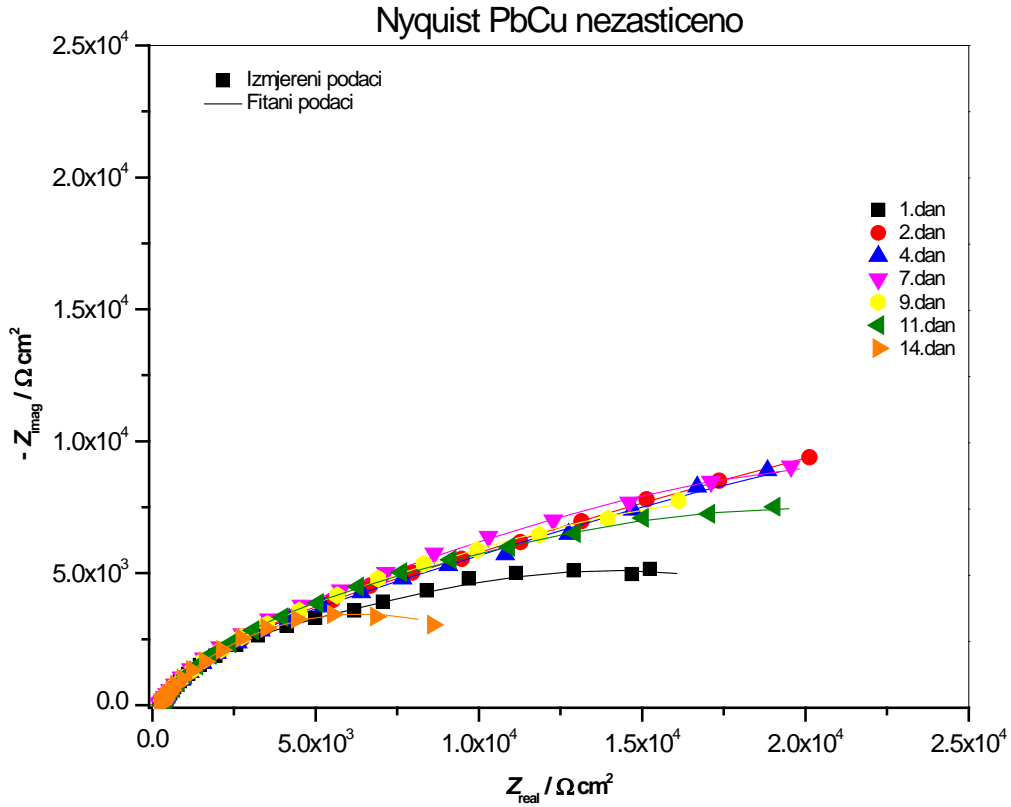
Slika 4.7. Prikaz ovisnosti potencijala o logaritamskoj vrijednosti struje za CuSn_6 uzorak

Tablica 4.4. Prikaz Tafelovih parametara za PbCu elektrodu

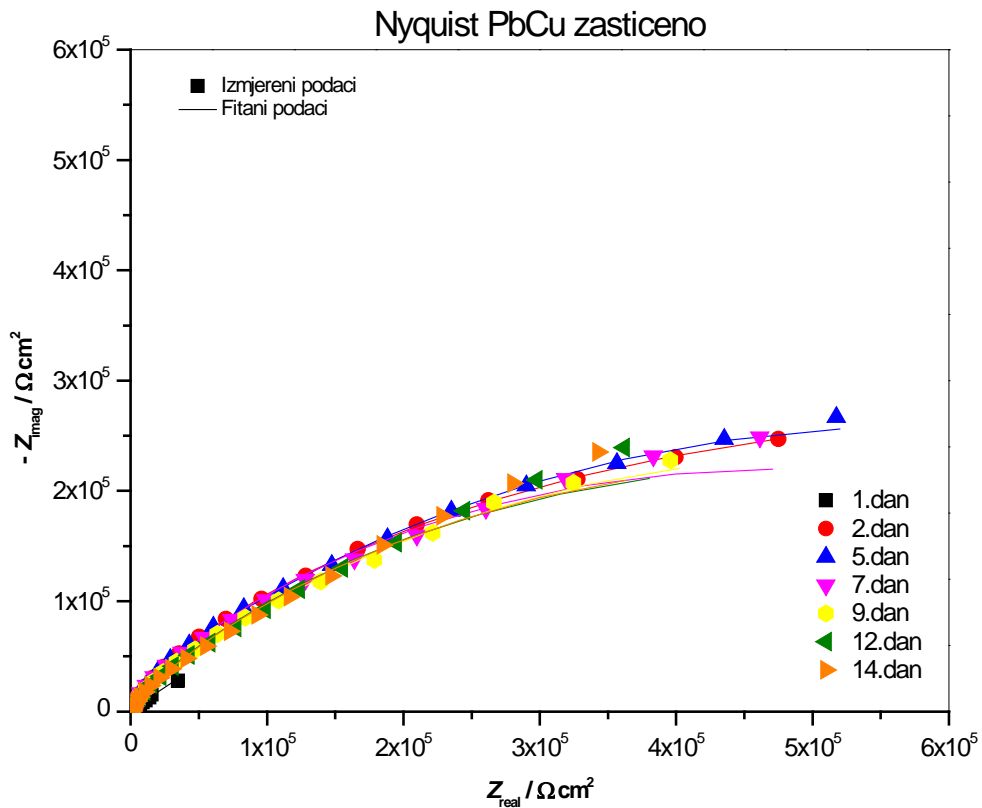
UZORAK	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a	β_c
PbCu- nezaštićeno	-16.8	1.584	102.4	161.7
PbCu- zaštićeno	-46.5	0.166	58.4	208.4

Polarizacijska krivulja zaštićenog uzorka pomaknuta je prema nižim vrijednostima gustoće struje u odnosu na nezaštićene uzorke što znači da dolazi do usporavanja korozivskih procesa odnosno poboljšanja korozivske otpornosti. Kao i u slučaju CuSn₆ bronce uočava se značajnije smanjenje katodnih struja dok je utjecaj na anodne struje manji. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca i u njihovom središtu određena je gustoća korozivske struje (j_{kor}), korozivskog potencijala (E_{kor}) te nagib katodnog (β_c) i anodnog (β_a) pravca. Iz prikazane tablice 4.4. vidi se da je gustoća korozivske struje kod zaštićenih uzoraka deveterostruko manja nego kod nezaštićenog uzorka.

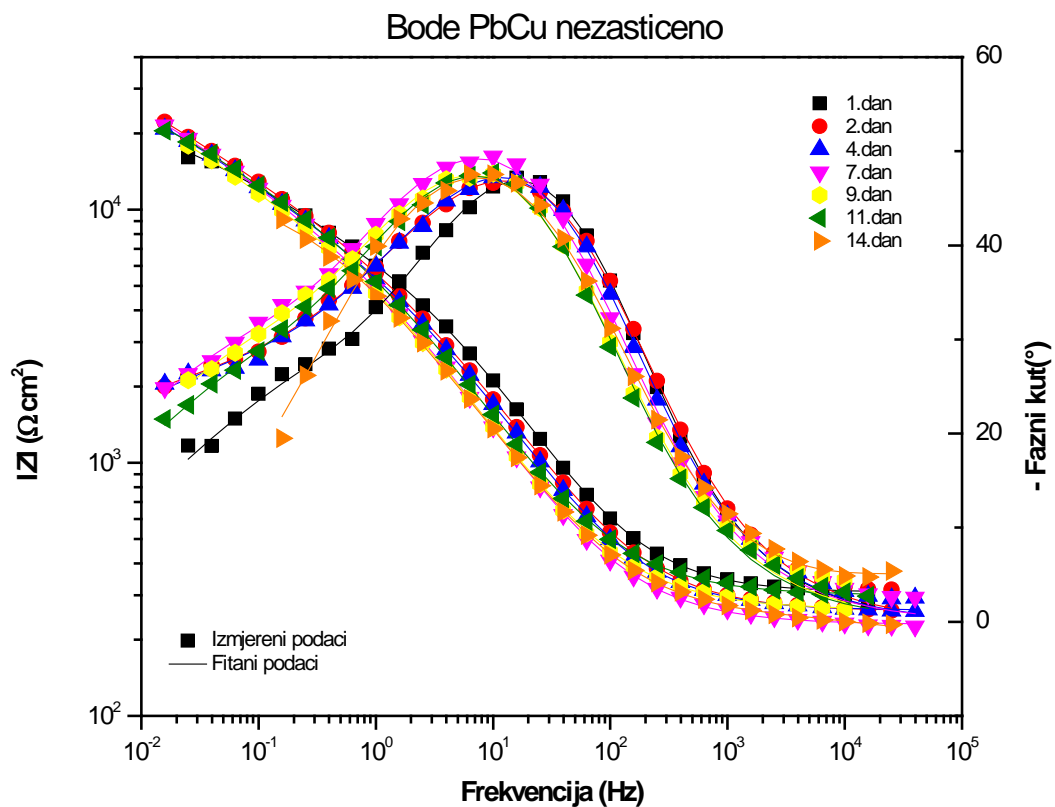
Ispitivanja su provedena i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kojom je praćeno korozivsko ponašanje uzorka u vremenu.



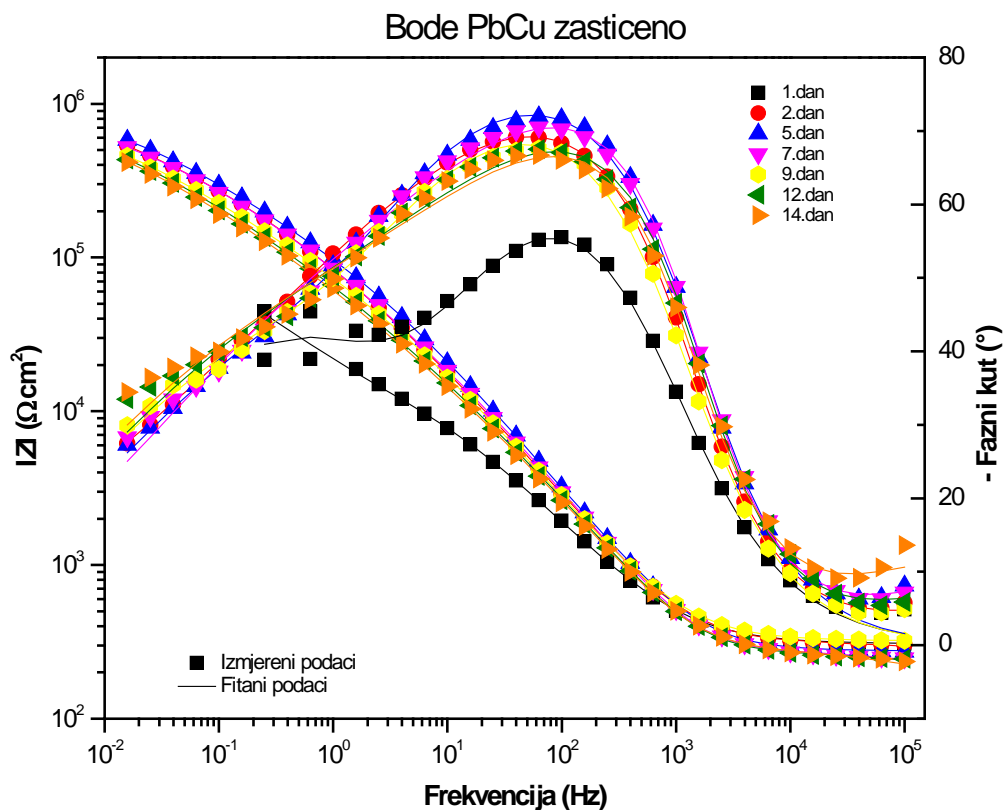
Slika 4.8. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja nezaštićenog PbCu uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



Slika 4.9. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja zaštićenog PbCu uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



Slika 4.10. Bode-ov prikaz impedancijskih krivulja nezaštićenog PbCu uzorka u vremenu



Slika 4.11. Bode-ov prikaz impedancijskih krivulja zaštićenog PbCu uzorka u vremenu

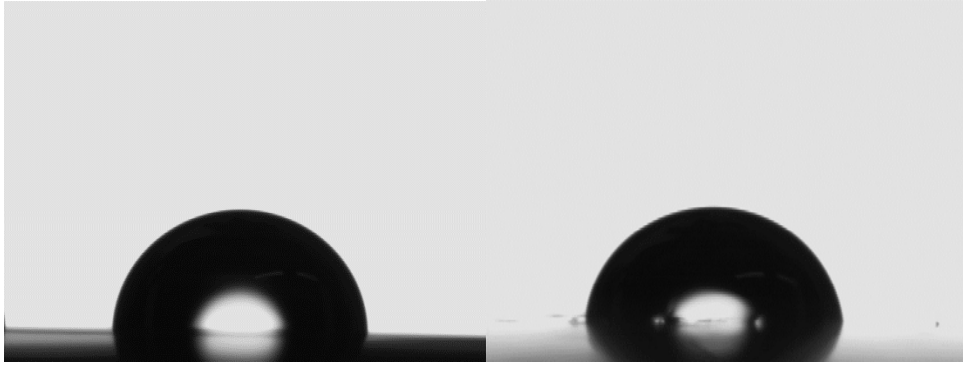
Dobiveni impedancijski spektri su modelirani prema modelu električnog ekvivalentnog kruga, korišten je model s dvije vremenske konstante prikazan na slici 4.6 a. U tablici 4.5. i 4.6. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih impedancijskih parametara. Iz Nyquist-ovog i Bode-ovog prikaza možemo uočiti kako vrijednosti otpora kod nezaštićenih uzoraka nemaju značajniji pad vrijednosti niti nakon 14. dana. Kod zaštićenih uzoraka su puno veće vrijednosti otpora što možemo vidjeti iz tablice 4.6. gdje se uočava veća vrijednost R_2 te nakon 14. dana ne dolazi do većeg padanja vrijednosti. Otpori su relativno stabilni u vremenu. Možemo zaključiti kako nastali SAM-ovi na površini PbCu elektroda pružaju dobru zaštitu.

Tablica 4.5. Prikaz EIS parametara za PBCu nezaštićeno

PbCu nezaštićeno	Q_1 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega$ cm^2)	Q_2 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega$ cm^2)
1.dan	20,87	0,74	6,39	113,4	0,52	19,12
2.dan	28,22	0,71	5,62	100,9	0,50	89,84
4.dan	28,97	0,72	5,71	110,0	0,50	68,37
7.dan	41,33	0,71	9,41	130,9	0,52	348,0
9.dan	43,72	0,69	9,31	139,8	0,54	28,2
11.dan	37,25	0,71	9,25	128,9	0,51	27,68
14.dan	20,55	0,50	0,088	33,5	0,71	12,66

Tablica 4.6. Prikaz EIS parametara za PbCu zaštićeno

PbCu zaštićeno	Q_1 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega$ cm^2)	Q_2 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega$ cm^2)
1.dan	3,55	0,78	14,19	12,27	0,70	95,85
2.dan	3,17	0,50	0,22	106	0,88	1402
5.dan	1,17	0,87	75,9	3,48	0,50	1114
7.dan	3,31	0,50	0,16	66,1	0,93	1002
9.dan	1,66	0,84	61,72	4,65	0,50	1006
12.dan	2,28	0,80	96,44	5,95	0,52	1191
14.dan	2,21	0,81	70,05	5,79	0,50	1277

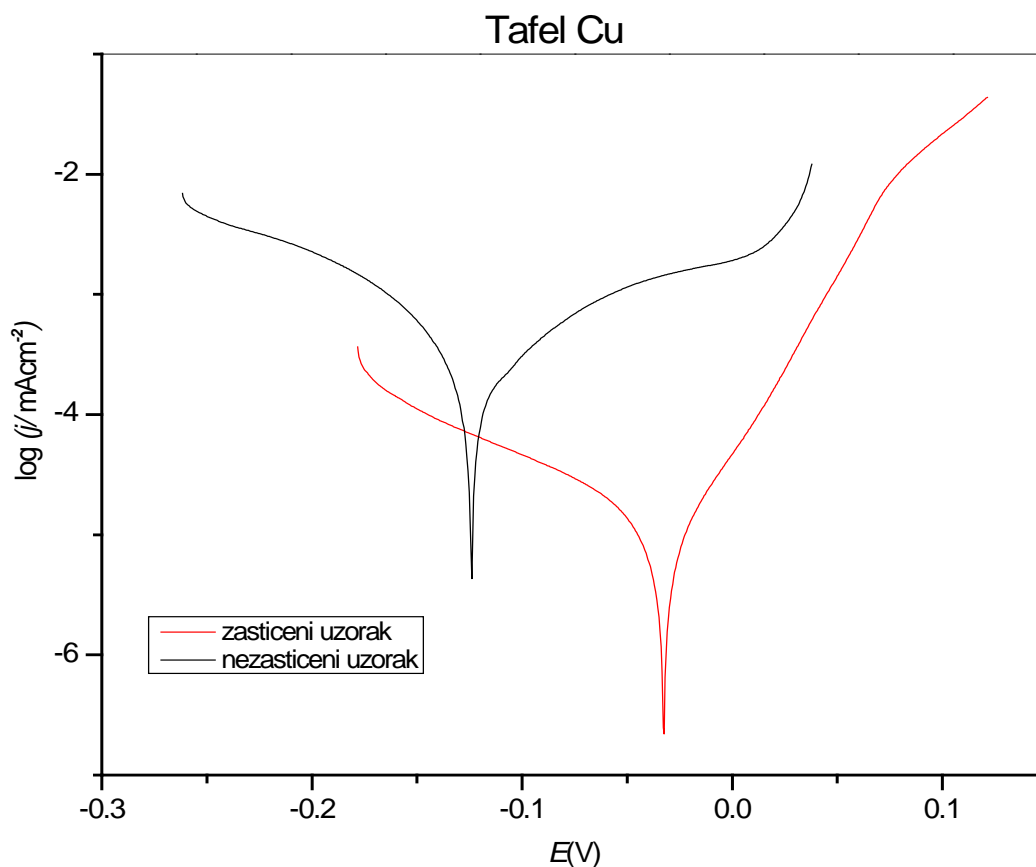


Slika 4.12. PbCu nezaštićeno $85,60 \pm 2,20^\circ$ PbCu zaštićeno $81,73 \pm 2,94^\circ$

Uz pomoć goniometra određivane su vrijednosti kontaktnih kuteva koji nam opisuju interakciju između krute i tekuće faze. Na slici 4.12. je prikaz kapljica na PbCu elektроди vidimo da je došlo do malog smanjenja kontaktnog kuta te možemo zaključiti da je nezaštićena površina hidrofilnija.

4.3. Cu elektroda

Uzorci nezaštićenog Cu i onog sa filmom ispitivane fosfonske kiseline izloženi su kroz 1h kiseloj kiši te su potom snimljene polarizacijske krivulje u širokom rasponu potencijala (Slika 4.13.).



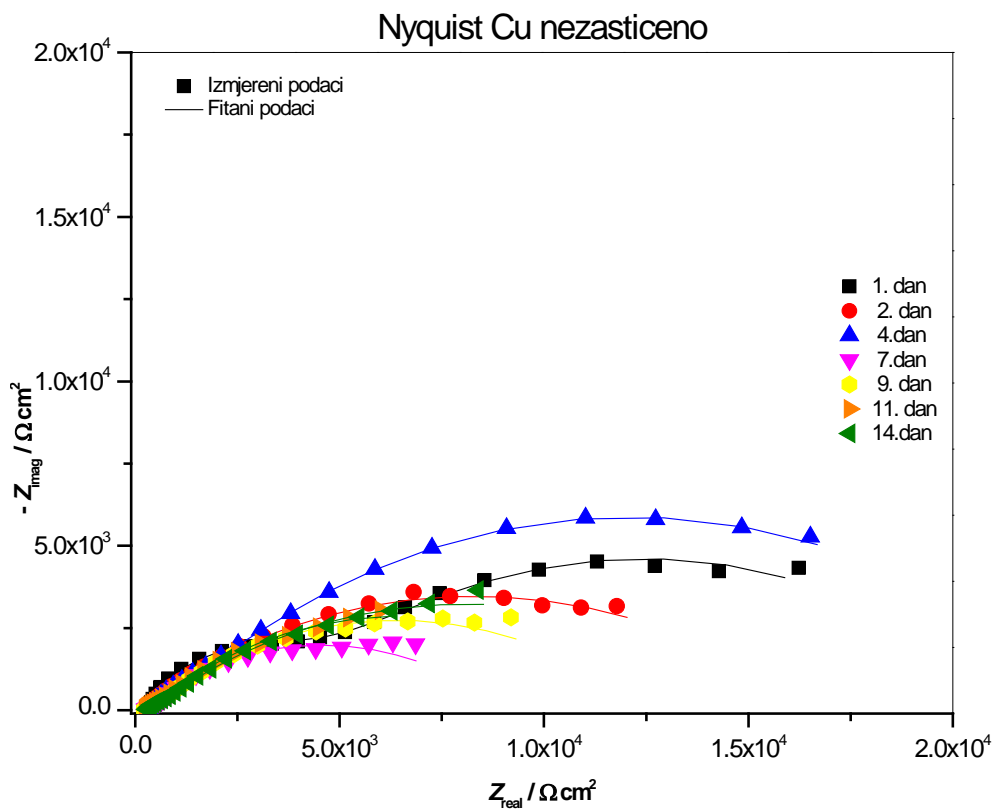
Slika 4.13. Prikaz ovisnosti potencijala o logaritamskoj vrijednosti struje za Cu uzorak

Tablica 4.7. Prikaz Tafelovih parametara za Cu elektrodu

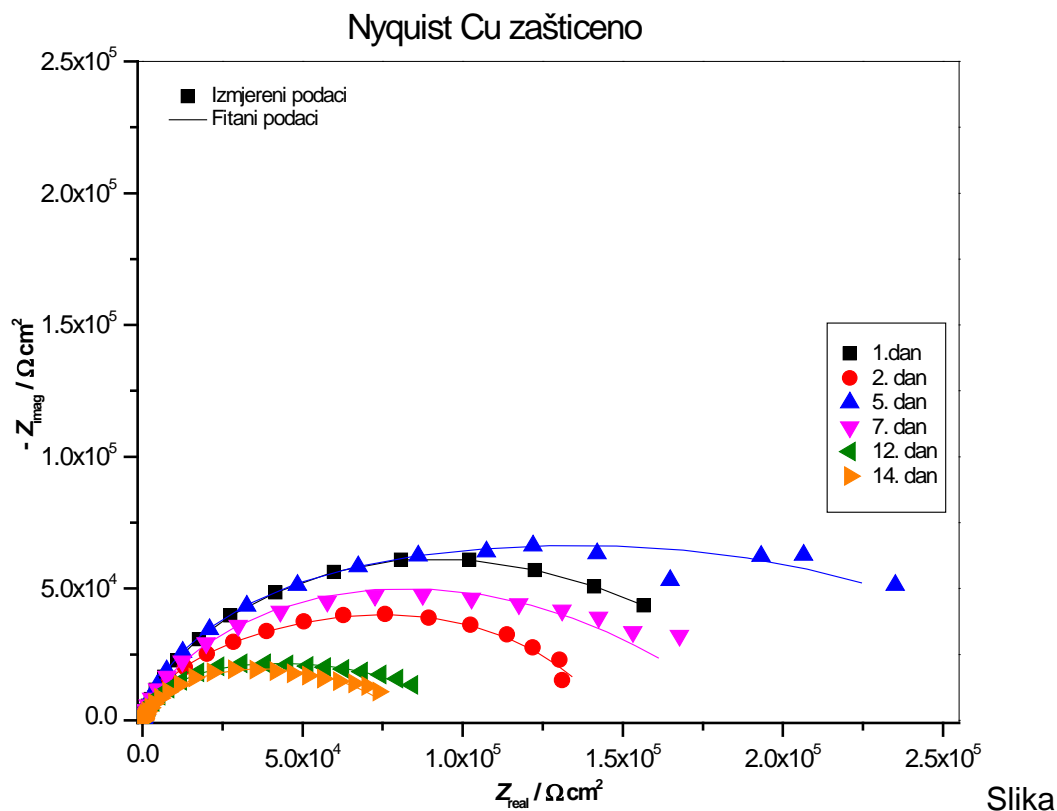
UZORAK	$E_{kor}(\text{mV})$	$j_{kor}(\mu\text{A cm}^{-2})$	β_a	β_c
Cu- nezasticeno	-124.3	0.646	262.6	144.9
Cu-zašticeno	-32.6	0.02	48.1	121.8

Polarizacijska krivulja zaštićenog uzorka pomaknuta je prema nižim vrijednostima gustoće struje u odnosu na nezaštićene uzorke što znači da dolazi do usporavanja korozivskih procesa odnosno poboljšanja korozivske otpornosti. Veći pomak prema nižim strujama uočava se u katodnom dijelu krivulje pa se može zaključiti da dolazi do jače inhibicije katodne korozivske reakcije. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca i u njihovom središtu određena je gustoća korozivske struje (j_{kor}), korozivskog potencijala (E_{kor}) te nagib katodnog (β_c) i anodnog (β_a) pravca. Iz prikazane tablice 4.7. vidi se da je gustoća korozivske struje kod zaštićenih uzoraka trideseterostruko manja nego kod nezaštićenog uzorka. Kod ovog uzorka došlo je do značajne anodne i katodne inhibicije.

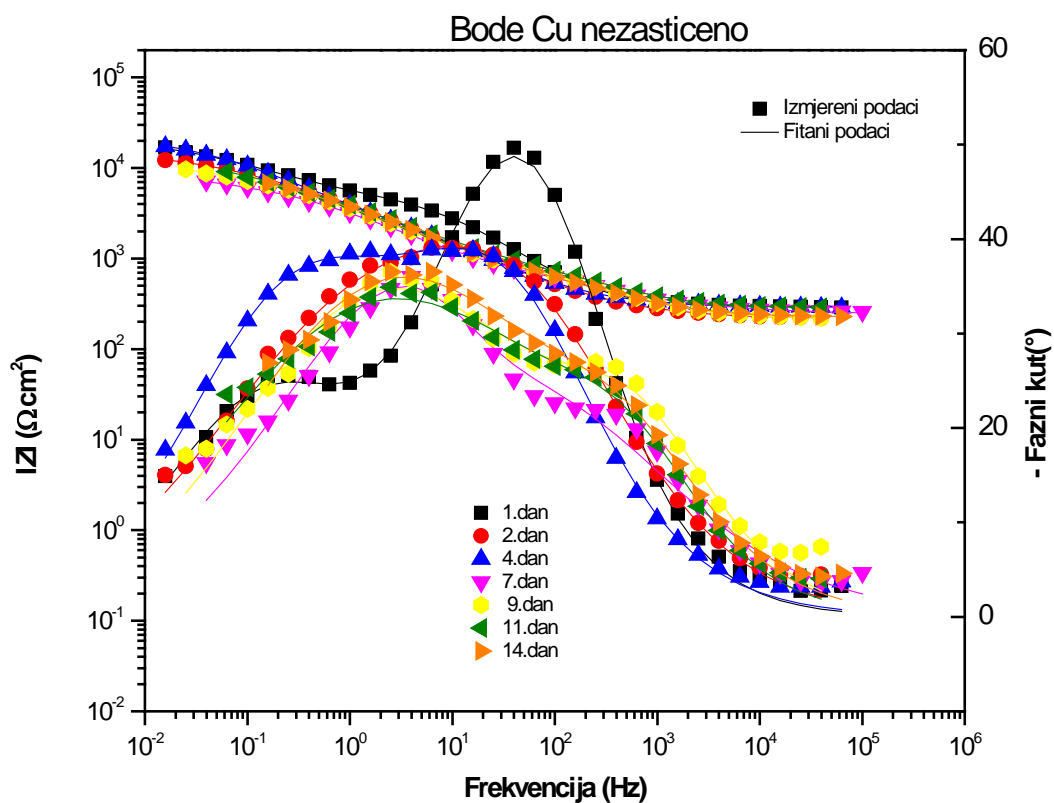
Ispitivanja su provedena i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kojom je praćeno korozijsko ponašanje uzoraka u vremenu.



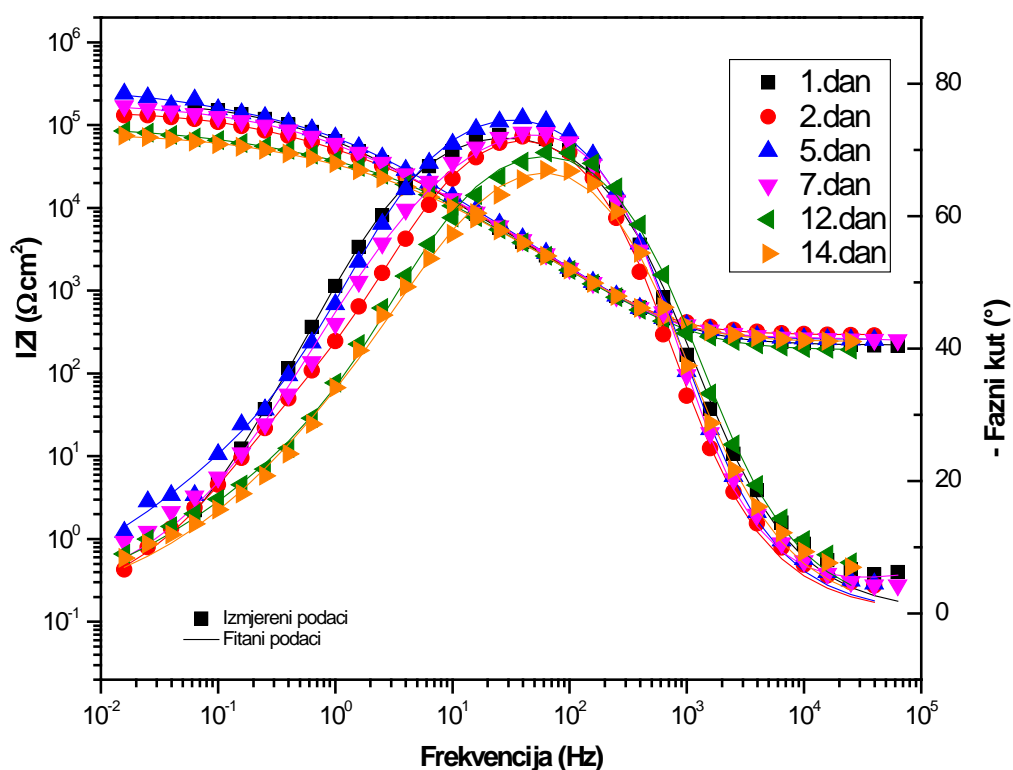
Slika 4.14. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja nezaštićenog Cu uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



4.15. Nyquist-ov prikaz impedancijskih krivulja zaštićenog Cu uzorka u vremenu izlaganja umjetnoj kiši



Bode Cu zašticeno



Slika 4.17. Bode-ov prikaz impedancijskih krivulja Cu uzorka zašticeno u vremenu

Dobiveni impedancijski spektri su modelirani prema modelu električnog ekvivalentnog kruga, korišten je model s dvije vremenske konstante prikazan na slici 4.6 a. U tablici 4.8. i 4.9. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih impedancijskih parametara. Iz Nyquist-ovog i Bode-ovog prikaza možemo uočiti kako vrijednosti otpora kod nezaštićenih uzoraka počinju padati već nakon 4. dana. Kod zaštićenih uzoraka su puno veće vrijednosti ali nakon 7. dana dolazi do padanja vrijednosti.

Tablica 4.8. Prikaz EIS parametara za Cu nezaštićeno

Cu nezaštićeno	Q_1 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega$ cm^2)	Q_2 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega$ cm^2)
1.dan	2,96	0,95	4,69	136,7	0,62	16,14
2.dan	49,0	0,61	3,41	71,01	0,50	12,81
4.dan	38,81	0,67	3,61	76,21	0,62	18,96
7.dan	82,21	0,50	1,81	17,59	0,81	7,02
9.dan	8,4	0,74	0,48	91,23	0,54	16,67
11.dan	6,44	0,78	0,42	93,98	0,50	15,15
14.dan	13,13	0,71	0,49	80,7	0,53	12,1

Tablica 4.9. Prikaz EIS parametara za Cu zaštićeno

Cu zaštićeno	Q_1 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_1	R_1 ($\text{k}\Omega$ cm^2)	Q_2 ($\mu\text{S s}^n$ cm^{-2})	n_2	R_2 ($\text{k}\Omega$ cm^2)
1.dan	2,36	0,85	115,9	10,4	0,68	75,9
2.dan	1,88	0,88	51	8,83	0,64	95,3
5.dan	1,69	0,89	83,99	8,19	0,50	222,8
7.dan	3,46	0,50	0,15	1,08	0,94	188,5
12.dan	2,31	0,86	31,6	16,09	0,50	68,25
14.dan	2,35	0,85	23,13	12,83	0,50	59,96

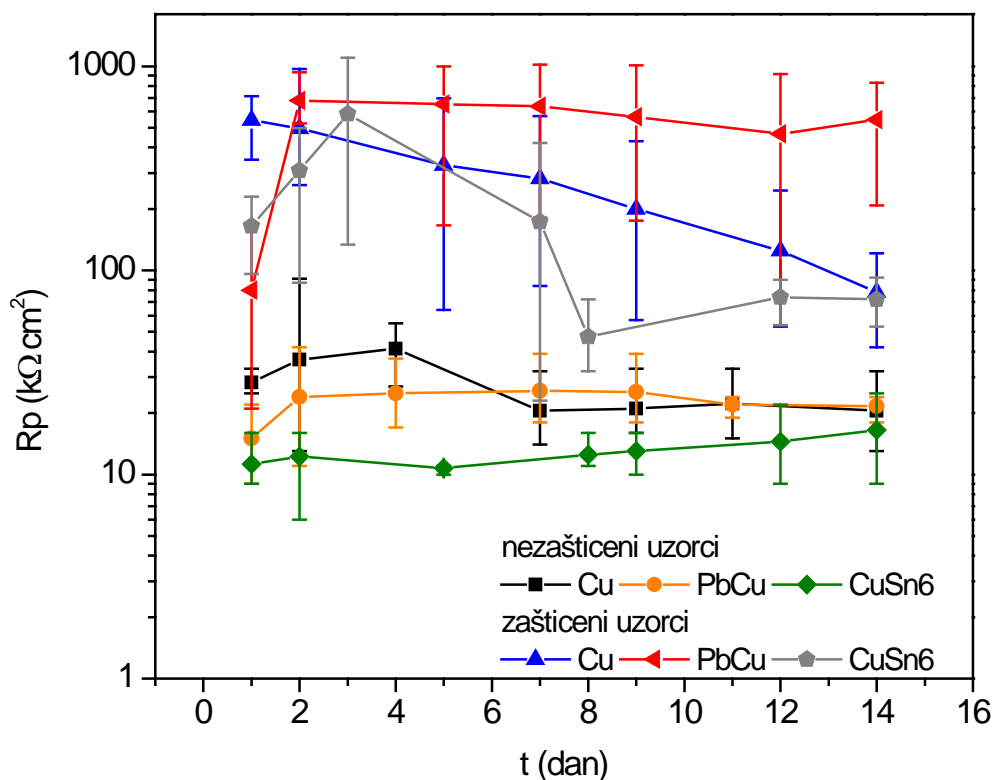


Slika. 4.18. Cu nezaštićeno $84,28 \pm 1,48^\circ$

Cu zaštićeno $86,06 \pm 2,83^\circ$

Uz pomoć goinometra određivane su vrijednosti kontaktnih kuteva koji nam opisuju interakciju između krute i tekuće faze. Na slici 4.18. je prikaz kapljica na Cu elektrodi vidimo da su vrijednosti kontaktnog kuta gotovo nepromijenjene.

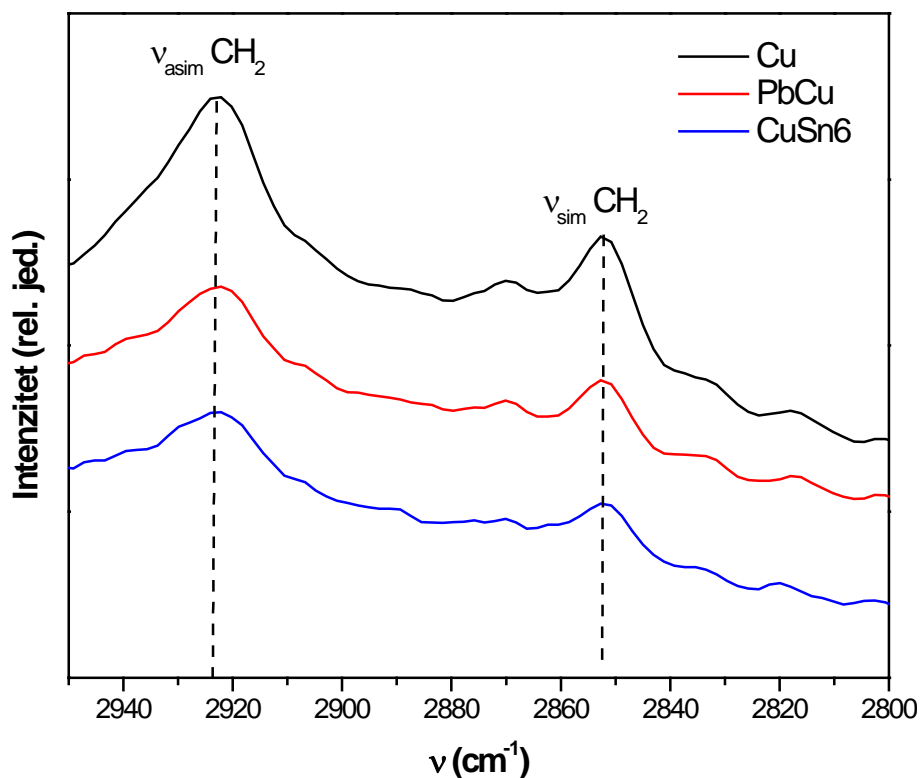
4.3. Polarizacijski otpor



Slika 4.19. Polarizacijski otpori zaštićenih i nezaštićenih uzoraka prikazani u ovisnosti o vremenu

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji te je definiran nagibom krivulje potencijal struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Na slici 4.19. je prikazana je ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izlaganju korozijskom mediju za sve uzorke. Možemo vidjeti kako se kod nezaštićenih uzoraka dolazi do malog porasta vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu te vrijednosti ostaju relativno stabilne nakon sedmog dana, dok kod zaštićenih uzoraka je polarizacijski otpor pedesetak puta veći za prvi dan, ali se potom smanjuje u vremenu. Možemo primjetiti da je najveći polarizacijski otpor kod zaštićenih PbCu uzoraka te da kod njih dolazi do najmanjeg smanjenja vrijednosti sa vremenom.

4.4. FTIR



Slika. 4.20. Prikaz spektra dobivenih na FTIR-u

Formirani filmovi na površini elektroda su jako tanki te je bilo moguće detektirati i analizirati pikove samo u određenom dijelu spektra. Dobiveni apsorpcijski vrhovi odgovaraju $-\text{CH}_2$ istezanjima, a položaji vrpci upućuju nam na to da dobiveni filmovi nisu u potpunosti uređeni jer su $\nu_{\text{asimCH}_2} > 2920$ i $\nu_{\text{simCH}_2} > 2850$.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da samoorganizirajući monoslojevi dugolančane fosfonske kiseline značajni doprinose zaštiti bakra i legura bronce od korozije u umjetnoj kiselj kiši. Vidljivo je da su se polarizacijski otpori povećali i do desetak puta nakon modifikacije uzoraka 16-fosfonoheksadekanoičnom kiselinom. Najbolje dobiveni rezultati su na PbCu bronci za koju je utvrđeno da čak i nakon dva tjedna izlaganja korozivnom mediju fosfonska kiselina pruža dobru zaštitu.

LITERATURA

- [1] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007, 74-100
- [2] Whitesides, G.M., Ferguson, G.S., Allara, D., Scherson, D., Speaker, L. , Ulman, A. Organized Molecular Assembly, Critical Reviews in Surface Chemistry: 3 (1993) 49-65
- [3] Otmačić, Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- [4] Martinez, S., 8. predavanje iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- [5] Mumelaš, M., Istraživanje adsorpcije organskih kiselina na metalnu površinu primjenom kvarc-kristalne mikrovage, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [6] Whitesides, G. M. et.al., Organized Molecular Assemblies, Critical Reviews in Surface Chemistry, 3, (1993) 49-65
- [7] Nuzzo R. G., Bishop A. R., Self-assembled monolayers: recent developments and applications, Current Opinion in Colloid & Interface Science 1 (1996) 127-136
- [8] Cabrita, J. F, Viana, A. S., Abrantes, L. M., Copper protection by phosphonic acid selfassembled monolayers, Coros.Prot. Mater, Vol. 29,4 (2010) 114-119
- [9] Ulman, A., Formation and structure of self-assembled monolayers, Chem. Rev. 96 (1996) 1533-1554
- [10] Jadhav, S.A., Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, Cen. Eur. J. Chem., 9 (2011) 369-376
- [11] Raman,A., Quinones, R., Barriger, L., Eastman, R., Parsi, A.,Gawalt, E.S., Understanding organic film behaviour on alloy and metal oxides, Langmuir, (2009) 1747-1754
- [12] Felhösi, I., et.al., Kintetics of self-assembled layer formation on iron, Electrochimica Acta 47 (2002) 2335-23340

- [13] Neves, R. S., Silva, D. P. B., Motheo, A. J., Corrosion protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, ISRN Electrochemistry, vol. 2013 (2013) 1-9.
<https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/142493/> (dostupno 26. ožujak 2020.)
- [14] Jennings, G. K., Munro, J. C., Yong, T. H., Laibinis, P. E., Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols, *Langmuir*, vol. 14, 21, (1998) 6130–6139.
- [15] Jennings G. K., Laibinis, P. E., “Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 116, no. 1-2, pp. (1996) 105–114
- [16] Zamborini, F. P., Crooks, R. M., Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol selfassembled monolayers: effect of chain length and end group, *Langmuir*, vol. 14, 12 (1998) 3279–3286.
- [17] Maege, I., Jaehne, E., Henke, A., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, *Progress in Organic Coatings*, vol. 34, 14 (1997) 1–12
- [18] Losego, M. D., Guske, J., Efremenko, A., Maria, J.-P., Franzen, S., Characterizing the molecular order of phosphonic acid self-assembled monolayers on indium tin oxide surfaces, *Langmuir* 27 (2011) 11883-11888.
- [19] Fonder, G., Minet, I., Volcke, C., Devillers, S., Delhalle, J., Mekhalif, Z., Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6300-6307.
- [20] Tao, Y-T., Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum, *J. Am. Soc.* 115 (1993) 4350-4358
- [21] Tao, Y-T., Hierpas, D., Allara, D. L., HCl Vapor-Induced Structural Rearrangements of n-Alkanoate Self-Assembled Monolayers on Ambient Silver, Copper, and Aluminum Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996) 6724-6735

- [22] Noor E. A., Comparative Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aqueous Extract of Fenugreek Seeds and Leaves in Acidic Solutions, *Journal of engineering and applied science*. 3 (2008) 23
- [23] Boissezon, R., Muller, J., Beaugeard, V., Monge S., Jean-Jacques Robin J.-J., Organophosphonates as anchoring agents onto metal oxide-based materials: synthesis and applications, *RSC Adv.*, 4 (2014) 35694–35704
- [24] <http://struna.ihj.hr/naziv/fosfonske-kiseline/3096/> (pristup 28. ožujak 2020.)
- [25] Kavipriya, K., Rajendran, S., Sathiyabama, J., Suriya Prabha, A., A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids, *Eur. Chem. Bull.*, 1 (2012) 366-374
- [26] Hajdari, Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije u morskoj vodi, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb (2015)
- [27] Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H., Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int- Ed.*, 53 (2014) 6322 – 6356
- [28] Otmačić, Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, Zagreb (2008)
- [29] Magdić, K., Horvat-Radošević, V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda, *Kem. Ind.* 62 (2013) 3-4, 81–91
- [30] Ulman, A., An Introduction to Ultrathin Organic Films: Langmuir–Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, New York, (1991)
- [31] Hrnjak-Murčić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Interna skripta, Zagreb (2009) 9-13
- [32] Leskovic, M., Karakterizacija površine, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, (2014. / 2015.) , 34-36.

ŽIVOTOPIS

Magdalena Osrečak [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu grofa Janka Draškovića u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole upisuje Gimnaziju Lucijana Vranjanina u Zagrebu, smjer opća gimnazija, koju završava 2013. Akademske godine 2013./2014. upisuje se na preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij završava 2018. godine obranom završnog rada pod naslovom „*Pročišćavanje enzima lipaze porijeklom iz Thermomyces lanuginosus.*“Iste godine upisuje diplomski studij, smjer Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Akademske godine 2019./2020. dobitnica je stipendije Grada Zagreba za izvrsnost.