

# Korozijska zaštita bakra i njegovih legura hidrofobnim filmovima heksadecilfosfonske kiseline

---

**Vučemilović Šimunović, Luka**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:149:886597>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-07**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Luka Vučemilović Šimunović**

**KOROZIJSKA ZAŠTITA BAKRA I NJEGOVIH LEGURA**  
**HIDROFOBNI FILMOVIMA HEKSADECILFOSFONSKE**  
**KISELINE**

**DIPLOMSKI RAD**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković**

**prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković**

**prof. dr. sc. Mirela Leskovic**

**Zagreb, rujan 2022.**

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



**Zahvala:**

*Veliku zahvalu dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnim savjetima i smjernicama, pristupačnosti i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada, pogotovo u završnoj fazi izrade. Također velika zahvala na velikom strpljenju u radu sa mnom i uloženom vremenu.*

*Također velike zahvale i Lani Brkić, mag. ing. cheming. na konstantnom angažmanu, podršci i ogromnoj pomoći tijekom i nakon izvedbe eksperimentalnog dijela. Veliko hvala i na ugodnoj atmosferi i prijateljskom odnosu svakog dana mog boravka u laboratoriju.*

*Želim se zahvaliti i ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na suradnji i ugodnom druženju.*

*Zahvalu dugujem i kolegama sa posla, najviše kolegama iz ureda 202 i 206A i mom cijelom timu što su mi izašli u susret i imali razumijevanja.*

*I na kraju, veliku zahvalu dugujem i svojoj obitelji, prvenstveno roditeljima i bratu, te svim bliskim prijateljima i kolegama koji su mi bili podrška i vjerovali u mene.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je ispitivanje primjene superhidrofobnih filmova u svrhu zaštite od korozije bakra i bakrovih legura. U tu svrhu provedeno je modificiranje površine uzoraka bakra i različitih vrsta bronce s heksadecilfosfonskom kiselinom (HDPFA) kako bi se dobili superhidrofobni filmovi nastali slaganjem samoorganizirajućih monoslojeva. Ispitivanje stabilnosti filmova je provedeno u simulaciji otopine kisele kiše kroz vremenski period od dva tjedna.

Zaštita površine bakra i bronce od korozije ispitana je i potvrđena elektrokemijskim tehnikama kao što su: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, linearna polarizacija i Tafelova ekstrapolacija. Također, površina je karakterizirana upotrebom pretražnog elektronskog mikroskopa, goniometra za ispitivanje kontaktnog kuta i Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom.

**Ključne riječi:** bakar, bronca, modificiranje površine, korozija, samoorganizirajući monoslojevi, superhidrofobnost

## SUMMARY

The aim of this work was to examine the application of superhydrophobic films for corrosion protection of copper and copper alloys. For this purpose, surface modification of copper samples and different types of bronze was conducted with hexadecylphosphonic acid (HDPA) in order to obtain superhydrophobic films formed by self assembled monolayers. A research on protective film stability was carried out in a simulated acid rain solution over a period of two weeks.

Surface protection and corrosion resistance of copper and bronze has been tested and confirmed by electrochemical techniques: electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization and Tafel extrapolation method. Also, the surface was characterized using a scanning electron microscope, goniometer for determination of contact angle and Fourier transform infrared spectroscopy.

**Key words:** copper, bronze, surface modification, corrosion, self assembled monolayers, superhydrophobicity

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Bakar i legure bakra .....	2
2.2. Bronca.....	3
2.2.1. Kovane bronce.....	4
2.2.2. Lijeane bronce .....	4
2.2.3. Upotreba bronce .....	5
2.3. Korozija .....	5
2.3.1. Kemijska korozija.....	6
2.3.2. Elektrokemijska korozija.....	7
2.3.3. Vrste korozije.....	8
2.3.4. Atmosferska korozija bakra i bronce.....	12
2.3.5. Rak bronce.....	13
2.4. Zaštita brončanih skulptura od korozije .....	13
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi.....	14
2.6. Fosfonske kiseline.....	17
2.6.1. Fosfonske kiseline kao SAM .....	18
2.7. Superhidrofobne površine .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Priprema uzoraka.....	22
3.2. Postupak pripreme otopina.....	23
3.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva .....	24
3.4. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom .....	25
3.4.1. Metoda linearne polarizacije .....	25
3.4.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije.....	26
3.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom .....	28
3.5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	28
3.6. Metode karakterizacije površine .....	30
3.6.1. Kontaktni kut.....	31
3.6.2. Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR) .....	32
3.6.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	33
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	35

4.1.	Elektrokemijska korozivna ispitivanja .....	35
4.1.1.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	35
4.1.2.	Linearna polarizacija.....	46
4.1.3.	Tafelova ekstrapolacija.....	48
4.2.	Kontaktni kut .....	49
4.3.	Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija.....	54
4.4.	Pretražna elektronska mikroskopija .....	57
5.	ZAKLJUČAK .....	60
6.	LITERATURA.....	61
7.	ŽIVOTOPIS .....	65



## 1. UVOD

Kada govorimo o bakru i njegovim legurama najčešće ih spominjemo kao materijale koji su izloženi vanjskim okolišnim utjecajima. Najveći problem s kojim se susrećemo u takvim situacijama su korozijski procesi kojima su izloženi. Interakcija metala sa korozivnim okolišem vodi do elektrokemijskih reakcija a posljedično tome dolazi do propadanja ali i estetskog izgleda materijala. Kada su metali izloženi zraku, imaju svojstvo stvaranja zaštitnog sloja na površini koji ih djelomično štiti od korozije, ali u većini slučajeva takav zaštitni sloj nije dovoljan da zaštiti metal u potpunosti u agresivnim atmosferama. U većini slučajeva proces propadanja materijala se ne može zaustaviti ali se može djelovati na povećanje životnog vijeka.

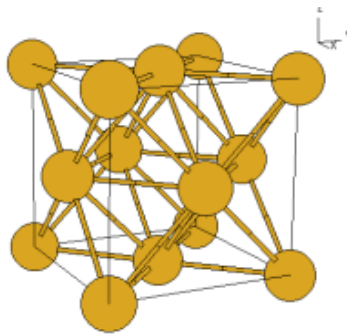
Jedan od glavnih faktora za nastajanje elektrokemijskih reakcija su voda i vlaga iz okoliša i atmosfere, pa je upravo najučinkovitiji način za zaštitu materijala sprječavanje njihovog kontakta. U zadnje vrijeme se u znanosti sve više počela koristiti primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina kako bi se stvorili hidrofobni i superhidrofobni filmovi koji bi odbijali kapljice vode od površine metala.

U ovom radu prikazano je kako se adsorpcijom fosfonske kiseline na površinu mogu dobiti superhidrofobni filmovi i kako se modifikacijom površine bakra i bronce samoorganizirajućim monoslojevima površina može zaštititi od korozijskih procesa i propadanja materijala. Ova metoda pripreme superhidrofobnih filmova je ujedno i jednostavna i ekonomična, te ne zahtjeva prethodnu obradu nagrizajućim kiselinama.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Bakar i legure bakra

Bakar je metal koji kristalizira u kubičnom sustavu sa plošno centriranom jediničnom ćelijom. Crvenkaste je boje, iako boja može varirati ovisno o čistoći. Gustoća mu iznosi  $8900 \text{ kg m}^{-3}$ , tali se na  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$  te ima dobru toplinsku i električnu vodljivost. U prirodi ga rijetko nalazimo u elementarnom čistom stanju, već najčešće u obliku ruda. Mehanička svojstva bakra ovise o strukturi kristalne rešetke. Ima dobru žilavost i lako se oblikuje pri sobnoj, a čak i niskim temperaturama. Njegova mehanička svojstva opadaju povećanjem temperature [1].



**Slika 1.** Prikaz plošno centrirane kubične rešetke bakra [1]

Od svih metala bakar ima najbolju električnu vodljivost, osim srebra koje ima bolju volumnu vodljivost i aluminijska s boljom masenom vodljivošću. Legiranjem se bakru poboljšavaju svojstva poput čvrstoće, otpornosti na oksidaciju, puzanje, itd. Stvaranjem patine pokazuje i dobru otpornost na koroziju u morskim i atmosferskim uvjetima [2].

Bakrene legure se u današnje vrijeme većinom koriste kao konstrukcijski materijali. Najčešće ih dijelimo prema glavnim elementima u leguri iako mogu sadržavati i druge elemente u manjoj količini koji također imaju utjecaj na krajnja svojstva. Glavne tradicionalno imenovane skupine su:

#### 1. Legure bakra s cinkom (Cu-Zn):

- prave mjedi → legure bakra s cinkom gdje legura sadrži  $>50 \text{ \%Cu}$  i  $<44 \text{ \%Zn}$
- posebne mjedi → legura sadrži  $54 - 62 \text{ \%Cu}$  i oko  $7 \text{ \%}$  drugih elemenata, dok je ostatak Zn

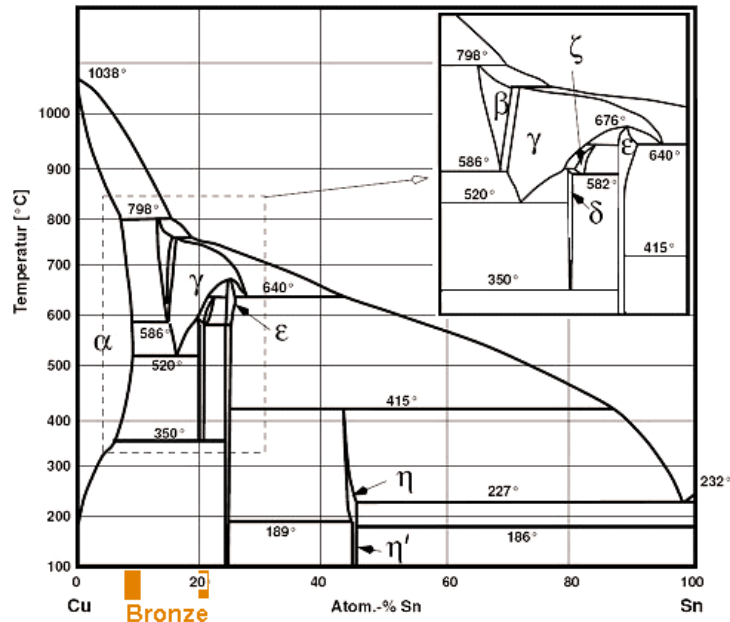
- „novo srebro“ → legure bakra s cinkom i niklom gdje legura sadrži 10 – 30 %Ni
- „crveni metal“ („crveni lijev“) → legura uz bakar sadrži cink, olovo i kositar sa udjelom >80 %Cu

## 2. Legure bakra bez cinka:

- prave bronce (kositrene bronce) → legure bakra s kositrom, sadrže <15 %Sn
- aluminijske bronce → legure bakra s aluminijem, sadrže <14 %Al
- olovno - kositrene i olovne bronce → sadrže <10 %Sn i/ili <25 %Pb
- berilijevske bronce → legure bakra s berilijem a sadrže <2% Be
- manganove i silicijevske bronce → legure bakra s manganom te silicijom i manganom
- legure bakra s niklom koje sadrže <45% Ni [3]

### 2.2. Bronca

Bronca je najstarija bakrena legura koja sadrži manje od 15 % kositra uz zanemarivi udio ostalih elemenata i kao takva se naziva kositrena ili „prava bronca“. Legiranjem bakra kositrom postižu se poboljšana svojstva kao: tvrdoća, električna vodljivost, otpornost na koroziju, te se smanjuje koeficijent trenja. Za sva ova navedena svojstva zaslužna je mikrostruktura koja se može opisati jako zahtjevnim ravnotežnim dijagramom. Za tehničku upotrebu je bitna samo bronca koja sadrži ispod 20 % kositra, jer veći udio kositra povećava lomljivost zbog prisutnosti intermetalnih faza. Do 5 % udjela kositra legura je homogena i sastoji se samo od  $\alpha$  - faze što je čvrsta otopina bakra i kositra. U tekućem stanju su potpuno topljivi, dok u čvrstom je njihova topljivost limitirana. Strukturu legure sa od 5 do 20 % kositra čine čvrsta  $\alpha$  - faza kao i eutektik, ( $\alpha + \delta$ ) - faza. Upravo ta,  $\delta$  - faza ( $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ) je krhka faza koja negativno djeluje na duktilnost i snižava čvrstoću kod većih udjela kositra (iznad 20 %) [1].



Slika 2. Fazni dijagram bronce, tj. Cu-Sn sustava [4]

Kositrena bronca može se proizvoditi na dva načina: kovanjem i lijevanjem.

### 2.2.1. Kovane bronce

Bronca  $\text{CuSn}_1$  sadrži od 0,8 do 2 % kositra. U mekom stanju ovakva bronca ima vlačnu čvrstoću od 250 MPa i rastezljivost oko 33 %. Ima dobru otpornost na koroziju i pokazuje dobru električnu vodljivost, pa se zbog toga koristi u elektrotehnici. Bronca  $\text{CuSn}_3$  sadrži od 2,5 do 4 % kositra i kao takva u mekom stanju ima vlačnu čvrstoću od 280 MPa i rastezljivost oko 40 %, pa se koristi u kemijskoj industriji i proizvodnji opreme u elektrotehnici. Bronca  $\text{CuSn}_6$  ima vlačnu čvrstoću od 350 MPa i rastezljivost oko 40 % a koristi se u okolinama sklonim koroziji zbog dobre otpornosti na koroziju. Bronca  $\text{CuSn}_8$ , od svih kovanih bronci ima najveću vlačnu čvrstoću od 380 MPa i rastezljivost od oko 40 %. Pogodna je za proizvodnju u tvrdom stanju za dobivanje čahura, opruga, itd. koje će također biti otporne na koroziju [1].

### 2.2.2. Lijeване bronce

Bronce  $\text{CuSn}_5$  i  $\text{CuSn}_{10}$  imaju vlačnu čvrstoću od 180 i 220 MPa i 15 % rastezljivost kao i dobru otpornost na koroziju. Koriste se kao dijelovi koji su često pod naprežanjem kod turbina, kompresora, armature, čak i kod glavnih pumpi za crpljenje nafte. Bronca  $\text{CuSn}_{12}$  koristi se također kod dijelova pod velikim mehaničkim naprežanjem kao npr. zupčanici.

Kod lijevanih bronca, veliki postotak kositra (od 14 do 16 %) zamijenjen je manjim sa oko 6 % kositra, zbog troška ali i boljeg svojstva puzanja [1].

### **2.2.3. Upotreba bronce**

Upoznavanje svijeta sa broncom bilo je od velikog značaja za napredak civilizacije. Najraniji zapisi pojavljivanja bronce sežu četiri tisuće godina prije Krista. U početku se bronca koristila za izradu oruđa i oružja. Koliko je bronca bitna za čovječanstvo, govori nam i to da je po bronci cijelo jedno povijesno doba dobilo naziv. Tijekom brončanog doba, bronca sa većim udjelom kositra koristila se za oružja dok se bronca sa manjim udjelom kositra koristila za kacige i oklope. Oko dvije tisuće godina prije Krista, lijevanje je postalo dovoljno sofisticirano da se bronca počela koristiti za ukrase i kipove u obliku ljudskih figura. Kako je bronca pokazivala veću korozivnu otpornost od željeza, stari Grci i Rimljani su je koristili za izradu konstrukcije brodova. Kroz povijest se koristila i za izradu medalja ali i muzičkih instrumenata. Do današnjeg dana, bronca se koristi u širokom spektru upotrebe kao: opruge, čahure, ležajevi (auto, električni motori), itd. Za razliku od nehrđajućeg čelika, bronca neće stvarati iskre kada se nađe u dodiru sa hrapavim površinama pa je tako čini idealnom za proizvodnju čekića, maljeva, i ostalih alata koji se koriste u okruženjima koja sadrže zapaljive pare kao npr. naftne bušotine. Određene vrste bronce se danas koriste i za proizvodnju brodskih propelera [5].

### **2.3. Korozija**

Korozija je destruktivni napad okoline na metal uzrokovan kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom. Mora se naglasiti kako se pod korozijom uglavnom misli na destruktivne procese na metalu, dok se kod drugih materijala uglavnom govori o degradaciji materijala kao što su plastika, beton, drvo, keramika i kompoziti [6]. Proučavanje korozije iznimno je bitno zbog tri glavna razloga: ekonomskog utjecaja, sigurnosti i očuvanja materijala. Ekonomski gubitci dijele se na direktne i indirektno gubitke. U direktne ubrajamo troškove zamjene korodiranih struktura, strojeva i njihove opreme. Također u tu vrstu gubitaka ulazi i premazivanje površina, održavanje sistema zaštite (npr. katodna zaštita), upotreba kompozitnih materijala koji su otporni na koroziju, itd. Indirektni gubitci su teški za procijeniti ali se naveliko nadodaju na direktne gubitke a samim time i ogromne financijske troškove. U indirektno gubitke ubrajamo situacije kao gašenje postrojenja radi zamjene korodiranog dijela. Gubitci sirovina i energije zbog curenja kroz oštećene dijelove i

kontaminacija proizvoda korozivskim produktima također se ubrajaju u indirektnu gubitke. Izračunato je kako se može uštediti oko 25 do 30 % svih troškova uzrokovanih ekonomskim gubitcima ako se poznate tehnike i tehnologije zaštite od korozije efektivno primjenjuju. Korozija može utjecati i na sigurnost opreme. Neki od primjera su tlačne posude, metalni spremnici za držanje otrovnih kemikalija, dijelovi aviona, mostovi, lopatice turbina. Sigurnost je posebno bitna kod dizajniranja opreme za nuklearne reaktore i za odlaganja nuklearnog otpada. Korozija metala može se gledati ne samo kao gubitak materijala već i kao gubitak energije, vode i ljudskog truda koji je utrošen da se proizvede taj gotovi produkt. [7].

### **2.3.1. Kemijska korozija**

Kemijska korozija se odvija između atoma metala koji dolazi iz kristalne rešetke i molekula medija koji ne provodi električnu struju. Takvom izravnom reakcijom nastaju korozivski produkti koji su najčešće oksidi i sulfidi. Kemijska korozija može se ovisno o mediju podijeliti na plinsku koroziju i koroziju u tekućim neelektrolitima. Plinska korozija odvija se samo uz uvjet da su plinovi suhi što znači da će visoke temperature spriječiti nastajanje vode i vodene otopine. Nastaje kod vrućih obrada metala, kod procesa lijevanja, kovanja, valjanja, zavarivanja, izvlačenja, kaljenja, i žarenja. Organske tekućine također mogu izazvati kemijsku koroziju ali pod uvjetom da ne sadrže vodu jer inače dolazi do elektrokemijske reakcije. U takvu skupinu spadaju nafta i njezini derivati, lakovi i boje, otapala za odmašćivanje itd. Kako bi došlo do procesa kemijske korozije nužni preduvjet je kemijski afinitet između metala i okoline, točnije dovoljno je da postoji afinitet između samo jedne od komponenti metala i okoline. Afinitet je definiran temperaturom, vrstom i koncentracijom tvari koje reagiraju a povećava se sa povećanjem temperature. Za razliku od hrapavih i onečišćenih površina, one glatke i čiste manje su sklone koroziji zbog manje površine, a onečišćenja na površini onemogućuju nastanak zaštitnog sloja [8,9].



**Slika 3.** Primjer kemijske korozije na srebru zbog sumporovodika iz zraka [10]

### **2.3.2. Elektrokemijska korozija**

Elektrokemijska korozija odvija se na metalima u elektrolitima, tj. onim medijima koji vode električnu struju. Do takvog tipa korozije može doći samo ako su prisutni katoda, anoda i elektrolit. U takvom redukcijско-oksidijskom procesu metal gubitkom elektrona oksidira, a istodobno se elektroni vežu na oksidans iz medija. Takav tip korozije odvija se u različitim tipovima voda, vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, odvija se na vlažnom tlu i vlažnoj atmosferi i u talinama oksida i hidroksida. Korozija će se dogoditi i u vlažnom zraku koji ima relativnu vlažnost iznad 60 % jer se tada na površini metala stvaraju kapljice vodenog filma. Elektrokemijska korozija nastaje na dva načina: stvaranjem galvanskog članka i stvaranjem mikročlanaka. Uranjanjem dva metala različitih potencijala i njihovim povezivanjem vodičem nastaje galvanski članak. Takav sustav postaje izvor električne energije. Pokretačka sila je razlika u ravnotežnim potencijalima anode i katode te se kao takva naziva elektromotorna sila korozijskog članka. Ravnotežni potencijal ovisi o: prirodi samog metala, temperaturi, vrsti reakcije na elektrodi, koncentracijama reaktanata i korozijskih produkata, te o stanju površine metala. Neplemeniti metali su oni s negativnim elektrokemijskim potencijalom, dok su plemeniti oni sa pozitivnim. Stvaranje mikročlanaka uzrokuje razlika potencijala, primjerice zbog razlike u koncentraciji jedne ili više korozivnih tvari koje se nalaze blizu elektrode. Na površini istog metala zbog lokalne razlike potencijala može doći do korozije pri čemu je taj isti metal i anoda i katoda. Najčešći primjer mikročlanaka su dijelovi metala u dodiru s elektrolitom koji sadrži različite količine kisika. Takav primjer imamo kod korozije čeličnih stupova u vodi gdje se vidi vodena linija a na njoj jasno vidljiva korozija. Dio metala koji se nalazi ispod vode izložen je samo

otopljenom kisiku, a onaj iznad vode je izložen većoj koncentraciji kisika, tj. onom kisiku koji se nalazi u atmosferi [4,11].



**Slika 4.** Primjer elektrokemijske korozije, uz vodenu liniju stupa [11]

### **2.3.3. Vrste korozije**

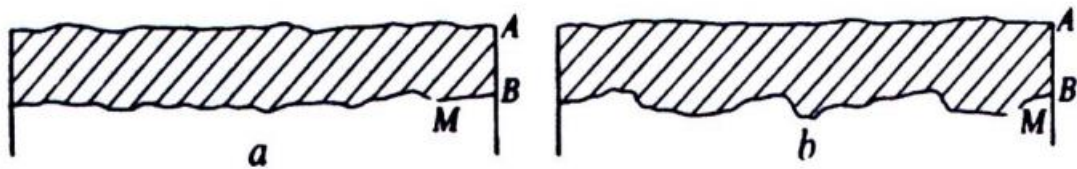
Korozija je jako širok pojam, postoji puno vrsti korozije pa tako i njihovih podjela. Osim osnovne podjele na kemijsku i elektrokemijsku koroziju, ovu pojavu možemo još podijeliti na:

- a) Opća korozija
- b) Lokalna korozija
- c) Selektivna korozija
- d) Interkristalna korozija
- e) Specifični oblici korozije

Opća korozija je oblik koji zahvaća cijelu površinu materijala a do nje dolazi kada agresivni medij djeluje pod približno jednakim uvjetima. Vrlo je raširen i čest oblik korozije a dijeli se na ravnomjernu i neravnomjernu. Ravnomjerna korozija se jednoliko širi po površini, pa možemo reći kako je ona najmanje opasna jer ju je lagano pratiti i predvidjeti kada treba zamijeniti materijal te najčešće zahvaća velike plohe. Neravnomjerna korozija opasnija je

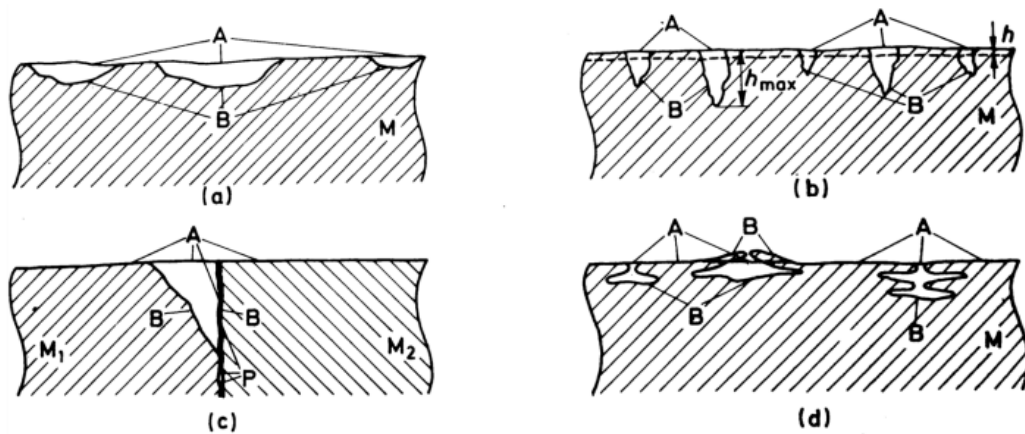


od ravnomjerne jer podaci koje možemo saznati o prosječnoj dubini prodiranja ne pokazuju stvarnu sliku stanja, pošto neki dijelovi mogu biti više ili manje napadnuti korozijom pa to može biti problem pogotovo kod cjevovoda ili spremnika. Opću koroziju možemo izraziti gubitkom mase ili gubitkom dimenzija [8,9].



**Slika 5.** Primjer opće korozije – a) ravnomjerna i b) neravnomjerna korozija, A - površina metala prije korozije, B - površina metala poslije korozije [12]

Lokalna korozija je najrašireniji oblik korozije te ona pogađa samo određene dijelove materijala koji su izloženi koroziji. Teško ju je kontrolirati i jako je nepredvidljiva a dijeli se na: pjegastu, točkastu, kontaktnu i potpovršinsku. Na slici 6. možemo vidjeti kako izgleda pojedina vrsta lokalne korozije:



**Slika 6.** Prikaz lokalne korozije: a) pjegasta, b) rupičasta, c) kontaktna, d) potpovršinska [12]

Pjegasta korozija je najučestalija kad govorimo o lokalnoj koroziji i napada samo određene dijelove površine materijala koji su izloženi. Kružnog je presjeka i lokalizirana je usko na žarištu. Dubinski tip korozije što znači da djeluje duboko u materijal.

Rupičasta korozija se naziva još i jamičasta jer nastaju rupičasta oštećenja. Nakon nekog vremena dubina oštećenja je nekoliko puta veća od širine oštećenja na površini pa je samim time jedan od najopasnijih oblika korozije. Najpodložniji materijali ovakvom obliku korozije su nehrđajući čelici koji se nalaze u morskoj vodi.

Što se tiče potpovršinske korozije ona se još naziva i listanje ili slojevita korozija. Žarište takvog tipa korozije širi se u dubinu materijala i raslojava ga. Najviše ju možemo naći na valjanim metalima koji su u dodiru s morskom vodom i kiselinama. Na površini možemo vidjeti mjehure koji se gomilaju u materijalu.

Poseban oblik lokalne korozije je kontaktna korozija koja se dijeli na galvansku i koroziju u procijepu. Galvanska nastaje kada su dva metala različitih električnih potencijala u kontaktu. Metal koji korodira je anoda jer ima niži potencijal. Nastaje na mjestima spajanja konstrukcija pa su tako vijci i zavareni spojevi anode gdje dolazi do štete na konstrukciji. Tako anoda korodira brže nego bi korodirala da nije spojena u galvanski spoj, dok katoda korodira sporije. Pravilnim izborom metala koji nemaju preveliku razliku u potencijalima možemo izbjeći galvansku koroziju. Korozija u procjepu je slična rupičastoj a razlikuje se po tome da je oblik oštećenja procjep koji nastaje između dva konstrukcijska elementa. Ako se procjep nalazi između dva različita metala onda može nastati i galvanska korozija pa to dodatno pojačava efekt. Ovakav oblik korozije može se smanjiti izbjegavanjem stvaranja uskih procjepa pri konstruiranju, katodnom zaštitom i drugim načinima zaštite.

Selektivna korozija napada samo jednu od komponenata sustava kako i samo ime govori. Pojavljuje se samo u višekomponentnim materijalima a može biti i opća i lokalna. Najčešće se pojavljuje u elektrolitima a može i u neelektrolitima. Opasna je zbog toga što čvrst i duktilni materijal pretvara u lomljiv i krhak materijal pa tako može izazvati velike katastrofe. Najčešći oblik pojavljivanja je decinkacija.

Interkristalna korozija je opasan oblik korozije zbog toga što se širi nevidljivo u dubinu materijala duž granice zrna, što znači da razara metalne veze neprimjetno i konačno čitavi materijal. Zahvaća nehrđajuće čelike i legure na bazi nikla i aluminijske. Interkristalne pukotine mogu nekad nastati i kao posljedica napetosne korozije a pukotine mogu napredovati i transkristalno.

Specifični oblici korozije su: napetosna korozija, kavitacijska erozija, erozijska korozija, korozija uzrokovana trenjem, korozija potpomognuta naprežanjem, termogalvanska korozija, korozija usred lutajućih struja i biološka korozija.

Napetosna korozija javlja se u granama naftne, nuklearne, energetske i plinske industrije kod hladno deformiranih koljena cjevovoda gdje su zaostala naprežanja. Da bi došlo do napetosne korozije moraju se spojiti tri parametra a to su: osjetljivi materijal, agresivno okruženje i ono najbitnije, naprežanje, pa se tako razlikuju pristupi njenog sprječavanja. Pravilno projektiranje, izbor materijala i pravilnim konstrukcijskim rješenjima izbjegavaju se naprežanja. Nije ju moguće do kraja spriječiti ali moguće ju je usporiti.

Termogalvanska korozija se pojavljuje kod materijala koji podliježu promjenama temperature. Kod takvog oblika korozije može se dogoditi i da se radi o samo jednom materijalu koji se nejednoliko zagrijava, pa tako površina koja je više zagrijana postaje anoda a ona manje zagrijana katoda. Može se spriječiti konstrukcijskim rješenjem, premazima i jednolikom izolacijom koja onemogućava neravnomjerno grijanje i hlađenje.

Erozijska korozija javlja se kod metala koji su uronjeni u korozivnu tekućinu koja se kreće. Tada je metal izložen habanju zbog taloženja soli ili produkata korozije ili čestica u samoj tekućini. Manifestira se kao jamica ili utor unutar metala.

Kod kavitacijske korozije fluid se giba velikim brzinama i tako je podvrgnut padu tlaka. To će dovesti do stvaranja mjehurića plina ili pare koji implodiraju prilikom udara u površinu i tako razaraju zaštitni film. Na takvim oštećenjima korozija je znatno ubrzana.

Korozija uzrokovana trenjem se pojavljuje kod dva materijala izložena smicanju ili kod pojave velikih vibracija susjednih ploha. Dva su načina trošenja, prvi je da se kretanje događa između površina koje međusobno uklanjaju dijelove metala i filma oksida. Kada se sloj istroši, površina je vrlo aktivna pa se stvara novi sloj i tako u krug. Drugi način je taj da se metal koji se ukloni u kombinaciji s kisikom stvara metalni oksid koji je tvrdi od metala i troši se.

Biološka korozija se pojavljuje u vodenim sustavima ali se može pojaviti i na spremnicima ulja gdje se razvijaju anaerobne bakterije koje se hrane tim tekućinama. Najčešće se takav oblik korozije krivo dijagnosticira pa se poduzimaju neodgovarajuće mjere zaštite. Pojavljuje se kod ugljičnog čelika, lijevanog željeza i bakra i bakrovih legura.

Korozija uzrokovana lutajućim strujama je specifična za cjevovode i podzemne objekte koji nisu zaštićeni katodnom zaštitom pri čemu korodiraju nezaštićeni dijelovi koji postaju anoda. Može se pojaviti i na brodovima ali je to zanemarivo [13,14,15].

#### **2.3.4. Atmosferska korozija bakra i bronce**

Kada se bakar i njegove legure izlože atmosferskim utjecajima, brzo izgube sjaj i površina im potamni, a nakon određenog vremena stvara se karakteristična patina zelene do plavo-zelene boje. Zbog korozijskih procesa koji se odvijaju na površini dolazi do takvih promjena u vanjskom izgledu. Kod izlaganja atmosferskim utjecajima dolazi do tamnjenja, tj. pojave crveno-smeđeg do crno-smeđeg jednolikog sloja. Takav sloj dolazi zbog stvaranja crvenog minerala kuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i crnog tenorita ( $\text{CuO}$ ). Kako će se dalje odvijati proces korozije definirano je sastavom atmosfere, točnije koncentracijom plinova ali i onečišćenjem u atmosferi. Preko nastalog oksidnog sloja se tokom vremena formira i sulfatna patina koja je zelenkasto-plave boje a posljedica je reakcijama bakra sa komponentama u atmosferi. Zbog što većeg i bržeg razvoja industrije sve je veća zagađenost atmosfere a samim time i veći udio  $\text{SO}_2$  što ubrzava vrijeme formiranja patine na bronci. Neki izvori govore da se patina na bronci razvije u Europi u periodu od 20 do 70 godina [16].

Bakar i bronca se koriste kao građevinski i konstrukcijski dijelovi koji su stoljećima izloženi atmosferskoj koroziji bez ikakvih problema, osim estetskih. Patina koja se stvara na bakrenom ili brončanom predmetu različite je debljine a razlog tome je oblik samom predmeta koji omogućuje lakši ili teži pristup određenom čimbeniku okoliša. Nastali površinski sloj manifestira se različitim bojama kao što su zelena, plava i zelena, siva i zelena, smeđa i crna. Neki od oblika kako se korozija može manifestirati na bronci su:

- formiranje crnih i zelenih korozijskih produkata koji su nastali u urbanim i industrijskim sredinama a sastav im varira o okolišu
- „kore“ koje nastaju u zaštićenim područjima uobičajenog sastava, nemaju zaštitnu funkciju, najčešće primjese gipsa i kvarca
- tirkizna područja koja nastaju na površini brončanih skulptura oko malih jamica, gdje kondenzat izlazi na površinu
- nejednolika korozija nastala između granice zrna u jako zagađenom okolišu
- rupičasta korozija na područjima preklapanja na skulpturama koje su izgrađene od kovanog bakra, rupe su prekrivene nečistoćama i produktima korozije

- galvanska korozija na mjestu kontakta unutarnje čelične konstrukcije i bakrene površine
- korozija uzrokovana nanošenjem vode u fontanama [17]

### **2.3.5. Rak bronce**

Rak bronce zahvaća čisti bakar ali i sve oblike bronce. U vlažnim atmosferama bakar i bronca reagiraju sa zrakom i tvore sloj bakrova (I) oksida,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ako su pogodni temperatura i vlažnost zraka, početak korozije odvija se brzo ali formirani sloj oksida izolira materijal od atmosfere te tvori zaštitni sloj. Taj sloj oksida može se dalje oksidirati u bakrov (II) oksida takva patina koja se formira može biti stabilna stoljećima. Zaštitni sloj oksida nije učinkovit ako dođe u doticaj sa kloridnim ionima. Izvor klorida može biti iz podzemnih voda, morska voda, iz raznih aerosola koji su dospjeli iz okoliša te bioloških izvora kao što su ljudski znoj, itd. Tada nastaje bakrov (II) hidrosiklorid koji je plavo zelene boje i on ima tendenciju penetriranja u zaštitni oksidni sloj, te dolazi do površine materijala i sa bakrom reagira gdje nastaje bakrov klorid ( $\text{CuCl}$ ). U tom slučaju dolazi do jamičaste korozije i može dovesti do pretvaranja čvrstog materijala u prah. Ovaj problem je vrlo čest kod arheoloških bakrenih i brončanih skulptura koje su dugo bile potopljene u moru. Rak bronce može se kontrolirati ako se skulptura skloni u manje vlažnu atmosferu, a ako je već došlo do korozije, može se ukloniti kloridni sloj potapanjem skulpture u lužnati medij [17].

### **2.4. Zaštita brončanih skulptura od korozije**

Atmosferska korozija čini veliku štetu na materijalu strukture ili konstrukcije što dovodi do velikih novčanih gubitaka prilikom održavanja i zamjene oštećenih dijelova. Upravo zbog toga, a i zbog sigurnosti, podliježemo metodama zaštite od korozije. Metode zaštite bi trebale pružiti vodootporan, hidrofoban i kemijski stabilan zaštitni sloj. Ključni koraci u zaštiti su odabir metode čišćenja, te odabir zaštitnog sustava, što se uglavnom odnosi na premaze (lakove i voskove) i inhibitore korozije [16].

Pristupanjem metodama čišćenja prvo se uklanjaju crne nepropusne površine bakrova oksida na neizloženim dijelovima koje tvore sloj koji je iznimno higroskopan i tako zadržava veliku količinu vlage na površini materijala. Blijedo zeleni produkti korozije koji se nalaze na izloženoj površini su vrlo porozni i higroskopni te kao takvi mogu uzrokovati lošu adheziju premaza na materijal, dok se zelene neizložene površine nalaze ispod crnog

sloja. Nisu uvijek stabilne ali se mogu koristiti kao dobra površina za nanošenje zaštitnog premaza. Postoje različite metode čišćenja vanjskih brončanih skulptura a neke od njih su: ručno čišćenje sa četkama, čišćenje vodenim alatima pod tlakom, vodeno-abrazivne i zračno-abrazivne tehnike. Također jedna od popularnijih metoda je zračno-abrazivna metoda čišćenja sa ljuskama od oraha, gdje se može postići vrlo dobra učinkovitost.

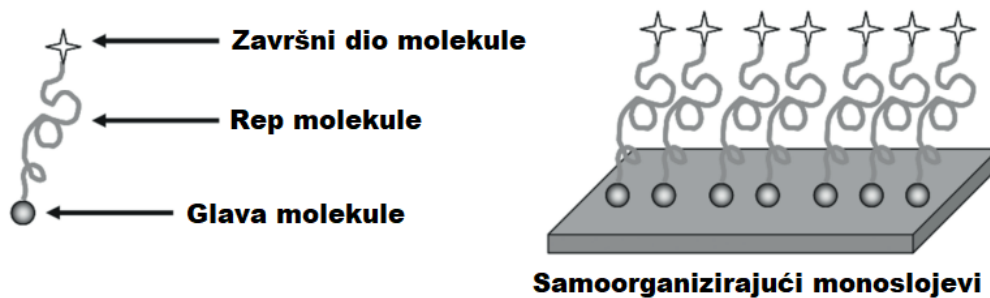
Postoje i različiti inhibitori korozije za broncu a najkorišteniji je benzotriazol (BTA). Benzotriazol u doticaju sa bakrom i broncom stvara 3D film koji štiti površinu materijala. Također se koristi i kao dodatak sustavima premaza kao što su mikrokristalni voskovi te tako povećava kvalitetu samog premaza. Isto tako se dodaje i u akrilne smole što danas poznajemo kao premaz zvan Incralac.

Uz akrilne, postoje i ostale vrste premaza koje se koriste u svrhu zaštite bakra i bronce na vanjskim objektima a to su: poliesterski premazi, poliuretanski premazi, prirodni voskovi i mineralni voskovi. Teško je reći koja vrsta premaza je najučinkovitija, ali zasigurno poliuretanski premazi traju najduže i to do 10 godina nakon nanošenja ali je isto tako najlošiji za održavanje i zahtjeva potpuno uklanjanje zračno-abrazivnim tehnikama i ponovno nanošenje. Mineralni voskovi, koji su nastali kao nusprodukt u procesu prerade nafte, imaju kraći vijek trajanja od 2 do 5 godina, ali se lako održavaju i ponovo nanose jer je samo potrebno očistiti vodom i ponovo nanijeti novi sloj. Akrilni premazi su negdje između poliuretanskih premaza i mineralnih voskova i vijekom trajanja i održavanjem. Mora se naglasiti da prirodni voskovi, nastali od biljnog i životinjskog podrijetla kao npr. pčelinji vosak, vosak od lovora, kandelila vosak itd., mogu stvarati kisele radikale koji potiču koroziju na površini. Za određene skulpture i objekte se ciljano planira koju vrstu premaza će se koristiti, no ipak se većina odlučuje za mikrokristalne voskove koji imaju visoku točku taljenja. Trajanje premaza od dvije godine je učinkovito a nakon isteka vijeka trajanja, površina se očisti i lako nanese novi sloj zaštitnog premaza [18].

## **2.5. Samoorganizirajući monoslojevi**

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM – *Self Assembled Monolayers*) su visoko uređeni spontano formirani sustavi koji nastaju adsorpcijom na površini supstrata a široko se koriste zbog njihovih prednosti koji uključuju molekularno slaganje (grupiranje), spontano formiranje i formiranje uranjanjem supstrata u otopinu prekursora. Sastaje se od tri dijela:

- glava molekule koja se veže za supstrat, sastoji se od silana, fosfonskih kiselina ili tiola.
- završni dio molekule koji karakterizira supstrat nakon vezanja, sastoji se od aaminskih, metilnih ili tiolnih skupina.
- rep molekule koji služi kako bi spojio glavu i završni dio molekule, najčešće to budu alkilni lanci [19].



**Slika 7.** Prikaz strukture samoorganizirajućih monoslojeva i njihovih sastavnih dijelova [20]

Do formiranja SAM-a dolazi kada čvrstu površinu uronimo u otopinu surfaktanta/amfifila. Prilikom molekularnog slaganja, SAM-ovi stvaraju vrlo snažne veze između molekule i supstrata pri čemu su kemijske veze formirane na međufazi molekule i supstrata. Upravo zahvaljujući tim snažnim kemijskim interakcijama, SAM-ovi imaju različitu primjenu, posebno u elektronici npr. kao ultra tanki dielektrični slojevi u niskonaponskim tranzistorima zahvaljujući njihovoj molekularnoj prirodi [19].

Uloga premaza na metalima je da štite čvrstu površinu od agresivne atmosfere, a tu je ključna upravo efikasnost premazivanja, točnije struktura formiranog sloja na površini. Ako su kompaktni, agresivna atmosfera ne može prodrijeti kroz gusti formirani sloj, koji je kod SAM-a reda veličine nekoliko nanometra. Modifikacija površine takvom vrstom slojeva koristi se kako bi se reducirala korozija, ublažilo taloženje biogenog materijala na površinu, za dobivanje organskih tankih filmova, funkcioniranje nanostrukture kao velike specifične površine, itd. Širok raspon modifikacije površine može povećati otpornost metala na vanjske utjecaje.

Proces molekularnog slaganja SAM-a je spontan. Glava molekule se spontano veže za supstrat, tj. metalnu površinu kemisorpcijom ili fizikalnom adsorpcijom. Hidrofobni

dijelovi molekule su vezani slabim ne-kovalentnim vezama (vodikove veze, van der Waalsove veze, ion-dipol, itd.), a posljedica toga su molekularni slojevi dobro uređene strukture.

Kako bi se pripremio kvalitetan, homogen SAM, koji će biti gusto pakiran, potrebno je slijedeće:

- glava molekule mora imati afinitet prema metalnoj površini. Ako je glava molekule tiol i postoji prisustvo oksidnog sloja, on će blokirati stvaranje veza između glave molekule i površine, pa su najčešće površine na koje se vežu takve molekule zlato, srebro i bakar, dok se u slučaju kiselinskih skupina kao glava molekule, one vežu na oksidne površine
- kod repa molekule, točnije alkilnih lanaca, njihova dužina definira kompaktnost samog sloja, pa tako lanci koji su manji od 12 ugljikovih atoma ne stvaraju guste uređene nanoslojeve
- pošto je alkilni lanac hidrofobni dio molekule, stvoreni film biti će puno bolji i kompaktniji ako ne sadrži dvostruke i trostruke veze, pogotovo u blizini glave molekule. Posljedica toga bila bi manje prostora da se lanci poslože, slabije sile bi došle do značaja te bi tako sloj bio manje kompaktan, što uzrokuje veću propusnost za korozivne ione i molekule
- također prisutnost arilnih molekula na sličan način utječe na lošiju kvalitetu sloja kao i kod pojave dvostrukih i trostrukih veza u lancu [21]

Ostali faktori koji utječu na kvalitetu SAM-a je vrsta metala i njegova hrapavost površine. Što je površina hrapavija to je lakša adsorpcija, tj. više se molekula uspije adsorbirati ali nepravilnosti površine mogu uzrokovati problem u stvaranju gusto pakiranog kompaktnog sloja. Mora se naglasiti i da se SAM može formirati na svim podlogama različitih veličina i oblika. Na hidrofobnost nastalog premaza utječe i broj atoma ugljika u alkilnom lancu, pa tako paran i neparan broj ugljikovih atoma različito mijenja sposobnost vlaženja površine. Općenito, SAM slojevi su kemijski stabilni ali mogu biti osjetljivi na oksidacijski utjecaj.

Priprema SAM-a može se odvijati iz vodenih i organskih otopina. Svaka od opcija ima svoje prednosti i mane. Ako govorimo o vodenim otopinama, takav način pripreme ima dvije mane:

- usporedno se odvija proces formiranja sloja i same korozije metala



- koncentracija komponentne koja utječe na brzinu taloženja je niska zbog problema s topljivosti

Za taloženje iz vodene otopine potrebno je više vremena a samim time dolazi do mogućnosti usporedne pojave korozije. Topljivost molekula, koje mogu formirati SAM-ove, veća je u organskim otapalima gdje je brzina taloženja veća pa se tako i eliminira mogućnost pojave korozije. Korištenje štetnih organskih otapala kao tetrahidrofur, kloroform, itd. je ekološki neprihvatljivo, pogotovo na industrijskoj razini. Postoji i opcija taloženja iz plinovite faze. Iako limitiran, ovim postupkom se dobivaju jednoliki SAM nanoslojevi sa velikom toplinskom stabilnosti.

Za karakterizaciju SAM-a mogu se koristiti različite metode karakterizacije a to su: mjerenje kontaktnog kuta vode ili organskih otapala, različite spektroskopske tehnike kao infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR), UV-VIS spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija (XPS), može se karakterizirati i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), itd.

Tioli imaju najveću primjenu u istraživanju SAM-a na zlatu no u zadnje vrijeme se sve više proučavaju organske kiseline u primjeni SAM-a, kao inhibitori korozije, a dokazano je da je njihova veza sa metalom još jača i čvršća od ostalih [21].

## **2.6. Fosfonske kiseline**

Fosfonske kiseline su oksokiseline gdje je fosforni atom oksidacijskog stanja +5 a povezan je sa dvije hidroksilne skupine kovalentnim vezama te dvostrukom kovalentnom vezom za kisik. Njihovu topljivost definira struktura u kojoj sadrže  $R-PO(OH)_2$  ili  $R-PO(OR)_2$  skupine u kojima je R alkilni lanac ili aromatski prsten. Molekulska masa im raste povećanjem dužine lanca a samim time se mijenja i agregatno stanje. Topljive su u polarnim otapalima, a ponekad i u vodi no to ovisi o R-skupini koja je vezana na kiselinu [22].

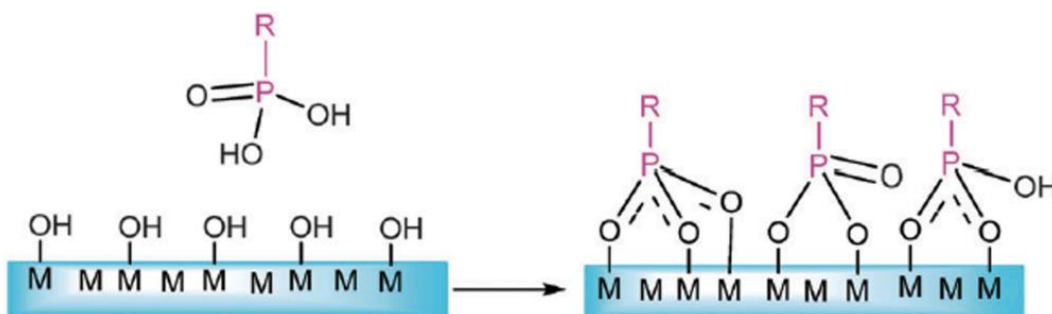
Fosfonske kiseline svoju primjenu nalaze u regulaciji metabolizma kao i u razvoju potencijalnih lijekova koji djeluju na metaboličke poremećaje. Također se koriste i kao inhibitori korozije u betonu, premazima, mješavinama gume, u rashladnim tekućinama protiv smrzavanja, konzervaciji organskih proizvoda, itd. Različiti derivati fosfonskih kiselina nalaze svoju primjenu u zaštiti različitih metala od korozije.

### 2.6.1. Fosfonske kiseline kao SAM

Kod primjene fosfonskih kiselina kao samoorganizirajućih monoslojeva polarna glava molekule je  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  skupina koja se veže za ugljik, a veza kao takva je vrlo stabilna. Funkcionalne skupine fosfonskih kiselina se vežu na više ili manje hidratizirani sloj metalnog oksida na površini. Takav način vezanja se naziva kiselo-bazna katalizirana kondenzacija koja se odvija u tri stupnja:

- 1) Stvaranje vodikove veze između glave molekule, točnije fosfonskih skupina i metalne površine
- 2) Na površini se odvija kiselo-bazna katalizirana reakcija između P-OH skupina i -OH skupina, te dolazi do stvaranja mono i bidentatnih veza uz nastajanje vode i soli
- 3) Nastajanje tridentatnih veza preko vodikovih veza koje su nastale između hidroksilnih skupina na površini i fosfatnih skupina [21]

Samo formiranje visoko uređenih i gustih fosfonskih slojeva SAM-a, zapravo je posljedica vodikove veze u kiselo-baznim kataliziranim reakcijama kao i kovalentne veze između  $\text{PO}(\text{OH})_2$  skupine i oksidno-hidroksidnim skupinama na površini metala. Sama duljina lanca, tj. količina ugljikovih atoma također je iznimno bitna, jer povećanjem hidrofobnog dijela molekule dobiva se stabilniji sloj u kraćem vremenskom roku, ali je bitno i za antikorozivno djelovanje. Isto tako koncentracija adsorbata i vrijeme uranjanja supstrata su faktori koji odlučuju o zaštitnim svojstvima dok je dokazano da vrsta metala nema velikog utjecaja [21].



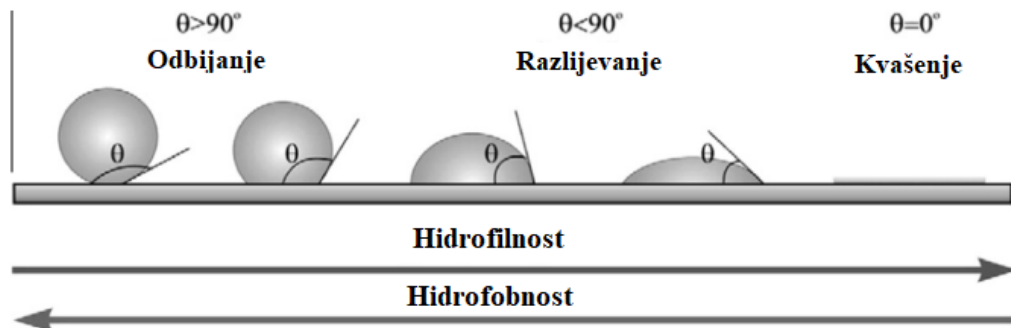
**Slika 8.** Prikaz vezanja fosfonskih kiselina na površinu sloja metalnog oksida [23]

Slojevi koji su nastali osjetljivi su na mehanička djelovanja ali nisu toliko osjetljivi na kemikalije zbog toga što su jako dobro vezani za površinu. Njihova stabilnost je postojana u prirodnim vodama, dok im stabilnost opada u morskoj vodi [21].

## 2.7. Superhidrofobne površine

Kontroliranje kvašenja površine je bitan faktor u razumijevanju topografije i modifikacije površine. Kvašenje je većinom definirano mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na čvrstu površinu materijala. Superhidrofobnim površinama se nazivaju površine čiji kontaktni kut iznosi  $>150^\circ$ , a kao takve imaju sposobnost da vodu potpuno sklizne sa površine ostavljajući malo ili nimalo traga za sobom. Najveću ulogu u tome koliko će površina biti hidrofobna imaju energija i morfologija površine. Što je energija površine niža i što je površina hrapavija to je hidrofobnost veća. Kroz povijest u prirodi, a i dan danas možemo uočiti prirodne biološke materijale kao lotusovo i rižino lišće, krila leptira, paukova mreža itd., koji imaju odlično svojstvo kvašenja proizašlo iz sinergije između nano i mikro strukture. Inspirirani time, danas se koriste razne metode i strategije dobivanja takvih vrsta površina [24,25].

Ovisno o kontaktnom kutu postoje različite vrste kvašenja površine. Najučestaliji oblici su hidrofilne površine koje imaju kontaktni kut  $<90^\circ$  i hidrofobne površine koje imaju kontaktni kut  $>90^\circ$ . Također imamo i već spomenutu superhidrofobnost gdje je kontaktni kut  $>150^\circ$  i superhidrofilnost gdje je kontaktni kut  $<10^\circ$  [26].



**Slika 9.** Shematski prikaz različitih kontaktnih kuteva kapljice vode [26]

Metali su nezamjenjivi materijali u različitim tipovima industrije, no podložni su problemu korozije. Smanjenje energije površine rezultira u smanjenju brzine korozije metala zbog toga što limitira interakcije sa vodom i korozivnim ionima. Kako bi se povećala otpornost na koroziju koriste se različite metode koje stvaraju grubu mikrostrukturu na površini koja povećava hidrofobnost, jer tada površina koja je nehomogena sa udubinama i brazdama zadržava zrak koji djeluje kao obrana od korozivnih iona te smanjuje direktan kontakt njih i površine materijala. Neke od najboljih metoda koje se koriste su: sol-gel metoda, elektrodepozicija, nanokompozitno presvlačenje, hidrotermalna metoda, jetkanje, itd [25].

Formiranje superhidrofobnih premaza na površini štiti materijal od vlage i okolišnih faktora i usporava elektrokemijske reakcije na njoj. Takvi premazi štite materijal od korozije u agresivnim medijima. Kada govorimo o superhidrofobnim površinama moraju se spomenuti i mane koje su prisutne a one su:

- 1) Skupi superhidrofobni materijali – materijali koji su potrebni za samu sintezu superhidrofobnih premaza i površina često su skupi
- 2) Izdržljivost nano karakteristika – iznimno je teško održati sve faktore zadovoljavajućima kao što su niska energija površine, visok kontaktni kut, topografiju na nano razini
- 3) Stabilnost premaza – mogućnost gubitka stabilnosti premaza kod fizikalnog i kemijskog vezanja molekula sa površinom
- 4) Precipitacija/kondenzacija – poznato je da su superhidrofobni premazi odbojni prema vodi, ali ne i prema vodenoj pari. U okolinama gdje dolazi do stvaranja vodene pare, premazi mogu gubiti svoja superhidrofobna svojstva
- 5) Problem udara – zrak koji je ostao zarobljen tijekom izrade superhidrofobne površine može se lako izbaciti mlazovima vode, ali može doći i do smanjenja superhidrofobnosti kod udara na to mjesto
- 6) Kvašenje uljem – Površinska napetost značajno se smanjuje korištenjem emulgatora ili ulja, površina se lako može smočiti jer se gubi hidrofobnost

Također se mora naglasiti da je superhidrofobnost metastabilno stanje. Što je veći kontaktni kut to je površina nestabilnija i gubi se na hidrofobnosti. U teoriji superhidrofobno metastabilno stanje može se održavati samo na homogenoj površini, dok su u praksi sve

površine heterogene zbog prirodnih defekata. Većina takvih površina pati od loše održivosti i ima tendenciju gubljenja superhidrofobnosti tijekom vremena u agresivnim atmosferama [27].

Neki od primjera dobrih hidrofobnih površina možemo naći u radu Lazauskas, A., i sur. gdje su površinu  $\text{NdNiO}_3$  modificirali sa oktadecilfosfonskom kiselinom (ODP) i tako dobili superhidrofobna svojstva. Karakteristične ugljične lance iz ODP-a dokazali su Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom sa karakterističnim pikovima na valnim brojevima od  $2924 \text{ cm}^{-1}$  i  $2851 \text{ cm}^{-1}$  dok je vrijednost kontaktnog kuta vode bila  $170 \pm 2^\circ$  što dokazuje superhidrofobnost [28].

Također, Zaffora, A., i sur. su elektrodepozicijom na nehrđajućem čeliku 316L dobili zaštitni premaz manganova stearata čiji je kontaktni kut iznosio  $159^\circ$  a dobiven je tako da se koristio DMSO kao otapalo što je premazu dalo hijerarhijsku strukturu sa niskom energijom površine. Mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni rezultati ukazuju na veće otpore kada se koristio DMSO kao otapalo, za razliku slučaja kada se kao otapalo u otopini za elektrodepoziciju koristio etanol. Takvi rezultati pokazuju da takva vrsta zaštitnog premaza može produžiti vijek trajanja čelika i štititi ga od korozije u agresivnim atmosferama [29].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema uzoraka

U ovome radu istraživanja su provedena na uzorcima bakra i bronce CuSn6, CuSn12 i RG7.

**Tablica 1.** Sastav ispitivanih legura

	%Cu	%Sn	%P	%Zn	%Ni	%Fe
Cusn6	do 91,9	5,5 – 7,0	0,01 – 0,40	do 0,2	do 0,2	do 0,1
CuSn12	85,0 – 88,5	10,8 – 12,8	do 1,0	do 0,5	do 2,0	do 0,25
RG7	81,0 – 86,0	5,2 – 8,0	5,0 – 8,0	2,0 – 5,0	do 2,0	do 0,2

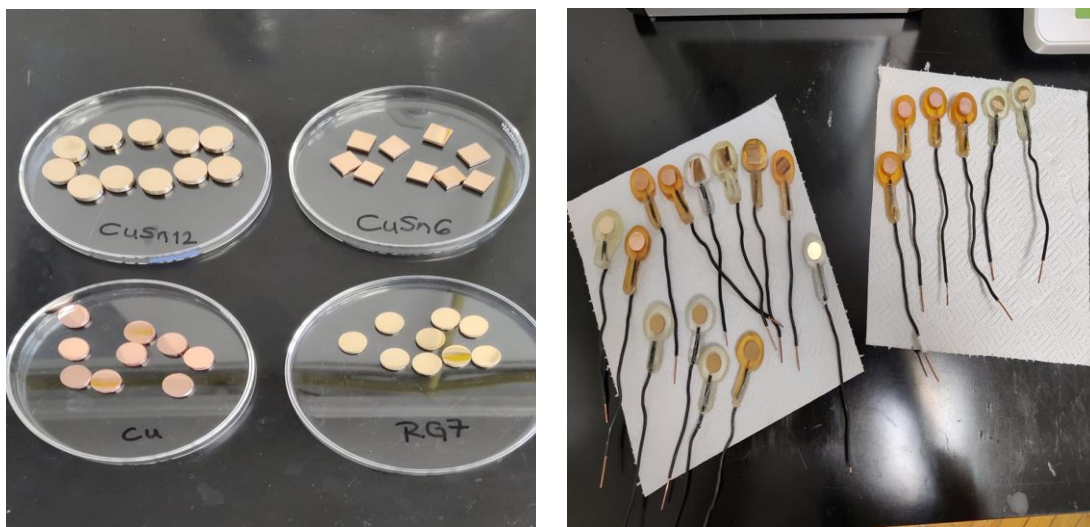
Ostatak masenog udjela pripada metalima koji se nalaze u tragovima.

Na navedenim metalnim površinama formirani su zaštitni filmovi odabrane dugolančane fosfonske kiseline. Za provedbu elektrokemijskog ispitivanja uzorci metala, u obliku valjčića. prvo su pripremljeni mehaničkom obradom na brusnom papiru granulacije 80 i 800, a zatim su uzorci odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od tri minute. Nakon toga su isprani vodovodnom vodom i redestiliranom vodom te je na uzorke zalemljena bakrena žica. Tako pripremljeni uzorci se stavljaju u kalup i zalijevaju dvokomponentnom epoksidnom smolom te se suše 24 sata. Nakon stvrdnjavanja smole slijedi poliranje na brusnom papiru granulacije 80, 800, 1200, 2500 te 4000 i kao završni korak elektrode su polirane glinicom ( $Al_2O_3$ ) veličine čestica 0,1  $\mu m$ .

Za provedbu istraživanja metodama pretražne elektronske mikroskopije i metode kontaktnog kuta pripremljeni su valjčići mehaničkom obradom na brusnom papiru granulacije 80, 800, 1200, 2500 te 4000 i kao završni korak valjčići su polirani glinicom veličine čestica 0,1  $\mu m$ . Potom su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od tri minute.



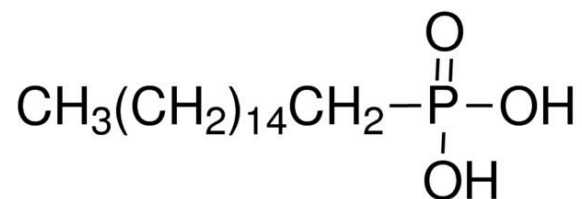
**Slika 10.** Postupak pripreme elektroda i valjčića



**Slika 11.** Valjčići i elektrode korišteni u istraživanjima

### **3.2. Postupak pripreme otopina**

Za pripremu otopina fosfonske kiseline korišten je spoj heksadecilfosfonska kiselina, HDPA (97 %, Sigma Aldrich)



**Slika 12.** Struktura HDPa [30]

Pripravljena je otopina HDPa koncentracije 0,01 M otapanjem HDPa,  $m = 0,30642 \text{ g}$  u 100 mL etanola ( $w = 96\%$ ) u četiri tikvice za svaki ispitivani uzorak.

### 3.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva

Samoorganizirajući monoslojevi se formiraju u tri koraka: oksidacija, adsorpcija i sušenje. Nakon odmaščivanja u ultrazvučnoj kupelji uzorci su stavljeni u peć na oksidaciju. Oksidirani su 24 sata na temperaturi od  $80^\circ\text{C}$ . Kada je formiran oksidni sloj, onda slijedi adsorpcija iz otopine kiseline HDPa koncentracije 0,01 M. Adsorpcija se odvija u peći pri temperaturi od  $40^\circ\text{C}$  u trajanju 20 sati. Zadnji korak je sušenje pri temperaturi  $80^\circ\text{C}$  tijekom 5 sati.



**Slika 13.** Oksidacija, adsorpcija, sušenje uzoraka u peći



### 3.4. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom koriste dvije glavne metode mjerenja a to su galvanostatička i potenciostatska polarizacija. Galvanostatička polarizacija mjeri napon odziva sustava pomoću galvanostata a uspostavlja se određena struja na mjernoj elektrodi. Kod potenciostatske polarizacije uspostavlja se određeni potencijal na mjernoj elektrodi a mjeri se struja odziva sustava. Ove metode mjerenja karakterizirane su djelovanjem na sustav signalom izvana i praćenjem odziva tog sustava. Mjerenje se odvija u elektrokemijskoj ćeliji, a praćenjem polarizacije dobivamo odnos struje i napona. Iz dobivene krivulje, tj. anodne i katodne krivulje dobivamo sliku koja govori o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju [31].

Kada se metal uroni u elektrolit, uspostavlja se stacionarno stanje gdje se razlika potencijala izjednačava s korozijskim potencijalom,  $E_{kor}$ . Tada su anodna i katodna struja istog iznosa ali različitog smjera. Ako se stacionarno stanje ne uspostavi, korozijske reakcije nisu u termodinamičkoj ravnoteži, a razlika korozijskog potencijala od ravnotežnog potencijala katodne i anodne reakcije naziva se prenapon,  $\eta$ .

Anodna i katodna reakcija koje nisu pod difuzijskom kontrolom odvijaju se na granici faza a definirane su Wagner-Traudovom jednažbom (1):

$$j = j_a - j_k = j_{kor} \left[ e^{\frac{2,303\eta}{b_a}} - e^{\frac{2,303\eta}{b_k}} \right] \quad (1)$$

gdje su:

$\eta$  – prenapon

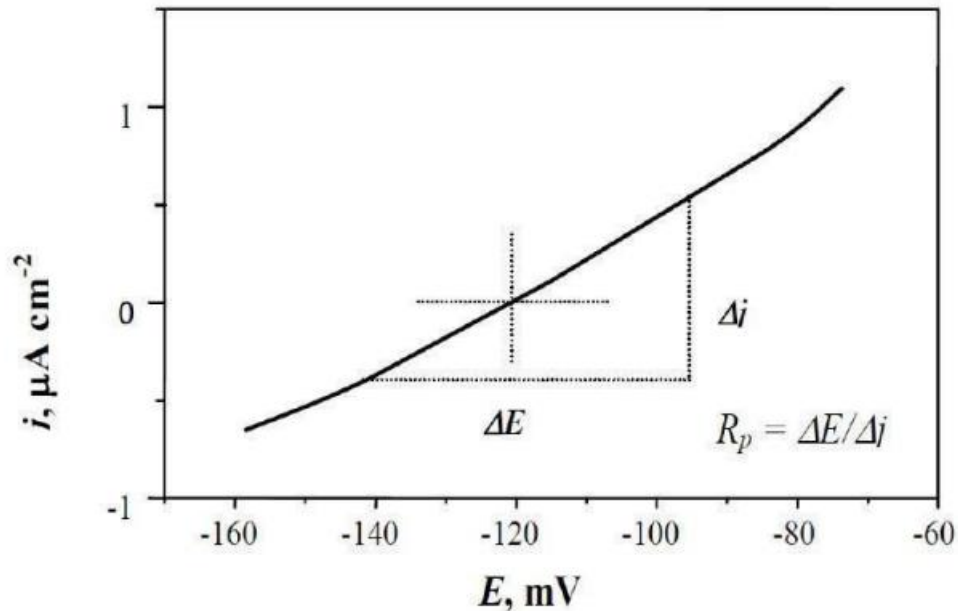
$b_a$  i  $b_k$  – Tafelovi nagibi

$j_a$  i  $j_k$  – anodna i katodna komponenta gustoće struje [32]

#### 3.4.1. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor  $R_p$ , odupire se prolazu elektroaktivnih čestica jedne faze u drugu, npr. iz metala u elektrolit i obratno. Određuje se prema potencijalu otvorenog strujnog kruga u

području polarizacije  $\pm 20$  mV gdje je linearni odnos struje i potencijala pa je zbog toga nastao naziv linearna polarizacija.



**Slika 14.** Prikaz određivanja polarizacijskog otpora [8]

Polarizacijski otpor određuje se iz nagiba pravca, a što je njegova vrijednost veća, to je veća i otpornost materijala na medij, tj. elektrolit [8].

### 3.4.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Tafelova ekstrapolacija je polarizacijska metoda koja se temelji na Butler-Volmerovoj jednačbi (2), koja je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike a opisuje ovisnost gustoće korozijske struje o primijenjenom naponu.

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

gdje su:

$j$  - gustoća korozijske struje ( $\text{Am}^{-2}$ )

$j_0$  - gustoća struje izmjene ( $\text{Am}^{-2}$ )

$\alpha$  - koeficijent prijenosa

$F$  - Faradayeva konstanta ( $\approx 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

$z$  - broj izmijenjenih elektrona

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

$T$  - temperatura (K)

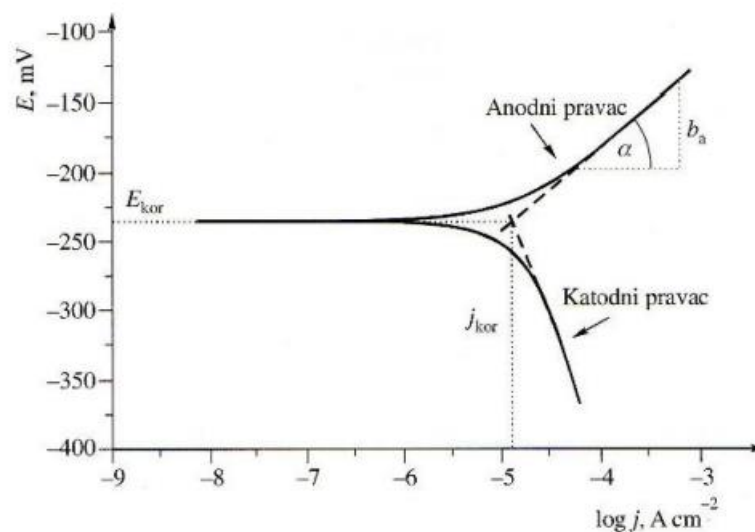
Povećanjem prenapona može se usporiti reakcija redukcije a ubrzati reakcija oksidacije. Kada je prenapon prevelik, možemo zanemariti struju redukcije i onda jednačba (2) poprima novi oblik:

$$j = j_0 \left\{ e^{\left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right]} \right\} \quad (3)$$

a njenim logaritmiranjem i uređivanjem dobivamo novi izraz koji se naziva Tafelova jednačba točnije jednačba pravca:

$$\eta = a + b \times \log(j) \quad (4)$$

U Tafelovoj jednačbi  $a$  označava odsječak pravca dok je  $b$  nagib pravca. Rezultati se prikazuju u širokom području potencijala  $\pm 250 \text{ mV}$  u odnosu na korozijski potencijal. Rezultati se prikazuju grafički a ekstrapolacijom u sjecištu Tafelovih pravaca dobivamo vrijednost gustoće korozijske struje i potencijala [8].



**Slika 15.** Prikaz Tafelove ekstrapolacije [8]

### 3.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom

Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom provedena su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije koja se temelji na tome da se na elektrodu koju ispitujemo stavlja naponska pobuda sinusoidalnog oblika i prati se odziv struje. Ova vrsta ispitivanja je nedestruktivna, što znači da za razliku od ispitivanja istosmjernom strujom, neće doći do oštećenja elektrode koju ispitujemo. Upravo zbog toga ovakve vrste ispitivanja imaju prednost kod istraživanja elektrokemijskih reakcija na granici faza. Također, dodatna prednost ovakvih metoda je ta što se mogu primijeniti u otopinama niske vodljivosti, dok metode istosmjernom strujom u takvim situacijama pokazuju velike pogreške [33].

#### 3.5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

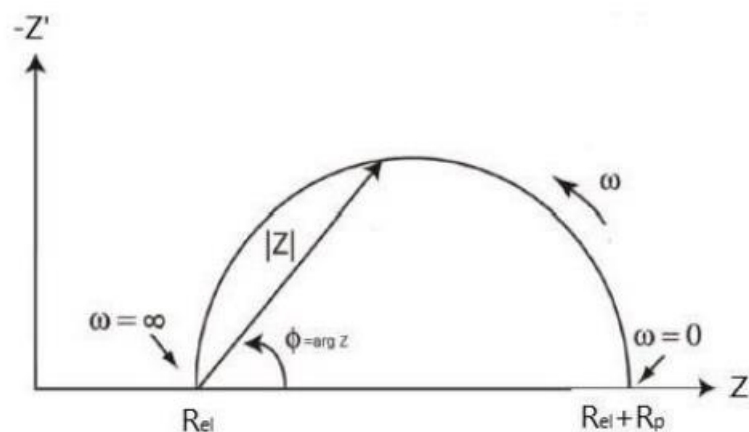
Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) je metoda određivanja polarizacijskog otpora pomoću izmjenične struje. EIS se pokazao kao jedna od najkorisnijih tehnika u istraživanju zaštite od korozije te se zato učestalo koristi. Ova metoda ima mogućnost ispitati puni odziv elektrokemijskog sustava a ne samo otporne komponente. Dovode se mali izmjenični potencijali na elektrodu, amplitude  $\pm 10$  mV u širokom rasponu frekvencija od  $10^5$  do  $10^{-3}$  Hz. Odziv izmjenično promjenjive struje mjeri se na svakoj frekvenciji ( $\omega$ ). Ovisnost impedancije o frekvenciji dana je izrazom:

$$E(\omega) = Z(\omega) \times i(\omega) \quad (5)$$

gdje  $E$  predstavlja potencijal,  $i$  izmjeničnu struju a  $Z$  Faradayevu impedanciju koja je ekvivalentna otporu kod istosmjerne struje.

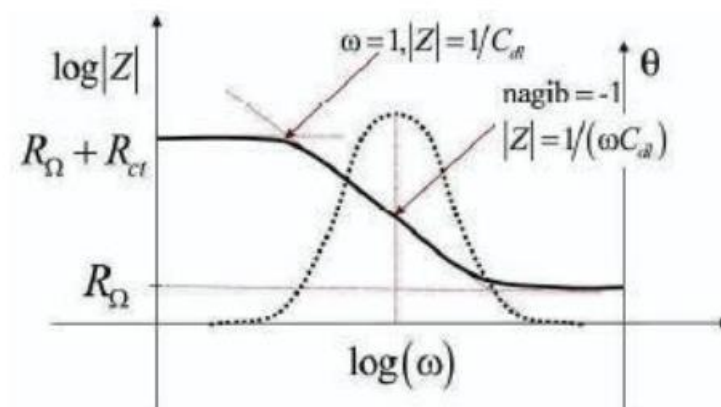
Elektrokemijska ćelija može se promatrati kao električni krug koji se sastoji od otpora ( $R$ ), kapacitete ( $C$ ) i induktivnosti ( $L$ ). Obrada rezultata EIS-a se temelji na korištenom ekvivalentnom krugu. Nije svaki ekvivalentni sklop za modeliranje dovoljno dobar da prikaže što se događa u sustavu, ali se u najjednostavnijem slučaju impedancija može dobro predstaviti Randlesovim ekvivalentnim krugom ( $RC$  krug). Dobivene rezultate možemo prikazati na dva načina: u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

Kod Nyquistovog prikaza dobivamo ovisnost imaginarne komponentne impedancije,  $Z_{imag}$  o realnoj komponenti,  $Z_{real}$  za svaku pobudnu frekvenciju.



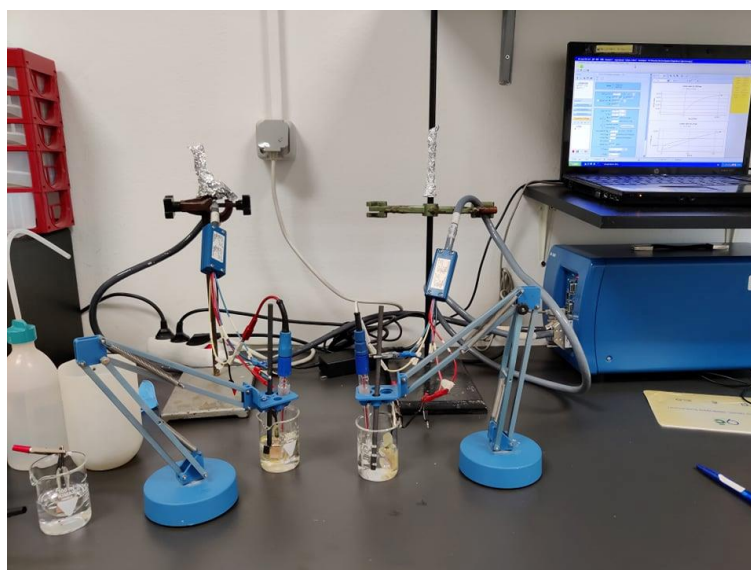
**Slika 16.** Nyquistov dijagram koji odgovara jednostavnom Randlesovom krugu [33]

Ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\theta$  o logaritmu frekvencije  $\omega$  prikazuje Bodeov dijagram [33].



**Slika 17.** Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [31]

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u elektrokemijskoj ćeliji sa protuelektrodom u obliku grafitnog štapića i zasićenom kalomel referentnom elektrodom a mjerenje je provedeno na uređaju Bio-Logic SP-300 u programu EC-Lab dok su rezultati obrađeni u programu ZSimpWin 3.60. Mjerenje je provedeno 1.dan, 2.dan, 3.dan, 7.dan i 14.dan od stavljanja u otopinu koja je simulirala kiselu kišu,  $(c(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaHCO}_3, \text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ gmol}^{-1})$ , pH vrijednosti 5,0.



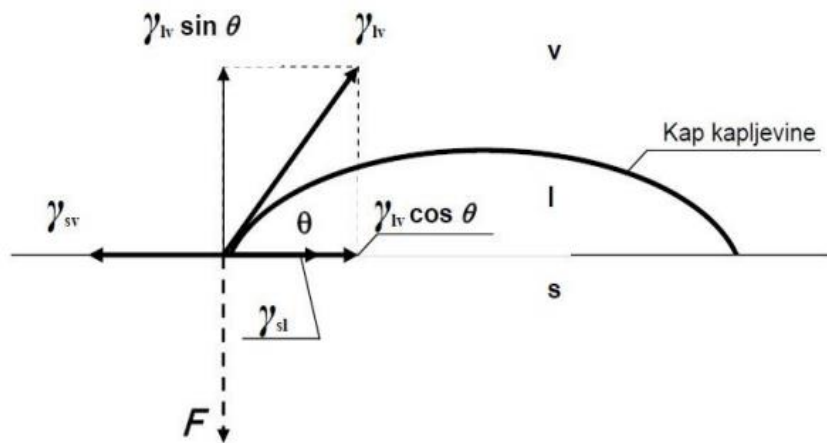
**Slika 18.** Elektrokemijska ćelija za ispitivanje uzoraka

### **3.6. Metode karakterizacije površine**

U radu je korišteno nekoliko metoda za karakterizaciju tretiranih i netretiranih površina bakra i bronci.

### 3.6.1. Kontaktni kut

Kod međupovršina krutina-tekućina, krutina-zrak ili tekućina-zrak može se govoriti o napetosti površine ili slobodnoj energiji površine. Ako povučemo tangentu sa rubom kapi iz točke gdje su sve tri faze u kontaktu, tada kut koji tangenta zatvara sa površinom krutine nazivamo kontaktni kut,  $\theta$ , što možemo vidjeti na slici 19.



**Slika 19.** Kontaktni kut i sile površinske napetosti između zraka, tekućine i krutine

Iz slike 19. vidimo kako su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (6)$$

gdje su  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  i  $\gamma_{lv}$  slobodne međupovršinske energije između krutine (s), tekućine (l) i plina (v). Takva jednačba naziva se Youngova jednačba a iz nje proizlazi izraz za kontaktni kut:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (7)$$

Kontaktni kut je mjera kvašenja krutine kapljevinošću što znači da će kap ispuštena na supstrat imati tendenciju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti po površini [34].

Postoje razne tehnike određivanja kontaktnog kuta a to su: metoda viseće kapi, metoda Wilhelmy ploče, metoda kapilarnog uspona, metoda položene kapi i metoda zarobljenog mjehurića zraka, ali ipak najučestalija metoda korištena i u ovom radu je metoda viseće kapi. Instrument koji se koristi pri mjerenju naziva se goniometar koji koristi kameru visoke rezolucije i sustav koji snima profil kapljice [35].

Mjerenje kontaktnog kuta u ovom radu provedeno je na uređaju Data Physics OCA 20 Instruments GmbH u atmosferskim uvjetima. Volumen testne kapljice vode iznosio je  $1 \mu\text{L}$  koji je bio nanošen na površinu uzoraka sa zaštitnim filmom Cu, CuSn6, CuSn12 i RG7 1.dan, 3.dan, 7.dan, i 14.dan kao i kod uzoraka bez zaštitnog filma.



**Slika 20.** Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH

### **3.6.2. Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)**

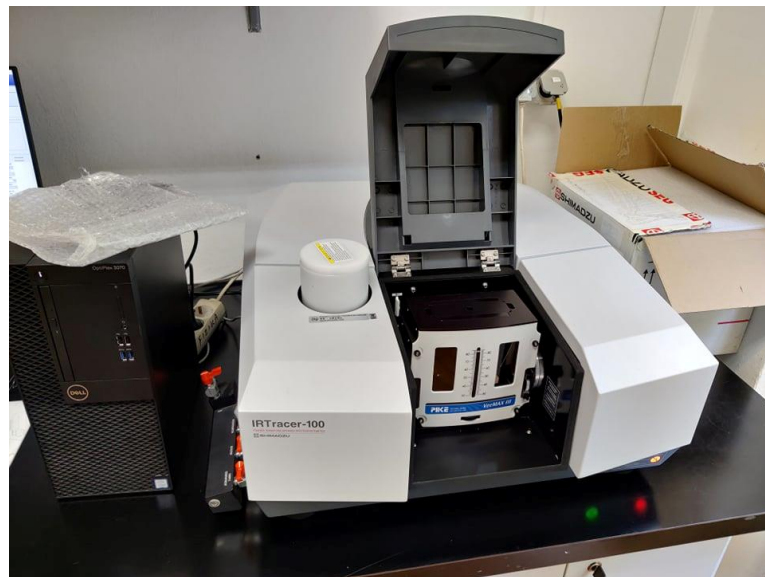
Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija je tehnika određivanja i detektiranja funkcionalnih grupa i molekulskih veza unutar uzorka. Karakteristični valni brojevi i položaj signala na apsorpcijskoj vrpci detektira koja se komponenta nalazi u uzorku. Analiza se provodi na instrumentu koji se naziva spektrometar, a djeluje na principu infracrvenog zračenja, gdje snopovi zračenja prolaze kroz interferometar u kojem dolazi do interferencije zraka te nastaje interferogram. Zatim snop zrake prolazi kroz uzorak gdje se apsorbiraju specifične frekvencije koje su karakteristične za ispitivani uzorak. Nakon toga



detektor mjeri signale interferograma za sve frekvencije. Konačni spektar dobiva se oduzimanjem pozadinskog spektra od spektra ispitivanog uzorka.

Analiza FTIR spektra podijeljena je u četiri dijela. Valni brojevi karakteristični za jednostruke veze nalaze se u rasponu  $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , dvostruke veze nalazi se u rasponu  $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , a trostruke u rasponu  $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ . Svaka od vrste veze ima svoj karakteristični raspon ovisno koji atomi tvore vezu, a područja niskih valnih brojeva u rasponu  $650 - 1500$  karakteristični su za molekulu u cijelosti te se nazivaju područje „otiska prsta“ [36].

FTIR mjerenja provedena su na instrumentu IRTracer-100 sa MCT detektorom marke Shimadzu sa Veemax dodatkom, na rezoluciji  $4 \text{ cm}^{-1}$  i 200 skenova u području valnih brojeva  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 21.** Shimadzu, IRTracer-100

### **3.6.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)**

Za snimanje površine uzoraka visokom rezolucijom koristi se pretražni elektronski mikroskop. Takav tip mikroskopa ima karakteristični prikaz i koristan je za proučavanje površinske strukture uzoraka.

Slika se stvara detekcijom sekundarnih elektrona emitiranih s površine uzorka zbog pobude uzrokovanog upadom elektronskog snopa. Točnije, snop elektrona koji je usmjeren na površinu uzrokovat će ionizaciju površine dubine nekoliko milimetara. Kada snop dođe u

interakciju sa površinom uzorka dolazi do emisije elektrona ali i njegovog prodiranja u uzorak zbog toga što valna duljina zračenja odgovara energiji elemenata koji su prisutni na površinskom sloju uzorka. Mogu se postići rezolucije do 100 nm, a priprema uzoraka za analizu je vrlo jednostavna [37].

Mjerenje je provedeno na Institutu Ruđer Bošković na instrumentu sa slike 22.



**Slika 22.** Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM-7000F [39]

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Rezultati u sklopu ovog istraživanja poredani su po metodama karakterizacije. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja prikazuju kako su se zaštitna svojstva filmova heksadecilfosfonske kiseline ponašala u korozivnim uvjetima kisele kiše kroz 14 dana kao i uzorci bakra i bronce koji nisu bili zaštićeni filmom. Prikazani su i rezultati mjerenja metodama površinske analize.

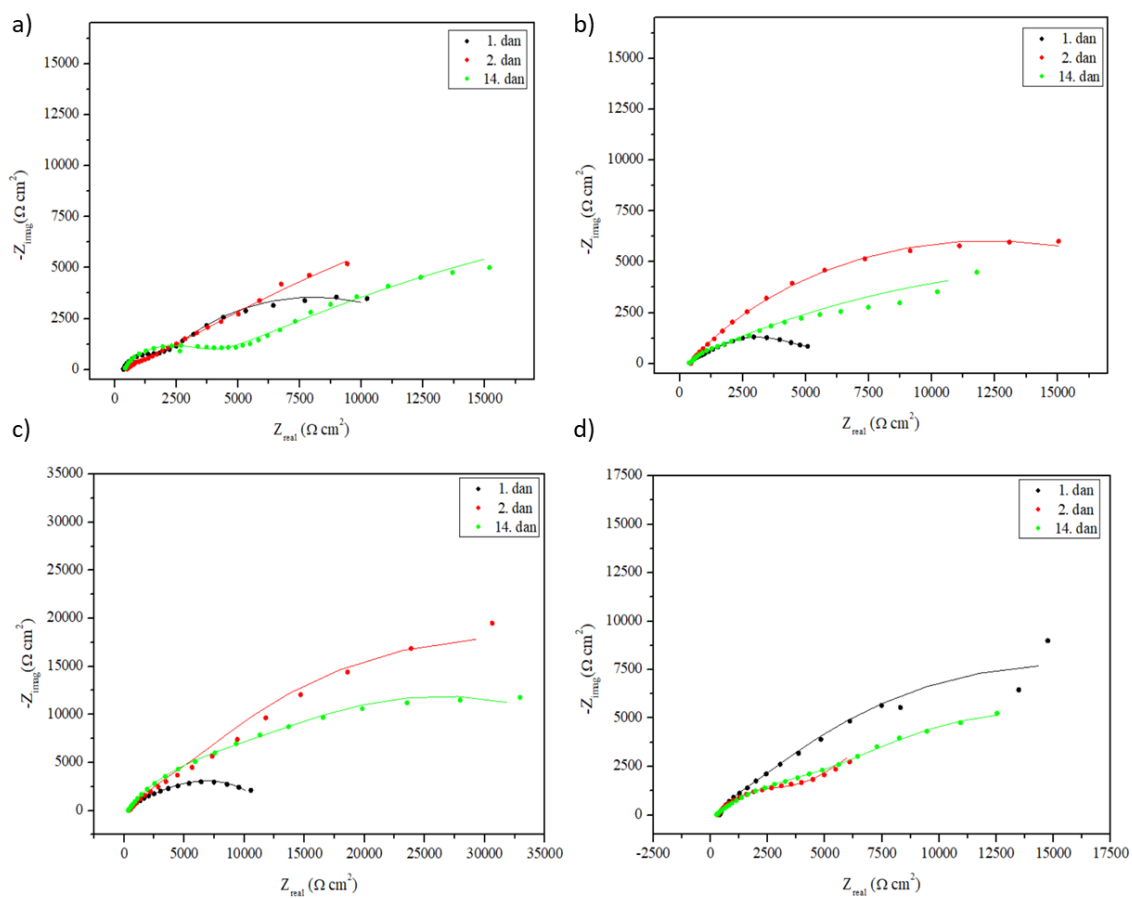
### **4.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja**

Ispitivanje zaštitnih svojstava provedeno je: elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, linearnom polarizacijom i Tafelovom metodom ekstrapolacije.

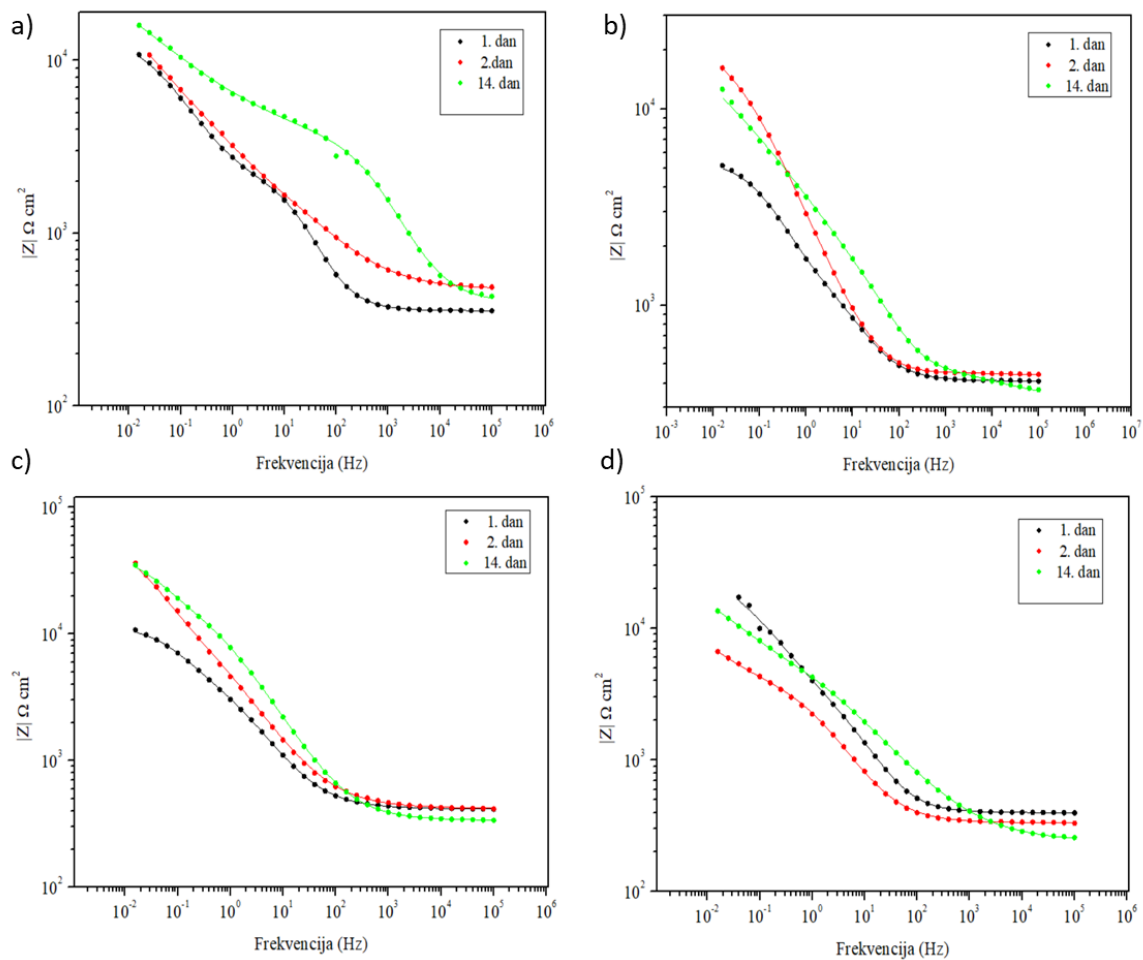
#### **4.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitivani su zaštićeni i nezaštićeni uzorci bakra i bronce kako bi se utvrdio stupanj zaštite filmova kroz 14 dana.

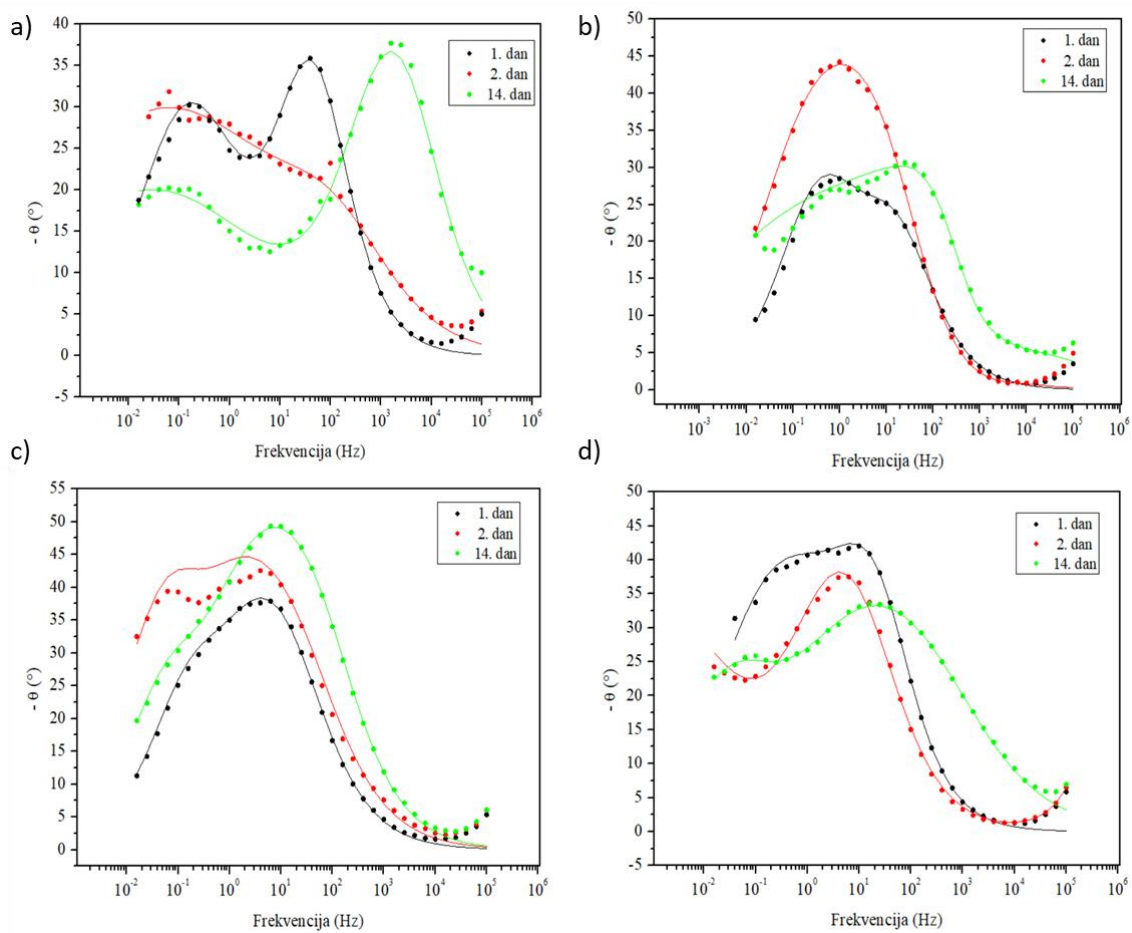
### 4.1.1.1. Nezaštićeni uzorci



**Slika 23.** Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja nezaštićenih uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7

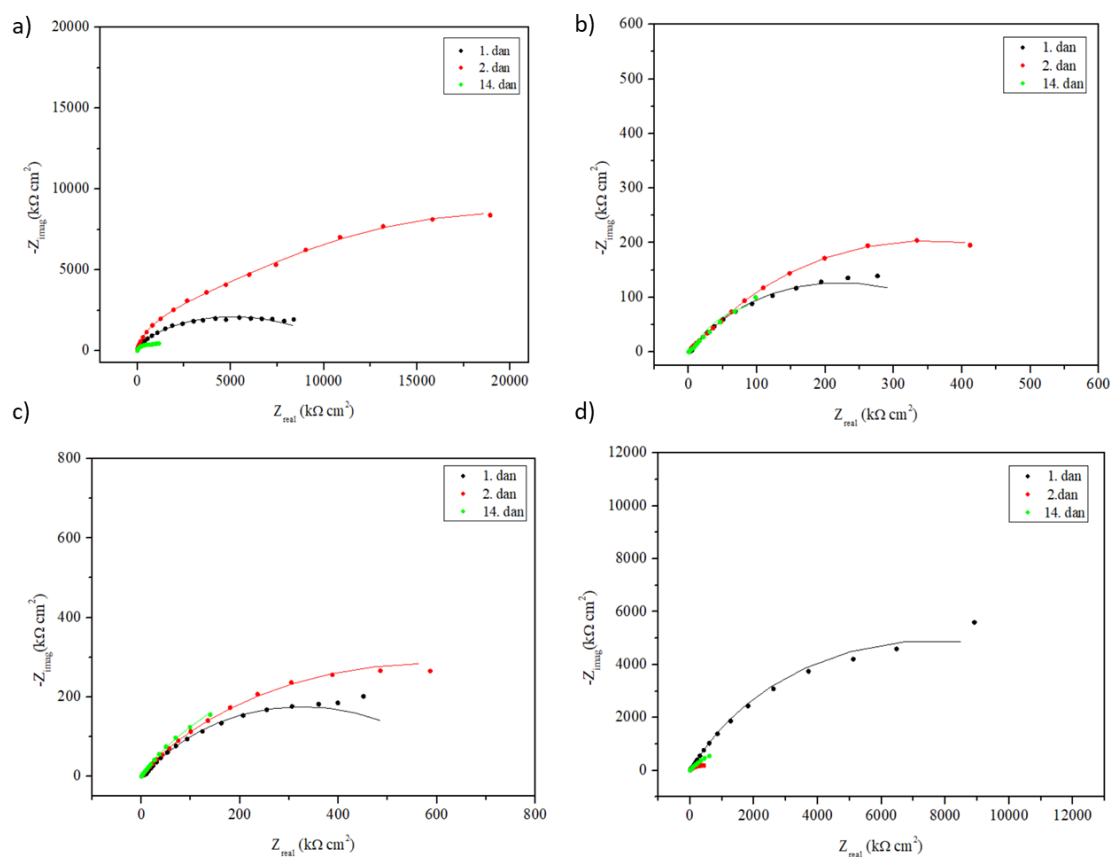


**Slika 24.** Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti modula impedancije o frekvenciji nezaštićenih uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7

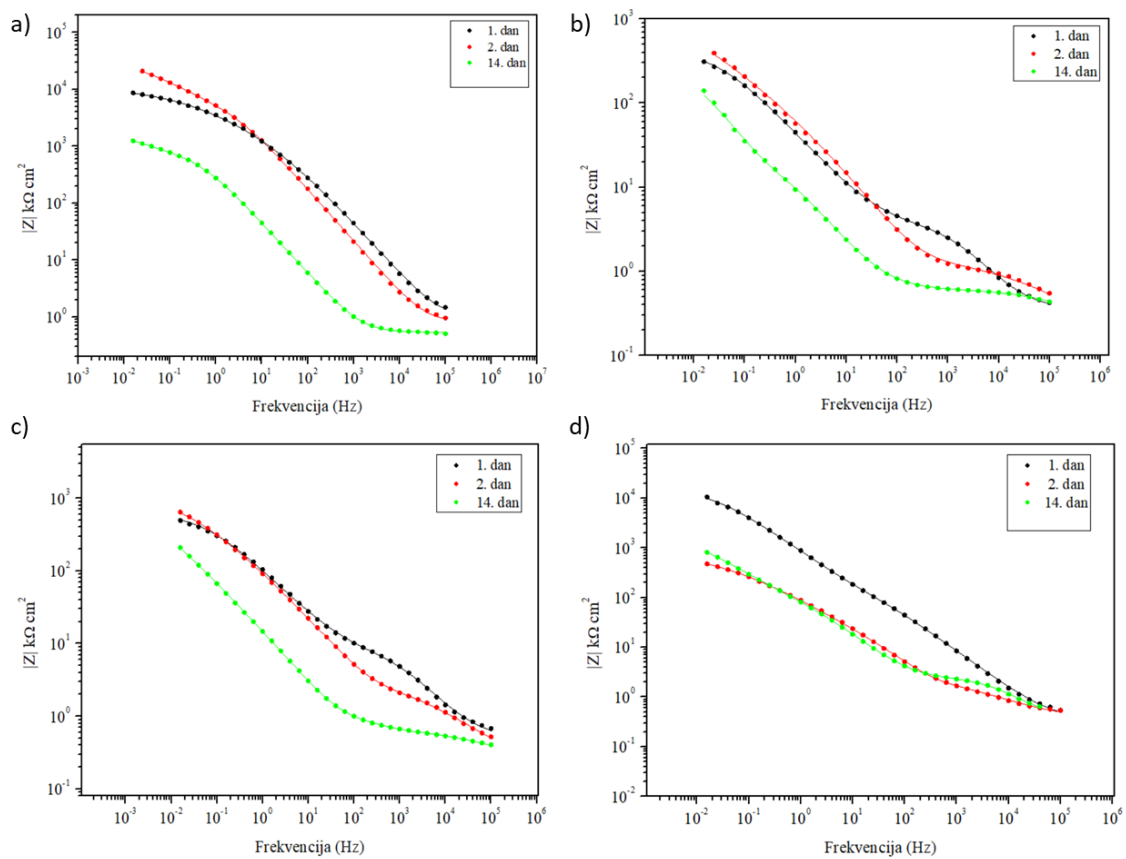


**Slika 25.** Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti faznog kuta o frekvenciji nezaštićenih uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7

### 4.1.1.2. Zaštićeni uzorci

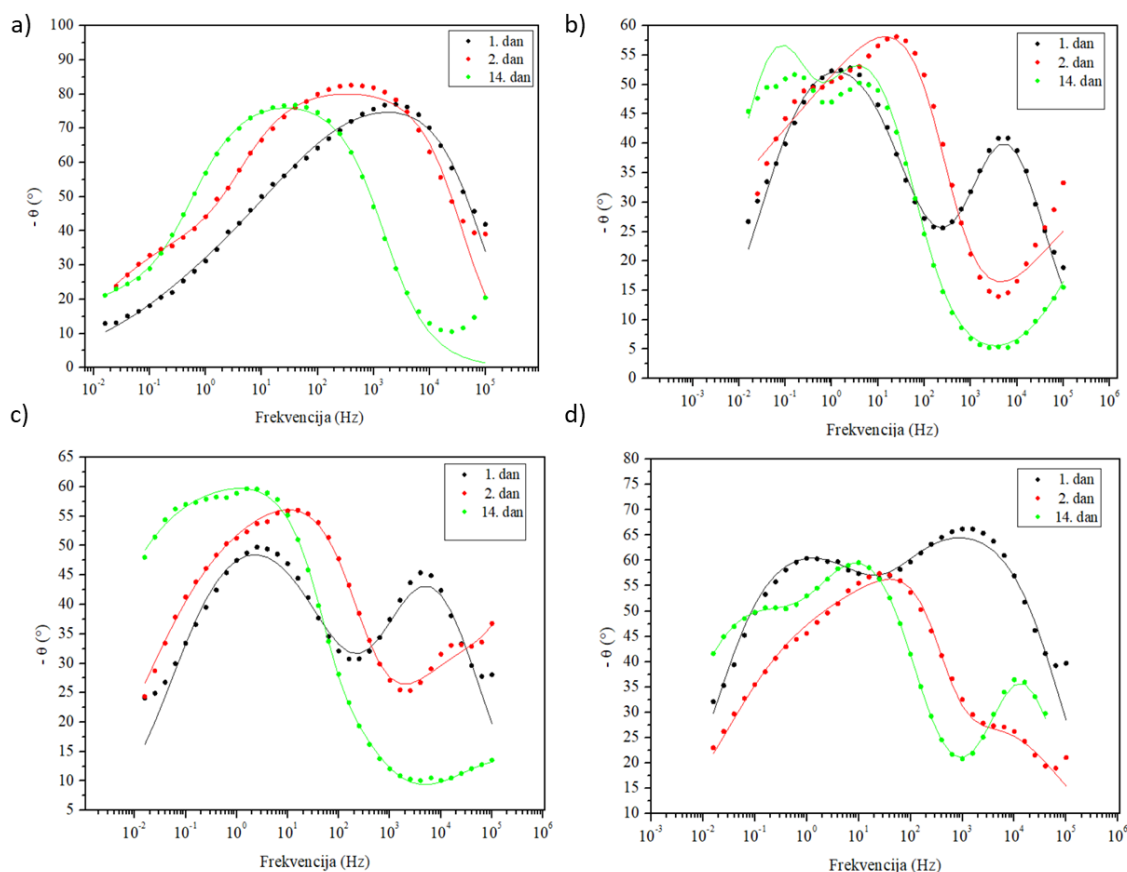


**Slika 26.** Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7 zaštićenih HDPA filmom



**Slika 27.** Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti modula impedancije o frekvenciji uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7 zaštićenih HDPA filmom



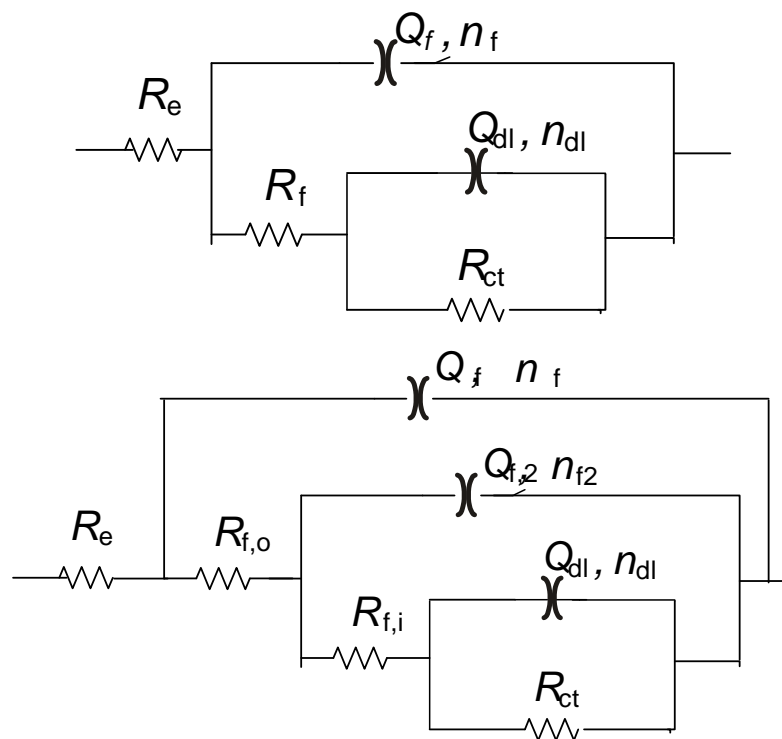


**Slika 28.** Bodeov prikaz impedancijskih krivulja ovisnosti faznog kuta o frekvenciji uzoraka a) bakra, b) CuSn6, c) CuSn12 i d) RG7 zaštićenih HDPA filmom

Iz Nyquistovih i Bodeovih dijagrama vidljive su ovisnosti impedancije o vremenu. Odmah se može primijetiti kako su vrijednosti impedancije za zaštićene uzorke veće nego kod nezaštićenih uzoraka. Na slici 23. iz Nyquistovog prikaza vidimo da kod nezaštićenih uzoraka vrijednost impedancije raste s vremenom, ali pokazuje pad 14. dan mjerenja, osim u slučaju uzorka RG7 kod kojeg je vrijednost impedancije najveća 1. dan mjerenja, a najmanja 2. dan mjerenja što ne odgovara trendu. Iz slike 24. i Bodeovog prikaza također vidimo kako se modul impedancije povećava s vremenom, a najveće vrijednosti impedancije od tri uzorka bronce pokazuje uzorak RG7 pa možemo zaključiti kako ima najveću korozivnu otpornost. Što se tiče faznog kuta nezaštićenih uzoraka, možemo primijetiti kako dolazi do pojave dva maksimuma kod uzorka bakra, dok ostali uzorci bronce imaju djelomično spojene maksimume koji nisu vidljivi, ali je vidljiv trend pomaka maksimuma krivulje prema većim frekvencijama s vremenom.

Iz Nyquistovog prikaza zaštićenih uzoraka na slici 26. isto tako možemo vidjeti povećanje impedancije s vremenom gdje se najveća vrijednost pojavljuje 2. dan mjerenja, a najmanja 14. dan. I u ovom slučaju uzorak RG7 izlazi iz trenda kao kod nezaštićenog uzorka i pokazuje najveću vrijednost impedancije 1.dan mjerenja a najmanju 2. dan. Iz Bodeovog prikaza na slici 27. i 28. vidimo kako se modul impedancije smanjuje s vremenom i da ne postoji trend pomicanja faznog kuta prema većim ili manjih frekvencijama.

Impedancijski spektri analizirani su pomoću ekvivalentnih električnih krugova 2RQ i 3RQ prikazanim na slici 29. Model 2RQ sadrži elemente  $R_e$  - koji predstavlja otpor elektrolita;  $R_f$  - otpor filma na površini metala; koji u slučaju nezaštićenih površina predstavlja otpor oksida, a u slučaju zaštićenih površina film HDPA;  $Q_f$  - predstavlja konstantno-fazni element koji opisuje kapacitet filma;  $R_{ct}$  - predstavlja otpor prijenosu naboja;  $Q_{dl}$  - je konstatno-fazni element koji opisuje kapacitet dvosloja;  $n_f$  i  $n_{dl}$  su koeficijenti koji pokazuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja. Model 3RQ opisuje sustav u kojem se na površini nalazi vanjski porozni ( $R_f$  i  $Q_f$  par) i unutarnji kompaktniji film HDPA ( $R_{f2}$  -  $Q_{f2}$ ) par.



**Slika 29.** Električni ekvivalentni krugovi 2RQ i 3RQ

**Tablica 2.** Impedancijski parametri nezaštićenog uzorka Cu

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_1$	$R_f/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_2$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	356	13,79	0,83	1,74	221,60	0,65	12,26
2.	475	40,28	0,55	1,26	169,80	0,39	109,5
14.	369	1,01	0,74	3,08	142,10	0,36	53,22

**Tablica 3.** Impedancijski parametri nezaštićenog uzorka CuSn6

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_1$	$R_f/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_2$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	410	69,62	0,72	1,11	233,10	0,67	4,04
2.	439	111,20	0,59	0,03	4,86	1,00	23,93
14.	313	139,90	0,35	0,31	2,67	0,88	32,96

**Tablica 4.** Impedancijski parametri nezaštićenog uzorka CuSn12

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_1$	$R_f/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_2$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	417	66,00	0,69	5,12	191,60	0,74	6,38
2.	421	59,67	0,63	20,8	67,00	0,84	41,9
14.	339	27,53	0,69	18,69	104,00	0,73	26,9

**Tablica 5.** Impedancijski parametri nezaštićenog uzorka RG7

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_1$	$R_f/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_2$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$W/S \text{ s}^{0,5}$
1.	399	26,01	0,81	2,77	85,56	0,60	26,66	
2.		0,005	1	0,33	86,46	0,71	3,59	$7,97 \times 10^{-4}$
14.	320	44,57	0,50	10,86	194,90	0,65	22,2	

**Tablica 6.** Impedancijski parametri zaštićenog uzorka Cu

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_f$	$R_f/M\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_{dl}$	$R_{ct}/M\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	985	0,01	0,88	0,362	0,09	0,42	10,82
2.	813	0,02	0,91	3,863	0,09	0,53	35,51
14.	536	0,58	0,88	0,598	2,93	0,48	2,131

**Tablica 7.** Impedancijski parametri zaštićenog uzorka CuSn6

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S s}^n$ $\text{cm}^2$	$n_f$	$R_f/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{f2}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{f2}$	$R_{f2}/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	349	0,36	0,75	3485				6,25	0,67	436,7
2.		0,35	0,61	1147	1,92	0,81	51,07	4,09	0,66	643,5
14.		0,54	0,61	611	20,92	0,75	28,55	22,27	0,89	235,6

**Tablica 8.** Impedancijski parametri zaštićenog uzorka CuSn12

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_f$	$R_f/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{f2}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{f2}$	$R_{f2}/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$R_{ct}/k\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	491	0,27	0,72	8127				2,68	0,63	38,2
2.	58	2,45	0,50	2861				1,08	0,78	1224
14.	201	3,93	0,50	448	15,21	0,70	1,69	0,93	1	1141

**Tablica 9.** Impedancijski parametri zaštićenog uzorka RG7

$t/\text{dan}$	$R_e/\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_f/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_f$	$R_f/k\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{f2}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{f2}$	$R_{f2}/M\Omega$ $\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{S}$ $\text{s}^n \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$R_{ct}/M\Omega$ $\text{cm}^2$
1.	343	0,15	0,76	225,9				0,15	0,70	15,05
2.	353	3,56	0,55	2,75				0,20	0,94	0,77
14.	405	0,10	0,82	2,08	1,88	0,80	0,13	3,35	0,63	2,25

Vrijednosti za otpore filma puno su manje kod nezaštićenih nego kod zaštićenih uzoraka što je očekivano jer nema formiranog zaštitnog sloja na površini. Kod zaštićenih uzoraka vrijednost otpora filma,  $R_f$  opada s vremenom kod sva tri uzorka bronce pa tako možemo zaključiti kako se vanjski porozni sloj djelomično desorbira s površine ili se unutar njega staraju defekti dok u slučaju bakra vrijednost otpora filma je zadnji dan malo veća nego prvog dana pa tako zaključujemo da je film na površini stabilan. Vrijednosti  $Q_f$  i  $Q_{dl}$  sa vremenom rastu što ipak ukazuje na oštećenje unutarnjeg sloja HDPA, no vrijednosti  $R_{f2}$  su i dalje poprilično velike, reda veličine  $k\Omega\text{ cm}^2$  za uzorke CuSn6 i CuSn12, a  $M\Omega\text{ cm}^2$  kod uzoraka bakra i RG7 bronce. Kada promatramo otpor prijenosu naboja zaštićenih uzoraka,  $R_{ct}$ , vidimo kako nema jasnog trenda, već kod uzoraka Cu, CuSn6 i Sn12 otpor raste 2. dan mjerenja, pa se smanjuje 14. dan. RG7 od prvog dana mjerenja pokazuje pad vrijednosti  $R_{ct}$ .

**Tablica 10.** Prikaz modula impedancije nezaštićenih uzoraka pri najnižim frekvencijama

$t$ / dan	Cu / $\Omega\text{ cm}^2$	CuSn6 / $\Omega\text{ cm}^2$	CuSn12 / $\Omega\text{ cm}^2$	RG7 / $\Omega\text{ cm}^2$
1. dan	$1,08 \times 10^4$	$5,15 \times 10^3$	$1,08 \times 10^4$	$1,73 \times 10^4$
2. dan	$1,08 \times 10^4$	$1,62 \times 10^4$	$3,63 \times 10^4$	$6,68 \times 10^3$
14. dan	$1,60 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	$1,36 \times 10^4$

Iz tablice 10. vidimo kako se moduli impedancije pri najnižim frekvencijama za nezaštićene uzorke ne razlikuje puno između uzoraka i na početku i na kraju vremenskog perioda.

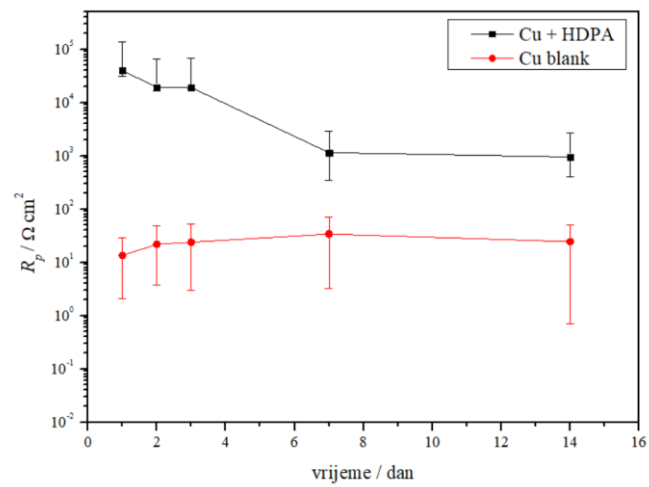
**Tablica 11.** Prikaz modula impedancije zaštićenih uzoraka pri najnižim frekvencijama

$t$ / dan	Cu / $\Omega\text{ cm}^2$	CuSn6 / $\Omega\text{ cm}^2$	CuSn12 / $\Omega\text{ cm}^2$	RG7 / $\Omega\text{ cm}^2$
1. dan	$8,61 \times 10^6$	$3,10 \times 10^5$	$4,94 \times 10^5$	$1,05 \times 10^7$
2. dan	$2,07 \times 10^7$	$3,92 \times 10^5$	$6,44 \times 10^5$	$4,74 \times 10^5$
14. dan	$1,24 \times 10^6$	$1,40 \times 10^5$	$2,09 \times 10^5$	$8,14 \times 10^5$

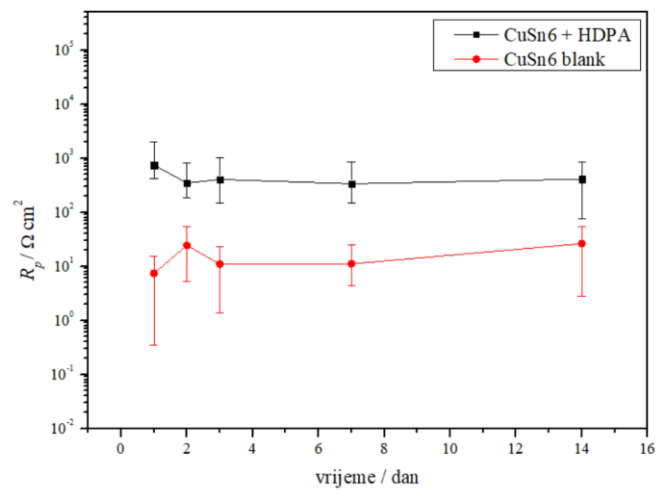
Iz tablice 11. vidimo kako od tri uzorka bronce, najveći modul impedancije pri najnižim frekvencijama za zaštićene uzorke ima uzorak RG7 i prvi dan mjerenja, dok bakar pokazuje najveći modul impedancije zadnji dan mjerenja.

Vidimo i razliku u zaštićenim i nezaštićenim uzorcima gdje se vrijednosti modula impedancije razlikuju u redu veličine i do  $10^3\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ .

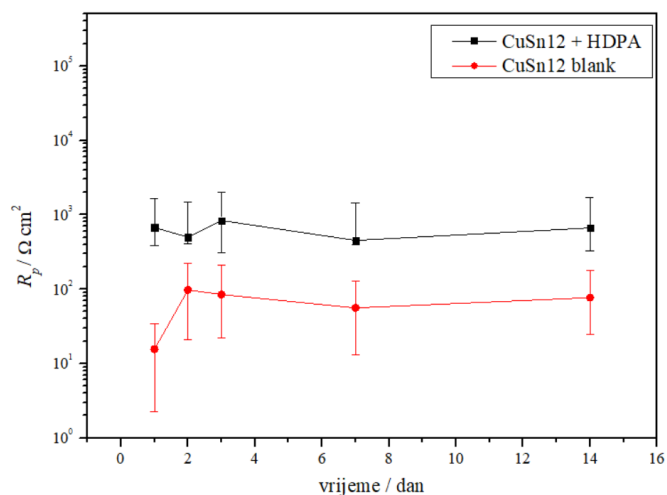
### 4.1.2. Linearna polarizacija



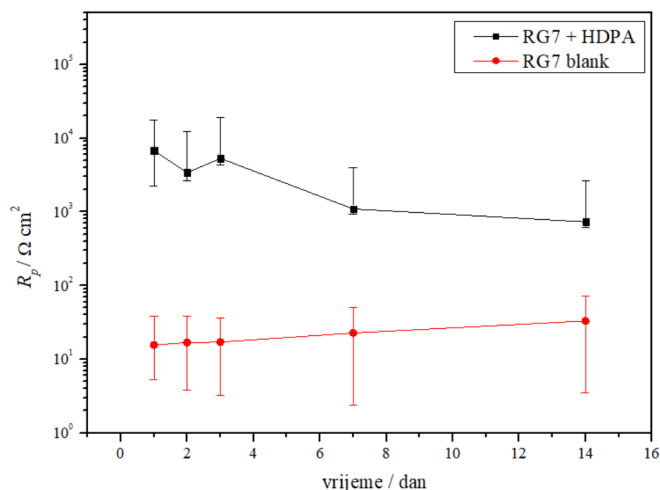
Slika 30. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za zaštićeni i nezaštićeni uzorak bakra



Slika 31. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za zaštićeni i nezaštićeni uzorak CuSn6



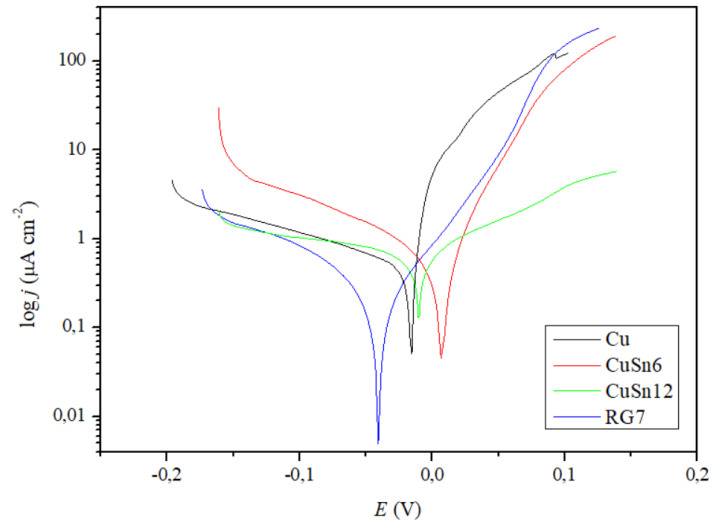
**Slika 32.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za zaštićeni i nezaštićeni uzorak CuSn12



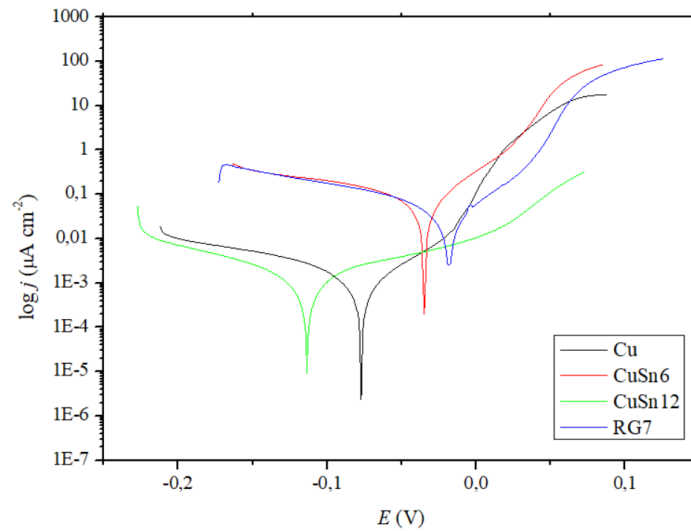
**Slika 33.** Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za zaštićeni i nezaštićeni uzorak RG7

Kod polarizacijskih otpora na slikama 30., i 31., 32. i 33. vidimo kako su vrijednosti otpora nezaštićenih uzoraka manje nego kod zaštićenih. Kod nezaštićenih uzoraka vidimo trend porasta otpora s vremenom što pripisujemo formiranju sloja korozivskih produkata na površini uzoraka, dok kod zaštićenih uzoraka otpor opada s vremenom što se može objasniti postepenom degradacijom zaštitnog filma HDPA. Grafovi linearne polarizacije pokazuju da bakar ima najveću vrijednost polarizacijskog otpora, dok uzorak RG7 ima najveće vrijednosti otpora među uzorcima bronce, što potvrđuje da se najbolja zaštita postiže kod ta dva uzorka.

### 4.1.3. Tafelova ekstrapolacija



**Slika 34.** Polarizacijske krivulje dobivene Tafelovom ekstrapolacijom za nezaštićene uzorke



**Slika 35.** Polarizacijske krivulje dobivene Tafelovom ekstrapolacijom za zaštićene uzorke



**Tablica 12.** Parametri polarizacijskih krivulja dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom

Uzorak	$E_{kor}$ / mV	$j_{kor}$ / $\mu\text{A cm}^2$
Cu	- 76,7	0,002
CuSn6	- 35,0	0,090
CuSn12	- 114,0	0,002
RG7	- 18,2	0,042
Cu nezaštićeni	- 17,1	0,776
CuSn6 nezaštićeni	8,20	0,780
CuSn12 nezaštićeni	- 10,6	1,07
RG7 nezaštićeni	- 34,0	0,241

Iz rezultata dobivenih Tafelovom ekstrapolacijom pokazano je da nezaštićeni uzorci imaju veću gustoću korozivne struje od zaštićenih što je očekivano, a najlošija korozivna svojstva ima uzorak CuSn6 zbog najveće gustoće korozivne struje.

#### 4.2. Kontaktni kut

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta dali su uvid u površinske karakteristike uzoraka, točnije hidrofobnost zaštitnog filma.

**Tablica 13.** Vrijednosti kontaktnih kuteva za uzorak bakra sa zaštitnim filmom HDPa prilikom izlaganja kiseloj kiši kroz 14 dana

Cu uzorak	Kontaktni kut, °
Nezaštićeni uzorak	$60,8 \pm 0,3$
1. dan	$126,5 \pm 2,1$
3. dan	$117,7 \pm 3,0$
7. dan	$87,4 \pm 2,2$
14. dan	$69,1 \pm 3,2$

**Tablica 14.** Vrijednosti kontaktnih kuteva za uzorak CuSn6 sa zaštitnim filmom HDPa prilikom izlaganja kiseloj kiši kroz 14 dana

CuSn6 uzorak	Kontaktni kut, °
Nezaštićeni uzorak	59,1 ± 2,5
1. dan	Nije moguće izmjeriti
3. dan	151 ± 1,3
7. dan	129,4 ± 1,5
14. dan	126,1 ± 2,2

**Tablica 15.** Vrijednosti kontaktnih kuteva za uzorak CuSn12 sa zaštitnim filmom HDPa prilikom izlaganja kiseloj kiši kroz 14 dana

CuSn12 uzorak	Kontaktni kut, °
Nezaštićeni uzorak	55,7 ± 1,8
1. dan	Nije moguće izmjeriti
3. dan	153,1 ± 3,0
7. dan	145,5 ± 2,7
14. dan	131,4 ± 2,0

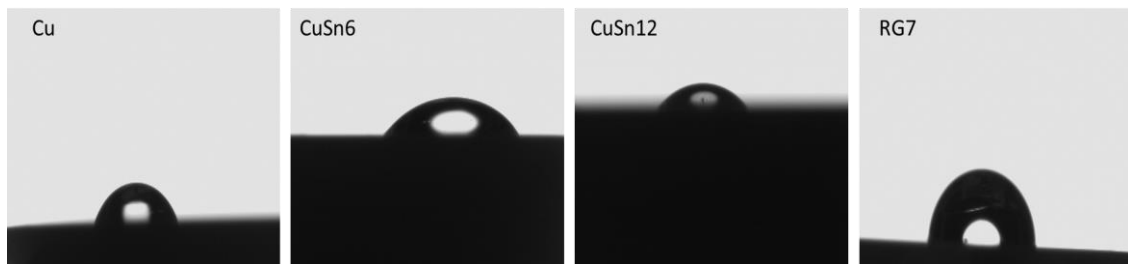
**Tablica 16.** Vrijednosti kontaktnih kuteva za uzorak RG7 sa zaštitnim filmom HDPa prilikom izlaganja kiseloj kiši kroz 14 dana

RG7 uzorak	Kontaktni kut, °
Nezaštićeni uzorak	92,1 ± 0,3
1. dan	Nije moguće izmjeriti
3. dan	134,1 ± 0,7
7. dan	145,5 ± 2,2
14. dan	138,4 ± 4,5

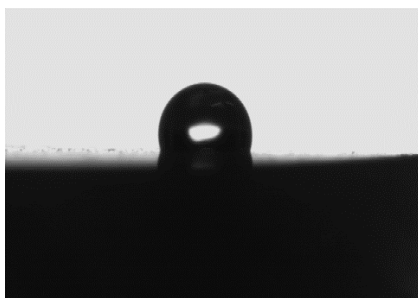
Karakterizacija površine provedena je s ciljem da se dobije uvid u hidrofobnost zaštitnog filma HDPa. U tablicama 13., 14., 15. i 16. vidimo vrijednosti kontaktnog kuta nultog dana, tj. kontaktni kut nezaštićenih uzoraka. Na prvi pogled vidimo kako su vrijednosti kontaktnog kuta za bakar i sva tri uzorka bronce bez zaštitnog filma puno manji nego nakon

adsorpcije filma. Iz prethodno spomenutih tablica vidimo kako smo uspješno sintetizirali superhidrofobne filmove na CuSn6, CuSn12 i RG7 uzorcima bronce, gdje se na uzorcima prvi dan mjerenja kontaktni kut nije mogao izmjeriti zbog toga što je površina toliko jako odbijala testnu kapljicu vode. Vrijednosti kontaktnih kuteva drugi dan mjerenja potvrđuju superhidrofobnost jer je  $\theta > 150^\circ$ , ali se mora i naglasiti da je površina kod sva tri uzorka već sedmi dan mjerenja iz područja superhidrofobnosti ušla u područje hidrofobnosti. Kod uzorka bakra hidrofobnost zaštitnog filma je niža nego kod uzoraka bronce. Također možemo primijetiti da zaštitni film nije dugo očuvao svoja hidrofobna svojstva, jer je već sedmi dan mjerenja površina postala hidrofilna, točnije  $\theta < 90^\circ$ .

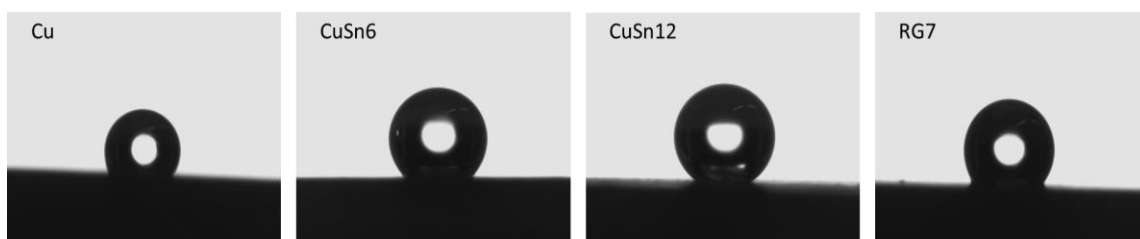
Za sve ispitivane uzorke vidimo trend opadanja kontaktnog kuta kroz 14 dana, što pokazuje kako zaštitni sloj gubi na hidrofobnosti prilikom izloženosti korozivskoj atmosferi. Pomak trenda vidimo jedino u slučaju uzorka RG7 mjenjenog 7.dan gdje se kontaktni kut povećao na  $145,5 \pm 2,2^\circ$  što možemo objasniti time da su svako mjerenje snimani različiti uzorci što znači da je mjerenje snimano na različitim debljinama filma tj. mjerenje 7. dana je vjerojatno snimano na uzorku na kojem se film bolje adsorbirao. Površine uzoraka nisu bile u potpunosti homogene, mogla su se vidjeti područja na uzorku gdje se film slabije i jače adsorbirao, uz rubove uzorka film je bio tanji dok je prema sredini bio deblji.



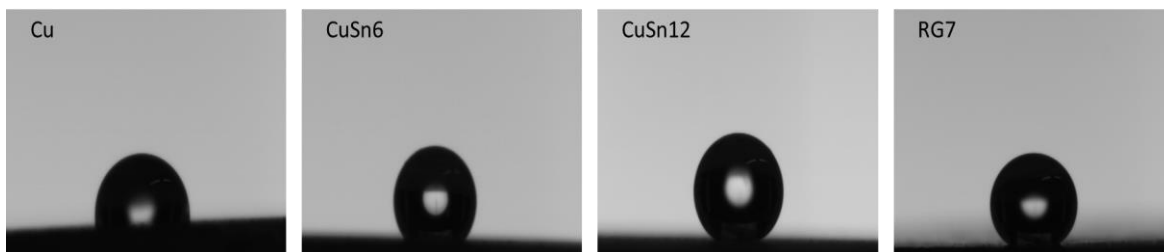
**Slika 36.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta ispitivanih nezaštićenih uzoraka



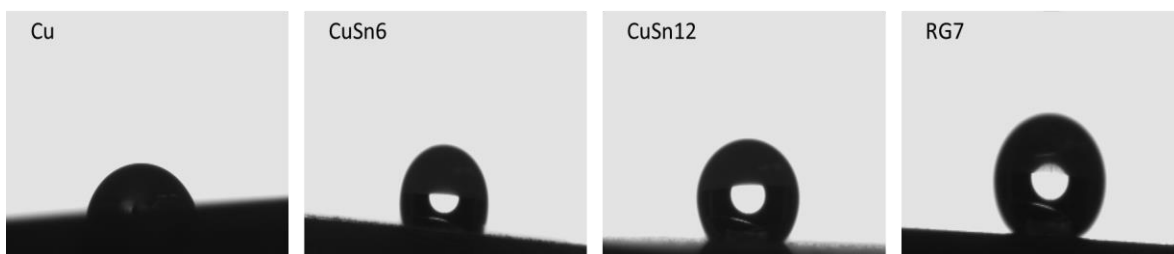
**Slika 37.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta uzorka bakra 1. dan



**Slika 38.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta ispitivanih uzoraka nakon 3. dana izlaganja otopini kisele kiše



**Slika 39.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta ispitivanih uzoraka nakon 7. dana izlaganja otopini kisele kiše



**Slika 40.** Prikaz mjerenja kontaktnog kuta ispitivanih uzoraka nakon 14. dana izlaganja otopini kisele kiše

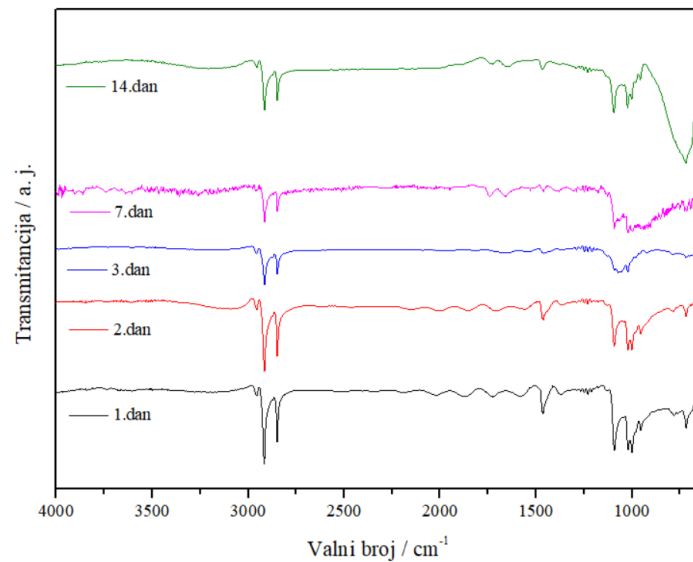
Na slici 37. nema prikazanih mjerenja uzoraka bronce zbog prevelike hidrofobnosti površine.



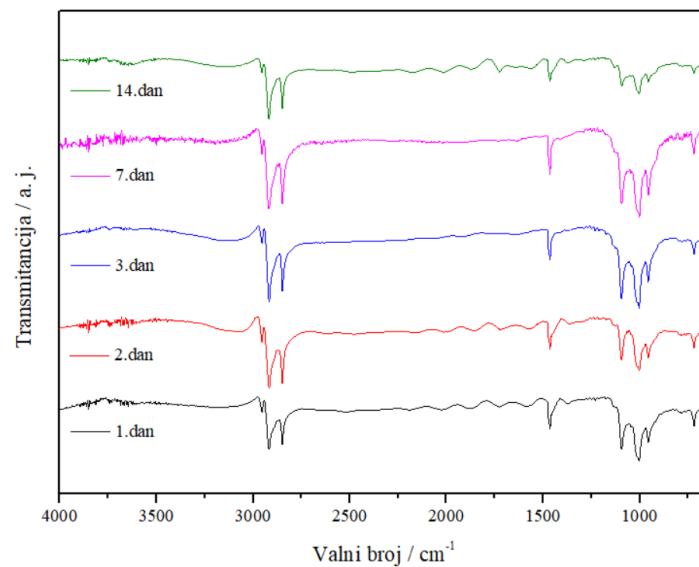
**Slika 41.** Prikaz snimanja kontaktnog kuta

### 4.3. Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija

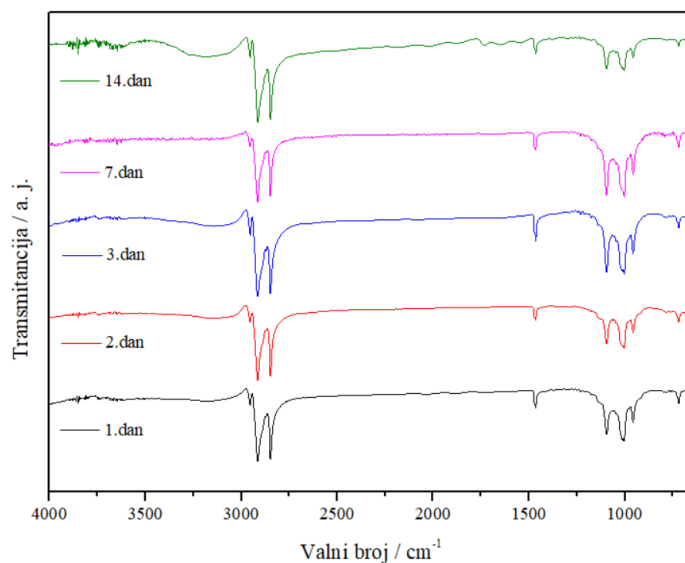
Rezultati FTIR-a snimani na zaštićenim uzorcima koji su izlagani umjetnoj kiseloj kiši prikazani su u vremenskom periodu od 14 dana, grafom ovisnosti transmitancije o valnom broju.



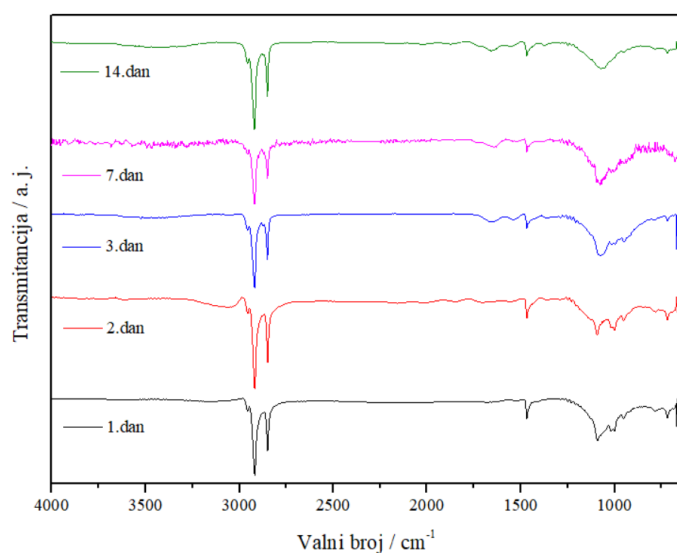
**Slika 42.** FTIR spektar za uzorak bakra unutar 14 dana



**Slika 43.** FTIR spektar za uzorak CuSn6 unutar 14 dana



**Slika 44.** FTIR spektar za uzorak CuSn12 unutar 14 dana



**Slika 45.** FTIR spektar za uzorak RG7 unutar 14 dana

Iz prikazanih FTIR spektara na slikama 42., i 43., 44. i 45. vidimo najuočljivije vrhove na oko  $2917\text{ cm}^{-1}$  i  $2849\text{ cm}^{-1}$  koji su određeni obradom spektra u programu Spectragryph. Kod uzorka bakra i sva tri uzorka bronce vidljivi su vrhovi spektra koji su karakteristični za simetrične i asimetrične vibracije  $\text{CH}_2$  skupine. Iz literature također možemo zaključiti ukoliko je  $\nu_{\text{CH}_2\text{asym}} < 2918\text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{CH}_2\text{sym}} < 2850\text{ cm}^{-1}$  tada je na površini vezan uređen film što potvrđuju svi slučajevi FTIR analize [38].

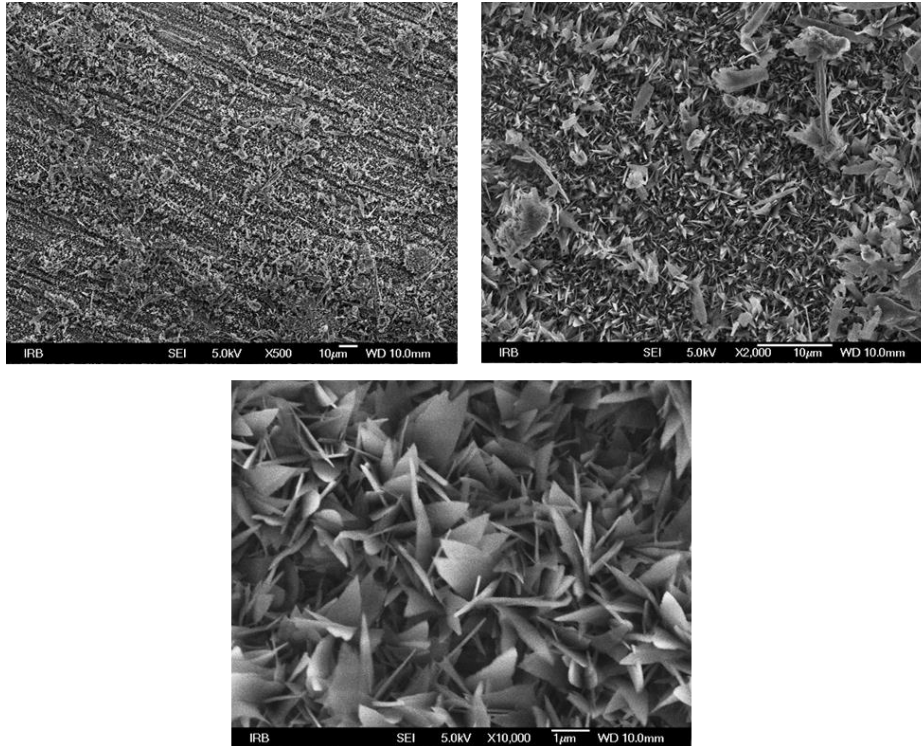
Kako HDPA u svojoj strukturi sadrži tri kisikova atoma, tj. fosfor je vezan na tri kisika tako je omogućen monodentatni, bidentatni i tridentatni način vezanja. Kako će se molekula vezati na površinu metala ukazuje nam položaj i prisutnost karakterističnih skupina koje možemo odrediti na FTIR spektru a one su P=O, P-O i P-OH. Prema literaturi, karakteristična vrpca za P-OH vezu se nalazi između 900 i 950  $\text{cm}^{-1}$  [40]. Kako vidimo, na slikama 42., i 43., 44. i 45. za sve ispitivane uzorke se ne nalaze karakteristični vrhovi na tim područjima valnih brojeva. Također, karakteristična vrpca za P=O vezu se nalazi između 1150 i 1335  $\text{cm}^{-1}$  te se karakteristični vrhovi također ne nalaze na prikazanim FTIR spektra pa možemo zaključiti mogućnost vezanja za metal preko ovih navedenih skupina. Unutar područja između 1000 i 1150  $\text{cm}^{-1}$  vidimo karakteristične vrpce za vezu P-O, točnije na području kod 1005  $\text{cm}^{-1}$  i 1095  $\text{cm}^{-1}$  koje jasno vidimo na FTIR prikazima, što nam ukazuje na tridentatni način vezanja kiseline za metalnu podlogu, a s obzirom da su nastali multislojevi postoji i veza između molekula pojedinih slojeva.

U intenzitetu pikova nema znatnih razlika osim na slici 43. gdje vidimo da na uzorku CuSn6 dolazi do smanjenja karakterističnog vrha za vezu P-O 14. dan mjerenja što može ukazati da se tada film počeo desorbirati sa površine, tj. da se debljina filma smanjuje. Također vidimo na slici 45. kod uzorka RG7 razliku u obliku karakterističnog vrha kod 1075  $\text{cm}^{-1}$ . Dolazi do razdvajanja vrha 1. i 14. dana mjerenja što može ukazivati na to da je došlo do preraspodjele orijentacije molekula u filmu. Na slici 42. jasno se vidi pojava vrha pri niskim valnim brojevima što ukazuje na pojavu korozijskih produkata na površini uzorka bakra.

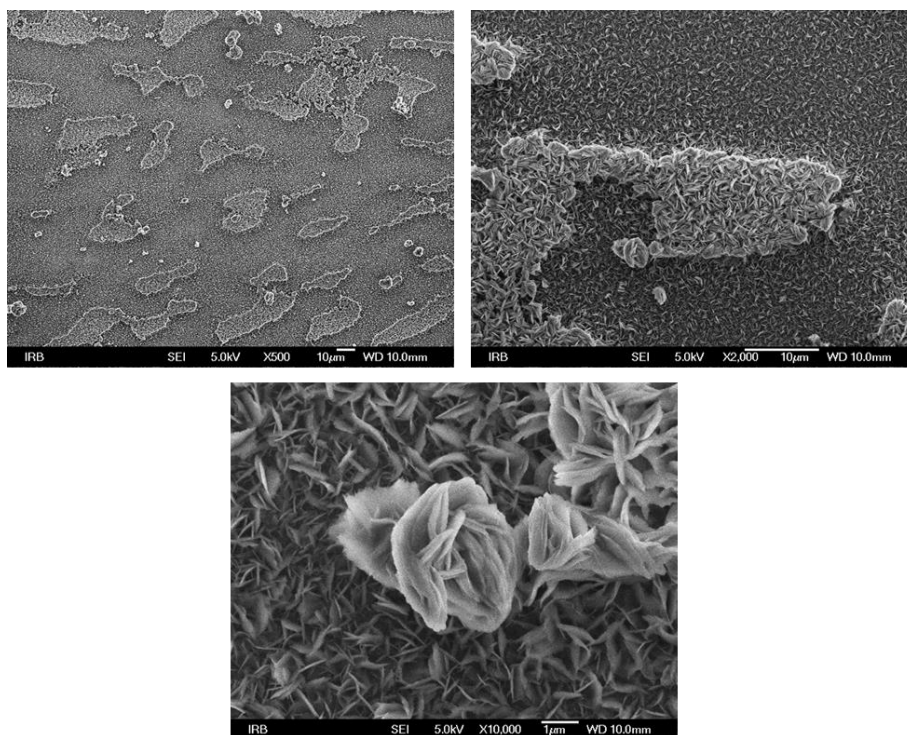


#### 4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

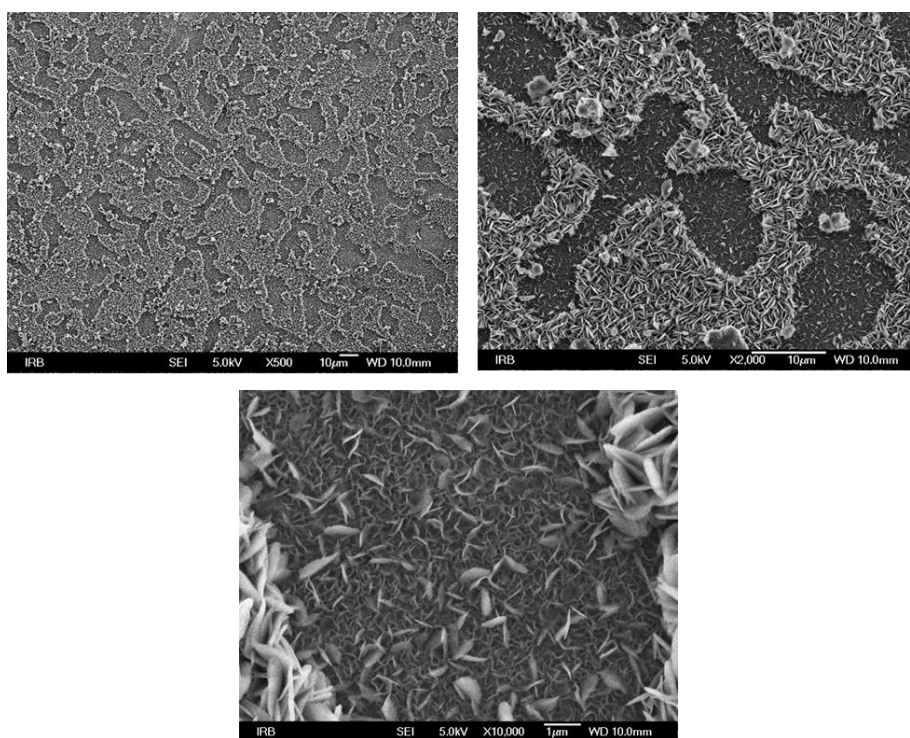
Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobivene su slike pri povećanju od 500x, 2000x i 10000x za zaštićene uzorke bakra i bronce (CuSn6, CuSn12, RG7).



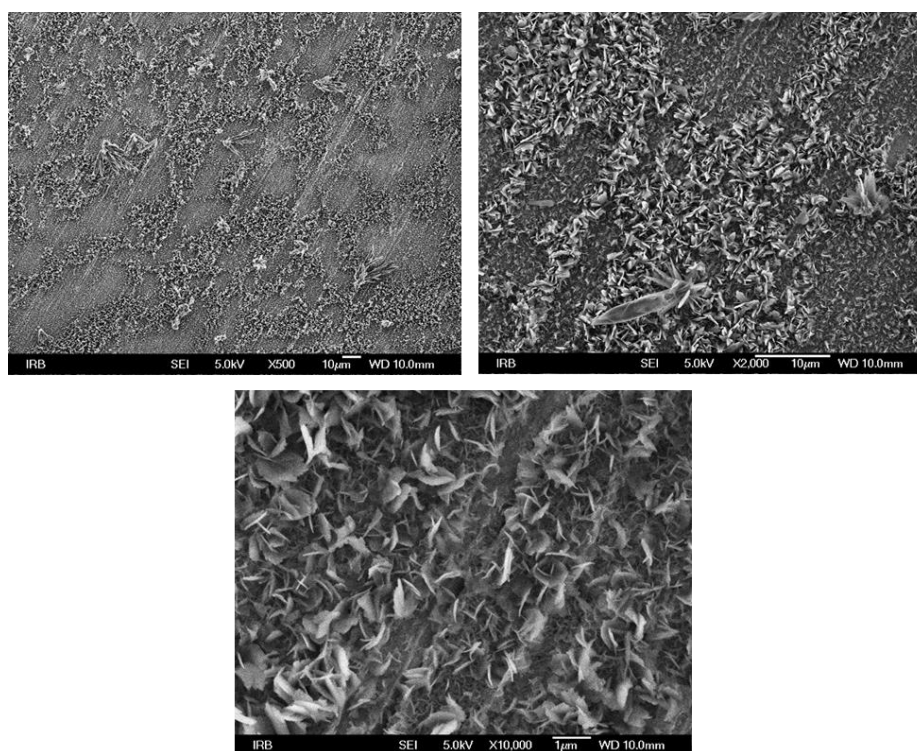
**Slika 46.** Izgled površine zaštitnog filma na bakru dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom pri povećanju od 500x, 2000x i 10000x



**Slika 47.** Izgled površine zaštitnog filma na CuSn6 uzorku bronce dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom pri povećanju od 500x, 2000x i 10000x



**Slika 48.** Izgled površine zaštitnog filma na CuSn12 uzorku bronce dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom pri povećanju od 500x, 2000x i 10000x



**Slika 49.** Izgled površine zaštitnog filma na RG7 uzorku bronce dobiven pretražnom elektronskom mikroskopijom pri povećanju od 500x, 2000x i 10000x

Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobivamo uvid u morfologiju površine te sami izgled zaštitnog filma na mikro razini. Na slici 46. pri uvećanju 500x vidimo kako je zaštitni film homogeno adsorbiran za površinu, te je nastao gusto pakirani kompaktni sloj. Na slici 47. kod povećanja 500x vidimo kako zaštitni film nije svugdje iste debljine, tj. na određenim mjestima je došlo do izraženijeg rasta filma, sa mjestimičnim aglomeracijama koje izgledaju kao „cvijet“ što vidimo na slici kod povećanja 10000x. Na slici 48. imamo sličnu situaciju kao i kod uzorka CuSn6, gdje je došlo do rasta u više slojeva, ali sa boljom adsorpcijom nego kod uzorka CuSn6. Iz slike 49. vidimo kako je nastali sloj malo kompaktniji nego kod CuSn6 ali lošiji nego kod CuSn12. Također možemo uočiti mjestimične aglomerate. Kod sva četiri prikaza SEM-a vidimo kako su nastali listići vjerojatno reda veličine mikrona, ali nije moguće točno utvrditi bez analize mikroskopije atomskih sila koja može dati točan 3D prikaz. Ovakva mikrohrapavost površine je odgovorna za postizanje superhidrofobnosti ispitivanih uzoraka.

## 5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je istraživanje učinkovitosti korozijske zaštite bakra i njegovih legura (CuSn6, CuSn12, RG7) s hidrofobnim filmovima heksadecilfosfonske kiseline. Uzorke kojima smo modificirali površinu s HDPA uspoređivali smo s nezaštićenim uzorcima u vremenskom periodu od 14. dana.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobili smo potvrdu o uspješnom formiranju gusto pakiranog zaštitnog filma na svim ispitanim uzorcima u obliku dvodimenzionalnog prikaza na mikro razini sa uvećanjima od 500x, 2000x i 1000x.

Ispitivanjem Fourierovom transformacijskom spektroskopijom dobili smo spektre koji na svim uzorcima pokazuju karakteristične vrhove za tridentatno vezanje heksadecilfosfonske kiseline za metalnu površinu što dokazuje da je zaštitni film koji se adsorbirao na površinu uistinu došao od HDPA i ostao očuvan kroz vremenski period izlaganja otopini kisele kiše.

Hidrofobnost svih modificiranih površina potvrđena je mjerenjem kontaktnog kuta vode, pri čemu je dokazano da su dobiveni filmovi na svim brončanim podlogama prije izlaganja otopini kisele kiše imali superhidrofobna svojstva, točnije kontaktni kut im je iznosio  $>150^\circ$ , a najveću hidrofobnost pokazao je uzorak RG7. U slučaju bakra zaštitni filmovi pokazuju svojstvo hidrofobnosti, ali ne i superhidrofobnosti. Kroz vremenski period od dva tjedna izlaganja otopini kisele kiše, hidrofobnost zaštitnih filmova svih ispitivanih uzoraka se smanjila, iako je samo površina bakra postala hidrofilna dok su uzorci bronce sačuvali hidrofobnost.

Elektrokemijska ispitivanja pokazala su koliko su zaštitni filmovi heksadecilfosfonske kiseline učinkoviti u zaštiti od korozije. Rezultati su pokazali kako kroz dva tjedna izlaganja otopini kisele kiše dolazi do oštećenja zaštitnog filma na svim ispitivanim uzorcima. Zaštitni filmovi uzoraka bronce CuSn6 i CuSn12 pokazuju nešto slabiju učinkovitost, djelotvornost zaštite visoka je samo u prvih par dana izlaganja korozivnom mediju. Iako je i kod uzoraka bakra i RG7 bronce došlo do djelomičnog oštećenja zaštitnog filma, oni pokazuju puno bolju zaštitu čak i nakon dva tjedna.

Na temelju svih dobivenih rezultata može se zaključiti kako je modifikacijom površine bakra i RG7 bronce formiranjem HDPA samoorganizirajućih monoslojeva postignuta visoka korozijska zaštita, čak i nakon 14. dana izlaganja otopini kisele kiše. Kod ostalih bronci postignuta zaštita je slabija, ali još uvijek prisutna i nakon 14 dana.

## 6. LITERATURA

- [1] Collini, L., Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes, InTech, Rijeka, Croatia, 2012., str. 3-5.
- [2] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [3] Filetin, T : Bakar i bakrove legure (Tema 2.21), IWE tečaj, FSB, Zavod za materijale, Zagreb, 2020.
- [4] URL : [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_6/illustr/i6\\_2\\_1.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_6/illustr/i6_2_1.html) (pristup 15.06.2022.)
- [5] URL : <http://www.makin-metals.com/about/history-of-bronze-infographic/> (pristup 15.06.2022.)
- [6] McCafferty, E., Introduction to Corrosion Science, Springer Science + Business Media, New York, 2010., str. 13.
- [7] Revie, R., W., Uhlig, H., H., Corrosion and corrosion control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth edition, John Wiley & Sons, Washington DC, 2008., str. 2-4.
- [8] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., : Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [9] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [10] URL : <https://www.chemistryworld.com/news/simulations-solve-mystery-of-why-silver-tarnishes/3010299.article> (pristup 22.06.2022.)
- [11] URL : <http://metalcorrosion.blogspot.com/2010/11/differential-aeration-corrosion.html> (pristup 05.07.2022.)
- [12] Alar, A., Šimunović, V., Juraga, I. : Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite. Autorizirana predavanja, 2010., Zagreb.
- [13] Andrić, I., : Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2017., Osijek
- [14] Horvat M., Samardžić I., Kondić V. : Napetosa korozija, tehnički glasnik, (2011), Varaždin, 5 (2), str. 103-109.

- [15] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [16] Knotková, D. and K. Kreislova, Atmospheric Corrosion And Conservation Of Copper And Bronze, u: Moncmanova, A., Enviromental deterioration of materials, WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering, Vol 28, WIT Press, 2007, str. 111-119.
- [17] MacLeod, I. D., Bronze Disease : An Electrochemical Explanation. *ICCM Bulletin*, 7 (1981) str. 2-6.
- [18] Robbiola, L., Fiaud, C., Penneç, S., New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation, HAL Open Science, ICOM Committee for Conservation tenth triennial meeting, Aug 1993, Washington DC, United States, str. 796-802.
- [19] Kim, S.; Yoo, H. Self-Assembled Monolayers: Versatile Uses in Electronic Devices from Gate Dielectrics, Dopants, and Biosensing Linkers. *Micromachines* 2021, 12, 565
- [20] Holmes, C., Tabrizian, M., Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences - Surface Functionalization of Biomaterials, Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences, Chapter 14., 2015., str. 195.
- [21] Telegdi, J., Formation of Self-Assembled Anticorrosion Films on Different Metals. *Materials MDPI (Basel)*, 2020, 13(22):5089, str. 2-7.
- [22] Hotchkiss, P.J., The design, synthesis end use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides, Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2008.
- [23] Mezy, A., Vardanyan, A., Garcia, A., Schmitt, C., Long-chain ligand design in creating magnetic nano adsorbents for separation of REE from LTM, *Separation and Purification Technology*, Volume 276, 119340, 2021.
- [24] Guo, Z., Liu, W., Su, B., Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional, *Journal of Colloid and Interface Science*, 15;353(2):335-55, str 336-337.
- [25] Liu, K., Jiang, L., Metallic surfaces with special wettability, *Nanoscale*, 2011, 3, Beijing, *Nanoscale* (2011), 3(3), str. 825-838.
- [26] Mohamed, A.M.A. et al., Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 8, Issue 6, (2015), str. 749-765.

- [27] Ran, Minrui, Zheng, Wenyue, Wang, Huimin, Fabrication of superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review. *Materials Science and Technology*, 2019 35(3), str.1-14.
- [28] Lazauskas, A., Baltrusaitis, J., Grigaliunas, V., Prosyčevs, I., Characterization of linear alkyl phosphonate self-assembled on perovskite substrate, *Applied Surface Science*, (2015), Vol. 344, str. 1-11.
- [29] Zaffora, A., Di Franco, F., Megna, B., Santamaria, M., One-step Electrodeposition of Superhydrophobic Coating on 316L Stainless Steel, *Metals MDPI* (2021), 11, str. 1-8.
- [30] URL : <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/736244> (pristup 10.08.2022.)
- [31] Stojanović, I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [32] Martinez, S., Štern I., Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.
- [33] Martinez, S., Korozijska stabilnost materijala interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [34] Good, R., J., Contact angle, wetting and adhesion: a critical review, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, 1993, str. 3-36
- [35] Zhang, S., Lin L., Ashok, K., *Materials characterization techniques*, CRC press, Florida, 2008., str 3-8.
- [36] Mohamed, M., A., Jaafar, J., Ismail, A., F., Othman, M. H. D., Rahman, M., A., *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: Membrane Characterization*, Elsevier, Malezija, 2017. str. 3–8.
- [37] Mršić, G., Žugaj, S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policija i sigurnost*, 16 (2007) 179-200.
- [38] Lim, Min & Smiley, Katelyn & Gawalt, Ellen. Thermally Driven Stability of Octadecylphosphonic Acid Thin Films Grown on SS316L, *Scanning*, 32(5), 2010., str. 304-311

[39] URL : <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-sintezu-novih-materijala/Usluge/Analiza-materijala-pretraznim-elektronskim-mikroskopom>

(pristup 10.06.2022.)

[40] Raman, A., Dubey, M., Gouzman, I., Gawalt, E., S. Formation of self-assembled monolayers of alkyl phosphonic acid on the native oxide surface of SS316L, *Langmuir*, 22 (2006), str. 6469–6472



## 7. ŽIVOTOPIS

Luka Vučemilović Šimunović [REDACTED] Nakon završetka osnovne škole, 2012. godine upisuje X. opću gimnaziju „Ivan Supek“ u Zagrebu. Nakon završetka srednje škole, i nakon položene državne mature, 2016. godine upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Preddiplomski studij završio je 2020. godine pod vodstvom prof. dr. sc. Sandre Babić, sa temom „Validacija kromatografske metode za određivanje metoklopramida“. U sklopu projekta CeSaR 2021. godine odrađuje Stručnu praksu na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Zadnju godinu diplomskog studija radio je studentski posao u „Pliva Hrvatska d.o.o.“ u analitičkom laboratoriju u R&D sektoru.

Tijekom svog fakultetskog obrazovanja radio je kao demonstrator na laboratorijskim vježbama na kolegijima Kemijska analiza materijala i Analitička kemija, te kroz godinu dana stekao iskustvo u radu na instrumentima i u laboratoriju.