

# Dugolančane organske kiseline kao inhibitori korozije čelika i legura bakra u prirodnim vodama

---

**Kristan Mioč, Ekatarina**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2018**

*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:149:938771>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-16**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ekatarina Kristan Mioč

**DUGOLANČANE ORGANSKE KISELINE KAO  
INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA I LEGURA  
BAKRA U PRIRODNIM VODAMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.



University of Zagreb  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ekatarina Kristan Mioč

**LONGCHAIN ORGANIC ACIDS AS CORROSION  
INHIBITORS FOR STEEL AND COPPER ALLOYS  
IN NATURAL WATERS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ekatarina Kristan Mioč

**DUGOLANČANE ORGANSKE KISELINE KAO  
INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA I LEGURA  
BAKRA U PRIRODNIM VODAMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2018.





University of Zagreb  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ekatarina Kristan Mioč

**LONGCHAIN ORGANIC ACIDS AS CORROSION  
INHIBITORS FOR STEEL AND COPPER ALLOYS  
IN NATURAL WATERS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2018.

**Bibliografski podaci:**

UDK: 620.193:547.857.8(043.3)

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstvena grana: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju

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

Broj stranica: 242

Broj slika: 154

Broj tablica: 42

Broj priloga: 0

Broj literaturnih referenci: 271

Datum obrane: 8.11.2018.

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
2. Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
3. Dr. sc. Željka Petrović, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;  
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;  
Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;  
Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i  
Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 29. veljače 2016., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 19. travnja 2016.

*Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori provedenih istraživanja u sklopu projekata: „Ekološki prihvatljiva zaštita metalnih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju mora“ te „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“.*

## Zahvala

---

*„Svakog dana ponesi kanticu zemlje na jedno mjesto i sagradit ćeš planinu.“*

Konfucije

*Ovim doktorskim radom zaokružuje se jedno lijepo i intenzivno razdoblje u mom životu. Kada se prisjetim samih početaka, koliko se god činilo samo kao san, toliko nedostižan, moja „planina“ je danas izgrađena. U izgradnji, ali i onome što je prethodilo, sudjelovalo je toliko puno meni dragih ljudi, svaki na poseban i jedinstven način. Pri tome, nisu mi samo pomogli puniti i nositi „kantice“, već kada se svjetlost u meni gasila, davali su mi, svjesno ili nesvjesno, vjeru, nadu i hrabrost, učili me i gradili, ne samo profesionalno, već i kao čovjeka, i tako u meni rasplamsali onu staru ili pak novu iskru. I upravo zato, svako „hvala“ ovdje napisano mi zvuči tako malo i beznačajno u usporedbi s onim što osjećam. Znajte da je prožeto iskrenom poniznošću i zahvalnošću, a nadam se da ću vam to i pokazati u vremenu koje slijedi.*

*Prije svega, posebne zahvale mojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković, koja je nesebično i strpljivo prenosila svoje znanje, na konkretnim stručnim savjetima, podršci i prije svega ukazanom povjerenju u samoinicijativnim idejama te brojnim korisnim diskusijama i dobronamjernim sugestijama usmjerenim na podizanju znanstvene razine rada. Najviše od svega, želim joj zahvaliti jer je svojim predavanjima tijekom studentskih dana probudila u meni tu iskru za istraživačkim radom, imala vjeru u mene, dala mi priliku te mi omogućila samostalnost i kreativnu slobodu, a svojim savjetima usmjeravala me na pravi put, čime svoj cjelokupni profesionalni razvoj dugujem upravo njoj. Helena, hvala! Hvala i članicama Povjerenstva jer su svojim sugestijama i dobronamjernim savjetima uvelike podigle kvalitetu mog doktorskog rada! Svim profesorima i kolegama s kojima sam surađivala tijekom doktorskog studija, hvala vam na novim spoznajama, pomoći i prenesenom znanju.*

*Veliko hvala mojoj Zani jer me uvela u svijet samoorganizirajućih filmova, naučila me eksperimentalnim tehnikama i svim „trikovima“, na svim dobronamjernim savjetima, raspravama i sugestijama koje su mi uvelike pomogle pri izradi rada, a više od svega jer je uvijek bila „frend“ i tu za mene! Hvala i Dajani jer me motivirala ne samo na poslovnoj, već i na privatnoj razini! Heleni, Dajani, Zani, Domagoju, Ivani, Gabrijele, Renati, Suzani, Marijani, Denisu i Jozefini hvala i na svim onim ozbiljnim, neozbiljnim, filozofskim i prijateljskim razgovorima i raspravama. Renati, hvala i za to što joj nikada ništa nije teško i jer uvijek magično ima rješenje za sve, posebice za one „sitne“ probleme, koji mnogo puta uvelike zagorčavaju život. Zahvaljujem i svim ostalim djelatnicima na ugodnom boravku na Zavodu, a svim studentima koji su prošli kroz Zavod tijekom ovih 4 godine, posebice onima koji su sudjelovali u istraživanju, hvala vam na svemu što sam naučila od vas. Hvala vam svima i što ste me podnosili i u one dane kada sam sama sebe teško podnosila.*

*Posebnu zahvalu želim uputiti mojoj majci te gosp. Tadiji Juriću iz Zrakoplovno tehničkog centra zbog pomoći pri rezanju i zavarivanju radnih elektroda. Veliko hvala želim uputiti i Nikoli jer velik dio eksperimentalnih rezultata u prirodnom vodama bi teško bio ovdje da mi nije uvijek bio spreman pomoći u uzorkovanju i dostavljanju morske i riječne vode. Oprosti što sam te maltretirala iz tjedna u tjedan. Osjećam zahvalnost jer mi je još jedan prijatelj sasvim neočekivano ušao u život.*

*Neizmjerne hvala mojim roditeljima i seki, što su uvijek vjerovali u mene, poticali me da slijedim svoj put i naučili me da su djela ono što definira čovjeka. Mojoj baki Branki jer me njezina veličina i hrabrost uvijek podsjeća da prepreke nisu toliko velike, a njezina vjera u mene i ponos koji osjeća me uvijek poguraju još malo dalje. Vaša ljubav, potpora, vrijednosti, trud i samoodricanje doveli su me tu gdje sada jesam. Hvala i našem nećaku Josipu jer mi uljepšava dane svojim idejama i onim dječjim pogledom na svijet. Hvala ti maleni (iako da zna čitati, naljutio bi se jer je on „veliki“) jer mi donosiš iskreni osmijeh i igru u trenucima u kojima si sama nikad ne bi dopustila vrijeme za odmor. Cijelom mojoj obitelji hvala na podršci i ljubavi! Hvala i svim mojim prijateljima, posebice Tei i Luciji, jer su strpljivo podnosile moje zanemarivanje, na svim ohrabrenjima koje su mi pružale te iskrenom radovanju svakom mom uspjehu! Hvala i mojim „joga-curama“ jer mi svakim susretom donose mir.*

*Na kraju, najveće hvala Mužu jer me uvijek voli i čvrsto drži za ruku. I mom peseku Tari jer ona ne zna za drugo osim za ljubav...*

Hvala!

*Tata, ovo je za tebe...  
jer ti si moja najsjajnije zvijezda...*

## Sažetak

---

Zaštita metalnih konstrukcija od korozije razvojem novih ekološki i ekonomski prihvatljivih metoda modificiranja površinskog sloja metala, jedan je od izazova današnjice. U tu svrhu, veliki potencijal primjene ima modificiranje metalne površine tankim uređenim filmovima organskih molekula, koji sprječavaju prodiranje vode i agresivnih iona do metalne površine. Iako su u posljednjim desetljećima organske kiseline, poput fosfonske i karboksilne, postale vrlo popularne za površinsku modifikaciju metalnih oksida u raznim područjima primjene, još uvijek nedostaju istraživanja o metodama pripreme reproducibilnih filmova na često korištenim legurama te o stabilnosti i trajnosti njihove zaštite u realnim uvjetima primjene.

Cilj ovog doktorskog rada je pronaći najpogodniju metodu formiranja uređenih i stabilnih samoorganizirajućih filmova dugolančanih fosfonskih i karboksilnih kiselina, na površini nehrđajućeg čelika AISI 316L te legure bakra i nikla, koji pružaju dobru zaštitu od korozije u prirodnim vodama. U tu svrhu korištene su tri metode nanošenja: metoda uranjanja, prskanja i elektrokemijska metoda, a za svaku od navedenih metoda utvrđivan je utjecaj parametara nanošenja, kao što su temperatura sušenja i adsorpcije, vrijeme sušenja i adsorpcije, potencijal nanošenja i dr., na svojstva dobivenog filma. Budući da je najvažnije svojstvo nastalih filmova korozijska zaštita, njihova temeljna karakterizacija provedena je elektrokemijskim tehnikama: polarizacijskim mjerenjima i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Izabrani uzorci dodatno su karakterizirani spektroskopskim tehnikama (infracrvena i Ramanova spektroskopija), elektronskom i optičkom mikroskopijom, kao i goniometrijom. Na temelju svih rezultata za daljnja ispitivanja stabilnosti zaštitnih filmova u realnim uvjetima, odabrana je metoda prskanja oktadecil fosfonske kiseline zbog veće praktičnosti u potencijalnoj primjeni te vrlo visoke korozijske otpornosti u simuliranoj morskoj vodi.

Ispitivanjem trajnosti dobivenih zaštita u protočnim uvjetima te praćenjem otpornosti na mikroorganizme elektrokemijskim tehnikama te analizom površine u prirodnim vodama, morskoj i riječnoj, utvrđeno je da filmovi oktadecil fosfonske kiseline pružaju dobru korozijsku zaštitu pri svim ispitivanim brzinama strujanja medija na obje ispitivane legure, pri čemu uspješno smanjuju i mogućnost pojave mikrobiološki uvjetovane korozije. Zadnjim korakom istraživanja ispitana je i mogućnost obnove zaštitnog filma *in-situ*.

**Ključne riječi:** dugolančane organske kiseline, korozijska zaštita u prirodnim vodama, legura bakra i nikla, nehrđajući čelik, samoorganizirajući filmovi.

## Abstract

---

The corrosion protection of metallic structures by modification of their surface by using new, environmentally and economically acceptable methods is one of the challenges of modern industry. The application of thin, well-ordered films of organic molecules has a great potential in metal surface modification by preventing the penetration of water and aggressive ions towards the surface. While organic acids, such as phosphonic and carboxylic, have become popular surface modifiers for metal oxides in various fields, especially in the past decade, there is still a lack of consensus on deposition protocols, especially on alloys, as well as on their stability under realistic application condition.

The aim of this thesis is to find the most suitable method of forming well-defined and stable self-assembled layers of longchain phosphonic and carboxylic acids on the surface of AISI 316L stainless steel and cupronickel alloy providing good corrosion protection in natural waters. Three preparation methods were used for this purpose: dip-coating, spraying and electrochemical method. For each method the influence of parameters, such as drying and adsorption temperature, drying and adsorption time, applied potential, etc., was examined. Since the most important feature of the obtained films is corrosion protection, their fundamental characterization was conducted by two electrochemical techniques: polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. Selected samples were additionally characterized by spectroscopic techniques (infrared and Raman spectroscopy), electron and optical microscopy and goniometry. Based on these results, for testing of stability of the protective films in realistic conditions, the method of spraying octadecylphosphonic acid was selected, due to easier film formation and very high corrosion resistance observed in simulated seawater.

After defining the optimal conditions for the film formation, the durability of such corrosion protection was tested in flow conditions. Also, the protection against microbially influenced corrosion in natural waters was studied by electrochemical techniques and the surface analysis. These measurements have shown that octadecylphosphonic acid films provide good corrosion protection at all tested media flow rates on both tested alloys, thereby successfully reducing the possibility of microbiologically influenced corrosion. The last step of the research was to investigate the possibility of *in-situ* repair of the protective film.

**Keywords:** *corrosion protection in natural waters, cupronickel alloy, longchain organic acids, self-assembled layers, stainless steel.*



## Sadržaj

---

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	3
2.1. Utjecaj prirodnih voda na metalne konstrukcije.....	3
2.1.1. Korozivnost prirodnih voda .....	3
2.1.1.1. Sastav prirodnih voda.....	3
2.1.1.2. Metalni materijali izloženi djelovanju prirodnih voda .....	6
2.1.2. Elektrokemijska korozija .....	8
2.1.3. Mikrobiološki uvjetovana korozija .....	10
2.1.3.1. Rast biofilma na metalnoj površini .....	11
2.1.3.2. Uloga biofilma na metalnoj površini.....	13
2.2. Nehrđajući čelici.....	14
2.2.1. Sastav, svojstva i primjena austenitnih nehrđajućih čelika.....	15
2.2.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika .....	17
2.2.2.1. Pasivni film .....	17
2.2.2.2. Rupičasta korozija .....	18
2.2.2.3. Ostali lokalizirani oblici korozijskih napada.....	20
2.2.2.4. Mikrobiološki uvjetovana korozija .....	21
2.3. Legure bakra i nikla.....	22
2.3.1. Sastav, svojstva i primjena CuNi legura .....	23
2.3.2. Korozijska postojanost CuNi legure .....	25
2.3.2.1. Zaštitni film.....	25
2.3.2.2. Lokalizirani oblici korozijskih napada.....	27
2.3.2.3. Mikrobiološka korozija .....	28
2.4. Korozijska zaštita u prirodnim vodama.....	29
2.5. Samoorganizirajući monoslojevi .....	30
2.5.1. Samoorganizirajući monoslojevi u zaštiti od korozije.....	33
2.5.1.1. Samoorganizirajući monoslojevi na oksidnim površinama metala i legura..	33
2.5.2. Mehanizam vezanja organskih kiselina .....	38
2.5.2.1. Karboksilne kiseline.....	39
2.5.2.2. Fosfonske kiseline.....	40

2.5.3. Metode nanošenja samoorganizirajućih filmova .....	40
2.5.4. Samoorganizirajući monoslojevi za smanjenje adhezije mikroorganizama .....	43
2.6. Samoorganizirajuće višeslojne strukture .....	44
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>47</b>
3.1. Priprema uzoraka, radnih otopina te uvjeti provedbe istraživanja .....	47
3.1.1. Izrada i priprema radnih elektroda .....	47
3.1.2. Priprema otopina organskih kiselina .....	48
3.1.3. Postupak pripreme zaštitnih filmova metodom uranjanja .....	49
3.1.4. Postupak pripreme zaštitnih filmova metodom prskanja .....	49
3.1.5. Postupak pripreme zaštitnih filmova elektrokemijskom metodom .....	50
3.1.6. Korozijska ispitivanja u stacionarnim uvjetima .....	50
3.1.7. Korozijska ispitivanja u protočnim uvjetima .....	52
3.1.8. <i>In-situ</i> obnova zaštitnog filma .....	52
3.1.9. Priprema uzoraka s biološkim materijalom za elektronsku mikroskopiju .....	53
3.2. Elektrokemijska mjerenja .....	54
3.2.1. Polarizacijska mjerenja .....	56
3.2.1.1. Metoda linearne polarizacije .....	56
3.2.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	57
3.2.1.3. Ciklička polarizacija .....	60
3.2.1.4. Kronoamperometrija .....	61
3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	62
3.2.2.1. Grafički prikazi elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	65
3.2.2.2. Analiza impedancijskih odziva .....	66
3.3. Analiza površinskih karakteristika .....	69
3.3.1. Metoda mjerenja kontaktnog kuta .....	69
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala .....	73
3.3.2.1. Prigušena potpuna refleksija (Attenuated total reflection – ATR) .....	74
3.3.3. Ramanova spektroskopija .....	75
3.3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija .....	77
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>79</b>
4.1. Legura bakra i nikla .....	79
4.1.1. Optimiranje metode uranjanja – ODPa .....	80

4.1.2. Optimiranje metode prskanja – SK.....	96
4.1.3. Optimiranje elektrokemijske metode – SK i ODPa.....	115
4.1.4. Usporedba različitih metoda pripreme filmova elektrokemijskim ispitivanjima	130
4.1.4.1. Elektrokemijska polarizacijska ispitivanja.....	130
4.1.4.2. Ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	133
4.1.5. Usporedba različitih metoda pripreme analizom površinskih karakteristika.....	138
4.1.5.1. Pretražna elektronska mikroskopija .....	139
4.1.5.2. Kontaktni kut.....	141
4.1.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala.....	143
4.1.5.4. Ramanova spektroskopija .....	149
4.2. Nehrđajući čelik.....	153
4.2.1. Optimiranje postupka oksidacije legure .....	153
4.2.2. Optimiranje elektrokemijske metode.....	159
4.2.3. Usporedba različitih metoda pripreme filmova elektrokemijskim ispitivanjima	163
4.2.3.1. Elektrokemijska polarizacijska ispitivanja.....	163
4.2.3.2. Ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	166
4.2.4. Usporedba različitih metoda pripreme analizom površinskih karakteristika.....	172
4.2.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija .....	172
4.2.4.2. Kontaktni kut.....	176
4.2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala.....	177
4.2.4.4. Ramanova spektroskopija .....	181
4.3. Dugoročna ispitivanja stabilnosti zaštite filmova u stacionarnim uvjetima u prirodnim vodama.....	184
4.3.1. Ispitivanja na leguri bakra i nikla .....	185
4.3.1.1. Riječna voda.....	185
4.3.1.2. Morska voda.....	190
4.3.2. Ispitivanja na leguri nehrđajućeg čelika .....	195
4.3.2.1. Riječna voda.....	195
4.3.2.2. Morska voda.....	198
4.4. Ispitivanja stabilnosti zaštite filmova u protočnim uvjetima u prirodnim vodama ....	201
4.4.1. Utjecaj protoka medija na stabilnost zaštitnih filmova na CuNi leguri.....	201
4.4.1.1. Rezultati polarizacijskih mjerenja.....	201
4.4.1.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	202

4.4.2. Utjecaj protoka medija na stabilnost zaštitnih filmova na nehrđajućem čeliku..	206
4.4.3. Utjecaj strujanja medija na trajnost zaštite .....	209
4.4.3.1. Rezultati polarizacijskih mjerenja.....	209
4.4.3.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	210
4.5. Mogućnost korozijske zaštite <i>in-situ</i> inhibicijom.....	212
4.5.1. Pristup I: <i>In-situ</i> formiranje zaštitnog filma na CuNi leguri.....	212
4.5.2. Pristup II: <i>In-situ</i> formiranje zaštitnog filma na korodiranoj CuNi leguri.....	215
4.5.3. Pristup III: <i>In-situ</i> obnova oštećenog zaštitnog filma.....	216
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>218</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>221</b>

## **1. UVOD**

Razvoj industrije i ostalih grana privrede zahtijeva sve veću primjenu različitih konstrukcijskih metalnih materijala koji su u promjenjivim uvjetima eksploatacije izloženi koroziji, trošenju, starenju i propadanju. Korozija čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika u korozivnoj industrijskoj atmosferi, korozija cjevovoda i naftovoda u tlu, brodova u morskoj vodi te korozija procesne opreme u kemijskim postrojenjima samo su neki od primjera koliko je upravo korozija visoko rizična pojava s kojom su metali i njihove slitine suočeni u doticaju s okolišem. Velik dio industrije poluproizvoda, proizvoda i energije nalazi se uz vode i u priobalnom području, što zbog ekonomične mogućnosti transporta, što zbog izvora sirovine. Prirodne vode predstavljaju jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs u različitim industrijskim procesima, primjerice rashladna voda, voda za ispiranje i kemijsku proizvodnju, napojna kotlovska voda, pročišćena voda, voda za injektiranje i druge. Isto tako, konvencionalni procesi proizvodnje energije zahtijevaju mobilizaciju i korištenje znatne količine vodnih resursa, posebice za hlađenje, za nuklearnu i termalnu energiju te akumuliranje i pogon turbina za hidroenergiju.

Korozivna priroda vode znatno varira o fizikalnim, kemijskim i biološkim karakteristikama i sastavu, kao što su koncentracija kisika, klorida, hranjivih tvari, pH i drugim čimbenicima važnim za koroziju i obrastanje, te o vrsti legure izloženoj vodenoj sredini.<sup>1</sup> Budući da je korozija spontan i nezaustavljiv proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima<sup>2</sup>, ona se ne može izbjeći, a uzrokuje visoke materijalne troškove te može izazvati i nesagledive posljedice kod propadanja i havarija te onečišćenja okoliša i ugrožavanja ljudskih života. Prema posljednjim opsežnim istraživanjima američkog Nacionalnog udruženja korozijskih inženjera<sup>3</sup>, koje je provedeno 2016. godine, godišnji troškovi procijenjene štete nastale zbog korozije kao i troškovi zaštite konstrukcijskih materijala na globalnoj razini su oko 2,5 trilijuna američkih dolara, što je otprilike 3,4 % svjetskog BDP-a. Navedeno ima još veću težinu kada se uzmu u obzir indirektni gubitci kao posljedica zastoja u proizvodnji, sanacije korozijom izazvanih oštećenja i onečišćenja okoliša, nesreće i ugroženost zdravlja ljudi. Kako je nužno da energetska i industrijska postrojenja rade sigurno i isplativo, za dizajn i izvedbu postrojenja koriste se korozijski visokootporne legure, kao primjerice legure bakra i nikla te nehrđajući čelici. Međutim, iako se odlikuju dobrom korozijskom otpornošću, navedene legure podliježu različitim vrstama korozijskog napada, a poseban naglasak potrebno je staviti na mikrobiološki uvjetovanu koroziju jer posljedice zanemarivanja ove vrste korozije u industrijskim i energetskim sustavima predstavljaju veliki ekonomski problem i čine prema nekim autorima i do 40 % ukupnih šteta od korozije.<sup>2,4</sup>

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija i smanjili proizvodni ekonomski gubitci, u industrijskim sustavima često se koriste inhibitori korozije.<sup>5</sup> Inhibitorske formulacije često sadrže i biocide koji smanjuju biološko obrastanje, ali i štetno djeluju ne samo na mikroorganizme, već i na druge organizme u okolišu. Danas, zbog stroge zakonske regulative, neophodna je zamjena dosad primjenjivanih toksičnih i ekološki neprihvatljivih inhibitora. Stoga, modifikacija površinskog sloja metala razvojem novih ekološki i ekonomski prihvatljivih metoda zaštite, posebice u prirodnim sustavima, jedan je od izazova s kojima se susreću korozijski inženjeri.<sup>6</sup>

U posljednje vrijeme se sve više istražuje zaštitno djelovanje organskih spojeva koji na metalnoj površini tvore tanke, uređene zaštitne filmove, tzv. samoorganizirajuće monoslojeve (SAM), koji sprječavaju penetraciju molekula vode i agresivnih iona do metalne površine.<sup>7</sup> Brojne su prednosti primjene SAM-ova u odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina. Zbog kemisorpcije i elektrostatskih interakcija slojevi su čvrsto vezani na metalnu površinu te ukoliko se koriste dugolančane molekule, imaju vrlo nizak stupanj defekata u filmu, koji se mogu regenerirati *in-situ* ukoliko su prisutne molekule adsorbata u okolini sloja.<sup>8</sup> Fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine mogu se kontrolirati primjenom odgovarajućih završnih funkcionalnih skupina pa zbog širokog spektra mogućnosti modificiranja svojstava površine SAM-ovi imaju velik primjenski potencijal u industrijskim i energetskim sustavima te u biomedicini. Budući da u literaturi ima relativno malo istraživanja o primjeni SAM-ova organskih kiselina u svrhu zaštite od korozije na oksidnim površinama legura, a SAM-ovi se najčešće nanose samo metodom uranjanja, koja nije uvijek najpraktičnija za primjenu u praksi te se najčešće ispituju samo fizikalna svojstva (uređenost filma, hidrofobnost, prekrivenost površine), ali ne i stabilnost korozijske zaštite<sup>9-15</sup>, javlja se potreba za dugoročnim ispitivanjem mogućnosti zaštite SAM-ovima nanesenim i drugim potencijalnim metodama (metoda prskanja i elektrokemijska metoda) u realnim uvjetima primjene. Stoga, istraživanja različitih metoda nanošenja te mehanizma formiranja filmova organskih molekula s hidrofobnom metilnom završnom skupinom na različitim supstratima, kao i ovisnost fizikalnih svojstava filma i korozijske otpornosti o metodi nanošenja i strukturi te o adhezijskoj funkcionalnoj skupini samog organskog spoja, također i ispitivanja korozijske stabilnosti u realnim uvjetima primjene, kao što su prirodne vode, morska i riječna voda, u stacionarnim i protočnim uvjetima te utvrđivanje mogućnosti obnove zaštitnog filma *in-situ*, dat će ključne informacije potrebne za njihovu potencijalnu primjenu u industriji.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Utjecaj prirodnih voda na metalne konstrukcije

U današnje vrijeme globalizacije, modernizacije i stalnog porasta ljudske populacije dolazi do povećanog iskorištavanja prirodnih resursa, posebice vode. Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina, a neophodna je i u različitim industrijskim procesima. Površinske vode, kao što su rijeke, jezera i potoci, često se koriste u industrijskim sustavima te u konvencionalnim procesima proizvodnje energije, kao primjerice rashladna voda, voda za ispiranje i kemijsku proizvodnju, napojna kotlovska voda, pročišćena voda, voda za injektiranje i druge.<sup>16</sup> Budući da morska voda prekriva oko 2/3 površine Zemlje, to ju čini najzastupljenijim medijem u kojem se upotrebljavaju metalne konstrukcije. Kod brojnih industrija kao što su brodogradnja, naftne platforme, postrojenje za kogeneraciju i priobalne industrijske tvornice, mnoge konstrukcije su direktno uronjene u morsku vodu ili indirektno podložne utjecaju morske vode. Osim toga, morska voda također ima veliku ulogu u različitim industrijskim procesima, kao primjerice u procesima hlađenja, za gašenje požara i u postrojenjima za desalinaciju vode, pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi.

#### 2.1.1. Korozivnost prirodnih voda

Korozivna priroda voda značajno varira o sastavu vode te o vrsti metala ili legure izložene vodenoj sredini. Također, u brojnim slučajevima ovisi i o biološkoj aktivnosti mnogobrojnih vodenih organizama, čiji su metabolički produkti izravno ili neizravno korozivni za mnoge metale.

##### 2.1.1.1. Sastav prirodnih voda

Površinske vode obično su suspenzije otopljenih minerala, organskih tvari i anorganskih sitnih čestica te sadrže manje od 0,1 % natrijeva klorida, a karakteristike terena i priroda geološkog sastava područja na kojem se nalaze utječu na prirodu i količinu nečistoća koje se nalaze u površinskim vodama. Isto tako, one imaju velike sezonske promjene u fizikalnim, kemijskim i biološkim karakteristikama, kao što su koncentracija kisika, hranjivih tvari, pH i drugim čimbenicima važnim za koroziju i obrastanje. Prema literaturi<sup>1</sup> njihov sastav se može definirati s obzirom na: otopljene plinove (kisik, dušik, ugljični dioksid, amonijak, sumporni plinovi); mineralne tvari, uključujući soli koje doprinose tvrdoći vode te natrijeve soli

(kloridi, sulfati, nitrati, bikarbonati i drugi), soli teških metala i silicijevog dioksida; organske tvari, uključujući otpad životinjskog i biljnog porijekla, poljoprivredni otpad, sintetičke deterdžente i slično; mikrobiološki oblici, uključujući razne vrste algi i bakterija koje stvaraju sluz i druge. Tipičan analitički sastav dobiven istraživanjima prirodnih voda kao i poteškoće koje se obično susreću s njihovom prisutnošću dane su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Poteškoće uzrokovane najčešćim tvarima pronađenim u površinskim vodama.<sup>1</sup>

<b>Tvar / svojstvo</b>	<b>Poteškoće koje uzrokuje</b>
Mutnoća	Neugledan izgled; depoziti u vodovodima, na procesnoj opremi i sl.; ometa većinu procesnih uporaba
Tvrdoća (Ca- i Mg-soli)	Glavni izvor poteškoća u izmjenjivačima topline, kotlovima, cjevovodima
Bazične komponente ( $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ )	Uzrokuju pjenjenje i prenošenje krutih čestica s parom; krhkost kotlova od čelika; karbonati i bikarbonati proizvode plinoviti $\text{CO}_2$ ; izvor korozije u cijevima za transport kondenzata
Slobodni minerali, kisljine ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ )	Korozija
Ugljični dioksid	Korozija u vodovodima, posebice u cijevima za transport pare i kondenzata
pH	pH vrijednost varira ovisno o koncentraciji kiselih i lužnatih tvari u vodi, najčešće je između 6 i 8
Kloridi	Povećavaju korozivnost vode
Natrij	U kombinaciji s $\text{OH}^-$ uzrokuje koroziju u kotlovima pod određenim uvjetima
Silicijev dioksid	Utjecaj na bojlere i sustave za hlađenje vodom; uzrokuje naslage na turbinama
Teški metali (Fe, Mn, Al)	Izvor naslaga u vodovodima, kotlovima, rashladnim sustavima i sl.; obojenje vode, ometa bojanje, štavljenje, u proizvodnji papira i dr.
Kisik	Korozija u vodovodima, izmjenjivačima topline, kotlovima, povratnim linijama i dr.
Sumporovodik	Korozija, neugodan miris
Amonijak	Korozija, posebice bakra i cinka formiranjem topljivih kompleksnih iona
Otopljene čvrste tvari	Visoke koncentracije uzrokuju smetnje u procesima i uzrok su pjenjenja u kotlovima
Suspendirane čvrste tvari	Uzrokuju naslage u izmjenjivačima topline, bojlerima, vodovodima i dr.



Iako pH prirodnih voda nije stalan te ovisi o sastavu i prisutnim onečišćenjima, rijetke su vrijednosti izvan prilično uskog raspona između 4,5 i 8,5. S gledišta korozije, značajna komponenta vode je otopljeni kisik iz okolnog zraka, a njegova topljivost smanjuje se s povećanjem temperature i saliniteta. Otopljeni kisik djeluje i kao katodni depolarizator i kao oksidator. Kao katodni depolarizator, otopljeni kisik može ukloniti vodik s katode tijekom elektrokemijske korozije i ubrzati korozijski napad, dok kao oksidator, može se reducirati na metalnoj površini te izravno sudjelovati u elektrokemijskim procesima. Stoga, veća koncentracija kisika i veća temperatura značajno ubrzavaju korozijske procese zbog brže reakcijske kinetike. Ostali sastojci koji pridonose koroziji su kloridi, ugljični dioksid i karbonati te sulfidi i amonijak iz industrijskih ili prirodnih izvora.<sup>1,17</sup> Tako je primjerice rijeka Sava važan izvor svježe vode, kako za industrijska postrojenja i različite energetske sustave, tako i za poljoprivredu i navodnjavanje, ali služi i kao recipijent za industrijske i komunalne otpadne vode, otpadno gnojivo i otpadne vode iz poljoprivrede, otpadne vode s cesta i ulica i dr., te je stoga uvelike opterećena različitim onečišćenjima.<sup>18</sup> Budući da kakvoća i sastav vode značajno utječe na većinu korozijskih procesa<sup>1,19</sup>, a voda rijeke Save je mjestimično ugrožena direktnim ispuštima iz proizvodnih pogona, komunalnim ispuštima i povremenim direktnim ispuštima iz domaćinstava, metali i konstrukcije koji su uronjeni i izloženi utjecaju Savske vode podliježu različitim korozijskim procesima.

Dok je sastav površinskih voda promjenjiv i ovisan o geološkim karakteristikama, sezonskim promjenama te onečišćenjima, osnovne karakteristike morske vode su relativno nepromjenjiv sastav diljem svijeta. Karakterizira ih visoka koncentracija soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, koja ovisi o koncentraciji klorida i temperaturi, relativno visoka i stalna pH vrijednost te puferska svojstva. Morska voda je 3,5 do 4 postotna otopina različitih soli, od čega na natrijev klorid otpada 86 %. Uz natrijeve i kloridne ione znatnije su zastupljeni magnezijevi, kalcijevi i kalijevi ioni, koji čine jake lužine, te sulfati i bikarbonati, koji čine slabe kiseline, stoga je pH mora lagano lužnat, oko 8, a prosječan sastav morske vode u usporedbi s riječnom vodom dan je u tablici 2.2.<sup>20,21</sup> To je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Sadrži veliki broj organskih spojeva, živih organizama, posebice onih zaslužnih za stvaranje mikronaslaga (bakterije i mulj), i makronaslaga (morska trava, školjkaši, ribe i druge vrste morskih životinja).<sup>22</sup> Također, onečišćena morska voda sadrži sulfidne i amonijeve ione koji imaju utjecaja na različite oblike korozijskih oštećenja. U usporedbi sa slatkim površinskim vodama, morska je voda puno korozivnija zbog veće vodljivosti i lakšeg

prodiranja kloridnog iona kroz površinske filmove na metalu, a brzina korozije kontrolirana je sadržajem klorida, raspoloživosti kisika i temperaturom.

Tablica 2.2. Usporedba prosječnog sastava morske i riječne vode u masenim postocima.<sup>21</sup>

Tvar	% čvrste tvari	
	Morska voda	Riječna voda
Cl <sup>-</sup>	55,1	6,5
Na <sup>+</sup>	30,4	5,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,7	9,4
Mg <sup>2+</sup>	3,8	3,4
Ca <sup>2+</sup>	1,2	12,5
K <sup>+</sup>	1,1	1,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,4	48,7
SiO <sub>2</sub>	0,02	10,9

### 2.1.1.2. Metalni materijali izloženi djelovanju prirodnih voda

Osim o sastavu vode, brzina i vrsta korozijskog napada ovisi i o vrsti metalnog materijala izloženog djelovanju prirodnih voda.

Kako je potrebno osigurati sigurnost i dugotrajnost konstrukcije, pri izradi industrijskih i energetske postrojenja često se koriste korozijski visokootporne legure, kao što su nehrđajući čelici, niklene i bakrene legure te titan. U tablici 2.3.<sup>1</sup> dana je prosječna brzina korozije često primjenjivanih legura izloženih djelovanju morske vode u stagnerajućim i protočnim uvjetima.

Niklene legure se uglavnom koriste za izradu cijevi za generaciju pare te za rashladne sustave zbog općenito dobre korozijske otpornosti, kao i zbog vrlo dobrih mehaničkih svojstava. Nehrđajući čelici se zbog dobre korozijske otpornosti najčešće koriste za izradu različitih cjevovoda, pumpi i spremnika, cijevi rashladnog sustava, posuda s vodom pod tlakom, različitih izmjenjivača topline i slično. Niskolegirani čelici se zbog niske cijene i dobrih mehaničkih svojstava isto tako često koriste u sustavima, primjerice kod reaktora s vodom pod tlakom, nosača generatora pare, za različite cjevovode u postrojenju, turbine i sl. Bakrene legure se uglavnom koriste za izradu cijevi kondenzatora i dijelova izmjenjivača topline jer se odlikuju dobrom korozijskom otpornošću, posebice u morskoj vodi, kao i vrlo visokim koeficijentom prijenosa topline. Titan se koristi u cijevima kondenzatora u

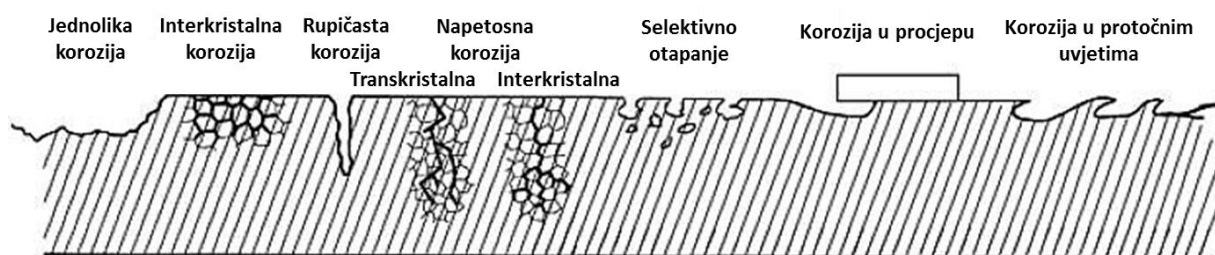
postrojenjima koja koriste prirodne vode zbog vrlo visoke otpornosti na koroziju u prirodnim vodama i dobrih mehaničkih svojstava.<sup>19,23</sup>

Tablica 2.3. Brzina korozije legura u morskoj vodi u stagnirajućim i protočnim uvjetima.<sup>1</sup>

Legura	Dubina jamice (mm)	Prosječna brzina korozije (mm/god)		
		Stagnirajući uvjeti	Protočni uvjeti	
			8,2 m/s	35 – 42 m/s
Ugljični čelik	2,0	0,075	–	4,5
Sivo lijevano željezo	4,9	0,55	4,4	13,2
85/5/5/5 Cu-Zn-Pb-Zn	0,32	0,017	1,8	1,32
Ni legirano željezo, tip 1B	–	0,02	0,2	0,97
Ni-Al bronca	1,12	0,055	0,22	0,97
70/30 Cu-Ni	0,25	< 0,02	0,12	1,47
Nehrđajući čelik 316	1,8	0,02	< 0,02	< 0,01
Nehrđajući čelik s 6 % Mo	–	0,01	< 0,02	< 0,01

Navedene legure su pokazale brojnim primjerima da iako su korozijski vrlo otporne, podliježu barem jednoj od sljedećih vrsta i mehanizama korozijskih napada u prirodnim vodama: napetosna korozija, starenje materijala, interkristalni i transkristalni napad, korozija u protočnim sustavima, erozijska korozija, galvanska korozija, jednolika korozija te mikrobiološki uvjetovana korozija. *Napetosna korozija* koja je u prirodnim vodama uglavnom interkristalna, javlja se kombinacijom triju faktora: pogodan materijal, agresivni okoliš i visoko naprezanje. Ovoj vrsti korozije najčešće podliježu niklene legure te čelici, a često uzrokuje mehanička oštećenja mlaznica pod tlakom te je glavni uzrok korozije u generatorima pare i u reaktorima s vodom pod tlakom. *Starenje materijala* se često susreće zajedno s problemom korozijskog zamora te je česta pojava u vodenom okolišu. Često zahvaća čelike, a smatra se da je ova pojava prisutna kada je rast pukotine u vodenom okolišu tri puta veći od one na zraku. *Interkristalna korozija* nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo vremena ostati neprimijećena, a može se javiti i bez prisutstva naprezanja. Naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala, a često se javlja u cijevima od niklenih legura. *Korozija u protočnim sustavima* uglavnom se javlja zbog velikih brzina i udarnog naleta vode, odnosno turbulencije, a ponekad i zbog prisutstva abrazivnih čestica, zbog čega dolazi do stanjivanja površine materijala, a najviše zahvaća bakar i njegove legure. Ova vrsta korozije može biti ublažena prilagođavanjem pH vrijednosti vode, povećanjem

udjela kroma u cijevima od ugljičnog čelika ili korištenjem nehrđajućih čelika. *Jednolika korozija* je jedan od najčešćih i najmanje opasnih oblika korozije, a pogađa gotovo sve vrste materijala. Tipičan primjer je jednolika korozija cjevovoda od ugljičnog čelika. Osim uobičajenih elektrokemijskih korozijskih napada, grafički prikazanih na slici 2.1., postoje i specifični biotički oblici korozije, poznatiji pod nazivom *mikrobiološki uvjetovana korozija* koji se mogu javiti u svim sustavima koji koriste prirodnu vodu, a posebno u sustavima sa stagnirajućim vodama jer su takvi uvjeti pogodni za razvoj anaerobnih bakterija, karakterističnih uzročnika ove vrste korozije.<sup>2,19,23</sup>



Slika 2.1. Različiti oblici elektrokemijskih napada koji zahvaćaju procesnu opremu.<sup>24</sup>

### 2.1.2. Elektrokemijska korozija

Korozija metala u vodi ili vodenim otopinama soli, kiselina i lužina gotovo je uvijek elektrokemijske prirode i odvija se preko niza reakcija koje uključuju prijenos elektrona i iona. To je kemijski redukcijско-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit pri kojem se odvijaju dvije usporedne parcijalne elektrokemijske reakcije, oksidacija i redukcija. Najčešće su to povratne reakcije pri kojima se brzo uspostavlja ravnoteža:

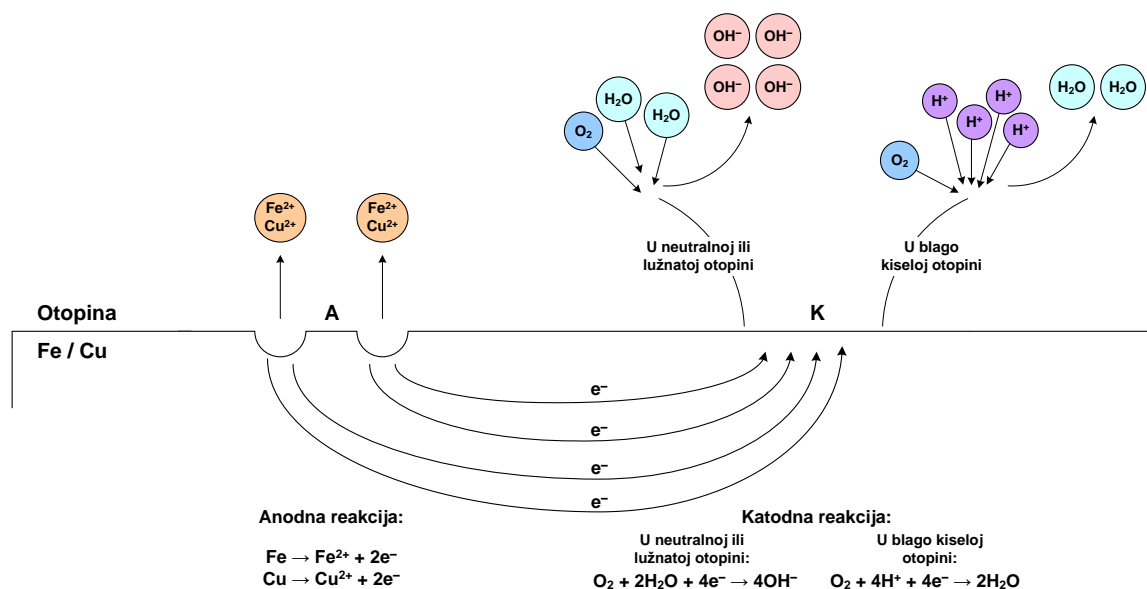


Da bi se elektrokemijska reakcija korozije odvijala, u sustavu mora biti prisutno nekoliko osnovnih elemenata: anoda i katoda među kojima mora postojati razlika kemijskih potencijala, elektrolit koji će osigurati vodljivost otopine i izvor tvari koje će se reducirati na katodi, te neki oblik povezanosti anodnog i katodnog područja kako bi se omogućio tok elektrona.

Anoda i katoda ne moraju biti isključivo dva odvojena metala, već ih mogu činiti i različita područja istog metala čija površina na mikroskopskom nivou obično nije homogena. Njezine karakteristike poput rubova, neravnina, površinskih onečišćenja ili granica zrna kod polikristalnih metala imaju različitu elektrokemijsku prirodu, što u konačnici dovodi do

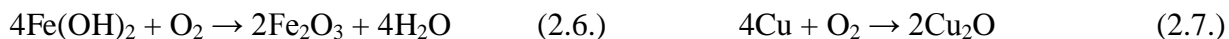
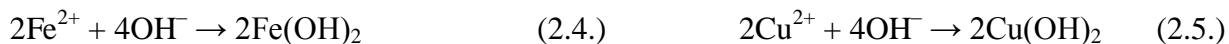
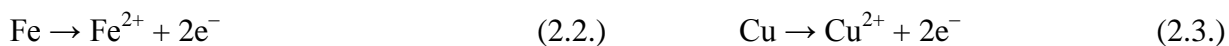
razlike u lokalnim potencijalima pa u kontaktu s elektrolitom pogoduje stvaranju anodnih i katodnih mjesta, tzv. mikro galvanskih članaka.<sup>2,25</sup>

Pod pretpostavkom da se anodna i katodna područja nalaze na istom metalu, koristeći željezo ili bakar kao pokazni metal te blago kiselu, neutralnu ili lužnatu vodenu otopinu kao elektrolit, mogu se razlučiti parcijalne elektrokemijske reakcije koje su shematski prikazane na slici 2.2.

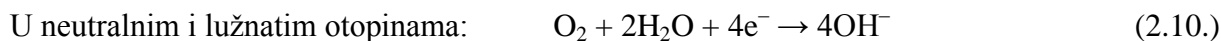
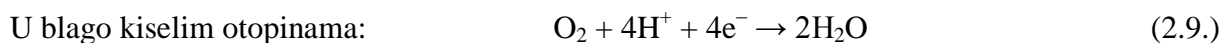
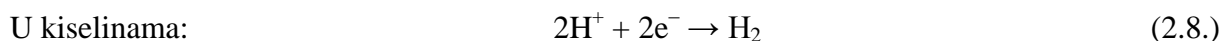


Slika 2.2. Shematski prikaz elektrokemijskog procesa korozije željeza ili bakra u neutralnoj ili lužnatoj te u blago kiseljoj vodenoj otopini (nacrtano prema<sup>25</sup>).

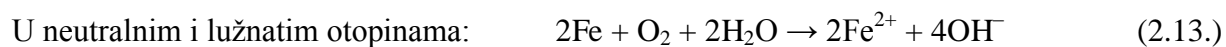
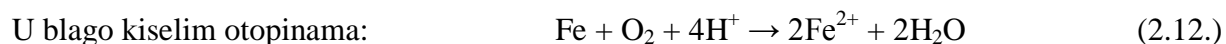
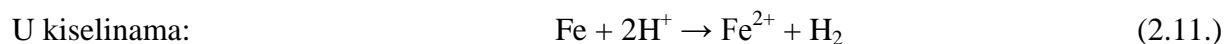
Anodna reakcija u sustavu željezo/elektrolit je oksidacija željeza u ione (2.2.), dok je u sustavu bakar/elektrolit oksidacija bakra u ione (2.3.) koji zatim prelaze u čvrste korozijske precipitate poput hidroksida (2.4., 2.5.) i oksida (2.6., 2.7.):



Dok je moguću anodnu reakciju lako predvidjeti, kod uobičajene korozije metala katodni proces u vodenoj otopini ovisi o pH i podrazumijeva redukciju vodikovih iona i/ili redukciju molekula kisika:



Ukupne reakcije procesa prijenosa elektrona i iona koji se odvijaju duž granice Fe/otopina ovisno o pH otopine (analogne reakcije dobivaju se i za Cu) glase:



Drugim riječima, korozija se događa kada se atom metala odvoji od anodne metalne površine i ulazi u otopinu u obliku iona, ostavljajući pri tome negativno nabijene elektrone u metalu. Elektroni prolaze kroz metal do katode na čijoj se površini događa redukcija elektrokemijski aktivnih tvari.

### 2.1.3. Mikrobiološki uvjetovana korozija

Pojam mikrobiološki uvjetovana korozija (engl. *microbiologically influenced corrosion* – MIC) odnosi se na sposobnost mikroorganizama i njihovih metaboličkih produkata da uzrokuju razaranje kako metalnih tako i nemetalnih materijala. Budući da je korozija međufazni proces, čija je kinetika određena fizikalno-kemijskim parametrima okoline, kao što su koncentracija kisika i soli, pH vrijednost, redoks potencijal te električna vodljivost, na sve te parametre mogu utjecati mikroorganizmi koji rastu na površini materijala. Mikroorganizmi ubrzavaju promjenu prirode korozijskog procesa ili kinetiku elektrokemijskih reakcija, a mogu biti izravno uključeni u elektrokemijske procese prijenosa elektrona ili indirektno u razne mehanizme, kao što su anodna i katodna depolarizacija, narušavanje ili regeneracija pasivnih filmova, proizvodnja korozivnih metabolita i promjena sastava površine metala.<sup>10</sup>

Glavne vrste mikroorganizama, prikazane u tablici 2.4.<sup>26</sup>, povezane s korozijom željeza, nehrđajućeg čelika te bakrenih legura, dijele se prema metaboličkim reakcijama na sulfat-reducirajuće bakterije (SRB), sulfid-oksidirajuće bakterije (SOB), željezo-oksidirajuće bakterije (IOB), mangan-oksidirajuće bakterije (MOB), kao i bakterije i gljivice koje izlučuju organske kiseline i izvanstanične polimerne čestice. Ti organizmi prirodno obitavaju u biofilmovima, često tvoreći grupacije, koje utječu na elektrokemijske procese preko udruženih metabolizama, na koje pojedinačne vrste često ne bi imale previše utjecaja.<sup>26</sup> Tako primjerice, SOB su aerobne bakterije koje oksidiraju reducirani oblik sumpora u sumpornu kiselinu, lokalno zakiseljavaju medij te na taj način stvaraju agresivne simbioze sa SRB, koje su anaerobne bakterije pa se nalaze unutar biofilma, odnosno uz površinu metala gdje je minimalna koncentracija kisika, gdje reduciraju spojeve oksidiranog sumpora kao što je

sulfat, sulfit i tiosulfat u sulfide. Mehanizam korozije metala u prisutstvu SRB vrlo je složen proces koji uključuje paralelno više procesa: katodnu depolarizaciju zbog akumuliranja vodika na katodi uz pomoć enzima hidrogenaze, anodnu depolarizaciju zbog katodne redukcije  $H_2S$  te stvaranja korozivnih metalnih sulfida, zakiseljavanje uzrokovano stvaranjem sumporovodika te izravan tok elektrona između metala i bakterija gdje sami metalni ioni predstavljaju izvor nutrijenta za rast SRB.<sup>27–29</sup> Važan dio zajednice su i mikroorganizmi koji proizvode izvanstanične polimerne tvari jer se radi o vrlo složenoj mreži ljepljivih tvorevina koje vežu biofilm za površinu materijala te kontroliraju što će i što neće ući u njega. Zahvaćanjem onečišćenja prisutnih u vodi dodatno se doprinosi stvaranju anaerobnih uvjeta pogodnih za rast SRB.<sup>28,30,31</sup> Zahvaljujući navedenoj ulozi, SRB su zaštićene od strane čitave bakterijske zajednice unutar biofilma pa je time otežano uništavanje ovih vrsta bakterija koje se smatraju glavnim uzročnicima mikrobiološki uvjetovane korozije.

Tablica 2.4. Glavne vrste mikroorganizma koje napadaju metalne konstrukcije.<sup>26</sup>

Mikroorganizam	Ugroženi metali	Metaboličke reakcije
<i>Desulfovibrio</i>	željezo i čelik, bakrene legure	koriste vodik za redukciju $SO_4^{2-}$ u $S^{2-}$ i $H_2S$
<i>Desulfotomaculum</i>	željezo i čelik, nehrđajući čelik	reduciraju $SO_4^{2-}$ u $S^{2-}$ i $H_2S$
<i>Desulfomonas</i>	željezo i čelik	reduciraju $SO_4^{2-}$ u $S^{2-}$ i $H_2S$
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	željezo i čelik, bakrene legure	oksidiraju sumpor i sulfide u $H_2SO_4$
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	željezo i čelik	oksidiraju $Fe^{2+}$ u $Fe^{3+}$ ione
<i>Gallionella</i>	željezo i čelik, nehrđajući čelik	oksidiraju $Fe^{2+}$ u $Fe^{3+}$ ione i $Mn^{2+}$ u $Mn^{3+}$ ione
<i>Leptothrix</i>	željezo i čelik	oksidiraju $Fe^{2+}$ u $Fe^{3+}$ ione i $Mn^{2+}$ u $Mn^{3+}$ ione
<i>Sphaerotilus</i>	željezo i čelik, nehrđajući čelik	oksidiraju $Fe^{2+}$ u $Fe^{3+}$ ione i $Mn^{2+}$ u $Mn^{3+}$ ione
<i>Pseudomonas</i>	željezo i čelik, nehrđajući čelik	pojedine vrste reduciraju $Fe^{3+}$ u $Fe^{2+}$ ione

### 2.1.3.1. Rast biofilma na metalnoj površini

Mikroorganizmi, uključujući bakterije, gljivice, alge i protozoe, mogu se taložiti na površini metala, uklopiti u sluz, u tzv. izvanstanične polimerne tvari (engl. *exopolymer*

*substance* – EPS), čime mogu tvoriti slojeve koji se nazivaju biofilm.<sup>32</sup> Od najvećeg značaja za industrijska postrojenja i vodeni medij su bakterijski biofilmovi jer su zaslužni za stvaranje naslaga, primjerice na opremi za prijenos topline, gdje osim korozijskih procesa, može doći i do promjene koeficijenta prijenosa topline te do izmjene režima strujanja fluida.<sup>33</sup> Isto tako, mikroorganizmi kada su uklopljeni u biofilme mnogo su otporniji na mnoge kemikalije i biocide te ih je teže ukloniti, a neke bakterije čak imaju sposobnost razgradnje inhibitora korozije s površine metalne konstrukcije.<sup>26,33</sup> Poznato je kako metabolička aktivnost organizama unutar biofilмова može uzrokovati promjenu pH vrijednosti, čak i za više od 3 jedinice, što je posebno značajno za korozijske procese na površini metala.<sup>32</sup>

Rast biofilma u industrijskim vodnim sustavima gotovo je neizbježan fenomen na površinama metala koji su direktno uronjeni u vodu ili se nalaze u vlažnim sredinama.<sup>33</sup> Tijekom ranih faza razvoja biofilma najprije se tragovi organskih tvari adsorbiraju na površinu i tvore primarni sloj<sup>34</sup>, a prvotno vezanje bakterija za površinu odvija se pomoću povratnih adsorpcijskih procesa, koji su regulirani elektrostatskim privlačenjem i fizikalnom adsorpcijom.<sup>35,36</sup> Potrebno je naglasiti da jačina privlačnih sila ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima supstrata i stanju površine metala, primjerice o hidrofobnosti i površinskom naboju.<sup>37</sup> Već nakon nekoliko minuta od prvotnog vezanja bakterije proizvode EPS kojima se dodatno pričvršćuju na površinu metala, imobilizirane bakterije se i dalje razmnožavaju, proizvode sve više EPS, a biofilm dobiva svoju ravnotežnu debljinu od oko 500 do 1000  $\mu\text{m}$ . Povećanjem debljine biofilma, difuzija otopljenih plinova i nutrijenata iz okolne vode postaje otežana pa se pojedini mikroorganizmi desorbiraju s njega ili ugibaju. Kako biofilm postupno slabi, protok vode ga otkida s površine metala, a područja bez biofilma ponovno koloniziraju novi mikroorganizmi i proces se kružno ponavlja, ostavljajući uvijek stalnu prosječnu debljinu biofilma od 500 do 1000  $\mu\text{m}$ .<sup>38</sup>

Rast biofilma na površini metala uvelike ovisi o dostupnosti nutrijenata, temperaturi i pH vrijednosti vode, brzini protoka i turbulencijama fluida, stupnju onečišćenja prirodnih voda te o stanju metalne površine. Građa i struktura biofilma najviše ovisi o svojstvima medija, naročito o brzini protoka medija koji utječe i na dostupnost nutrijenata, mogućnost vezanja stanica za površinu uronjenog metala te na konačnu debljinu nastalog sloja. Eksperimentalno je dokazano da je biofilm u vodi male brzine strujanja vrlo nekompaktan i lako se uklanja s površine, dok je biofilm u protočnom sustavu mnogo tanji i gušći pa se kao iskustveno pravilo uzima brzina protoka iznad 1,0 m/s koja se preporuča za cjevovode kroz koje protječe prirodna voda. Povećanje protoka, s ciljem smanjenja bioloških naslaga, nije uvijek najbolje



rješenje jer može doći do erozije cjevovoda, ovisno o korištenom materijalu. Primjerice bakar je podložan eroziji kod brzina strujanja većih od 1,5 m/s. U stagnirajućim ili mirnim vodama gotovo uvijek dolazi do problema vezanih uz stvaranje naslaga, u većini slučajeva medij postaje anaeroban pa zbog pomora i razlaganja aerobnih organizama dodatno se povećava koncentracija organske tvari. Sposobnost vezanja bakterija ovisi i o stanju metalne površine, primjerice ispitivanjem vezanja bakterije *Pseudomonas fluorescens* pri stalnoj brzini strujanja vode kroz cijevi od različito tretiranih nehrđajućih čelika 316, dokazano je da na glatkoj površini strojno poliranog metala nastaje 35 % manje količine biofilma, nego kod netretiranih cijevi od istog metala.<sup>38</sup>

### 2.1.3.2. Uloga biofilma na metalnoj površini

Biofilm utječe na međudjelovanje između površine metala i okoliša, a ovisno o uvjetima stvaranja biofilma, njegova će uloga biti poticanje ili inhibicija korozijskog procesa na površini metala.<sup>31</sup>

Tako biofilm nataložen na površinu može tvoriti difuzijsku barijeru za određene kemijske spojeve, kao primjerice zreli biofilm sastavljen od mikrobnih stanica i njihovih metaboličkih produkata koji sprječava difuziju kisika na katodna područja metala te difuziju agresivnih aniona, kao što su kloridi, na anodna područja. S druge strane otežana je difuzija metaboličkih produkata iz biofilma prema okolini.<sup>29</sup>

Nejednolika raspodjela biofilma i korozijskih produkata može stvoriti diferencijalni aeracijski članak na način da nastala anaerobna područja ispod kolonije mikroorganizama postaju anodna te se na njima odvija otapanje metala, dok se na katodnim područjima, opskrbljenim kisikom, odvija reakcija redukcije kisika, čime biofilm utječe na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta na površini metala. Difuzija kisika u vodenom mediju je često ometana difuzijom i reakcijom kojom nastaju aerobni metaboliti u biofilmu. Mijenjanjem strukture anorganskih pasivnih slojeva i povećanjem njihove topljivosti, biofilm utječe na njihovo uklanjanje s površine metala pa neki metabolički produkti mogu uzrokovati MIC. Primjerice, bakterije mogu reducirati netopljive  $Fe^{3+}$  u  $Fe^{2+}$  ione pa dolazi do pojave lokaliziranog korozijskog napada ispod kolonija mikroorganizama kao posljedica diferencijalnih aeracijskih članaka između pokrivenih i nepokrivenih dijelova metalne površine.<sup>27,36</sup> Isto tako, uklanjanje biofilma može uzrokovati uklanjanje anorganskih pasivnih, zaštitnih slojeva što može rezultirati nejednolikom raspodjelom korozijskih produkata po površini metala, čime određeni dijelovi metala ostaju nezaštićeni. Primjerice, na površini

legure bakra i nikla mogu se nataložiti bakterije i drugi mikroorganizmi nakon dužeg perioda izloženosti vodi usprkos tome što takve legure nisu sklone obrastanju. Pri tome, bakterije mogu biti zaglavljene između slojeva korozivskih produkata i slojeva EPS.<sup>30,34</sup>

Stoga, uloga biofilma u poticanju ili inhibiciji korozivskih procesa na površini metala može biti različita te se može odvijati kao paralelni ili slijedni proces, a može uzrokovati i povećanje koncentracije raznih agresivnih nusprodukata mikrobioloških metabolizama.

## 2.2. Nehrdajući čelici

Nehrdajući čelik je zajednički naziv za korozivski postojane slitine željeza s kromom kao osnovnim legirnim elementom. Europska norma EN 10088-1:2005<sup>39</sup> definira nehrđajuće čelike kao slitine željeza koje sadrže najmanje 10,5 % kroma i maksimalno 1,2 % ugljika. Krom je element koji ovu veliku i složenu skupinu legura čini korozivski postojanima, a maseni udio od 10,5 % kroma nužni je minimum za spontanu reakciju s kisikom, pri čemu na površini nastaje tanak, približno 1 – 5 nm debljine, oku nevidljiv, zaštitni sloj oksida zvan pasivni film. Upravo spontano nastajanje dobro prijanjajućeg i netopljivog površinskog pasivnog filma koji sprječava daljnju difuziju kisika na površinu i sprječava oksidaciju željeza u matrici legure te njegovo izvanredno svojstvo samoobnavljanja nakon oštećenja jamči otpornost čelika na koroziju. Osim legiranja s kromom, da bi čelik bio korozivski postojan (pasivan), mora biti ispunjen još jedan uvjet, a to je postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture, radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase.

Zbog odlučujućeg utjecaja na fizikalna i mehanička svojstva, najčešći kriterij podjele nehrđajućih čelika upravo je njihova kristalografska struktura na sobnoj temperaturi, a nazivi klasa: feritni, austenitni, martenzitni i austenitno-feritni (dupleks) čelici, potječu od alotropskih modifikacija željeza kao osnovne komponente svih čelika. Svaka klasa obuhvaća niz slitina koje se zbog različitih udjela legirnih elemenata razlikuju u kemijskom sastavu pa su prema tome, radi lakšeg snalaženja, razvijeni standardizirani sustavi označavanja čelika. Uobičajene oznake uključuju AISI (*American Iron and Steel Institute*) sustav koji se koristi u SAD-u i europski standard koji je prilagođen za primjenu u Europskoj uniji.<sup>39,40</sup> Najčešće korišten AISI sustav opisuje tri serije nehrđajućih čelika: serije 200 i 300 označavaju austenitne Cr–Mn odnosno Cr–Ni nehrđajuće čelike, dok se serija 400 odnosi na feritne i martenzitne čelike.<sup>40</sup>

### 2.2.1. Sastav, svojstva i primjena austenitnih nehrđajućih čelika

Austenitni čelici su najveća i uporabno najvažnija skupina unutar obitelji nehrđajućih čelika.<sup>41</sup> Uobičajeni sastav ovih slitina je 16 – 26 % kroma, 8 – 20 % nikla te udio ugljika u rasponu od 0,03 % do 0,15 %. Plošno centrirana kubična struktura austenitnih čelika postojana je u širokom temperaturnom rasponu (od tališta do vrlo niskih temperatura), što je posljedica pomno odabranih omjera legirnih elemenata koji promiču nastajanje austenitne, ali i feritne strukture.<sup>42</sup> Dodatkom legirnih elemenata izravno ili utjecajem na mikrostrukturu poboljšavaju se korozijska i mehanička (tvrdoća, čvrstoća, duktilnost, obradivost i dr.) svojstva čelika.

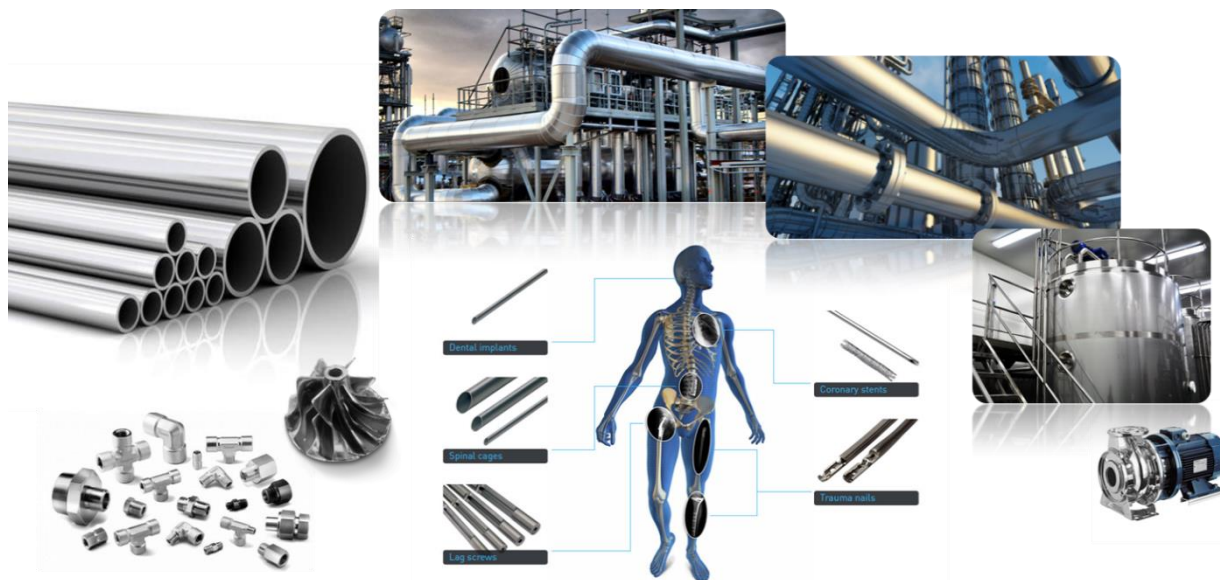
Tako je primarna uloga *nikla* stvaranje i stabilizacija austenitne strukture koja materijalu daje visoku čvrstoću, duktilnost i tvrdoću. Iako nema izravan utjecaj na stvaranje pasivnog filma, nikal značajno pogoduje otpornosti na koroziju, posebno u kiselim sredinama, te povisuje žilavost konstrukcijskih čelika. Odgovoran je i za nemagnetična svojstva austenitnih čelika. *Molibden* u sinergiji s kromom povećava stabilnost pasivnog filma i snažno utječe na povećanje otpornosti na rupičastu koroziju u sredini bogatoj kloridima, klorovodičnoj kiselini i razrijeđenoj sumpornoj kiselini te koroziju u procjepu. Molibden kao i krom podržava nastajanje feritne faze, povećava prokaljivost i čvrstoću čelika te sprječava pojavu visokotemperaturne krhkosti. *Mangan* se najčešće koristi kao deoksidator i desulfurizator tijekom proizvodnje čelika. Zbog velikog afiniteta prema sumporu, mangan stvara sulfid čime se sprječava negativno djelovanje FeS. Također stabilizira austenitnu strukturu, povećava prokaljivost čelika, a u nezakaljenim čelicima poboljšava čvrstoću i žilavost. *Silicij* se često koristi kao sredstvo za deoksidaciju, stabilizator je ferita te kao legirajući element povisuje čvrstoću, otpornost prema trošenju, prema djelovanju topline i granicu razvlačenja. *Sumpor* se dodaje u vrlo niskim udjelima zbog mogućnosti nastajanja sulfida te smanjenja otpornosti na jamičastu koroziju, a koristi se za poboljšanje obradivosti materijala. *Dušik*, koji se u nelegiranim i niskolegiranim čelicima smatra štetnim, ciljano se dodaje u austenitne nehrđajuće čelike jer stabilizira austenitnu strukturu, povećava otpornost na rupičastu i koroziju u procijepu, usporava stvaranje štetnih sekundarnih faza (kromovih karbida), a kao intersticijski element povećava žilavost. Iako se *ugljik* ne smatra legirnim već sastavnim elementom čelika, njegova uloga u nehrđajućim čelicima je veoma važna. Ugljik povećava čvrstoću čelika i stabilizira austenitnu strukturu. Međutim, krom kao element s velikim afinitetom prema ugljiku ima svojstvo stvaranja precipitata kromovih karbida koji se izlučuju na granicama zrna što može kompromitirati korozijsku otpornost pa je posljedica senzibilizacija mikrostrukture, odnosno lokalno smanjenje koncentracije kroma dostupnog za

stvaranje pasivnog filma i nastajanje lokalne interkristalne korozije. Jedna od metoda prevencije, uz smanjenje udjela ugljika, uključuje i dodatak drugih elemenata s jakim afinitetom prema ugljiku poput titana i niobija.<sup>41,43</sup>

Za stvaranje i stabilizaciju austenitne mikrostrukture najzaslužniji je visoki udio nikla uz koji se najčešće dodaju mangan, dušik i bakar. Ovi elementi u stabilizaciji austenitne strukture zajednički moraju prevladati djelovanje kroma i drugih feritotvoraca (molibdena, titanija i niobija). Osim što utječu na mikrostrukturu, legirni elementi poput Mo, Ti ili Cu poboljšavaju svojstva austenitnih čelika i čine ih pogodnima za mnoge zahtjevne primjene.<sup>42,43</sup> Stoga, ključne osobine ove vrste nehrđajućih čelika su izvrsna korozijska otpornost (posebno na atmosfersku koroziju i koroziju pri povišenoj temperaturi), postojanost na visokim i vrlo niskim temperaturama, dobra obradivost i zavarljivost te duktilnost. Od ostalih karakteristika važno je spomenuti da nisu magnetični i ne mogu se očvrnuti toplinskom obradom, nego samo hladnom deformacijom.<sup>42</sup>

Najčešće primjenjivani austenitni nehrđajući čelici iz serije AISI 300 (Cr–Ni legure) su čelici tipa 304 i 316. Čelik tipa 304 sadrži oko 18 % Cr i 8 % Ni i temeljni je čelik austenitne skupine. Međutim, sa stajališta korozijske otpornosti prednost imaju čelici tipa 316 odnosno 316L, gdje se oznaka L odnosi na sniženi maseni udio ugljika, čime je smanjena mogućnost senzibilizacije te je izbjegnuta interkristalna korozija na granicama zrna nakon zavarivanja ili izlaganja visokoj temperaturi.<sup>42</sup> Ovi Cr–Ni–Mo austenitni čelici razvijeni su, dodatkom 2 – 3 % molibdena, kako bi se poboljšala opća, ali i lokalizirana otpornost na koroziju u brojnim agresivnim sredinama, poput sredina koje sadrže halogenidne ione.<sup>42</sup>

Danas se važnost korozijski postojanih čelika najbolje očituje u nizu područja koji se oslanjaju na njihovu uporabu poput arhitekture, brodogradnje, građevinarstva, automobilske, kemijske i drugih industrija te medicine počevši od medicinskih instrumenata pa do implantata.<sup>41</sup> Važno je istaknuti da je tip čelika 316L, uz primjenu kao konstrukcijski materijal, koji se u industriji koristi za izradu različitih cjevovoda, pumpi i spremnika, cijevi rashladnog sustava, posuda s vodom pod tlakom, različitih izmjenjivača topline i slično, našao svoju primjenu i u biomedicini kao kirurški implantatni materijal za pločice lubanje, ortopedske pločice, zubne implantate, proteze i slične svrhe zbog niske cijene, lagane proizvodnje i biokompatibilnosti, a neke od primjena čelika 316L prikazane su na slici 2.3.



Slika 2.3. Primjeri različitih primjena nehrđajućeg čelika 316L.

## 2.2.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

### 2.2.2.1. Pasivni film

Nehrđajući čelici spadaju u grupu metalnih materijala čija se korozijska otpornost zasniva na spontanom stvaranju tankog oksidnog, pasivnog filma, koji djeluje kao barijera između površine metala i agresivnog okoliša, a može usporiti korozijsko otapanje metala i za nekoliko redova veličine.<sup>44-47</sup> Korozijska otpornost nehrđajućih čelika kontrolirana je fizikalno-kemijskim svojstvima pasivnog filma koja ovise o kemijskom sastavu slitine, pH, temperaturi te koncentraciji aniona u elektrolitu.<sup>44</sup>

U smislu kemijskog sastava struktura filma često se opisuje kao dvosloj koji se sastoji od unutarnjeg oksidnog sloja i vanjskog sloja hidroksida.<sup>48</sup> Iako kemija pasivnog filma jako ovisi o uvjetima pasivacije, zajednički je stav da je krom ključni element koji značajno poboljšava korozijsku otpornost čelika te da su pasivni filmovi na nehrđajućim čelicima obogaćeni kromovim oksidima i hidroksidima.<sup>46-48</sup> Tako su Costa i sur.<sup>49</sup> dokazali da inicijalni film koji na zraku nastaje na površini čelika 316L nakon poliranja i odmaščivanja s etanolom je homogen, a sastoji se od 50 % željezovih te 50 % kromovih oksida s prosječnom debljinom od 2,5 do 3 nm, dok u kiselim otopinama sadržaj kromovih oksida u filmu može doseći i do 80 %. Liu i sur.<sup>50</sup> su pokazali da se u jako kiselim otopinama 3,5 % NaCl (pH 0,8) vanjski sloj primarno sastoji od  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , dok se pri pH 5 sastoji od  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksida. Pri tome, promjena pH vrijednosti ne utječe na strukturu i sastav unutarnjeg filma, koji se osim  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sastoji i od oksida željeza te molibdena. Željezo je u filmu prisutno u tri oksidacijska stanja kao  $\text{FeO}$ ,

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dok se molibden najčešće javlja u obliku oksida s oksidacijskim stanjem molibdena IV ili VI, čija raspodjela kroz film može biti ujednačena<sup>46</sup> ili u obliku dvosloja<sup>47,50</sup>. Dvoslojna struktura podrazumijeva Mo u obliku najvjerojatnije  $\text{MoO}_2$  u unutarnjem oksidnom sloju, dok je u vanjskom sloju dominantna molibdatna  $\text{MoO}_4^{2-}$  vrsta. Ugradnjom  $\text{MoO}_4^{2-}$  vanjski sloj filma postaje kation-selektivan ili se to svojstvo već uzrokovano prisutnošću  $\text{CrO}_4^{2-}$  iona dodatno pojačava. Nastali bipolarni film smanjuje ionsku struju i opire se prodoru aniona poput  $\text{Cl}^-$  pa na taj način povećava stabilnost pasivnog filma te sposobnost odupiranja od lokalizirane korozije, rupičaste i korozije u procijepu, koje nastaju u sredinama bogatim kloridima.

Međutim, iako se na površini može formirati dvoslojna pa čak i troslojna struktura pasivnog filma, ovisno o sastavu legure, uvjetima oksidacije (atmosfera oksidacije, vrijeme i temperatura) te sastavu okoliša u kojem se primjenjuje čelik (morski, industrijski, onečišćeni okoliš)<sup>41,51,52</sup>, formirani pasivni filmovi nisu savršeni i različiti nedostaci uzrokuju pojavu defekata u filmu koji su preferirana mjesta za razvoj lokalizirane korozije slitine. Isto tako, osim u industriji, upotreba nehrđajućeg čelika 316L u medicini kao biomaterijala za izradu kirurških implantata je ograničena zbog njegove sklonosti rupičastoj koroziji u kloridnom mediju jer uzrokuje propadanje implantata i otpuštanja Fe, Cr i Ni iona koji mogu djelovati kao alergeni i kancerogeni.<sup>53,54</sup>

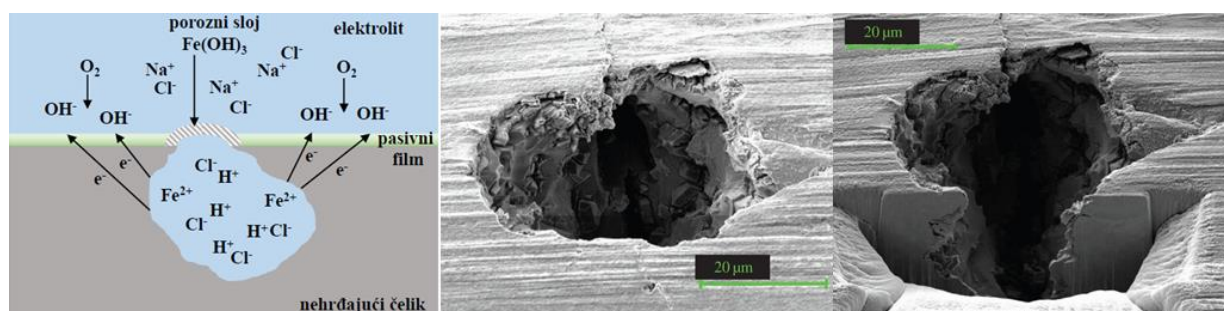
#### 2.2.2.2. Rupičasta korozija

Nehrdajući čelici podložni su nekim oblicima lokalizirane korozije kao što su rupičasta korozija, korozija u procijepu, interkristalna korozija, napetosna korozija, galvanska korozija te selektivno otapanje. Dok je jednoliku koroziju lako uočiti jer se odvija preko cijele površine, lokalnu koroziju je teško predvidjeti i kontrolirati jer se odvija na mikro razini i često je povezana s teško dostupnim dijelovima materijala, a može dovesti do ozbiljnih preranih oštećenja materijala.

Rupičasta korozija smatra se najčešćim i jednim od najopasnijih oblika korozije nehrđajućih čelika. Nastanak ovog oblika korozije usko je vezan uz prisutnost agresivnih aniona u elektrolitu i razaranje pasivnog filma. Najvažnijim uzročnikom smatraju se kloridni ioni ( $\text{Cl}^-$ ), iako rupičastu koroziju mogu potaknuti i drugi anioni naročito  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$ .<sup>55-57</sup> Više je razloga zašto se upravo kloridni ioni najčešće povezuju s rupičastom korozijom. Kloridi su anioni jake kiseline, a brojni metalni kationi su značajno topljivi u kloridnim otopinama. Nadalje, kao relativno mali anioni lagano difundiraju kroz pasivni sloj i ometaju pasivaciju.<sup>55</sup>

Svemu navedenom doprinosi i njihova sveprisutnost kako u morskom okolišu, industrijskim postrojenjima, ali i ljudskom tijelu.

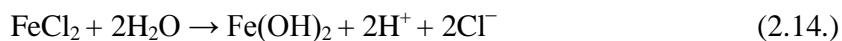
Razvoj lokalizirane korozije odvija se u tri faze. Proces započinje lokalnim narušavanjem pasivnosti i iniciranjem rupičastih oštećenja, zatim nastupa faza metastabilnog rasta koju slijedi ili brza repasivacija ili stabilan rast rupica.<sup>58,59</sup> Faza narušavanja pasivnog filma i začetak stvaranja rupičaste korozije, odnosno nukleacije, može se opisati jednim od tri osnovna mehanizma: prodiranje ili penetracija agresivnog iona, koji uključuje prijenos agresivnih iona kroz pasivni film do granice oksidnog sloja gdje se odvija otapanje metala, zatim adsorpcija agresivnih iona na površinu pasivnog filma, gdje se stvaraju topljivi površinski kompleksi s metalnim kationima iz filma koji se otapaju što dovodi do stanjivanja pasivnog filma te pucanje filma, odnosno mehaničko oštećenje pasivnog filma uslijed čega manji dijelovi metalne površine ostaju izloženi elektrolitu.<sup>55,57,58</sup> Nakon nukleacije rupice ulaze u fazu tzv. metastabilnog rasta koja ovisi o održivosti poroznog sloja metala, koji djeluje kao barijera toku struje (omska kontrola) i difuziji iona (difuzijska kontrola) što pomaže održavanju agresivnog okruženja unutar rupice. Istraživanja su pokazala da su nakupljanje agresivnih iona (klorida) i lokalno snižavanje pH vrijednosti unutar rupice neophodni uvjeti stabilnog rasta oštećenja. Osnovne elektrokemijske i kemijske reakcije uključene u proces rasta rupičastog oštećenja prikazane su shematski na slici 2.4.



Slika 2.4. Shematski prikaz mehanizma rasta<sup>60</sup> te SEM mikrografija<sup>61</sup> rupičastog oštećenja nehrđajućeg čelika.

Difuzijska barijera je osim zaštitnim slojem osigurana i samom geometrijom rupice, a zbog otežane difuzije unutrašnjost rupice osiromašena je kisikom. Katodna reakcija redukcije kisika stoga je ograničena na površinu čelika dok se u rupici gotovo isključivo odvija anodno otapanje željeza te ostalih konstituenata čelika. Kako se otapanjem metala proizvodi višak kationa u rupici, zbog očuvanja elektroneutralnosti sredine, kloridni ioni iz mase otopine ulaze u rupicu i stvara se  $\text{FeCl}_2$ . Zbog hidrolize  $\text{FeCl}_2$ , koja je prikazana u jednadžbi 2.14., i

izostanka lokalne katodne reakcije, nastala kloridno kisela sredina je vrlo agresivna što sprječava repasivaciju i potiče daljnje napredovanje korozije pa se rast rupičastog oštećenja smatra autokatalitički stabiliziranim procesom.<sup>62</sup>



Skлонost nehrđajućih čelika serije 300 prema rupičastoj koroziji ovisi o nizu čimbenika koji samostalno ili uzajamno utječu na razvoj i održanje ovog oblika lokalne korozije, kao što su sastav i koncentracija elektrolita, pH, temperatura, brzina strujanja elektrolita, hrapavost površine te sam kemijski sastav materijala. Malik i sur.<sup>63</sup> su pokazali da niska pH vrijednost, visoka koncentracija klorida te mirujući elektrolit najpovoljniji uvjeti nastanka i širenja rupica na nehrđajućem čeliku AISI 316L.

### 2.2.2.3. Ostali lokalizirani oblici korozijskih napada

#### *Korozija u procjepu*

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjepa između pojedinih dijelova konstrukcije od nehrđajućih čelika dovode do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika zbog karakterističnih značajka medija. Metalni ioni otpušteni prilikom korozije (prvenstveno krom) dovode do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje uzrokuju migraciju i nagomilavanje kloridnih iona unutar procjepa. Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma koji štiti nehrđajući čelik od korozije nužna neometana prisutnost kisika, svaka nehomogenost, kao što je procjep nastao konstruktivnim rješenjem, pregrubo obrađena površina, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl., može dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar stvorenih procjepa te dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjepa) i katodnih mjesta (ostatak konstrukcije – izvan procjepa), do vrlo velikih brzina razaranja. Slično kao i kod rupičaste korozije, čelici s većim udjelima kroma i molibdena značajno su otporniji na pojavu korozije u procjepu.

#### *Napetosna korozija*

Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija materijala, prisutnih vlačnih naprezanja uzrokovanih zaostalim ili radnim naprezanjima i značajke medija, kao što su prisutnost klorida ili kisika te minimalna temperatura od 60 °C, dovode do pojave pukotina



na materijalu. Radi se o vrlo složenoj pojavi podložnoj utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene. Austenitni Cr–Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije, a pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal).

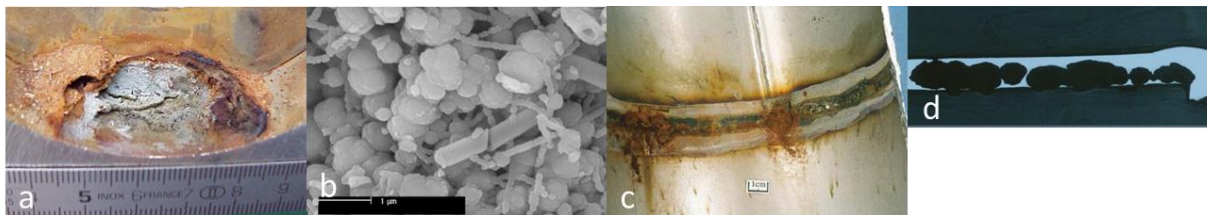
#### *Interkristalna korozija*

Interkristalna korozija predstavlja posebno opasan oblik korozije jer se radi o korozijskom napadu duž granice kristalita (zrna), čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad cijelog dijela. Po granicama zrna izlučuju se nečistoće i različiti spojevi legiranih elemenata (npr. karbidi ili oksidi) različitog potencijala u odnosu na okolna zrna. Ovaj oblik korozije posebno je opasan kod austenitnih Cr–Ni cijevi kroz koje struji agresivni medij jer razaranje materijala počinje na unutrašnjoj i napreduje prema vanjskoj površini.

#### *2.2.2.4. Mikrobiološki uvjetovana korozija*

U prirodnim vodama mikrobiološki uvjetovana korozija i stvaranje biofilma na površini nehrđajućeg čelika je najvjerojatniji i najčešći oblik korozijskog napada, posebice u prirodnim površinskim vodama sa smanjenom koncentracijom kloridnih iona. Osim ubrzanog nastanka lokalizirane rupičaste korozije u kritičnim točkama nakupljanja i zadržavanja vode, kao što su zglobovi i uglovi unutar konstrukcija, posebice u stagnirajućim prirodnim vodama s nižom pH vrijednošću ili visokom koncentracijom klorida, mikrobiološki uvjetovana korozija se najčešće javlja uz varove metala zbog nehomogene strukture legure. Primjerice, u cijevima rashladnog sustava elektrana koje koriste riječnu ili jezersku vodu pokazalo se da je čak 50 % varova zahvaćeno dubokom rupičastom korozijom.<sup>26,33</sup> Na slici 2.5. prikazani su primjeri na nehrđajućem čeliku 316L mikrobiološki uvjetovanih korozijskih napada: (a, b)<sup>64</sup> koroziju u procjepu u protupožarnom sustavu koji je koristio pitku vodu s 100 – 130 mg/L klorida pri temperaturi od 10 °C nakon samo 2 godine upotrebe te (c, d)<sup>65</sup> rupičastu koroziju u kondenzatorskim cijevima nakon nekoliko mjeseci upotrebe podzemnih voda s 120 mg/L klorida pri protoku od 1 m/s te maksimalnoj temperaturi od 30 °C. U prvom slučaju je analizom korozijskih produkata ustanovljen pomak potencijala te prisutstvo tvari mikrobiološkog podrijetla pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je u drugom slučaju EDS analizom korozijskih produkata koji su prekrivali rupice ustanovljena visoka

koncentracija Mn, Cr, Fe te manja količina S, P i Cl. Mikrobiološkim testovima ustanovljeno je prisustvo aerobnih te SRB bakterija.



Slika 2.5. Primjeri mikrobiološki ubrzanih korozijskih napada na nehrđajućem čeliku 316L.<sup>64,65</sup>

Brojnim analizama korodiranih industrijskih sustava utvrđeno je da kod mikrobiološki uvjetovane korozije nehrđajućeg čelika gotovo uvijek dolazi do formiranja sluzavih nakupina na površini metala ispod koje se često javljaju mrlje i rupičasta korozija, a brojnim analizama utvrđeno je da se tamne mrlje i rupice najčešće sastoje od željeza, kroma, nikla, ugljika i kisika, a još mogu biti prisutni sumpor, silicij, mangan, aluminij i klor u tragovima.<sup>33</sup>

### 2.3. Legure bakra i nikla

Bakar je metal sjajne crvenkaste boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv, poznat po svojoj izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te dobroj otpornosti prema koroziji u brojnim korozivnim sredinama. S godišnjom potrošnjom od više od 15 milijuna tona, treći je najvažniji metalni materijal u svijetu, nakon čelika i aluminijske. Njegova svojstva korozijske otpornosti i mehaničke čvrstoće poboljšavaju se legiranjem, a s razvojem industrijalizacije broj i potreba za legurama bakra neprestano raste pa su trenutno bakrene legure zbog svoje korozijske otpornosti jedne od najvažnijih legura koje pripadaju skupini tzv. neželjeznih materijala. Trenutno je poznato više od 400 vrsta bakrenih legura, od kojih svaka ima jedinstvenu kombinaciju svojstava kako bi zadovoljila potrebe u različitim uvjetima primjene.<sup>66</sup> Danas bakrene legure imaju važnu poziciju među metalnim materijalima zbog velike raznolikosti metalurških, fizikalnih i kemijskih svojstava pa se one koriste u mnogim područjima, od elektrotehnike, vodoopskrbe, graditeljstva i arhitekture, strojarstva, automobilske industrije, kemijske industrije, posebice za konstrukcije uronjene u morsku vodu, pomorsku industriju, do medicinske svrhe. Legure bakra i nikla (CuNi) su razvijene posebno za primjene u morskom okolišu u 1950-ima kada je glavni cilj bio razviti leguru pogodnu za cijevne izmjenjivače topline i cjevovode. Iako su prvenstveno bile razvijene kako

bi imale otpornost na koroziju u morskoj vodi, uskoro je prepoznato da legure također pokazuju dobru otpornost na obrastanje.<sup>67</sup>

### 2.3.1. Sastav, svojstva i primjena CuNi legura

Svojstva bakra, posebice mehanička čvrstoća i korozijska otpornost, poboljšavaju se dodatkom odgovarajućih legirajućih elemenata. Glavni legirni element CuNi legura, *nikal*, dodaje se radi poboljšanja čvrstoće, korozijske otpornosti i povećanja tendencije prema pasivnosti, omogućava rad kod većih protoka u vodenim sustavima te smanjuje toplinsku i električnu vodljivost. Najčešće se udio nikla u ovoj vrsti bakrene legure kreće od 8,5 do 45 %, a najpoznatije i najzastupljenije su legure s 10 i 30 % Ni. Legure bakra i nikla su srebrne boje, metalnog sjaja, a radi poboljšanja svojstava dodaju im se još i legirajući elementi poput mangana, željeza i kositra.

*Mangan* se dodaje u taline u svrhu uklanjanja kisika i sumpora iz smjese, povećava rastezljivost i vlačnu čvrstoću, osobito temperaturu omekšavanja. Osim toga, povećava i korozijsku otpornost u morskoj vodi. *Željezo* (do oko 2 %) otopljeno u matrici legure dodaje se kako bi se povećala korozijska otpornost legura jer olakšava formiranje jednolikog, čvrsto vezanog zaštitnog sloja na površini legure, posebice pri visokim protocima. Obje legure (90/10 i 70/30) sadrže male, ali izuzetno bitne količine željeza i mangana koji su odabrani kako bi ovim legurama pružili najbolju kombinaciju željenih svojstava u morskom okolišu. *Kositar* povećava vlačnu čvrstoću rastezanja, korozijsku otpornost u uvjetima visokih temperatura i otpornost na habanje CuNi legura. *Silicij* povećava mehaničku čvrstoću i duktilnost, *niobij* vlačnu čvrstoću, a mogu se još dodati i elementi poput olova, cinka, titana, fosfora, kroma, aluminijska i berilija kojim se dobivaju neka specifična svojstva, dok su neželjene primjese elementi arsen, sumpor, antimon i telurij.

CuNi legure ubrajaju se među materije otporne na koroziju u različitim uvjetima. Otporne su na vlagu, neoksidirajuće kiseline, slane otopine, organske kiseline te suhe plinove, kao što su kisik, sumporov dioksid, ugljični dioksid i slično. Također su otporne na napetosnu koroziju, niska je tendencija prema selektivnoj koroziji, a rupičasta korozija je rijetka pojava. Legure sa 10 – 30 % nikla imaju dobru otpornost čak i u toplim morima i pri visokim protocima. Otporne su na koroziju do prosječnih brzina protoka od 6 m/s, međutim, ograničenja se ne smiju prekoračiti jer se pri tome uništava površinski film na metalu. Dodatak male količine željeza u legure dodatno poboljšava adheziju zaštitnog filma, a time i otpornost na erozijsku koroziju, posebno u morskoj vodi i drugim korozivnim vodama kao što

su slatke i rudarske vode. CuNi legure pokazuju odličnu vlačnu čvrstoću pri niskim i visokim temperaturama, a dodatkom nikla i željeza dodatno se poboljšavaju mehanička svojstva, ne samo na sobnoj, već i na višim temperaturama.<sup>68</sup>

Kao i ostali materijali, CuNi legure također imaju neka ograničenja u upotrebi. Iako su čvršće od bakra, CuNi legure imaju manju mehaničku čvrstoću od nekih vrsta čelika. Međutim, ova činjenica je od male važnosti u uvjetima niskih do srednjih tlakova i kod malih promjera cijevi, no u uvjetima visokih tlakova ukoliko se koristi ovaj materijal, zahtjeva se upotreba debljih stjenki. Osim manje mehaničke čvrstoće uspoređujući ih s nehrđajućim čelicima, CuNi legure ne formiraju zaštitne slojeve u sulfidnom mediju pa izlaganje prirodnim vodama kontaminiranim sulfidima može izazvati korozijska oštećenja. Također, pri velikim brzinama protoka i u turbulentnoj morskoj vodi pojavljuje se rizik od erozijske korozije. Ovaj rizik se često spominje, međutim, nije od velike važnosti u stvarnim uvjetima, jer se CuNi legure mogu sigurno koristiti na svim protocima pri kojima se morska voda može pumpati.<sup>69</sup> Pri temperaturama većim od 150 °C može doći do pojave deniklacije, a u mediju bogatom amonijakom se ovaj fenomen može pojaviti već pri sobnoj temperaturi.<sup>68-70</sup>

Danas se CuNi legure u industriji najviše koriste za izradu cijevi kondenzatora i dijelova izmjenjivača topline jer se odlikuju dobrom korozijskom otpornošću, kao i vrlo visokim koeficijentom prijenosa topline, zatim u cjevovodima s morskom vodom, hidrauličkim cijevima, pumpama i dijelovima ventila, propelera, osovina, obloga za brodska korita i slično. Najčešće upotrebljavane CuNi legure su: 90/10 CuNi i 70/30 CuNi za cjevovode i cjevne izmjenjivače topline, dok su NiAl bronce najčešće koriste za izradu pumpa i ventila. Zbog dobre korozijske i erozijske otpornosti upotrebljavaju se kada je potrebna veća otpornost u protočnim uvjetima, a njihova glavna razlika očituje se upravo u otpornosti na protočne uvjete. Iako su legure sa 10 % nikla ekonomski prihvatljivije zbog čega su i češće korištene, legure sa većim udjelom nikla su čvršće i mogu podnijeti veće brzine strujanja medija.<sup>23,67,71</sup> Neke od primjena 70/30 CuNi legure prikazane su na slici 2.6.



Slika 2.6. Primjeri različitih primjena 70/30 CuNi legure.

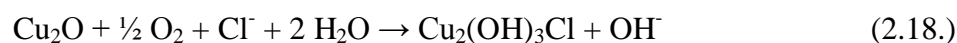
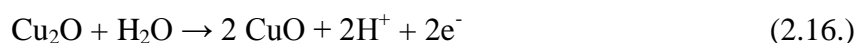
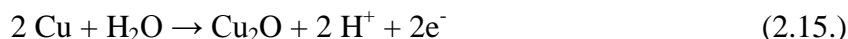
### 2.3.2. Korozijska postojanost CuNi legure

#### 2.3.2.1. Zaštitni film

Za razliku od nehrđajućeg čelika, bakar ne spada u skupinu metala koji stvaraju pasivni film, no korozijski produkti koji nastaju na bakru i njegovim legurama do određene mjere osiguravaju korozijsku zaštitu.

Dobra korozijska otpornost legura bakra u prirodnim vodama povezana je s formiranjem dvoslojnog zaštitnog filma korozijskih produkata u ranoj fazi izlaganja. Općenito se smatra da se unutarnji tanki film sastoji od bakrenih oksida,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , koji je dobro prijanjajući i relativno nepropusni pa djeluje kao difuzijska barijera, ali na njega lako utječe promjena hidrodinamičkih uvjeta, s  $\text{CuO}$  oksidom koji se pojavljuje u vanjskom dijelu filma. Premda se film počinje razvijati tijekom prvog dodira s kisikom, potrebno je i nekoliko tjedana da zaštitni film potpuno prekrije cijelu površinu legure. Kada je film u potpunosti razvijen i dostigne stabilan položaj, brzina korozije se smanjuje, a obično se brzina CuNi legura kreće od 0,02 – 0,002 mm/god. U čistoj morskoj vodi preko tankog, čvrsto prijanjajućeg sloja bakrovog oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) stvara se debeli, porozni, vanjski sloj bakrenog hidroksiklorida ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) koji povećava otpornost na koroziju s vremenom izlaganja kloridnom mediju. Unutarnji film obično je crvenkaste boje, dok vanjski može biti zelenkaste, smeđe ili žuto smeđe. Iako je  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksid glavna komponenta filma, rešetka obično uključuje i druge metalne ione, npr. željeza, nikla, aluminijska, kalcija, silicija, a ponekad i drugih vrsta. Glavni

anioni u prirodnim vodama mogu biti kloridi, hidroksidi, karbonati i bikarbonati. U usporedbi s vanjskim filmom, unutarnji film je relativno osiromašen Fe i Ni ionima. U ranoj fazi rasta filma, vanjski film se sastoji od bakrenih oksida koji s vremenom prelaze u hidrokside i karbonate te konačno u bakrene hidroksikloridne spojeve<sup>72-75</sup>, a reakcije koje se odvijaju na površini metala mogu se definirati sljedećim jednadžbama:



Na sposobnost formiranja zaštitnog filma u prirodnim vodama utječu razni parametri od kojih najviše utjecaja imaju: svojstva legure (mikrostruktura, kemijski sastav i sl.), svojstva prirodne vode (koncentracija kisika, klorida, udio onečišćenja) i fizikalna svojstva (dizajn, temperatura, protok). Tako su Zhu i sur.<sup>76</sup> ispitivali karakteristike i formiranje korozivskih produkata na 70/30 CuNi leguri dviju različitih mikrostruktura, homogene i strukture sa defektima. Uzorci su uronjeni u 3,5 % NaCl otopinu i u prirodnu morsku vodu. Nakon izlaganja 3,5 % NaCl otopini, na leguri s homogenom mikrostrukturuom došlo je do formiranja zaštitnog filma, dok je kod legure sa defektima u strukturi formiran manje stabilan film, loših zaštitnih svojstava. Nakon tri i šest mjeseci izlaganja prirodnoj morskoj vodi na dubine od 1,5 do 5 m, na leguri homogene strukture zaštitni film bio je bogat Ni i Fe uz sadržaj Cl, S, Al, Mg i K iz morske vode, a nakon 12 mjeseci okarakteriziran je kao smeđ, jednolik i kompaktan. Budući da je rekristalizirana legura sastavljena od homogenih zrna niske energije, korozivski potencijal na cijeloj površini je isti u morskoj vodi pa je tako formiran oksidni film homogen i dobro prianja uz površinu metala. Na leguri sa defektima, nakon 3 i 6 mjeseci došlo je do pojave deniklacije, dok je nakon duljeg vremena (12 mjeseci) izlaganja vidljiva pojava intergranularne korozije. Badawy i sur.<sup>77</sup> ispitivali su utjecaj udjela nikla u CuNi leguri na njenu korozivsku otpornost, pri čemu su ispitane legure sa 5, 10, 30 i 65 mas% Ni. Osim što su istraživanja pokazala da porast udjela nikla smanjuje brzinu korozije u neutralnoj kloridnoj otopini, također su i pokazala da povećanje koncentracije klorida do 0,3 mol/dm<sup>3</sup> uzrokuje porast brzine korozije, dok se pri koncentracijama klorida većim od 0,3 mol/dm<sup>3</sup> brzina korozije smanjuje, što se pripisuje hidrolizi Cu(I) klorida kako bi formirali pasivni Cu(I) oksidni film, a potencijal pucanja oksidnog filma ovisi o koncentraciji kloridnih iona i o udjelu nikla u leguri.

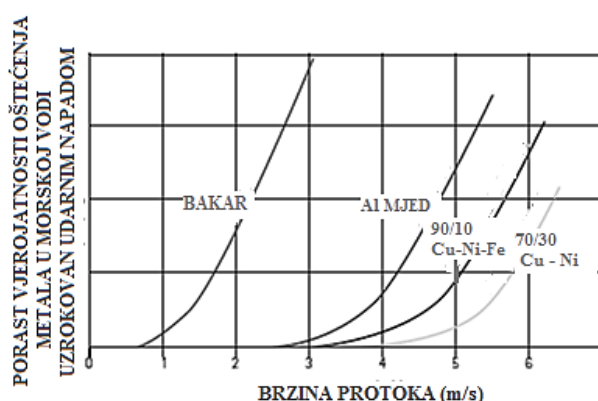
### 2.3.2.2. Lokalizirani oblici korozivskih napada

#### Rupičasta korozija

Rupičasta korozija bakra i njegovih legura javlja se kod relativno niskih brzina strujanja medija, obično manjim od 0,6 do 0,9 m/s, te je povezana s kloridnim ionima.<sup>78</sup> Bakrene legure nisu sklone rupičastoj koroziji, no do nje može doći i u onečišćenim vodenim sredinama, posebice sulfidima. Razlog tome je nastajanje sulfidnog površinskog filma koji ima lošija zaštitna svojstva pa u prisutnosti kisika iz vode može dovesti do nastajanja članka s različitim elektrodnim potencijalima, odnosno do nastanka malih anodnih područja unutar rupice te katodnih područja na okolnoj površini.

#### Erozijska korozija

CuNi legure su relativno osjetljive na erozijsku koroziju kada su izložene vodi s velikom brzinom protoka, a posebno kada su prisutna turbulentna strujanja. Do erozijske korozije dolazi iznad vrijednosti kritičnog protoka, prilikom trenja čvrstog tijela i pokretnog fluida, a što je veća brzina strujanja fluida, to su veća korozivska oštećenja. Na slici 2.7. prikazano je povećanje mogućnosti prijevremenog propadanja metala uzrokovano udarnim napadom pod utjecajem protoka fluida.<sup>2</sup> Uspoređen je čisti bakar i njegove tri legure, a vidljivo je da CuNi legura s 30 % nikla može podnijeti najveće protoke, no u uvjetima velike turbulencije može doći do nastanka tzv. *horse-shoe* korozije.<sup>78,79</sup>



Slika 2.7. Povezanost udarnog napada i brzine protoka za bakar i njegove legure.<sup>2</sup>

#### Korozija u procjepu

Kod bakrenih legura može doći do pojave korozije u procjepu, međutim, ona je znatno drugačija nego kod nehrđajućih čelika. Bakreni ioni koncentriraju se u pukotinama i ne mogu se isprati pa takva pukotina postaje plemenitija od ostatka izložene površine koji postaje

anoda. Na taj način korozija se odvija na površini, a ne u pukotinama i ne ugrožava se radni vijek sustava ili komponente.<sup>80</sup>

### *Napetosna korozija*

Javlja se u uvjetima gdje je prisutan amonijak te živa i njeni spojevi (živa je prisutna kao onečišćivač u mnogim uljima i bušotinama prirodnog plina i kao takva je problematična za sve metale). U pravilu su bronce i legure bakra i nikla otporne na napetosnu koroziju.

#### *2.3.2.3. Mikrobiološka korozija*

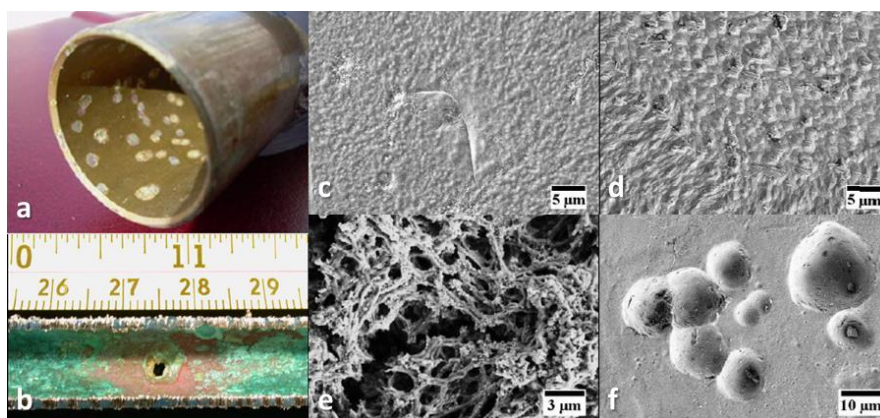
Za CuNi legure vrijedi iskustveno pravilo, što je veći udio bakra u sastavu, odnosno što je manji udio primjesa, veća je otpornost na mikrobiološki uvjetovanu koroziju jer su bakreni ioni slabo toksični za neke vrste mikroorganizama pa smanjuju rast biofilma i mikrobnu aktivnost. Tako je primjerice dokazano da je kod 70/30 CuNi puno veći korozijski napad uzrokovan mikroorganizmima, nego kod legure sastava 90/10 CuNi.<sup>26</sup>

Isto tako, pronađeno je da nakupina sluzi, odnosno izvanstanični polimerni materijal, veže toksične bakrene ione koji bi inače mogli inhibirati mikrobn rast. Ovaj utjecaj dovodi do nakupljanja bakrenih iona ispod biofilma što se može vidjeti iz promjenjivog elektrokemijskog potencijala metala. Primjerice, Yuan i sur.<sup>81</sup> ispitivajući utjecaj aerobnih morskih bakterija *Pseudomonas* na korozijsko ponašanje 70/30 CuNi legure, dobili su pomak potencijala u katodnom smjeru u prisutnosti bakterija. Impedancijskim mjerenjima su dokazali da je površina legure, u sterilnom mediju, sastavljena od vanjskog sloja organskih spojeva i unutarnjeg kompaktnog i zaštitnog sloja oksidnog filma, dok je u mediju nacjepljenom bakterijama prisutan dvosloj koji se sastoji od vanjskog poroznog i heterogenog ne-zaštitnog sloja biofilma, koji raste s vremenom izlaganja, te unutarnjeg poroznog sloja oksidnog filma.

Uključivanje EPS u površinski oksidni film koji inače štiti metal od korozijskih napada je jedino objašnjenje zašto je moguća mikrobiološki uvjetovana korozija na ovim legurama u vodnim sustavima.<sup>33</sup> Ispod biofilma dolazi do stvaranja i nakupljanja korozivnih metabolita, kao primjerice ugljičnog dioksida, sumporovodika, amonijaka, organskih i anorganskih kiselina i sulfida, a MIC prisutan u bakrenim legurama uključuje rupičasti korozijski napad, napetosnu te selektivnu koroziju.<sup>82</sup> Na slici 2.8. prikazani su primjeri mikrobiološki ubrzanih korozijskih napada na 70/30 CuNi leguri preuzeti iz literature<sup>83</sup>: (a) cijev rashladnog sustava nakon 1 mjeseca izloženosti morskoj vodi te (b) cijev izmjenjivača topline na kojoj je vidljiva



duboka rupičasta korozija nakon samo 6 mjeseci korištenja morske vode kao rashladnog sredstva. Na SEM slikama prikazana je usporedba stanja površine nakon 90 dana uronjenosti u abiotički (c i d) i biotički (e i f) medij koji sadrži SRB kulturu, prije (c i e) i nakon (d i f) uklanjanja korozijskih produkata. Iz navedenih prikaza vidljivo je da nakon izlaganja abiotičkom mediju dolazi do jednolike korozije, dok kod biotičkog medija dolazi do stvaranja velike količine biofilma, crnih nakupina korozijskih produkata koji su EDS analizom okarakterizirani kao željezovi i/ili bakrovi sulfidi nastali metaboličkom aktivnosti SRB te lokalizirane rupičaste korozije.



Slika 2.8. Primjeri mikrobiološki ubrzanih korozijskih napada na 70/30 CuNi leguri.<sup>83</sup>

## 2.4. Korozijska zaštita u prirodnim vodama

Kada je cjelovitost materijala narušena djelovanjem okoliša postaje neophodno zaštititi ga od takvog djelovanja. Jedan od najučinkovitijih načina sprječavanja korozije metala i slitina je primjena zaštitnih prevlaka i filmova te inhibitora korozije. Zaštitnim prevlakama ili filmovima, korozija se može kontrolirati barijernim učinkom, kojim je površina metala fizički odvojena od korozivne sredine i time je spriječena difuzija agresivnih tvari do podloge, ili inhibirajućim učinkom, koji se zasniva na inhibiciji katodne ili anodne reakcije, odnosno na pasivaciji metala i stvaranju zaštitnog sloja koji sprječava prijenos agresivnih vrsta, ili kombinacijom oba mehanizma djelovanja. Tako se godinama djelotvorna zaštita metala od korozije temeljila na materijalima koji sadrže toksične i kancerogene spojeve kroma(VI). Međutim, sukladno propisima Europske komisije uporaba spojeva kroma(VI) je pod nadzorom te se moraju zamijeniti ako postoji tehnička, ekološka i ekonomska alternativa.<sup>84</sup>

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija i smanjili proizvodni ekonomski gubitci, u industrijskim sustavima često se koriste i inhibitori korozije.<sup>5</sup> Organski se inhibitori vrlo učinkovito adsorbiraju na metalnu površinu ili reagiraju s korozijskim produktima na

površini pritom tvoreći zaštitni sloj. Među najučinkovitije spojeve za inhibiciju korozije bakrenih i željeznih legura ubrajaju se oni koji sadrže heteroatome poput sumpora, dušika, kisika i fosfora, što se može objasniti prisutstvom praznih *d* orbitala u atomima bakra ili željeza pa time mogu tvoriti koordinacijske veze s atomima koji mogu donirati elektrone.<sup>85</sup> Mnogi su organski spojevi učinkovito primjenjivani u inhibiciji korozije, poput azola, amina, amino i karboksilnih kiselina te drugih spojeva koji sadrže polarne funkcionalne skupine jer one omogućuju učinkovitu kemisorpciju.<sup>86</sup> Inhibitorske formulacije često sadrže i biocide koji smanjuju biološko obrastanje, ali i štetno djeluju ne samo na mikroorganizme, već i na druge organizme u okolišu.

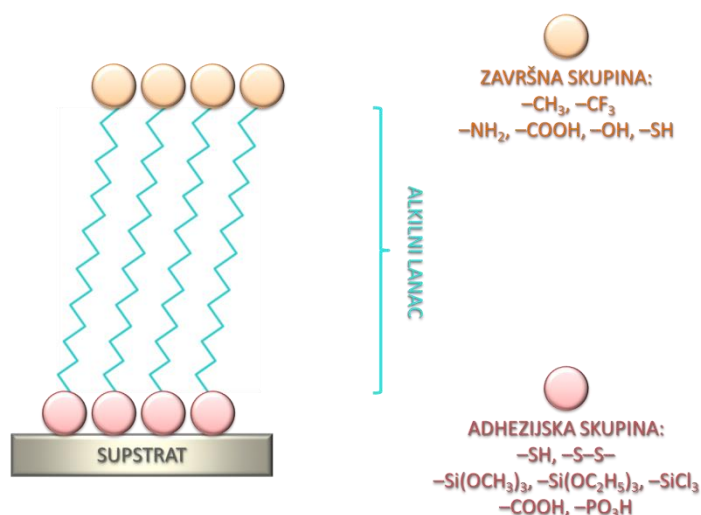
Klasičan način kontroliranja obrastanja rashladnih kondenzacijskih sustava je kloriranje, no toksičnost nus-produkata koji uključuju halometan i druge organohalogene spojeve štetno djeluju na vodeni okoliš. Također upotreba često korištenog tributilkositra za sprječavanje bioobrastanja je 2001. godine zabranjena zbog rizika za okoliš.<sup>87,88</sup> Isto tako, još jedan problem je da ubijanje bakterija ne sprječava obrastanje. Naime, na taj način mogu se dodatno akumulirati organske tvari na površini supstrata koje doprinose rastu i razvoju mikrobne zajednice te razvoju anaerobnih uvjeta.

Danas, zbog stroge zakonske regulative, neophodna je zamjena dosad primjenjivanih toksičnih i ekološki neprihvatljivih inhibitora te sredstva za sprječavanje obrastanja. Stoga, razvoj novih, ekološki i ekonomski prihvatljivih metoda korozijske zaštite, posebice pronalazak učinkovitih i sigurnih inhibitora korozije metala, jedan je od velikih izazova s kojima se susreću korozijski inženjeri.<sup>6</sup>

## 2.5. Samoorganizirajući monoslojevi

Ekološki prihvatljiva metoda zaštite od korozije s velikim potencijalom primjene u prirodnim sustavima je modifikacija metalne površine vrlo tankim uređenim filmovima organskih molekula, tzv. samoorganizirajućim monoslojevima (engl. *self-assembled monolayers* – SAMs), koji istovremeno djeluju kao nanopremazi, stvarajući barijeru između metala i agresivnog medija, te kao inhibitori korozije. Ubrajaju se u skupinu organiziranih molekularnih struktura, zajedno s Langmuir–Blodgett-ovim filmovima, vezikulama i lipidnim dvoslojima, a formiraju se spontanom adsorpcijom, najčešće kemisorpcijom, organskih molekula na površinu čvrstog supstrata iz otopine ili plinovite faze te rezultiraju supermolekularnim hijerarhijskim organizacijama međusobno isprepletenih komponenata, omogućujući time stvaranje vrlo složenih sustava.<sup>7,8</sup>

Organska molekula sposobna za formiranje SAM-ova sastoji se od tri dijela, adhezijske i završne skupine koje povezuje alkilni lanac, što je grafički prikazano na slici 2.9.



Slika 2.9. Shematski prikaz molekula koje imaju sposobnost samoorganizacije.

Prva funkcionalna skupina, adhezijska skupina ili glava molekule, površinski je aktivna te se njome molekula čvrsto veže na površinu supstrata. Odgovorna je za proces fizikalne adsorpcije i kemisorpcije pa je u odabiru organskih molekula za formiranje SAM-ova od izuzetne važnosti odabir upravo adhezijske skupine pogodne za specifičnu interakciju i kemijsko vezanje za određenu čvrstu površinu. Adsorpcija organskih molekula na metalnu površinu povezana je s heteroatomima u funkcionalnoj skupini, kao što su S (alkantioli, dialkil disulfidi), O (karboksilne kiseline), N (imidazoli) ili P (fosfonske kiseline).<sup>89</sup>

Druga funkcionalna skupina, završna skupina ili rep molekule, omogućuje kontroliranje fizikalnih i kemijskih svojstava modificirane površine, između ostalog da li će površina biti hidrofilna ili hidrofobna. Primjena hidrofilne završne skupine ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  i  $-\text{NH}_2$ ) može se koristiti za vezanje primjerice organskih i bioaktivnih molekula, kao što su proteini, peptidi, DNA, antitijela i lijekovi koji se mogu kontrolirano otpuštati u organizam<sup>15,90</sup>, dok hidrofobna metilna završna skupina ( $-\text{CH}_3$ ), osim što smanjuje kontakt vode i agresivnog okoliša s modificiranom površinom, smanjuje i vezanje bioaktivnih molekula, primjerice mikroorganizama, stanica i proteina.<sup>91</sup>

Ove dvije skupine povezane su najčešće dugim alkilnim lancem koji je odgovoran za nastanak uređene, usko pakirane strukture. Alkilni lanci su u međusobnoj interakciji uslijed djelovanja van der Waalsovih sila, vodikovih veza ili elektrostatskih veza, a kako bi se spriječilo nakupljanje u agregate, između istih završnih skupina u filmu prisutne su sile

odbijanja koje odvajaju dvije susjedne molekule.<sup>92</sup> Za dobivanje usko pakiranih stabilnih filmova neophodna je upotreba dugolančanih organskih kiselina, s duljinom lanca od najmanje 12 C-atoma.<sup>93,94</sup>

Zbog širokog spektra mogućnosti modificiranja, samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula nude jedinstvene mogućnosti za povećanje temeljnog razumijevanja samoorganizacije, odnosa između strukture filma i svojstava te fenomena na graničnim površinama, kao što su fenomeni intermolekularnog odnosa, interakcije između molekule i supstrata te molekule i otapala, poretka i rasta slojeva, kvašenja, adhezije i korozijskih procesa.<sup>7</sup>

Brojne su prednosti primjene samoorganizirajućih filmova organskih molekula u odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina. Zbog kemisorpcije i elektrostatskih interakcija slojevi su čvrsto vezani na metalnu površinu te ukoliko se koriste dugolančane molekule, imaju vrlo nizak stupanj defekata u filmu, koji se mogu regenerirati *in-situ* ukoliko su prisutne molekule adsorbata u okolini sloja.<sup>8</sup> Fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine mogu se kontrolirati primjenom odgovarajućih završnih funkcionalnih skupina, gotovo svaki supstrat može biti prekriven monoslojem, a mogu se formirati i na grubo i nepravilno oblikovanim površinama, kao i na unutrašnjim površinama. SAM-ovi na metalnim površinama mogu se pripremiti depozicijom iz parne faze, elektrodpozicijom ili jednostavnim postupkom uranjanja u otopinu, a male količine dovoljne su za prekrivanje velikih površina supstrata. Zbog svih navedenih prednosti imaju potencijala za široku tehnološku primjenu: velika gustoća i stabilna struktura čini ih pogodnim za primjenu u zaštiti od korozije, zaštiti od trošenja i sl., biomimetička i biokompatibilna priroda u kemijskim i biokemijskim sensorima, visokomolekularno uređeni slojevi čine ih idealnim za primjenu kao komponente u elektroničkim i optičkim uređajima, zatim u katalizi, biomedicini i brojnim drugim područjima.<sup>7,8,95-97</sup>

Njihov glavni nedostatak za potencijalnu praktičnu primjenu je njihova termička, mehanička i oksidacijska nestabilnost. Uglavnom se u literaturi<sup>8</sup> navodi da se termička nestabilnost očituje pri temperaturama višim od 150 °C. Isto tako, dokazano je da se upotrebom dugolančanih molekula povećava termička stabilnost. Naime, prema radu<sup>94</sup>, filmovi formirani s molekulama koje imaju 6 i 12 C-atoma u lancu degradiraju pri temperaturi od 240 °C, dok kod filma formiranog s molekulama s 18 C-atoma ostaje čak 73 % filma na površini, što ukazuje na puno veću stabilnost pri istim uvjetima. Mehanička nestabilnost

monoslojeva može se poboljšati upotrebom samoorganizirajućih višeslojnih struktura, dok se oksidacijska nestabilnost uglavnom odnosi na adsorbate poput tiola i silana.<sup>97,98</sup>

Iako se za početak istraživanja SAM-ova uzima 1983. godina kada su Nuzzo i Allara<sup>99</sup> pokazali da se samoorganizirajući monoslojevi alkantiola na zlatu mogu pripremiti adsorpcijom di-n-alkil-disulfida iz razrijeđenih otopina, počeci istraživanja sežu u 1946. godinu, kada su Zisman i suradnici<sup>100</sup> objavili prvi rad u ovom području. Međutim, tada potencijal SAM-ova nije prepoznat, kao niti u kasnim 70-ima, kada je Sagiv<sup>101</sup> uspješno adsorbirao monosloj triklorosilana na SiO<sub>2</sub>. Iako su se do danas istraživali brojni samoorganizirajući sustavi, ipak monoslojevi alkantiola na zlatu su najviše istraživani sustavi i do dana današnjeg.<sup>7</sup>

### 2.5.1. Samoorganizirajući monoslojevi u zaštiti od korozije

Prvi pokušaji primjene SAM-ova za zaštitu od korozije su SAM-ovi alkantiola na željezu<sup>102–104</sup> i bakru<sup>105–107</sup>, pri čemu je utvrđeno njihovo zaštitno djelovanje u različitim agresivnim medijima. Iako je reakcija kemisorpcije tiolnih molekula kinetički favorizirana, ona je termodinamički nestabilna.<sup>95</sup> Isto tako, nedostaci primjene alkantiola su: njihova toksičnost, mogućnost formiranja SAM-ova samo na čistim metalima, bez oksida, pa je time ograničena njihova primjena, njihova oksidacija u vremenu te nestabilnost u različitim vodenim i biološkim medijima.<sup>95,97,108–111</sup>

#### 2.5.1.1. Samoorganizirajući monoslojevi na oksidnim površinama metala i legura

Neplemeniti metali u kontaktu s okolišem u vrlo kratkom vremenu oksidiraju te je stoga za praktičnu primjenu neophodna mogućnost stvaranja SAM-ova na oksidnim površinama metala, kao što su primjerice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>112</sup> ili CuO<sup>113</sup>. Iako se oksidi značajno razlikuju u gotovo svim svojstvima, kao što su mehanička i kemijska stabilnost, mnogi od njih imaju potencijala za površinsku funkcionalizaciju kroz reaktivnost površinske –OH skupine kao mjesta adhezije. Iz tog razloga molekule koje omogućuju modifikaciju različitih metala i metalnih oksida, ne samo plemenitih, atraktivni su i svestrani alat za površinske modifikacije pa se sve više istražuju SAM-ovi ekološki prihvatljivijih spojeva, kao što su karboksilne, fosfonske, hidroksamske ili sulfonske kiseline, koji mogu stvarati SAM-ove na površinama metalnih oksida.<sup>14,97,114</sup> U tablici 2.5. prikazan je literaturni pregled ispitivanja fizikalnih svojstva i/ili korozijske stabilnosti različitih samoorganizirajućih organskih molekula na oksidnim površinama metala.

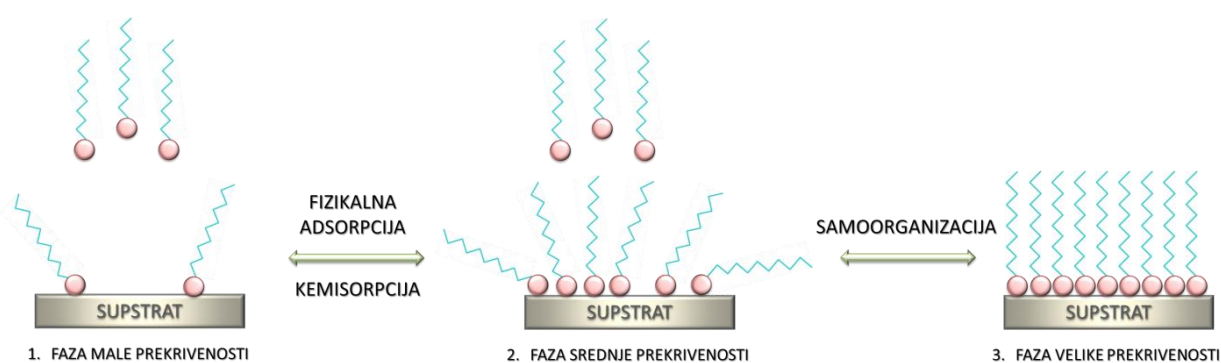
Tablica 2.5. Pregled različitih ispitivanih SAM-ova na oksidnim površinama metala.

SUPSTRAT	ADSORBAT	POPIS LITERATURE	
		Fizikalna svojstva	Korozijska stabilnost
Al	R-COOH	93,112,115–118	–
	R-PO <sub>3</sub> H	116,119–122	–
	R-CONHOH	123	–
	R-SiH <sub>3</sub>	124	–
Cu	R-COOH	118	–
	R-PO <sub>3</sub> H	113	–
	R-CONHOH	123,125,126	<sup>125,126</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Ni	R-PO <sub>3</sub> H	127	<sup>127</sup> (NaOH)
Ti	R-PO <sub>3</sub> H	128–130	–
	R-CONHOH	123	–
Fe	R-PO <sub>3</sub> H	–	<sup>131</sup> (H <sub>2</sub> O), <sup>132</sup> (NaCl)
Zr	R-PO <sub>3</sub> H	130	–
	R-CONHOH	123	–
Ag	R-COOH	118	–
	R-CONHOH	123	–

Površinska modifikacija u mnogim slučajevima postiže zadovoljavajuću robusnost, međutim, još postoji prostora i potrebe za poboljšanjima koja zahtijevaju daljnja istraživanja kako bi se omogućila primjena na realnim sustavima. Iako su silani i karboksilati najčešće istraživane molekule za tvorbu SAM-ova na metalnim oksidima, njihov česti nedostatak je hidrolitička nestabilnost. Stoga se u takvim sustavima javlja potreba zamijene molekula s mnogo stabilnijim fosfonatima, katekolima ili alkenima/alkinima, jer oni uobičajeno omogućuju mnogo stabilniju prekrivenost monoslojevima u blagim i nekorozivnim reakcijskim uvjetima. Međutim, ekološka prihvatljivost karboksilnih kiselina ili velika reakcijska brzina silana mogu biti odlučujući faktori za izbor ovih vrsta molekula.<sup>97</sup>

Formiranje samoorganizirajućeg monosloja na oksidnom metalnom supstratu je kiselinsko-bazna kemijska reakcija koja se odvija između kiseline i metalnog oksidnog supstrata koji se u obliku  $\mu$ -okso i hidroksilne skupine ponaša kao Lewisova baza i kao takav reaktivan je u kiselim uvjetima.<sup>93,97</sup> Postupak formiranja odvija se u nekoliko koraka, koji su grafički prikazani na slici 2.10. U prvom koraku, vrlo ranoj fazi male prekrivenosti, koja završava već nakon nekoliko sekundi ili minuta, odvija se adsorpcija adhezijske skupine

površinski aktivne molekule iz otopine na površinu supstrata, a rezultira s nekoliko izoliranih molekula adsorbata koje su nasumično smještene na površinu supstrata. U drugoj fazi srednje prekrivenosti, molekule su konformacijski neuređene te su pojedine molekule polegnute na površinu. Ovaj korak je znatno sporiji nego prethodni jer uključuje uspravljanje alkilnih lanaca. U zadnjem koraku, završnoj fazi velike prekrivenosti, dolazi do reorganizacije molekula, što može potrajati od nekoliko minuta do nekoliko sati. Ovaj korak je najsporiji od svih navedenih, a traje dokle se ne stvori usko pakiran i uređen monosloj, odnosno rezultat završne faze su konformacijski uređene molekule, usko posložene i orijentirane na površinu s maksimalnim odklonom od  $30^\circ$  od vertikale.<sup>133–135</sup>



Slika 2.10. Koraci formiranja samoorganizirajućih monoslojeva.

Prvi korak difuzije molekula adsorbata do površine supstrata može uključivati kombinaciju difuzijskog i konveksijskog transporta, dok cjelokupna dinamika adsorpcije može biti kontrolirana difuzijski, brzinom adsorpcije ili može biti pod miješanim kinetičkim režimom.<sup>133</sup> Na brzinu pojedinih koraka formiranja SAM-ova, osim izbora pogodnog adsorbata za modifikaciju određenog supstrata, utječu razni parametri poput polarosti otapala, hrapavosti površine, temperature, vremena izlaganja, okolišni uvjeti, duljina lanca molekule i dr. Iako je napravljeno mnogo ispitivanja s različitim organskim spojevima na raznim metalnim oksidima, što je prikazano u tablici 2.5., u pravilu je teško predvidjeti koja adhezijska skupina i koja kiselina će rezultirati uređenim monoslojem na površini metala.<sup>14</sup>

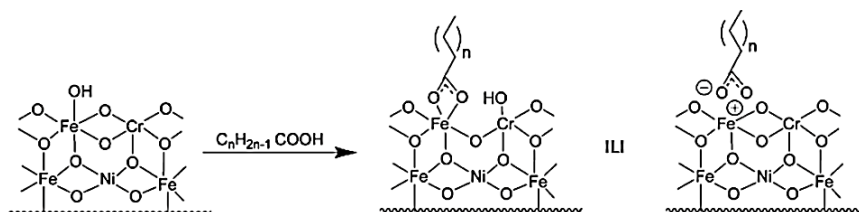
Još veći problem modifikacije samoorganizirajućim filmovima predstavljaju oksidom prevučene površine legura. U zadnjih 30-ak godina malo je istraživanja provedeno na oksidnim površinama legura, kao što su legure bakra i nikla<sup>9,10,136,137</sup> ili nehrđajući čelici<sup>11–15,90,91,138,139</sup>, a pregled istraživanja na legurama dan je u tablici 2.6. Razlog tome je što je modificiranje takvih supstrata poprilično zahtjevno. Naime, kod ovih sustava, prisutnost legirajućih elemenata može predstavljati dodatni problem jer organske molekule nemaju

jednak afinitet prema pojedinim elementima koji čine leguru. Isto tako, površina legure može biti i samo djelomično prekrivena metalnim oksidima uz postojanje oštećenja.<sup>14</sup>

Tablica 2.6. Pregled različitih ispitivanih SAM-ova na oksidnim površinama metala.

SUPSTRAT	ADSORBAT	POPIS LITERATURE	
		Fizikalna svojstva	Korozijska stabilnost
CuNi	R-COOH	10,136,137	10,136,137 (NaCl)
	R-PO <sub>3</sub> H	9,140	<sup>9</sup> (NaOH), <sup>140</sup> (NaCl)
SS316L	R-COOH	13–15,91,138	–
	R-PO <sub>3</sub> H	11,12,14,90,91,139	<sup>90</sup> (TBS otopina)
Nitinol	R-PO <sub>3</sub> H	114,141,142	<sup>114</sup> (Hankova otopina)
Co-Cr legure	R-PO <sub>3</sub> H	143–145	<sup>144</sup> (zrak), <sup>145</sup> (PBS otopina)
Ti-6Al-4V	R-COOH	146	–
	R-PO <sub>3</sub> H	147	<sup>147</sup> (PBS otopina)
Al-legure	R-COOH	148,149	<sup>149</sup> (NaCl)
	R-PO <sub>3</sub> H	150	<sup>150</sup> (PBS otopina)
In-Ti oksid	R-PO <sub>3</sub> H	151–153	–
Mg-legure	R-COOH	154	–
	R-PO <sub>3</sub> H	154	–

Formiranje SAM-ova na oksidnom supstratu, osim ranije opisanog mehanizma kiselinsko-bazne reakcije koja vodi do formiranja jake kovalentne veze, što je na primjeru reakcije nehrđajućeg čelika 316L s karboksilnom kiselinom prikazano na slici 2.11. lijevo, može se odvijati i alternativnim mehanizmom koji uključuje prijenos protona od organske skupine do površinskog hidroksida, nakon čega slijedi dehidracija, koja vodi do ionske interakcije između deprotonirane organske skupine i dehidrirane površine, što je prikazano desno na slici.<sup>93</sup>



Slika 2.11. Predloženi mehanizmi vezanja organskih kiselina na metalnu površinu: kovalentno (lijevo) i ionsko vezanje karboksilne kiseline na SS316L.<sup>93</sup>



Afinitet organskih molekula prema pojedinim elementima koji čine leguru ovisi o kombinaciji organskih i površinskih parametara, kao što je sadržaj i vrsta oksida u leguri,  $pK_a$  organske kiseline, lužnatost površine i količini hidroksilnih skupina. Prema tome, formiranje filma, uređenost i stabilnost na površini legure može se potencijalno kontrolirati s najrasprostranjenijim metalnim oksidom, najreaktivnijim ili s najmanje reaktivnim metalom u leguri, no, ne može se točno odrediti koji će element u leguri kontrolirati stvaranje SAM-ova.<sup>14</sup> Isto tako, veća kiselost funkcionalne adhezijske skupine, odnosno niža vrijednost  $pK_a$  organske kiseline olakšava formiranje filma preko kiselinsko-bazne reakcije. Budući da  $pK_a$  najčešćih organskih kiselina raste redom: sulfonska < fosfonske < hidroksamske < karboksilne kiselina, sulfonska kiselina je teoretski najjača te bi trebala formirati film na površini metala mnogo lakše nego primjerice karboksilna kiselina. No, na temelju rezultata Ramanovih istraživanja<sup>14</sup>, sposobnost formiranja filma na legurama i njenim komponentama može se sumirati: sulfonska = fosfonska > hidroksamska > karboksilna kiselina jer je najstabilniji film na najvećem broju supstrata stvoren fosfonskom kiselinom, što se slaže i sa literaturnim podacima<sup>14,97</sup> koji govore da se fosfonske kiseline vežu mnogo snažnije na metalne okside u odnosu na druge kiseline.

Isto tako, mogućnost vezanja organskih kiselina ovisi i o broju hidroksilnih skupina pa tako metalni oksidi s većom količinom površinskih hidroksilnih skupina, mogu reagirati i sa slabijim kiselinama kao što je karboksilna kiselina, dok metalni oksidi s malom količinom hidroksilnih skupina, smatraju se manje reaktivnim i stoga reagiraju samo s jakim kiselinama, poput fosfonske. Količina hidroksilnih skupina za metale smanjuje se redom: Fe > Mn > Ni > Cr > Ti > Mo. Također, reaktivnost površine s organskim molekulama u literaturi se povezuju s izoelektričnom točkom metala (IEP – *isoelectric point*). Prema teoriji,  $pK_a$  vrijednost organske kiseline mora biti niža od IEP metala da bi bila sposobna formirati uređeni film na površini metalnog oksida. Stoga, viša IEP dovodi do jače reaktivne površine prema kiselini, što rezultira jačom koordinacijom (boljim rasporedom) pri vezanju s površinom. U tablici 2.7. dane su vrijednosti broja hidroksilnih skupina i IEP metala koji su sastavni dio čelika 316L.<sup>14</sup> No, iako bi prema toj teoriji samo sulfonske i fosfonske kiseline bile pogodne za čvrste i stabilne interakcije s Fe, Cr i Mn oksidnim površinama, dokazano<sup>14</sup> je da fosfonske kiseline reagiraju sa svim metalima i legurama i ostaju vezane i nakon tretmana u ultrazvučnoj kupelji (UZV), dok interakcije sa sulfonskim kiselinama nisu jake i uklanjaju se UZV. Karboksilna kiselina reagira stabilno sa željezovim oksidom i oksidom nehrđajućeg čelika i formira uređene i stabilne filmove, ali ne i s niklovim oksidom, što je predviđeno IEP pravilom. Ovi

podaci upućuju da IEP površine može biti dobar pokazatelj za formiranje filma na površini, ali nije kontrolirajući faktor jer i ostali parametri igraju ulogu u formiranju filma.

Tablica 2.7. Izoelektrična točka i količina hidroksilnih skupina metala i legura.<sup>14</sup>

Metal / legura	Izoelektrična točka	Količina hidroksilnih skupina (OH/nm)
SS316L	5,8, 8,5	–
Nikal	11	14 – 15
Titan	4 – 6	7 – 12,5
Željezo	7	15
Krom	6,7	13
Molibden	2,5	2,4 – 2,7
Mangan	4	14,5

Stoga, budući da je formiranje filma na oksidnoj površini legura povezano s nekoliko faktora, uključujući i reaktivnost metala koji sastavljaju površinu legure, nereaktivne komponente legura ne sprječavaju potpunu uređenost jer reaktivna metalna područja mogu djelovati kao nukleacijska područja za formiranje filma na leguri. Isto tako, manja  $pK_a$  vrijednosti organske kiseline i veća izoelektrična točka površine metala općenito pomaže formiranje filma, no stabilnost filma ne mora direktno ovisiti o tim parametrima.

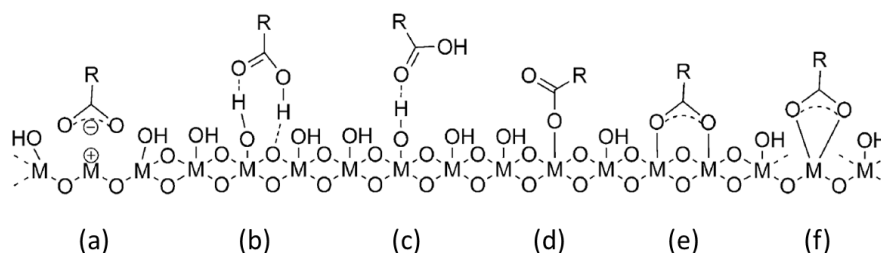
### 2.5.2. Mehanizam vezanja organskih kiselina

Osnovna pretpostavka prilikom inhibicije korozije organskim molekulama je njihova adsorpcija na površinu metala preko funkcionalnih skupina. Kako bi se razumio mehanizam inhibicije korozije potrebno je poznavati adsorpcijsko ponašanje pojedinih organskih molekula. Proces adsorpcije ovisi o stanju površine metalnog supstrata, fizikalno-kemijskim svojstvima, naboju površine i tipu oksida, zatim o kemijskoj strukturi organskih molekula te o distribuciji naboja u molekuli, kao i svojstvima medija (pH, prisutnost iona ili molekula koje se mogu adsorbirati na metalnu površinu). Ukoliko proces adsorpcije uključuje izmjene naboja ili prijenos naboja između molekule inhibitora i metalne površine dolazi do stvaranja kovalentnih veza te se takva adsorpcija naziva kemisorpcija. Pretpostavlja se da procesu kemisorpcije prethodi vezanje organskih molekula slabijim elektrostatskim privlačnim silama, van der Waals-ovim silama, odnosno fizikalnom adsorpcijom. Fizikalna adsorpcija nastupa trenutno, ali tako adsorbirane molekule lako je ukloniti s površine.<sup>153</sup>

Budući da se karboksilne kiseline nameću kao ekološki najprihvatljivije<sup>95,97</sup>, iako su hidrolitički manje stabilne, a fosfonske kiseline kao najjače kiseline pa se zbog snažne interakcije s površinama očekuje malo ili nikakvo otpuštanje metalnih iona u okoliš, a stabilne su i u ekstremnim uvjetima<sup>155</sup>, navedene kiseline su predmet istraživanja u ovom radu na oksidnim površinama legura bakra i nikla te nehrđajućeg čelika.

### 2.5.2.1. Karboksilne kiseline

Skupina karboksilne kiseline sposobna je vezati se na oksidnu površinu preko vanjsko-sfernih i unutar-sfernih adsorpcijskih kompleksa. U vanjsko-sfernim kompleksima važne su interakcije H–veze, dok su u unutar-sfernim kompleksima koordinativne veze prisutne između karboksilatnog kisika i metalnih iona. Budući da karboksilna skupina, kao adhezijska skupina, ima dva kisikova atoma, ova kiselina može biti vezana na površinu metalnog oksida preko jednog ili preko oba kisikova atoma. Na slici 2.12. prikazani su mogući načini vezanja karboksilnih kiselina na površinu metalnog oksida, pri čemu je na slici (b) i (c) prikazano vezanje vodikovom vezom, dok na (d), (e) i (f) dolazi do disocijacije karboksilne skupine te do stvaranja kompleksa između jednog ili dva karboksilnog kisika i metalnih iona. Ukoliko molekula stvara kompleks s jednim kisikovim atomom, riječ je o monodentatnom načinu vezanja (d), a s oba kisikova atoma može se vezati na isto mjesto na metalu (kelacija) (f) ili na različite atome metala na površini (e) te je u oba slučaja riječ o bidentatnom načinu vezanja.

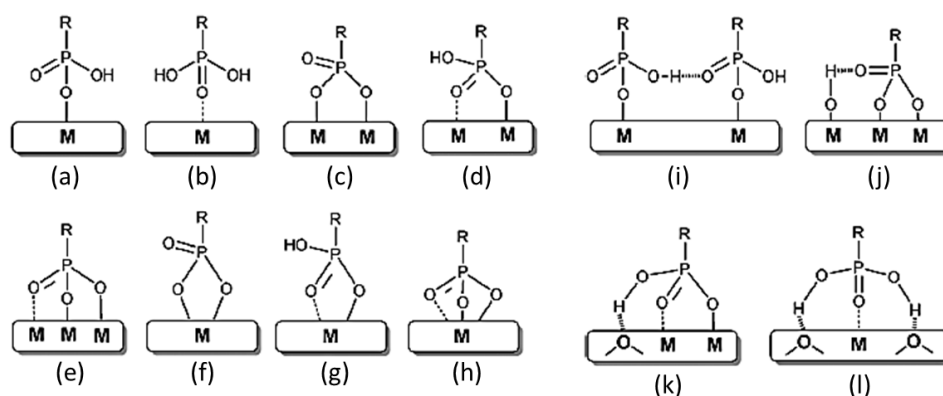


Slika 2.12. Načini vezanja karboksilnih kiselina na površinu metalnog oksida: (a) elektrostatska interakcija, vodikova veza s 1 (c) ili 2 (b) kisikova atoma metalnog oksida, (d) monodentatni i (e) bidentatni način vezanja te (f) bidentatni način vezanja kelacijom.<sup>97</sup>

Do kojeg će načina vezanja doći ovisi o različitim čimbenicima, kao što su svojstva metalnog oksida, način pripreme monosloja i dr. Osim o vrsti metalnih oksida, što je ranije opisano, istraživanja su pokazala da vezanje karboksilne kiseline ovisi i o strukturi oksidne površine. Tako je primjerice istraživanje o vezanju stearinske kiseline na površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazalo da dolazi do bidentatnog vezanja na površinu monokristala, dok u slučaju amorfne strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dolazi do kombinacije mono- i bidentatnog vezanja.<sup>97,156</sup>

## 2.5.2.2. Fosfonske kiseline

Modeli vezanja fosfonskih kiselina za površinu oksida prijelaznih metala često su proučavani te je ustanovljeno kako se međusobno razlikuju uglavnom po broju kisikovih veza koje sudjeluju u procesu adsorpcije, kao i po utjecaju vodikovih veza. Budući da fosfonska skupina sadrži tri kisikova atoma, jedan u fosforilnoj i dva u hidroksilnoj skupini, sva tri kisikova atoma mogu sudjelovati u vezanju molekule fosfonske kiseline za površinu. Time je fosfonskim kiselinama omogućen mono-, bi- i tridentatni način vezanja u kombinaciji s mogućim elektrostatskim interakcijama te interakcijama vodikovim vezama. U pravilu, sva tri kisikova atoma mogu se vezati na isto mjesto na metalu (kelacija) ili se povezati na različite atome metala na površini, a različite mogućnosti vezanja fosfonskih kiselina na površinu metalnog oksida prikazane su na slici 2.13.



Slika 2.13. Načini vezanja fosfonskih kiselina na površinu metalnog oksida: (a) i (b) monodentatni način vezanja, (c) i (d) bidentatni način vezanja, (e) tridentatni način vezanja, (f) i (g) bidentatni način vezanja kelacijom, (h) tridentatni način vezanja kelacijom te (i), (j), (k) i (l) različite interakcije vodikove veze.<sup>97</sup>

## 2.5.3. Metode nanošenja samoorganizirajućih filmova

Mehanizam kemisorpcije, jakost veze te struktura filmova karboksilnih i fosfonskih kiselina, osim o vrsti i strukturi oksidne površine, uvelike ovisi i o reakcijskim parametrima, kao što su temperatura, pH vrijednost, koncentracija te izbor otapala. Tako je pokazano da se slaba veza između karboksilnog iona i metalnih oksida može poboljšati sušenjem pri povišenoj temperaturi ili u vakuumu, čime se oslobađaju molekule vode<sup>15,97</sup>, pa će tako dobiveni filmovi biti otporniji na hidrolizu u vodenom mediju.<sup>156,157</sup> Također, toplinskim tretmanom filmova fosfonske kiseline, povećava se njihova stabilnost.<sup>12,157</sup> Poznato je i da pH značajno utječe na adsorpciju fosfonata, veći pH uzrokuje povećanje stupnja disocijacije

fosfonske skupine što dovodi do vezanja fosfonata za metalnu površinu preko kisikovog atoma. No, potrebno je naglasiti, kada su metalni ioni u nestabilnom oksidu, mogu se ukloniti iz strukture površine stvaranjem kompleksa s fosfonskom kiselinom, uzrokujući formiranje netopljivih metalnih fosfonatnih soli. Ova neželjena reakcija najviše ovisi o stabilnosti metalnog oksida i reakcijskim uvjetima (pH vrijednost, koncentracija, vrsta otapala i temperatura) pa se može zaobići primjerice prilagođavanjem pH vrijednosti otopine.<sup>158</sup>

Struktura, stabilnost i broj defekata u formiranom filmu ovisi i o prirodi korištenog otapala pa parametri otapala, kao što su dielektrična konstanta i sposobnost interakcije, utječu na kvalitetu monosloja. Prema literaturi<sup>151</sup>, što je veća dielektrična konstanta otapala, manja će biti gustoća adsorbiranih molekula na površini, veći broj defekata u strukturi filma te će se formirati manje robusni SAM-ovi. Isto tako, bitno je da otapalo ne tvori komplekse s površinom. Prema tome, upotreba vode kao otapala visoke dielektrične konstante koja je moguća u slučaju fosfonskih kiselina, nije prihvatljiva u slučaju upotrebe reaktivnih supstrata, poput bakra i željeza.<sup>97</sup> Također su istraživanja pokazala da su inhibitorke otopine s koncentracijama aktivnih molekula većim od kritične micelarne koncentracije (CMC) učinkovitije u zaštiti od korozije.<sup>159</sup> Naime, površinski aktivne molekule kada su otopljene u otopini povećavaju slobodnu energiju sustava uzrokujući koncentriranje molekula na međufaznoj površini otopina/zrak, čime se smanjuje površinska napetost, sve dok se ne postigne CMC. Potpuna prekrivenost izložene metalne površine obično se postiže nakon zasićenja površinski aktivnih molekula u mediju<sup>96</sup>, a oblik i veličina micela definirana je prirodom površinski aktivnih tvari, koncentracijom, temperaturom, pH vrijednosti i ionskom jakosti otopine.<sup>159</sup>

Najčešća metoda formiranja SAM-ova je metoda uranjanja (*dip-coating*), a radi se o tekućinsko faznoj metodi koja traje od nekoliko minuta do nekoliko sati ili čak dana, ovisno o reaktivnosti primijenjenog supstrata i adsorbata te o uvjetima reakcije.<sup>160</sup> Površinska modifikacija metodom uranjanja jednostavna je i jeftina metoda jer se filmovi formiraju spontano uranjanjem čvrstog supstrata u vrlo razrijeđenu otopinu otopljenih organskih molekula te je najčešće uspješna i reproducibilna na širokom spektru oksidnih supstrata. Međutim, rast iz otopine ima značajne tehnološke nedostatke: proces je spor, može se javiti nejednolika raspodjela molekula na površini te nepotpuno prekrivanje površine, a koristi se i velika količina organskih otapala koja se ne preferiraju na industrijskom nivou. Kako otapalo oblaže molekule adsorbata, otežana je disocijacija površinski aktivne funkcionalne skupine.<sup>97,161</sup> To se može poboljšati povećanjem temperature otopine prilikom adsorpcije

molekula jer se na taj način unaprjeđuje adsorpcija zbog veće mobilnosti molekula, odnosno zbog povećanja kinetičke energije molekula.<sup>162</sup> Isto tako, sušenjem na većoj temperaturi povećava se stabilnost dobivenih filmova jer se potiče kovalentno vezanje, odnosno heterokondenzacija s oksidnim supstratom.<sup>15</sup> Problemi se mogu javiti i pri modifikaciji nekih površina, kao primjerice silicijevog oksida, kod kojih je dokazano da se fosfonske kiseline adsorbiraju slabim fizikalnim interakcijama.<sup>163</sup> Stoga, Hanson i sur.<sup>163</sup> te Vega i sur.<sup>164</sup> razvili su tzv. T-BAG (*tethering by aggregation and growth*) metodu, koja uključuje samoorganizaciju slabo fizikalno adsorbiranih alkilnih fosfonata na vertikalno okrenutu površinu SiO<sub>2</sub>, polaganim isparavanjem otapala i naknadni toplinski korak sušenja na 140 °C pod uvjetima niske vlažnosti kako bi se potaknula kemisorpcija fosfonskih kiselina na SiO<sub>2</sub>. Međutim, proces je uglavnom ovisan o dielektričnoj konstanti korištenog otapala, a preferira se oko 4 (npr. trikloroetilen), dok polarna otapala, kao što je etanol, sprječavaju tvorbu uređenih monoslojeva i mogu uzrokovati neuređene multislojeve ili agregate. Budući da ove metode, T-BAG i metoda uranjanja, nisu uvijek najpraktičnije za primjenu u praksi, a kod T-BAG metode je i neophodna upotreba ekološki neprihvatljivih nepolarnih otapala, razvoj metoda adsorpcija na supstrat na međufaznoj površini čvrsto/kapljevito i čvrsto/plinovito ili elektrokemijski potpomognutih metoda, povećava potencijal primjene u realnim sustavima, ovisno o tipu metalne konstrukcije na koju se nanose.

U pogledu razvoja metoda, postaje jasno da plinsko ili kapljevito fazne metode omogućuju značajne mogućnosti za poboljšanje kvalitete različitih vrsta monoslojeva, a isto tako omogućuju približavanje potencijalnoj primjeni u realnim sustavima.<sup>97</sup> Primjeri upotrebe ovakvih metoda mogu se pronaći u literaturi: aerosolno sprejanje otopina karboksilnih kiselina u suhom THF na prethodno ohlađenom supstratu, nakon kojeg je neophodno sušenje na visokoj temperaturi<sup>14,146</sup> ili prskanje pentafluorobenzil fosfonske kiseline na grijanu oksidnu površinu, čime se omogućuje trenutno isparavanje otapala te se tako inicira formiranje kovalentne veze sa supstratom, čineći završni stupanj sušenja na visokoj temperaturi nepotrebnim<sup>153</sup>. Iako je kod ovih metoda neophodno optimiranje reakcijskih uvjeta (temperature, koncentracije kiseline, broja sprejanja/prskanja, uvjeti sušenja), njihova glavna prednost je značajno smanjenje upotrebe otapala te jednostavnost primjene u praksi.<sup>97,146</sup>

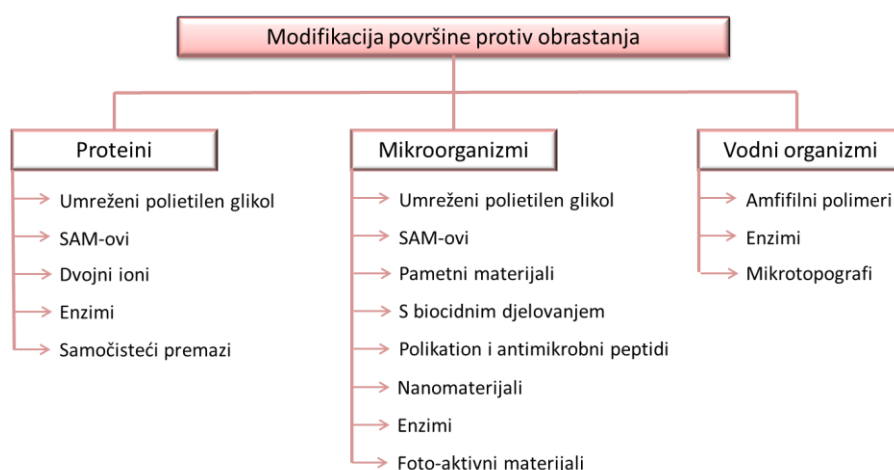
Elektrokemijski potpomognutom adsorpcijom omogućuje se bolja kontrola, veća homogenost i čistoća oksidne površine supstrata, čime se pospješuje kemisorpcija molekula na površinu metalnog oksida.<sup>165-167</sup> Isto tako, primijenjeni pozitivni napon polarizira amfifile

u blizini površine supstrata, što im omogućuje adheziju na površinu s većom mogućnošću adsorpcije, a dodatno povećanje energije površine smanjuje aktivacijsku energiju potrebnu za proces adsorpcije i organizacije.<sup>147</sup> Stoga se, osim kontrole molekularne organizacije na međufaznoj površini između monosloja i supstrata, ovom metodom znatno skraćuje i vrijeme pripreme uzoraka.

Iako metoda prskanja i elektrokemijska metoda imaju značajne prednosti, one nisu dovoljno istražene u literaturi, posebice na površinama legura. Tako, za legure bakra i nikla u literaturi su prikazana samo istraživanja provedena metodom uranjanja<sup>9,10,136,137</sup> pa se javlja potreba za ispitivanjem mogućnosti zaštite SAM-ovima nanesenim drugim metodama. Na nehrđajućem čeliku ispitana su samo fizikalna svojstva (uređenost filma, hidrofobnost, prekrivenost površine) filmova formiranih metodom uranjanja<sup>11,12,14,15,90,91</sup>, prskanja<sup>14,91</sup> i elektrokemijskom metodom<sup>13,138</sup>, ali ne i stabilnost dobivene korozijske zaštite. Optimiranje parametara pripreme te ispitivanja dugoročne stabilnosti korozijske zaštite u realnim uvjetima primjene, omogućiti će razvoj metoda nanošenja filmova i približavanje njihovoj potencijalnoj primjeni u realnim sustavima.

#### 2.5.4. Samoorganizirajući monoslojevi za smanjenje adhezije mikroorganizama

Adhezija mikroorganizama na čvrste površine ovisi o brojnim čimbenicima, kao što su slobodna površinska energija, hidrofilnost i hrapavost površine. Najčešći način djelovanja prevlaka i filmova koji sprječavaju ili smanjuju mogućnost adhezije organizama temelji se na modifikaciji površine supstrata i promijeni njene sposobnosti vlaženja, a sustavi koji su nedavno ispitivani u navedenu svrhu grafički su objedinjeni s obzirom na ciljanu veličinu obrastanja (molekularno, mikro ili makro obrastanje) te prikazani na slici 2.14.<sup>168</sup>



Slika 2.14. Različiti pristupi za razvoj površina koje smanjuju ili sprječavaju obrastanje.<sup>168</sup>

Iz grafičkog prikaza može se vidjeti kako je jedna od potencijalnih metoda za smanjenje mogućnosti adhezije mikroorganizama, modificiranje površine samoorganizirajućim organskim monoslojevima, a u literaturi se najčešće mogu pronaći primjeri primjene SAM-ova u biomedicinske svrhe, primjerice za smanjenje adhezije mikroorganizama na implantatima.<sup>169,170</sup>

Iako je u literaturi<sup>170,171</sup> pokazano da neovisno o hidrofobnosti završne skupine može doći do inicijalne adhezije mikroorganizama koji preferiraju adheziju na hidrofobne površine, no hidrofobnost površine ipak značajno smanjuje kvantitetu adhezije bakterija te utječe i na morfologiju i kinetiku rasta biofilma. Navedene karakteristike ne ovise samo o svojstvima supstrata te o hidrofobnosti završne funkcionalne skupine, već i o adhezijskoj funkcionalnoj skupini koja je sposobna formirati čvrsto vezane filmove te o gustoći pakiranja, uređenosti i hrapavosti dobivenih filmova.<sup>91,171,172</sup> Tako je primjerice utvrđeno da SAM-ovi oktadecil fosfonske ili oktadekanoil hidroksamske kiseline mogu znatno smanjiti adheziju bakterija iz rashladne vode na površinu čelika.<sup>171</sup> Nadalje, modificiranjem medicinskog čelika SAM-ovima smanjuje se adhezija stanica čime se povećava dugoročna stabilnost implantata, a upotrebom SAM-ova koji sadrže hidrofobnu metilnu završnu skupinu, zbog smanjenja adhezije mikroorganizama, sprječavaju se potencijalne infekcije.<sup>91,172,173</sup>

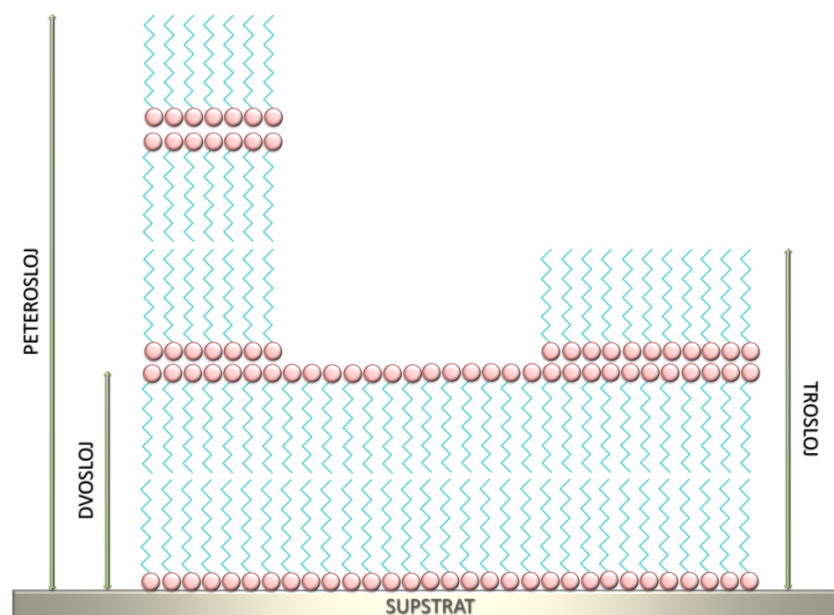
## 2.6. Samoorganizirajuće višeslojne strukture

Organske molekule koje imaju sposobnost samoorganiziranja mogu, osim monoslojeva, tvoriti i trodimenzionalne višeslojne strukture pa u grubo govoreći postoje dva pristupa modifikaciji površine: vezanje samoorganizirajućih monoslojeva te nastajanje višeslojnih struktura. Oba pristupa posjeduju određene prednosti i nedostatke, dok monoslojevi obično omogućuju bolju molekularnu kontrolu, oni pokazuju manji stupanj kemijske i mehaničke robusnosti. Vrlo je bitno naglasiti i da iako se često u literaturi koristi pojam monosloja, ipak to nije uvijek ispravno, struktura i debljina filma ovisi o koncentraciji, temperaturi i vremenu formiranja filma te o korištenom otapalu. Stoga, u istraživanjima Hajdari i sur.<sup>136</sup> dokazano je da monosloj, koji je kemisorbiran na površini bakrene legure, nije dovoljan za osiguravanje zaštitnih svojstava u agresivnom kloridnom mediju, nego je potrebna višeslojna struktura. Također, Kristan Mioč i sur.<sup>140</sup> ispitivajući ovisnost različitih parametara pripreme filmova oktadecil fosfonske kiseline, kao što su temperatura i vrijeme adsorpcije molekula te temperatura sušenja, o strukturi višeslojnih filmova oktadecil fosfonske kiseline, dobili su



korozijsku učinkovitost od čak 96 %, koja je i 14. dan ispitivanja u 3 % NaCl otopini ostala zadovoljavajuće visoka.

Iako su višeslojne strukture deblje od monoslojnih, nastali filmovi također moraju biti uređeni i kompaktni jer porozni slojevi će se lakše otopiti u vodenom mediju, čime se neće osigurati učinkovita i dugotrajna zaštita pa stoga je važno poznavati kako pojedini parametri pripreme filma utječu na strukturu nastalih filmova.<sup>174-179</sup> Tako je u istraživanjima Pauli i sur.<sup>179,180</sup> dokazano da sušenje ODPA dvosloja na temperaturama od 45 do 83 °C omogućuje molekulama dovoljno termalne energije za reorganizaciju i prelazak u mnogo stabilnije konfiguracije. Dok je u istraživanjima Fontes i sur.<sup>175-177</sup> ustanovljeno da na temperaturama između 80 i 110 °C dolazi do narušavanja strukture monoslojeva, višeslojne strukture u istom temperaturnom rangu ostaju stabilne. Nie<sup>174</sup> je navedeno ponašanje objasnio proučavajući reorganizaciju ODPA molekula na sobnoj temperaturi. Ustanovio je promjenu strukture filma od kugličastih oblika do štapićastih struktura. Sušenjem na povišenoj temperaturi dobio je još drastičnije promijene u morfologiji, odnosno nastanak dvoslojnih i višeslojnih struktura, koje su uvijek u pravilu neparne, a posljedica su rekristalizacije na višoj temperaturi, što je prikazano na slici 2.15.

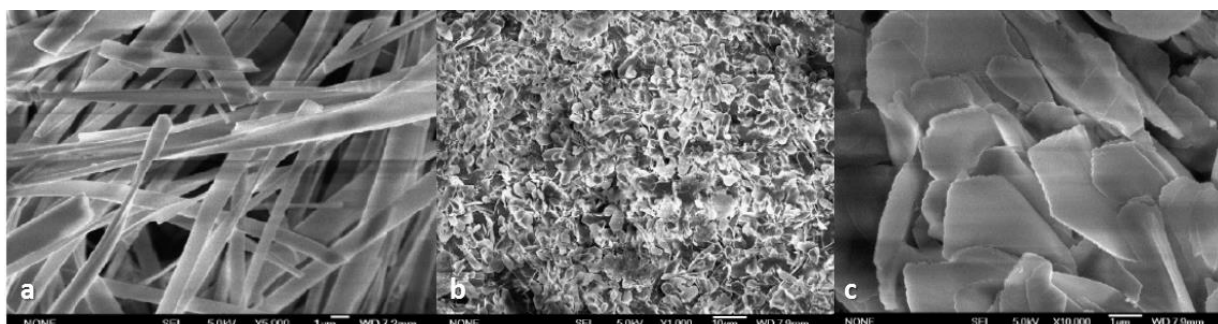


Slika 2.15. Shematski prikaz formiranja samoorganizirajućih višeslojnih struktura: dvosloja, trosloja i peterosloja (nacrtano prema literaturi<sup>174</sup>).

Navedeni način formiranja višeslojnih filmova objašnjen je amfifilmnom prirodom ODPA molekula. Budući da se hidrofilna adhezijska skupina veže na hidrofilnu oksidnu površinu, logično je da će se na hidrofobnu završnu skupinu vezati hidrofobna završna skupina iz

drugog sloja, ostavljajući pritom hidrofilnu adhezijsku skupinu na kraju dvosloja. Zatim će se treći sloj vezati na način da se hidrofilna adhezijska skupina veže na adhezijsku skupinu drugog sloja, čime će hidrofobna završna skupina biti na kraju trećeg sloja – troslojne strukture. Zanimljivo je da su dobili da nakon trosloja ne nastaje četverosloj, već 5-sloj, pa zatim 7-sloj i tako redom. Ovi eksperimentalni podaci govore da nakon trosloja se ne veže monosloj, već uvijek obrnuti dvosloj, u kojem se hidrofilne adhezijske skupine drže zajedno te je, osim u slučaju dvosloja, površina uvijek na kraju hidrofobna zbog hidrofobne završne skupine.<sup>174</sup>

S obzirom na morfologiju trodimenzionalnih struktura, odnosno formiranje u obliku listića, štapića ili latica, još jedna ideja za potencijalno povećanje korozijske otpornosti je razvoj superhidrofobnih površina, kontroliranjem hrapavosti hidrofobno modificiranih površina<sup>181–185</sup>, koja je proizašla proučavanjem materijala iz prirode, kao što je lotosov list. Njegova je površina toliko superhidrofobna da kapljice vode ne zaostaju na njoj nego se kotrljaju noseći sa sobom sve nečistoće pa ima svojstvo samočišćenja. Tako su Liu i sur.<sup>185</sup> stvaranjem tankih igličastih struktura dobili superhidrofobna svojstva, slika 2.16. (a), koje se razore izlaganjem agresivnom mediju. Iako su upotrebom još veće koncentracije n-tetradekanske kiseline dobili stabilne superhidrofobne strukture u obliku listića ili latica, prikazane na slici 2.16 (b) i (c), korozijska zaštita takvih struktura samo je 10 puta veća u odnosu na netretirani uzorak.



Slika 2.16 . FE-SEM slike superhidrofobnih struktura n-tetradekanske kiseline na površini bakra (preuzeto iz literature<sup>185</sup>).

Budući da SAM-ovi omogućuju potrebnu fleksibilnost dizajna za istraživanje specifičnih interakcija na međupovršinama te utjecaj povećanja kompleksnosti molekula na strukturu i stabilnost dvodimenzionalnih sustava, oni su temelj za ispitivanje višeslojnih trodimenzionalnih struktura. Međutim, to zahtjeva istraživanja složenijih sustava i kombinaciju znanja stečenih istraživanjem SAM-ova s makromolekularnom znanosti.<sup>7</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema uzoraka, radnih otopina te uvjeti provedbe istraživanja

##### 3.1.1. Izrada i priprema radnih elektroda

Istraživanja su provedena na najčešće primjenjivanim legurama za izradu konstrukcija koje su u doticaju s prirodnim vodama: leguri bakra i nikla sa 70 % bakra te nehrđajućem čeliku 316L, koji se ujedno koristi i kao biomaterijal za izradu implantata u medicini. Sastavi legura izraženi u masenim udjelima dani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav ispitivanih legura u masenim udjelima.

Element	Cr	C	Si	Mo	Cu	Ni	Mn	P	S	N	Fe
SS 316L	16-18	0,03	0,75	2-3	–	10-14	2,0	0,045	0,02	0,1	62-69
70/30 CuNi	–	–	–	–	67,3	31,0	1,0	–	–	–	0,7

Iz šipka legure bakra i nikla te nehrđajućeg čelika izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na koje je zalemljena bakrena žica. Tako pripremljeni uzorci zaliveni su s dvokomponentnom epoksidnom smolom u izrađenim silikonskim kalupima kako bi se izolacijom bakrene žice omogućilo provođenje elektrokemijskih mjerenja, a konačna izložena površina uzoraka CuNi legure bila je 1,33 cm<sup>2</sup>, dok je nehrđajućeg čelika bila 1,13 cm<sup>2</sup>. Postupak pripreme uzoraka, od izrezanih pločica, zalemljenih na bakrenu žicu, zalijevanja s epoksidnom smolom, sušenja u kalupima do izgleda pripremljenih elektroda, prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Postupak izrade radnih elektroda.

Prije svakog nanošenja zaštitnih filmova, uzorci su mehanički obrađeni brušenjem i poliranjem na uređaju Buehler MetaServ 250 brusnim papirima gradacije 80, 240, 400, 800, 1200 i 2500 te s  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (glinicom) veličine čestica 0,1  $\mu$ m. Nakon mehaničke obrade, uzorci

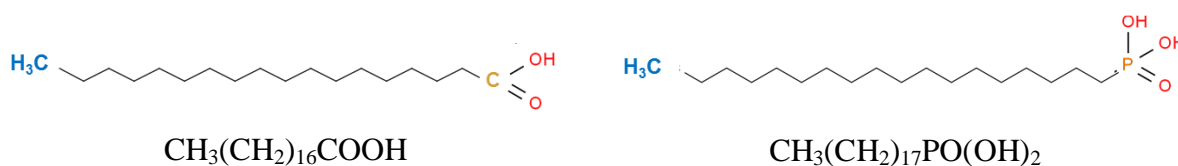
su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji, isprani vodovodnom, a zatim i redestiliranom vodom, što je prikazano na slici 3.2.



Slika 3.2. Mehaničko strojno poliranje te čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji.

### 3.1.2. Priprema otopina organskih kiselina

U radu je ispitivana mogućnost zaštite navedenih legura dugolančanim organskim kiselinama. Ispitivanja su provedena s dvije kiseline jednakih duljina alkilnih lanaca, koje razlikuje jedino funkcionalna skupina kojom se vežu za površine metalnih oksida: stearinska kiselina (SK) s karboksilnom funkcionalnom skupinom te oktadecil fosfonska kiselina (ODPA) s fosfonskom funkcionalnom skupinom, čije su strukture prikazane na slici 3.3. Ove su kiseline odabrane i zbog završne metilne skupine koja modificiranu površinu čini hidrofobnom, zatim zbog dugih alkilnih lanaca, čime se zbog jačih elektrostatskih sila tvore stabilniji i uredeniji filmovi, te zbog toga što su obje kiseline ekološki prihvatljive.



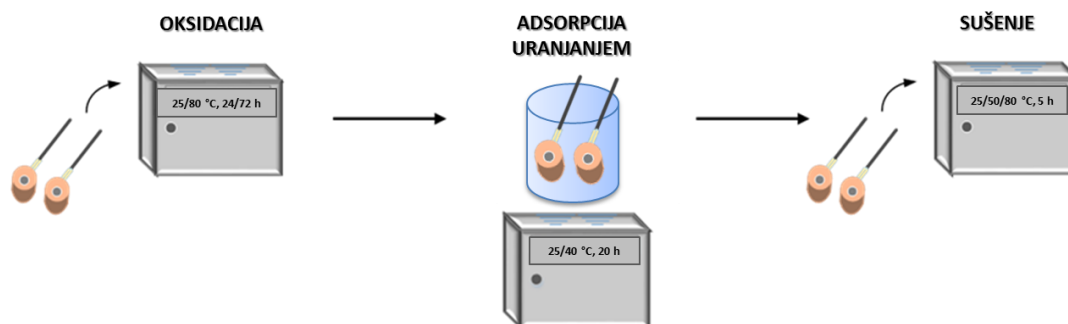
Slika 3.3. Struktura stearinske i oktadecil fosfonske kiseline.

Samoorganizirajući filmovi formirani su iz alkoholne otopine navedenih kiselina, pri čemu je kao otapalo korišten etanol jer je ekološki prihvatljiviji od uobičajeno korištenog tetrahidrofurana. Budući da višeslojne strukture nastaju u otopinama s višom koncentracijom organskih molekula<sup>136,175,179,180</sup> ( $c > 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) od onih koje se uobičajeno koriste za pripremu monosloja te da je ranije<sup>136,186</sup> ustanovljeno da se dugotrajnija korozivna zaštita postiže pri koncentraciji molekula stearinske i oktadecil fosfonske kiseline  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , ista je korištena pri ispitivanjima u ovome radu. Pri elektrokemijskom nanošenju filmova, kako bi se povećala vodljivost otopine, dodan je i litijev perklorat koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

produkt tvrtke Acros Organics (čistoće > 99 %). Stearinska (čistoće  $\geq 98,5$  %) te oktadecil fosfonska kiselina (čistoće 97 %) proizvodi su tvrtke Sigma Aldrich, dok je 96 % etanol dobavljen iz tvrtke Kefo.

### 3.1.3. Postupak pripreme zaštitnih filmova metodom uranjanja

Formiranje filma stearinske kiseline metodom uranjanja na leguri bakra i nikla ranije je optimirano<sup>10,186</sup> te je dokazano da je za formiranje zaštitnog filma neophodna priprema koja se sastoji od tri koraka: korak formiranja oksidnog filma pri temperaturi od 80 °C, 24 h, zatim korak adsorpcije SK iz etanolne otopine na oksidnu površinu metala pri 40 °C, 20 h, te zadnji korak sušenja filma pri 50 °C, 5 h. Međutim, iako su u prethodnim istraživanjima<sup>186</sup> isti parametri pripreme korišteni i za dobivanje filmova oktadecil fosfonske kiseline, u ovom radu dodatno je optimirana metoda uranjanja ODPa na leguri bakra i nikla, pri čemu je ispitano vrijeme i temperatura adsorpcije te temperatura sušenja filmova. Nakon optimiranja, isti parametri pripreme primijenjeni su i za modifikaciju nehrđajućeg čelika, kod kojeg je jedino dodatno istražen korak oksidacije legure. Detaljan opis pripreme filmova za pojedine uzorke dan je u poglavlju 4.1.1. za CuNi leguru te u poglavlju 4.2.1. za čelik 316L, a pojedini koraci pripreme metodom uranjanja grafički su prikazani na slici 3.4.

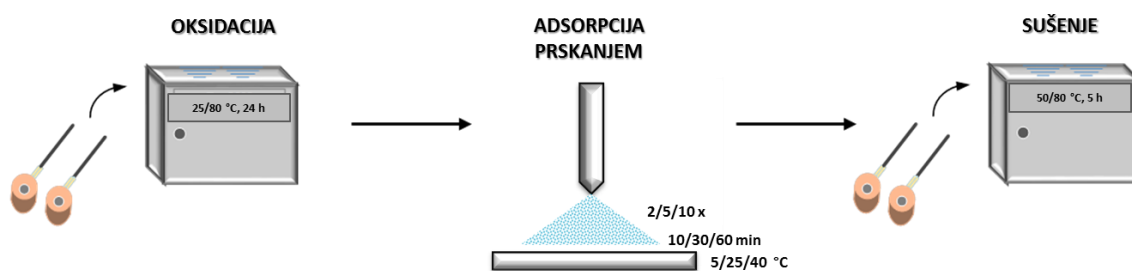


Slika 3.4. Koraci pripreme filmova metodom uranjanja.

### 3.1.4. Postupak pripreme zaštitnih filmova metodom prskanja

Optimiranje metode prskanja provedeno je na CuNi leguri stearinskom kiselinom, a potom su ti uvjeti pripreme primijenjeni i s oktadecil fosfonskom kiselinom na CuNi leguri te s obje kiseline na površini nehrđajućeg čelika. Prilikom ovih ispitivanja zadržani su isti uvjeti koraka oksidacije i sušenja kao i kod metode uranjanja, a istraživani su samo parametri koraka adsorpcije. Pri tome je ispitan utjecaj temperature i vremena između dva uzastopna prskanja te broj prskanja na zaštitna svojstva pripremljenih filmova. Detaljan opis pripreme filmova za

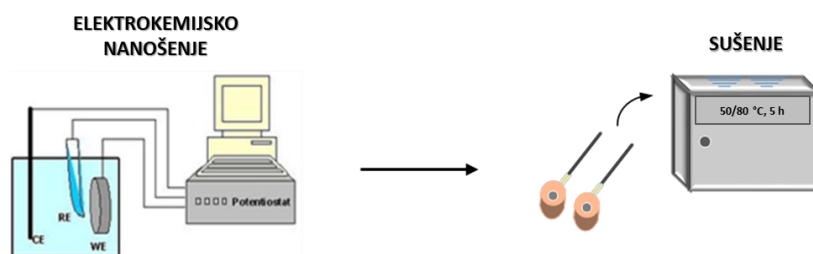
pojedine uzorke dan je u poglavlju 4.1.2., a na slici 3.5. grafički su prikazani pojedini koraci pripreme metodom prskanja.



Slika 3.5. Koraci pripreme filmova metodom prskanja.

### 3.1.5. Postupak pripreme zaštitnih filmova elektrokemijskom metodom

Budući da elektrokemijska metoda podrazumijeva anodnu polarizaciju uzoraka u otopini organske kiseline, kod ove metode nije potreban korak oksidacije metala. Elektrokemijska polarizacija provođena je u troelektrodnoj ćeliji koja se sastojala od standardne kalomel elektrode (SKE) kao referentne elektrode, platinske protuelektrode te radne elektrode. Prvi korak istraživanja bio je odabir potencijala pri kojima će se provoditi elektrokemijsko nanošenje. Osim utjecaja narinutog potencijala, ispitivan je i utjecaj vremena uranjanja prije kronoamperometrijske pobude, utjecaj vremena trajanja polarizacije te utjecaj temperature i redosljeda različitih koraka pripreme uzoraka, a pregled načina pripreme svih ispitivanih uzoraka dan je detaljnije u poglavlju 4.1.3. Na slici 3.6. grafički su prikazani pojedini koraci pripreme elektrokemijskom metodom.



Slika 3.6. Koraci pripreme filmova elektrokemijskom metodom.

### 3.1.6. Korozijska ispitivanja u stacionarnim uvjetima

Nakon pripreme zaštitnih filmova organskih kiselina uzorci su izlagani korozivnom mediju, 3 % otopini natrijeva klorida koja simulira morsku vodu, kako bi se ispitalo njihovo zaštitno djelovanje. Testna otopina pripremljena je u redestiliranoj vodi, a NaCl, p.a. proizvod je tvrtke TTT d.o.o.



Zaštitna svojstva onih samoorganizirajućih filmova koja su pokazala najbolja svojstva u simuliranom morskom mediju, ispitana su i u prirodnim vodama: u riječnoj (savskoj) te u morskoj vodi. Na taj način praćena je dugoročna otpornost filmova posebice na mikroorganizme, ali i na druge analite koji su prisutni u prirodnim vodama. Pravilan način uzorkovanja vode ključan je preduvjet točnosti provedene analize, posebice s mikrobiološkog stajališta. Uzorak mora predstavljati cjelinu iz koje je uzet kako bi se provedena laboratorijska analiza mogla analogno primijeniti i na realne uvjete. Prilikom uzorkovanja posebno je potrebno voditi računa o dubini zbog površinskog djelovanja UV zraka te površinskih onečišćenja, primjerice lišća, eutrofikacija i sl., zbog čega je izrađen priručni crpac, kako bi bilo omogućeno uzorkovanje sa cca 1,5 m dubine. Morska voda je uzorkovana iz Jadranskog mora u Zadru (44°08'02.1"N 15°12'25.3"E), a riječna iz rijeke Save u Zagrebu (45°47'23.3"N 15°58'51.9"E). Uzorci su prikupljeni jednom tjedno kroz vremenski period od 40 dana.

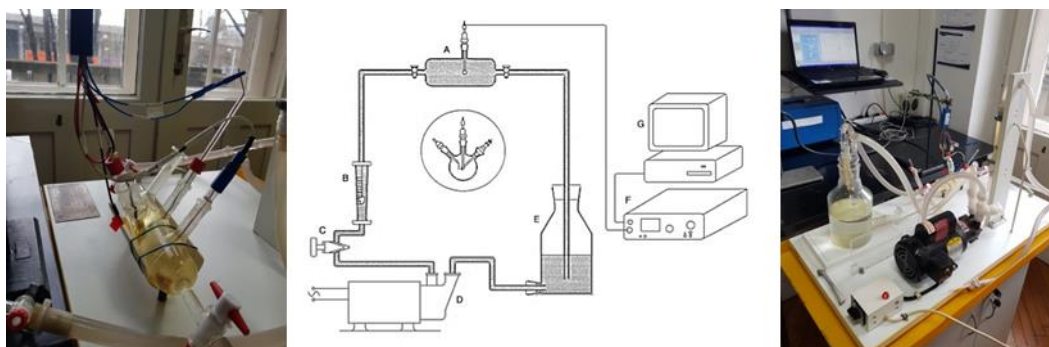
U prirodnim vodama legure podliježu različitim korozivskim procesima, ne samo dobro poznatim abiotičkim korozivskim procesima, već i specifičnim biotičkim oblicima korozija, poznatim pod nazivom mikrobiološki uvjetovana korozija. Kako bi se lakše razlučilo u kojoj je mjeri korozivski proces uzrokovan elektrokemijskim procesima, a u kojoj mjeri djelovanjem mikroorganizama, paralelno je praćeno ponašanje metala u prirodnim medijima te u istim vodama uvjetno steriliziranim metodom membranske filtracije. Područje djelovanja procesa membranske filtracije prvenstveno ovisi o veličini čestica koje treba izdvojiti iz vode, a u ovom radu primijenjene su membrane za uklanjanje koloidnih čestica i mikroorganizama, prvenstveno bakterija, prisutnih u uzorkovanoj morskoj i riječnoj vodi. Za potrebe sterilizacije prirodnih voda korištena je peristaltička pumpa Masterflex C/L, Cole-Parmer, s membranskim filtrom od nitroceluloze, promjera 47 mm i veličine pora 0,2  $\mu\text{m}$ , proizvođača GVS. Tjedno je sterilizirano 2000 mL riječne i morske vode kojom su se potom zamjenjivale ustajale sterilizirane vode. Aparatura korištena pri sterilizaciji vode prikazana je na slici 3.7.



Slika 3.7. Aparatura korištena za membransku filtraciju prirodnih voda.

### 3.1.7. Korozijska ispitivanja u protočnim uvjetima

Nakon provedenih dugoročnih ispitivanja u prirodnim vodama u stacionarnim uvjetima, ispitivan je i utjecaj brzine strujanja prirodnih medija na stabilnost samoorganizirajućih filmova. Korozijska ispitivanja u protočnim uvjetima provedena su u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji u obliku cilindra, koja se sastojala od grafitne protuelektrode, ZKE kao referentne elektrode te ispitivanog uzorka kao radne elektrode. Ćelija je spojena na pumpu i rotametar, a korištena aparatura prikazana je na slici 3.8.



Slika 3.8. Shematski prikaz i fotografije aparature korištene pri korozijskim ispitivanjima u protočnim uvjetima.

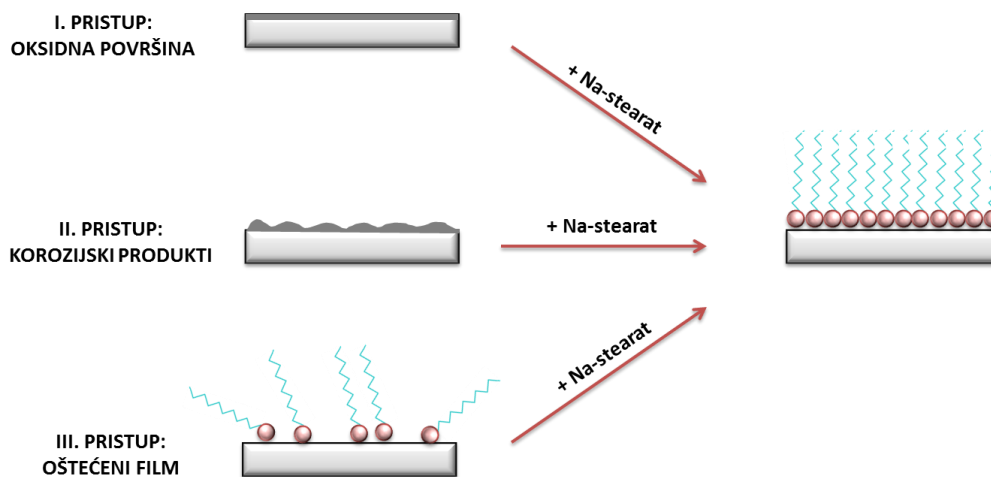
Kako bi se utvrdio utjecaj brzine strujanja na stabilnost pripremljenih filmova, netretirani i tretirani uzorci izloženi su djelovanju riječne i morske vode u mirujućem sustavu (0 L/min) te pri brzini strujanja od 0,8, 1,6 i 2,4 L/min. Budući da je promjer ćelije 4,5 cm, a površina presjeka 0,0016 m<sup>2</sup>, iz brzina strujanja medija, izračunati protoci voda u ćeliji su redom 0,0084 m s<sup>-1</sup>, 0,0168 m s<sup>-1</sup> te 0,0252 m s<sup>-1</sup>.

### 3.1.8. *In-situ* obnova zaštitnog filma

U zadnjem djelu rada nastojalo se ispitati mogu li soli stearinske kiseline dodane u otopinu koja simulira morsku vodu formirati zaštitni film na površini CuNi legure i obnoviti oštećeni zaštitni film SK te tako produljiti korozijsku zaštitu. U tu svrhu provedena su 3 pristupa *in-situ* inhibicije: formiranje zaštitnog filma na površini oksidirane CuNi legure te na prethodno korodiranim nezaštićenim i zaštićenim površinama. U prvom pristupu uzorci su nakon oksidacije uronjeni u 3 % NaCl otopinu uz dodatak natrijevog stearata. Budući da je topljivost Na-stearata niska (10<sup>-5</sup> M), kako bi se ona povećala, a time potencijalno i djelotvornost inhibitorске zaštite, u 3 % NaCl otopinu dodane su određene koncentracije etanola. U drugom pristupu ispitano je može li se zaštitni film Na-stearata formirati i na korodiranoj površini legure. Uzorci su najprije uronjeni u 3 % NaCl otopinu, a nakon što su



iskorodirali, dodana je otopina Na-stearata. U trećem pristupu samoorganizirajući film formiran je na površini legure metodom uranjanja u etanolnu otopinu SK koncentracije  $10^{-2}$  M. Potom su uzorci s nastalim zaštitnim filmom uronjeni u 3 % NaCl, a nakon što je pala otpornost filma, zaštitni film se pokušao obnoviti dodavanjem otopine Na-stearata. Sva provedena ispitivanja detaljnije su opisana u poglavlju 4.5. te grafički prikazana na slici 3.9.



Slika 3.9. Grafički prikaz pristupa *in-situ* inhibicije.

### 3.1.9. Priprema uzoraka s biološkim materijalom za elektronsku mikroskopiju

Zbog rada u visokom vakuumu te bombardiranja elektronima može doći do privremene ili trajne promjene na površini biološkog uzorka ili u strukturi uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a radom u visokom vakuumu dolazi i do brzog isparavanja vode i oštećenja površine uzorka. Stoga, uzorci s biološkim materijalom zahtijevaju dodatnu pripremu kako bi se zadržala njihova izvorna struktura.<sup>187-189</sup> Prvi korak pripreme uzoraka, fiksiranje, provodi se kako bi se zaustavili stanični procesi razgradnje uzorka nakon smrti jer tijekom procesa raspadanja stanice dolazi do promjena u njejoj strukturi. Različiti postupci fiksiranja opisani su u literaturi<sup>189</sup>, a u ovom radu upotrebljavana je 2,5 % otopina glutaraldehida u 0,1 M fosfatnom puferu. Glutaraldehyd fiksira uzorke kovalentnim umrežavanjem makromolekula pa omogućava izvrsno očuvanje ultrastrukture te stvara oko stanične membrane gel kojim dodatno štiti stanicu. Fosfatni pufer je smjesa kalij hidrogen fosfata i kalij dihidrogen fosfata iste koncentracije, 1 M, pri čemu su volumeni od 49,7 i 50,3 ml razrijeđeni redestiliranom vodom kako bi se dobila koncentracija pufera 0,1 M i  $\text{pH} = 6,8$ . Nakon fiksiranja uzorci su dehidrirani kako bi se uklonila ili imobilizirala voda i organska onečišćenja. Budući da je skupljanje uzorka neizbježan proces prilikom dehidracije, postupak mora biti postepen kako zbog naglog gubitka vode i naglog skupljanja ne bi došlo

do uništavanja uzorka. Najčešće se koristi etanol i to na način da se uzorak postepeno uvodi u različite koncentracije alkohola, počevši od najmanje, najčešće 30 – 50 % pa povećavajući koncentraciju za 10 – 20 %, sve do 100 % alkohola. Budući da je etanol higroskopan, potrebno je u apsolutnom etanolu ponoviti postupak dva puta. Nakon dehidracije uzorci se suše kako bi se uklonilo otapalo korišteno u postupku dehidriranja te eventualno zaostala voda u uzorku. Iako je to moguće na više načina<sup>189</sup>, u ovom radu je korišteno sušenje u vakuumu zbog nedostupnosti drugih uređaja.

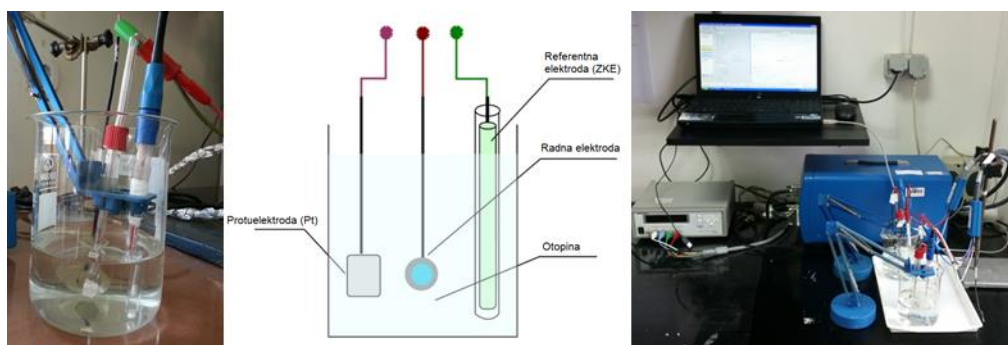
Fiksiranje, dehidriranje i sušenje uzorka odvijalo se prema sljedećem postupku:

1. 30 minuta u 2,5 % otopini glutaraldehida u 0,1 M fosfatnom puferu,
2. 2 puta ispiranje čistim fosfatnim puferom,
3. 20 minuta u 50 % etanolu,
4. 20 minuta u 60 % etanolu,
5. 20 minuta u 70 % etanolu,
6. 20 minuta u 80 % etanolu,
7. 20 minuta u 90 % etanolu,
8. 20 minuta u 100 % etanolu,
9. 20 minuta u 100 % etanolu,
10. sušenje u vakuumu, nakon čega je uzorak postavljen u komoru SEM-a.

### 3.2. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji, prikazanoj na slici 3.10., koja se sastoji od referentne elektrode, protuelektrode te radne elektrode. Radna elektroda je ispitivani uzorak, čija je priprema prethodno opisana. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje mjeri potencijal radne elektrode, dok je protuelektroda vodič koji zatvara električni strujni krug s radnom elektrodom. U svim mjerenjima kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda, ZKE ( $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl}(\text{zas.})$ ) čiji je standardni elektrodni potencijal +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu, dok je kao protuelektroda u svim ispitivanjima u stacionarnim uvjetima korištena platinska elektroda, a u protočnim uvjetima zbog jednostavnije izvedbe grafitna elektroda. Elektrode se spajaju na potencijostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, odnosno uspostavlja i održava željena razlika potencijala između radne i referentne elektrode te istovremeno očitava jakost toka struje između radne elektrode i protuelektrode.<sup>2</sup> Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na potencijostatu *BioLogic SP-*

300, prikazanom na slici 3.10, a sustav je vođen programom za korozijska mjerenja EC-Lab. Prije svakog elektrokemijskog mjerenja provedena je stabilizacija sustava metal/elektrolit u trajanju od sat vremena kako bi se uspostavilo stacionarno stanje, pri vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{ok}$ ).



Slika 3.10. Shematski i stvarni prikaz troelektrodne ćelije te aparature korištene pri elektrokemijskim mjerenjima.

U elektrokemijskoj kinetici na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju zbog toga što su reaktanti nabijene čestice pa se promjenom potencijala može utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije. Stoga, elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Većina korozijskih mjerenja su potenciodinamička koja podrazumijevaju polarizaciju odnosno promjenu potencijala radne elektrode i mjerenje nastale struje. Mjerenja mogu biti provedena tehnikama s istosmjernom strujom, koje se još nazivaju DC (*Direct Current*) tehnike, te tehnikama s izmjeničnom strujom, poznatije kao AC (*Alternating Current*) tehnike.

DC-tehnikama snimaju se krivulje polarizacije struja-napon te se dobiva uvid o korozijskom ponašanju određenog metala na temelju anodnih i katodnih krivulja u određenom mediju. Iz polarizacijskih krivulja snimljenih u uskom rasponu potencijala ( $\pm 20$  mV prema  $E_{ok}$ ), pri brzini polarizacije  $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ , određivan je polarizacijski otpor pojedinih uzoraka metodom linearne polarizacije u vremenu. Kod nehrđajućeg čelika nije uvijek bilo moguće određivanje polarizacijskog otpora ovom metodom zbog čega je on određen iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije kao vrijednost modula impedancije pri 0,01 Hz. Polarizacijske krivulje u širokom rasponu potencijala ( $\pm 150$  mV prema  $E_{ok}$ ) snimane su samo za početno stanje uzorka, nakon 1 h stabilizacije u ispitivanom mediju, pri brzini polarizacije  $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ . Razlog tome je destruktivnost polarizacije u širokom rasponu potencijala u usporedbi s metodom linearne polarizacije. Program EC-Lab korišten je za

analizu polarizacijskih krivulja te određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.

AC-tehnikama (elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom – EIS) odredivan je impedancijski spektar uzoraka u ispitivanom mediju. Budući da EIS koristi izmjenični napon male amplitude kao pobudu, ona je gotovo nedestruktivna i ne narušava ravnotežu korozijskog sustava, stoga su mjerenja provedena u vremenu. Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na korozijskom potencijalu,  $E_{kor}$ , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude 10 mV, a dobiveni impedancijski spektri analizirani su programom ZsimpWin.

### 3.2.1. Polarizacijska mjerenja

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potenciostatičkoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora linearnom polarizacijom.

#### 3.2.1.1. Metoda linearne polarizacije<sup>2,190,191</sup>

Metoda linearne polarizacije koristi najuže područje potencijala od svih DC tehnika. Najčešće se mjerenja provode u području  $\pm 20$  mV od potencijala otvorenog kruga, što ovu metodu čini nedestruktivnom i omogućava praćenje stanja površine u vremenu. Ovom metodom određuje se vrijednost polarizacijskog otpora koji se definira kao mjera otpora metala prema koroziji, a određuje se iz nagiba krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala.

Prema Mansfeldu<sup>192</sup>, odnos struje i potencijala je u tom području linearan, a vrijednost polarizacijskog otpora,  $R_p$  [ $\Omega \text{ cm}^2$ ], se određuje iz nagiba pravca, što je prikazano na slici 3.11., prema jednadžbi:

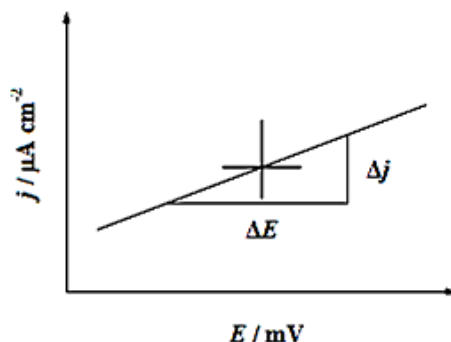
$$R_p = S \cdot \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3.1.)$$

gdje je:

$S$  – površina radne elektrode,  $\text{cm}^2$

$E$  – potencijal, V

$I$  – jakost struje, A.



Slika 3.11. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.

Wagner-Traudova<sup>193</sup> jednadžba elektrodnog potencijala, koja za korozijske (mješovite elektrokemijske) sustave daje ovisnost struje o polarizaciji, polazište je ove metode, a prikazana je izrazom (3.2.).

$$I = I_{\text{kor}} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303 \cdot (E - E_{\text{kor}})}{b_a} - \frac{2,303 \cdot (E - E_{\text{kor}})}{b_k} \right] \right\} \quad (3.2.)$$

gdje je:

$I_{\text{kor}}$  – jakost korozijske struje, A

$E_{\text{kor}}$  – korozijski potencijal, V

$b_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>

$b_k$  – nagib katodnog Tafelovog pravca, V dek<sup>-1</sup>.

Stern i Geary<sup>194</sup> su na temelju izraza (3.2.) postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora.

$$I_{\text{kor}} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.3.)$$

### 3.2.1.2. Metoda Tafelove ekstrapolacije<sup>2,190,191</sup>

Ova se metoda temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (3.4.)$$

gdje je:

$j$  – gustoća struje, A m<sup>-2</sup>

$j_0$  – gustoća struje izmjene, A m<sup>-2</sup>

$\eta$  – prenapon (elektrodni potencijal),  $\eta = E - E^0$ , V

$z$  – broj elektrona

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4$  C mol<sup>-1</sup>

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1)

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$T$  – temperatura, K.

Butler-Volmerova jednadžba predstavlja jednadžbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza je vidljivo da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje. Kod visokih prenapona dominantna je jedna od parcijalnih gustoća struja tako da kada se primjerice polarizira u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije, odnosno reakcije redukcije, a ubrzava se reakcija oksidacije koja postaje dominantna pa se struja redukcije može zanemariti. To bi značilo da se elektroda pri velikom anodnom prenaponu ponaša primarno kao anoda, što na grafičkom prikazu 3.12. odgovara linearnom anodnom pravcu. U tom slučaju, ukupna gustoća struje jednaka je anodnoj gustoći struje pa Butler-Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (3.5.):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (3.5.)$$

Obrnuto, polarizacijom u katodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine anodne reakcije, odnosno usporava se reakcija oksidacije te je ukupna gustoća struje jednaka katodnoj gustoći struje, prema jednadžbi (3.6.):

$$j = -j_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (3.6.)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiva se:

$$\eta = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 + \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_a \quad (3.7.)$$

$$\eta = \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \right] \log j_0 - \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \right] \log j_k \quad (3.8.)$$

što se može pisati na sljedeći način:

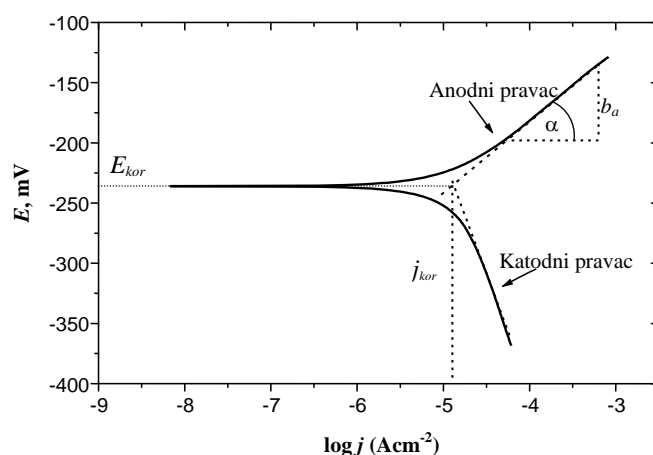
$$\eta = a + b \log j \quad (3.9.)$$

Jednadžbe prikazane u ovim oblicima nazivaju se Tafelove jednadžbe, a parametri Tafelove jednadžbe su odsječak ( $a$ ) i nagib ( $b$ ) anodnog odnosno katodnog Tafelovog pravca.

$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 \quad b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \quad (3.10., 3.11.)$$

$$a_k = \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \right] \log j_0 \quad b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \quad (3.12., 3.13.)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje, a ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala ( $E_{kor}$ ) i gustoće korozijske struje ( $j_{kor}$ ), što je grafički prikazano na slici 3.12.



Slika 3.12. Određivanje korozijskih parametara iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije.<sup>2</sup>

Na temelju dobivenih vrijednosti gustoće korozijske struje, prema normi ASTM G102-89<sup>195</sup>, brzina korozije metala računa se prema izrazu:

$$BK = K \cdot \frac{j_{kor}}{\rho} \cdot m_{ekv} \quad (3.14.)$$

gdje je:

$BK$  – brzina korozije (engl. *corrosion rate*), mm god<sup>-1</sup>

$K$  – konstanta,  $K = 3,27 \cdot 10^{-3}$  mm g  $\mu\text{A}^{-1}$  cm<sup>-1</sup>

$\rho$  – gustoća, g cm<sup>-3</sup>

$j_{kor}$  – eksperimentalno određena gustoća korozijske struje,  $\mu\text{A cm}^{-2}$

$m_{ekv}$  – ekvivalentna masa, g.

Kod čistih tvari ekvivalentna masa jednaka je omjeru atomske mase elementa i njegove valencije, dok se ekvivalentna masa legure računa prema jednadžbi 3.15.

$$m_{ekv} = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{Ar_i}} \quad (3.15.)$$

gdje je:

$n_i$  – valencija  $i$ -tog elementa u leguri

$f_i$  – maseni udio  $i$ -tog elementa u leguri

$Ar_i$  – atomska masa  $i$ -tog elementa u leguri, g.

Isto tako, na temelju dobivenih vrijednosti gustoće korozijske struje za netretirane i tretirane uzorke, izračunate su i djelotvornosti zaštite ( $Z$ ) izražene u postocima preko izraza:

$$Z = \frac{j_{kor,0} - j_{kor,SAM}}{j_{kor,0}} \cdot 100 \% \quad (3.16.)$$

gdje je:

$j_{kor,0}$  – gustoća korozijske struje za netretirani uzorak, A cm<sup>-2</sup>

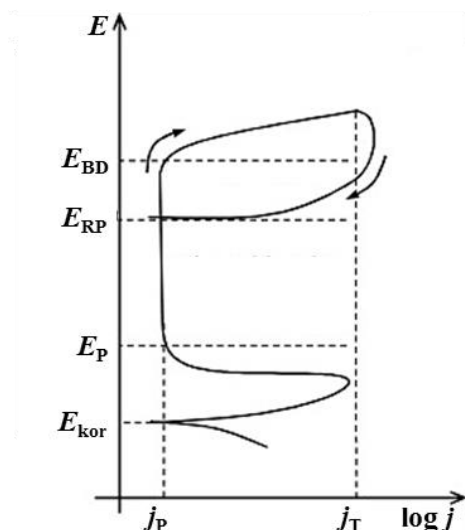
$j_{kor,SAM}$  – gustoća korozijske struje za tretirani uzorak, A cm<sup>-2</sup>.

### 3.2.1.3. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u primjenjenoj korozivnoj sredini. Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode, a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. Izgled dijagrama,



prikazan na slici 3.13., koji se dobije kao rezultat eksperimenta je karakterističan te se iz njega mogu očitati parametri karakteristični za rupičastu koroziju.



Slika 3.13. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorke metala sklone rupičastoj koroziji.<sup>196</sup>

Potencijal pucanja pasivnog filma,  $E_{BD}$  (ukoliko dolazi do rupičaste korozije), raspoznaje se po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava rupičaste korozije evidentna, nastaje histerežno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac pri čemu se za iste vrijednosti potencijala u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za rupičastu koroziju,  $E_{RP}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći rupičastoj koroziji u ispitivanoj sredini. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju rupičaste korozije je mala.<sup>196</sup>

#### 3.2.1.4. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika kod koje se odziv struje, pri konstantnom potencijalu, mjeri kroz vrijeme od početka polarizacije. Princip ove dinamičke elektrokemijske metode je difuzijski ograničena oksidacija ili redukcija. Odziv struje posljedica je prisustva elektroaktivnih čestica na površini elektrode na potencijalu dovoljnim

da dođe do elektrokemijske reakcije.<sup>197</sup> Vrlo je jednostavna i prikladna metoda za nanošenje samoorganizirajućih monoslojeva na metalnu površinu budući da se temelji na polarizaciji metala na određeni potencijal pri kojemu dolazi do oksidacije metala.<sup>198</sup> Stoga je korištena pri elektrokemijskom nanošenju filmova stearinske i oktadecil fosfonske kiseline na oba metala.

### 3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija<sup>2,199–201</sup>

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je moćna tehnika koja se primjenjuje za istraživanje različitih elektrokemijskih sustava. Neka od područja primjene EIS su određivanje brzine korozije, pojašnjenje korozijskih mehanizama, karakterizacija zaštitnih filmova na temelju podataka o različitim korozijskim parametrima poput otpora elektrolita, polarizacijskog otpora, otpora prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapaciteta dvosloja, itd. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda mjerenja strujnog odziva elektrode na sinusnu promjenu potencijala malih amplituda u širokom području frekvencija.

U teoriji istosmjernih struja, potencijal ne ovisi o vremenu, frekvencija je jednaka nuli, a otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (3.17.)$$

gdje je:

$E$  – potencijal, V

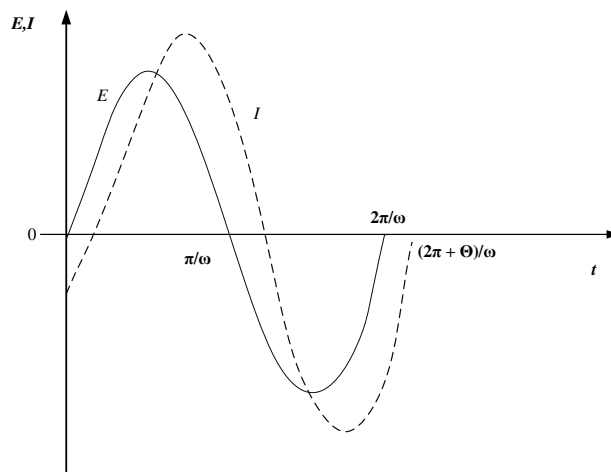
$I$  – struja, A

$R$  – otpor,  $\Omega$ .

U teoriji izmjeničnih struja potencijal nije konstantan i frekvencija nije jednaka nuli te analogna jednadžba glasi:

$$E = I \cdot Z \quad (3.18.)$$

gdje je  $Z$  impedancija,  $\Omega \text{ cm}^2$ .



Slika 3.14. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u AC teoriji.

Na slici 3.14. prikazana je karakteristična pobudna sinusna krivulja potencijala,  $E$ , i rezultirajuća struja,  $I$ , kao odziv jednostavnog električnog kruga. Sinusno promjenjiv potencijal može se opisati preko jednadžbe:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.19.)$$

gdje je:

$E(t)$  – trenutni potencijal u bilo kojem vremenu  $t$ , V

$E_0$  – amplituda, V

$\omega$  – kutna frekvencija,  $\omega = 2\pi f$ , Hz

$f$  – frekvencija, Hz.

Promjena amplitude potencijala je mala ( $\leq 10$  mV), kako bi elektroda dala linearan odziv, ali širokog raspona frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Rezultirajuća struja, koja je također sinusnog oblika, može se opisati jednadžbom:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3.20.)$$

gdje je:

$I(t)$  – trenutna struja u bilo kojem vremenu  $t$ , A

$I_0$  – amplituda, A

$\theta$  – fazni kut, °.

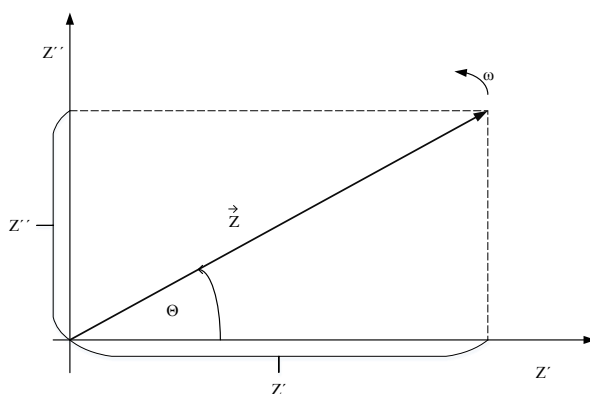
Pomak struje za potencijalom, tj. fazni kut ovisi o prisutnosti induktivnih, odnosno kapacitivnih elemenata u sustavu. Ako se upotrijebi analogija s Ohmovim zakonom, za određenu frekvenciju,  $\omega$ , impedancija,  $Z$ , definira se prema jednadžbi (3.21.), pri čemu je impedancija izražena preko veličine,  $Z_0$ , i faznog pomaka,  $\theta$ .

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (3.21.)$$

Komponente izmjenične struje i napona uobičajeno je prikazivati kao kompleksne funkcije, pa se tako i izraz za impedanciju može izraziti kao kompleksna funkcija:

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\theta} = Z_0 (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (3.22.)$$

Numeričkom analizom, impedancija se prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću realne ( $Z'$ ) i imaginarne ( $Z''$ ) komponente, gdje je impedancija predstavljena vektorom kojega opisuje apsolutna vrijednost impedancije  $|Z|$  i faznim kutom  $\theta$ , što je prikazano na slici 3.15.



Slika 3.15. Vektor impedancije opisan realnim i imaginarnim koordinatama.

Uvede li se imaginarna jedinica,  $i = \sqrt{-1}$ , vektor impedancije,  $Z$ , može se prikazati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.23.)$$

Apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora  $Z$ ) se prema slici 3.18. računa iz izraza:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.24.)$$

dok je fazni kut definiran izrazom:

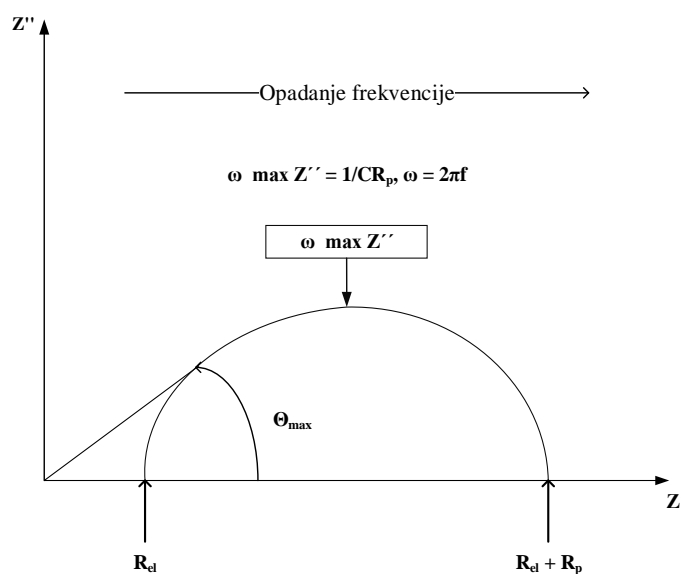
$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.25.)$$

### 3.2.2.1. Grafički prikazi elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Eksperimentalni rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati različitim grafičkim prikazima, od kojih svaki ima određene prednosti u određivanju karakterističnog ponašanja ispitivanog elektrokemijskog sustava. Impedancijski spektri se najčešće prikazuju Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, a osim njih mogu se koristiti drugi oblici prikaza ovisno o istraživanom sustavu.

#### Nyquistov dijagram

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu za svaku pobudnu frekvenciju, a na slici 3.16. prikazan je dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

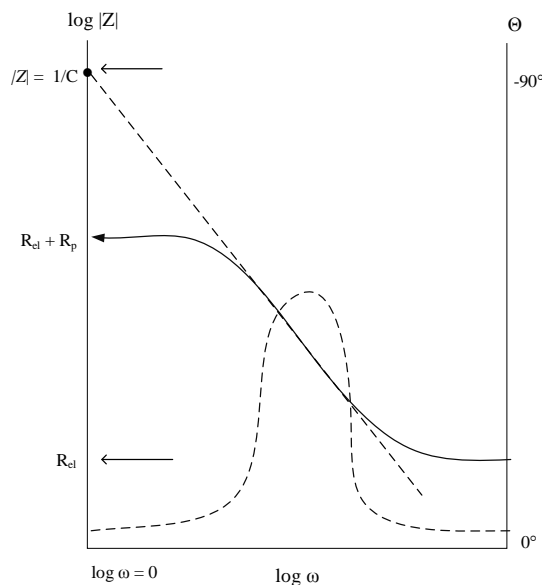


Slika 3.16. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.<sup>201</sup>

Iz prikaza je vidljivo da je pri najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana isključivo ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ , dok je pri nižim frekvencijama uvjetovana otporom koji ima vrijednost  $(R_{el} + R_p)$ , pri čemu  $R_p$  predstavlja polarizacijski otpor. Loša strana ovog prikaza je nedostatak podataka o frekvenciji za svaku pojedinu točku.

*Bodeov dijagram*

Bodeov dijagram, prikazan na slici 3.17. za jednostavni elektrokemijski sustav, prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog kuta,  $\theta$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ .



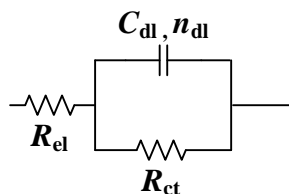
Slika 3.17. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.<sup>199</sup>

Iz prikaza je vidljivo da je pri najvišim frekvencijama dominantan otpor elektrolita,  $R_{el}$ , i on se može očitati iz višeg frekvencijskog platoa, u obliku  $\log R_{el}$ , dok pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor,  $R_p$ , koji se očitava iz nižeg frekvencijskog platoa, u obliku  $\log (R_{el} + R_p)$ . Pri srednjim vrijednostima frekvencija krivulja je linearnog oblika, s nagibom pravca  $-1$  te dominira impedancija kapacitivnog elementa.

### 3.2.2.2. Analiza impedancijskih odziva

Elektrokemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit mogu se predočiti električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpornika, kondenzatora i zavojnica. Impedancijski spektar koji se dobije za određeni elektrokemijski sustav može se opisati s jednim ili više električnih ekvivalentnih krugova, a odabirom ispravnog modela, vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga mogu se povezati s konkretnim fizikalno-kemijskim procesima koji se odvijaju na površini metala i na taj način utvrditi mehanizam korozije. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom moguće je odrediti numeričke vrijednosti pojedinih elemenata kruga.

Primjer jednostavnog ekvivalentnog električnog kruga koji opisuje jednostavni elektrokemijski sustav, grafički prikazan Nyquistovim i Bodeovim dijagramima, primjerice koroziju čistog metala, prikazan je na slici 3.18. Električni krug sastoji se od kondenzatora koji predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja ( $C_{dl}$ ) i otpornika koji predstavlja otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit ( $R_{ct}$ ).



Slika 3.18. Ekvivalentni električni krug koji opisuje jednostavni elektrokemijski sustav.

Zbog različitih defekata površine na granici faza elektroda/elektrolit realni korozijski sustavi obično ne pokazuju idealno kapacitivno ponašanje, odnosno impedancijski spektar ne može se aproksimirati idealnim kondenzatorima sa kapacitetom,  $C$ . Iz tog razloga kapacitivni elementi se prikazuju konstantno faznim elementom (CPE, engl. *Constant Phase Element*), čija je impedancija opisana izrazom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(i\omega)^n} \quad (3.26.)$$

gdje je:

$Y$  – parametar koji opisuje admitanciju (recipročnu impedanciju) konstantno faznog elementa kod  $\omega = 1$  rad/s.

$i$  – imaginarni broj  $\sqrt{-1}$

$\omega$  – kutna frekvencija

$n$  – eksponent konstantno faznog elementa.

Eksponent  $n$  može poprimiti vrijednosti  $-1 \leq n \leq 1$ . Kada je vrijednost  $n$  bliska 1, CPE predstavlja kapacitet ( $C$ ), za  $n = 0$  otpor ( $R$ ), a za  $n = 0,5$  Warburgovu impedanciju ( $W$ ). Odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja može se pojaviti zbog defekata i nehomogenosti, odnosno hrapavosti površine, nejednolike raspodjele brzine elektrokemijske reakcije ili razlike u debljini i sastavu prevlake po površini. U elektrokemijskim sustavima difuzija iona na površini je uobičajena pojava, a može se odvijati ili na potpuno homogenom materijalu ili na materijalu koji na mikroskopskom nivou nije jednodolik, nego sadrži velik broj površinskih defekata. Najčešće se opisuje Warburgovom impedancijom, koja se ovisno o debljini difuzijskoj sloja može opisati kao (polu)beskonačna i konačna difuzijska impedancija.

Warburgova impedancija ovisna je o frekvenciji, pri visokim frekvencijama ima malu vrijednost jer se difundirajuća vrsta ne mora kretati daleko, dok se pri niskim frekvencijama vrijednost povećava povećanjem difuzijskog puta. Beskonačna Warburgova impedancija, kod koje je difuzijski sloj beskonačne debljine, primjer je CPE kod kojega je fazni kut konstantno  $45^\circ$  i neovisan je o frekvenciji, dok su tanki filmovi primjer konačne debljine difuzijskog sloja. U tablici 3.2. prikazani su elementi električnog kruga koji se najčešće koriste za opisivanje korozijskih sustava, kao i njihove odgovarajuće impedancijske funkcije.

Tablica 3.2. Elementi električnog kruga s impedancijskim funkcijama.

Naziv	Simbol	Impedancija	Vrijednost $n$	Parametri
Otpor	$R$	$R$	$n = 0$	$R$
Kapacitet	$C$	$-1/i\omega C$	$n = 1$	$C$
Konstantno fazni element	$Q$	$1/Y_0(i\omega)^n$	$0,5 < n < 1$	$Y_0 - Q,$ $n - Q$
Warburg polubeskonačna difuzija	$W$	$1/Y_0(i\omega)^{1/2}$	$n = 0,5$	$Y_0 - W$
Warburg konačna difuzija	$O$	$\tan[K_D(i\omega)^{1/2}]/Y_0(i\omega)^{1/2}$ gdje je $K_D = l/\sqrt{D}$	$n = 0,5$	$Y_0 - O, K_D$

Jedna od osnovnih pretpostavki kod provođenja eksperimenta elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom je linearnost, odnosno odnos između pobude i odziva neovisan je o veličini pobude. U korozijskim sustavima je ovaj uvjet najčešće zadovoljen kada pobuda iznosi oko 5 – 10 mV. Ovakva, relativno mala promjena potencijala u odnosu na početni ne utječe destruktivno na korozijski sustav. Druga važna postavka je stabilnost, tj. da se sustav nakon prestanka pobude vraća u početno stanje. Ovo također omogućava da se EIS mjerenja mogu koristiti za praćenje nekog sustava u vremenu.

Modeliranjem se eksperimentalno dobiveni impedancijski spektri usklađuju s teorijskim spektrima koji odgovaraju izabranom električnom modelu. U ovom radu dobiveni impedancijski spektri su usklađivani s odabranim električnim modelima primjenom kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata pomoću programa ZsimpWin, pri čemu je  $\chi^2$  vrijednost bila uvijek ispod  $5 \cdot 10^{-4}$ .



### 3.3. Analiza površinskih karakteristika

S obzirom na njihove vrlo male dimenzije (nanometarske veličine) detaljna karakterizacija SAM-ova ostaje izazov današnjice jer je često otežana zbog nedostatka lokalne i lateralne rezolucije pojedine tehnike karakterizacije.<sup>202</sup> Zbog toga vrlo se često kombiniraju različite eksperimentalne metode i tehnike karakterizacije; uključujući mjerenja fizikalnih svojstava, kao što je mjerenje kontaktnog kuta i hidrofobnosti, zatim spektroskopske tehnike, primjerice elipsometrija i infracrvena spektroskopija (IR), mikroskopske tehnike, najčešće mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM), difrakcijske tehnike, kao što je niskoenergijska elektronska difrakcija (LEED), Rendgenska difrakcija (XRD), itd.; koje daju informacije o površinskom stanju i karakteristikama, strukturi i uređenosti sloja, debljini sloja, dugotrajnosti filma i slično.

U ovom radu površina netretiranih i tretiranih uzoraka analizirana je različitim tehnikama: goniometrijom pomoću koje je mjeren kontaktni kut vlaženja površine, morfologija uzoraka ispitivana je optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy* – SEM), a infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) te Ramanovom spektroskopijom ispitan je način adsorpcije te uređenost filmova organskih kiselina.

#### 3.3.1. Metoda mjerenja kontaktnog kuta<sup>203–205</sup>

Kontaktni kut između tekućine i krutog tijela mjera je energetskog međudjelovanja između tog krutog tijela i tekućine, odnosno ona opisuje stupanj vlaženja neke čvrste površine u interakciji s kapljevnom. Teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije, tj. odnosi se na sekundarne veze na međupovršinama koje opisuje.

Slobodna energija površine je višak energije sustava po jedinici površine, odnosno suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti te iste tvari, a može se pripisati svakoj međupovršini između krutine (S), kapljevine (L) i njenih para (V), tj. za međupovršine: kruto-kapljevina ( $\gamma_{SL}$ ), kruto-para ( $\gamma_{SV}$ ) i kapljevina-para ( $\gamma_{LV}$ ). Sila po jediničnoj duljini djeluje na granici triju faza duž svake međupovršine. S ciljem osiguranja ravnoteže mora postojati horizontalna ravnotežna sila s određenim kontaktnim kutom ( $\theta$ ) na međupovršini kruto-kapljevina, što opisuje Youngova jednadžba:

$$\cos \theta_Y = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (3.27.)$$

gdje je:

$\theta_Y$  – Youngov kontaktni kut, °

$\gamma_{SV}$  – slobodna energija međupovršine krutina/para, N m<sup>-1</sup>

$\gamma_{SL}$  – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina, N m<sup>-1</sup>

$\gamma_{LV}$  – slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N m<sup>-1</sup>.

Ako se promatra kap kapljevine na idealnoj (ravnoj, horizontalnoj i kemijski homogenoj) površini, kontaktni kut može se definirati kao kut koji zatvara tangenta povučena iz trojne točke kontakta triju faza, kapljevite, plinovite i krute, što je prikazano na slici 3.19., a takvo termodinamičko vlaženje idealne površine opisuje Youngova jednadžba (3.27.). U navedenom izrazu kontaktni kut povezan je sa slobodnom energijom površine, površinskom napetosti kapljevine i međupovršinskom napetosti između krutine i kapljevine.



Slika 3.19. Youngov kontaktni kut na idealnoj površini.

Kontaktne kutovi za realne, neravne i nehomogene površine mogu se opisati Wenzelovom jednadžbom (3.28.) ili Cassie-Baxterovom jednadžbom (3.29.), koje su korekcija Youngove jednadžbe za idealne sustave.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (3.28.)$$

gdje je:

$\theta_w$  – Wenzelov kontaktni kut, °

$r$  – faktor hrapavosti, koji predstavlja omjer ukupne i geometrijske površine.

$$\cos \theta_c = \varphi_1 \cos \theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos \theta_{Y,2} \quad (3.29.)$$

gdje je:

$\theta_c$  – Cassie-Baxterov kontaktni kut, °

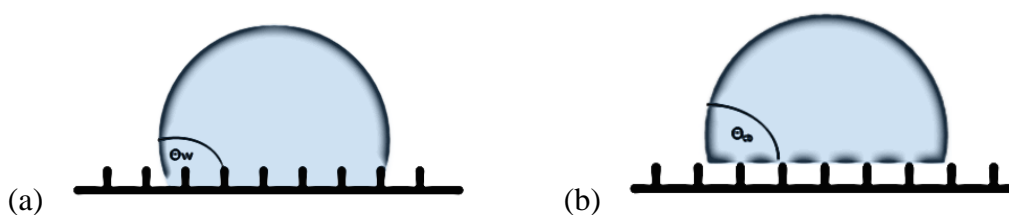
$\varphi_1$  – udio površine 1 (površina krutine)

$\varphi_2$  – udio površine 2 (dio površine ispunjen zrakom)

$\theta_{Y,1}$  – kontaktni kut površine 1, °

$\theta_{Y,2}$  – kontaktni kut površine 2, °.

U Wenzelovom modelu pretpostavlja se da kod neravne površine kapljevina ispunjava žljebove, što je prikazano na slici 3.20. (a), dok kod Cassie-Baxterovog modela kapljevina ne prodire u žljebove neravne površine, slika 3.20. (b). Kao što je vidljivo iz jednadžbi, Wenzel uvodi faktor hrapavosti,  $r$ , koji predstavlja omjer ukupne i geometrijske površine. Prema tome, u odsutnosti metastabilnog stanja, hrapavost bi povećavala očitane kutove koji su veći od  $90^\circ$  i smanjivala one koji su manji od  $90^\circ$ . Općenito, glatka površina smanjuje histerezu rezultata mjerenja.

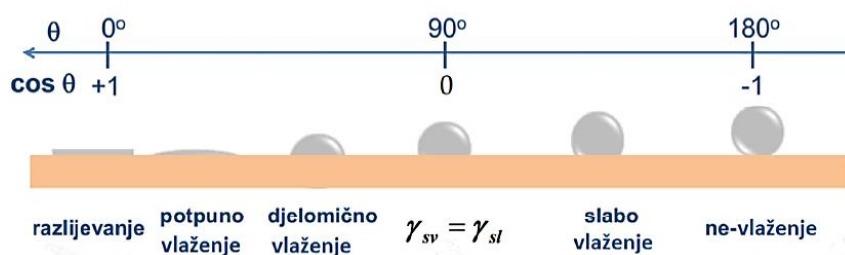


Slika 3.20. (a) Wenzelov, (b) Cassie-Baxterov kontaktni kut za neravnu, nehomogenu površinu.<sup>206</sup>

Mjerenje se najčešće provodi metodom položene kapi, na način da se u točku koja dijeli tri faze polaže tangenta, čiji se kut prema čvrstom tijelu definira kao kontaktni kut. Alternativno je moguće kontaktni kut odrediti, na osnovu konture kapljice, različitim računskim postupcima, primjerice Young-Laplace-ovom jednadžbom. Da bi se izbjegli nesporazumi oko dobivenih rezultata i da bi se oni mogli uspoređivati s literaturnim podacima, bitno je naglasiti da postoje dva načina izvođenja mjerenja kontaktnog kuta metodom položene kapljice. U prvom načinu se pri povećanju kapljice vode na površini krutog tijela mjeri uzlazni kut, koji je najčešće veći od silaznog kuta, koji se dobije mjerenjem prilikom smanjivanja kapljice. Razlika između uzlaznog i silaznog kuta naziva se histerezom kontaktnog kuta. Njena veličina ovisi o hrapavosti, morfologiji i kemijskoj homogenosti površine krutog tijela, kao i o molekularnim procesima reorganizacije na graničnoj površini. Histereza je općenito najveća za polarne, heterogene ili hrapave površine i za polarne kontaktne tekućine, a najmanja je za glatke, uniformne, nepolarne površine i nepolarne tekućine. Drugi način koji se češće koristi, a korišten je i u ovom radu, daje nešto niže vrijednosti očitanih kutova, ali mu je prednost veća ponovljivost. Ovim načinom formira se kapljica točno određenog volumena, reda veličine mikrolitre, na kraju hidrofobne igle, te se zajedno s njom spusti do površine horizontalno postavljene podloge. Kako se igla podiže od

površine, kapljica se sama odvaja od vrha igle i napreduje preko površine. Kinetička energija kapljice omogućuje joj prevladavanje prepreke male energije. Za vodu na metilnoj površini pomoću ove metode postižu se vrijednosti kontaktnog kuta za otprilike  $2^\circ$  niže nego prvom metodom.

Dobiveni rezultati mjerenja ovisni su o stanju površine supstrata te načinu mjerenja. Stanje površine određuje se s obzirom na njenu polarnost, homogenost i hrapavost. Sve te tri veličine imaju odlučujući utjecaj na izmjerene vrijednosti kuta vlaženja, kao i na ponovljivost mjerenja, a na slici 3.21. pokazan je odnos između kontaktnog kuta i vlaženja površine.

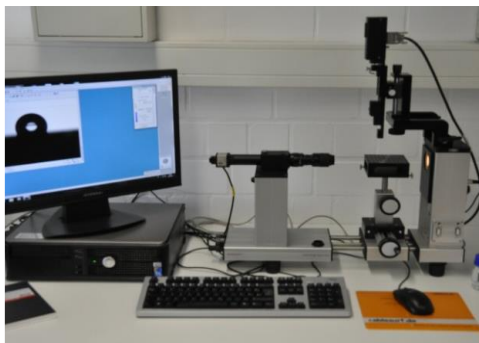


Slika 3.21. Odnos između kontaktnog kuta i vlaženja.

Niske vrijednosti kontaktnih kutova ( $< 90^\circ$ ) upućuju na bolje vlaženje i veću prekrivenost površine kapljevnom. Ako je ispitivana kapljevina voda, tada govorimo o hidrofilnoj površini. Kada vrijednosti kontaktnih kutova prijeđu  $90^\circ$ , površina postaje hidrofobna i smanjuje se kontakt između kapljevine i krutine. Kod superhidrofobnih površina, kutovi su veći od  $150^\circ$  i gotovo da ne postoji kontakt između ove dvije faze, dok se kod kuta od  $180^\circ$  može reći da je prisutna potpuna odsutnost vlaženja.

Za karakterizaciju površine ispitivanih uzoraka, postupak mjerenja kontaktnog kuta vlaženja pokazao se kao najjednostavnija i najbrža metoda. Ovim postupkom mjerenja određuje se struktura nanosenog samoorganizirajućeg filma na način da se promatra autofobično ponašanje površine, kao posljedica hidrofobnih završnih skupina.<sup>207</sup> Pri tome je to i prvi znak da je nanošenje filma proteklo uspješno. Budući da ovakve površine pokazuju izrazito karakteristična svojstva vlaženja, u ovom radu mjerenjem kontaktnog kuta vlaženja okarakterizirani su netretirani uzorci, kao i uzorci tretirani ispitivanim organskim kiselinama formiranim različitim metodama pripreme, na goniometru DataPhysics Contact Angle System OCA 20, prikazanom na slici 3.22. Mjerenja su provedena pri atmosferskim uvjetima, na sobnoj temperaturi, a kao testna kapljevina za mjerenja kontaktnog kuta upotrebljavana je deionizirana voda HPLC stupnja čistoće, vodljivosti  $4,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ , veličine kapi  $2 \mu\text{L}$ . Svaki

uzorak mjeren je barem u 5 točaka kako bi se izračunale srednje vrijednosti kontaktnih kutova s odstupanjima od reproducibilnosti rezultata.



Slika 3.22. Goniometar.

### 3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

Kako svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju, osnovna primjena infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznatih tvari i karakterizacija vibracija kemijskih veza pomoću zračenja infracrvenih valnih duljina. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Međutim, da bi došlo do pojave, atomi i molekule u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Budući da molekula može apsorbirati IR zračenje jedino ako u trenutku apsorpcije zračenja dolazi do promjene dipolnog momenta, metoda se ne koristi za metale.<sup>208</sup> Međutim, IR spektroskopija koja se temelji na više unutarnjih refleksija IR zraka te pod velikim kutom refleksije se naširoko koristi za karakterizaciju SAM-ova. Apsorpcijom infracrvenog zračenja molekula prelazi iz nižeg vibracijskog stanja u više, pri čemu mora biti zadovoljen Bohrov uvjet prema kojem frekvencija apsorbiranog zračenja mora odgovarati razlici energije između dva vibracijska stanja. Osnovne vibracije molekula mogu se opisati kao vibracije istezanja i vibracije deformacije. Vibracijama istezanja mijenja se duljina veze između dva atoma, a mogu biti simetrične i asimetrične. Deformacijske vibracije uzrokuju promjenu kuta između dvije veze i dijele se na deformacije u ravnini i izvan ravnine. Zavisno od načina gibanja dva istovrsna atoma vezana na atom druge vrste s kojim zatvaraju kut, deformacijske vibracije opisuju se kao striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje. Vibracije molekula se u IR spektrima očituju kao apsorpcijski maksimumi ili vrpce. Valni broj apsorpcijskog maksimuma odgovara vibracijskoj energiji kemijske veze, koja je karakteristična za vrstu veze i pojedinu funkcionalnu skupinu.<sup>209</sup>

Kod IR spektroskopije, IR zračenje se propušta kroz uzorak, pri čemu dio zračenja uzorak apsorbira, a dio propušta (transmitira). Dobiveni spektar prikazuje molekularnu apsorpciju i transmisiju kreirajući pri tome jedinstveni i karakteristični spektar pojedinog uzorka prikazujući apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala. Osnovna karakteristika FT-IR spektroskopije je osjetljivost na funkcionalne skupine, što dovodi do njegovih osnovnih funkcija kao što su identifikacija nepoznatog materijala, kvaliteta ili izgled uzorka i udio komponente u smjesi. Kombinacija osnovnih vibracija i rotacija različitih funkcionalnih skupina u molekuli i interakcije tih skupina s drugim atomima u molekuli daju jedinstveni, kompleksni IR spektar za svaku funkcionalnu skupinu, a u literaturi<sup>210</sup> se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine. Nedostatak IR spektroskopije očitava se u poteškoćama identifikacije kemijske prirode filmova zbog loše osjetljivosti vibracija na niskim frekvencijama koje su često karakteristične za komplekse organskih molekula.

#### 3.3.2.1. Prigušena potpuna refleksija (*Attenuated total reflection – ATR*)

Prigušena totalna refleksija je vrsta IR spektroskopije koja daje spektar površine tvari jer se uzorak stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala s relativno visokim indeksom loma, kao što su cinkov selenid, silicij, germanij i dijamant, pa se IR zračenje reflektira od međupovršine prizma/uzorak. Kako bi se postigla totalna refleksija, kut zračenja koji pada na međupovršinu mora biti veći od kritičnog kuta totalne refleksije. ATR je vrlo osjetljiva metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina, izuzetno je djelotvorna i ne ovisi o debljini uzorka, a mogu se mjeriti i uzorci koji prejak apsorbiraju u standardnom postupku propuštanja zračenja. ATR i transmisijski spektri su veoma slični za isti uzorak, a razlike se javljaju zbog ovisnosti dubine prodora o valnoj duljini te su u ATR spektru vrpce pri većim valnim duljinama intenzivnije jer zračenje veće valne duljine prodire dublje u uzorak. Za dobar ATR spektar bitan je dobar kontakt između uzorka i internog refleksijskog elementa pa se njime mogu dobiti kvalitetni spektri različitih vrsta uzorka, kao što su primjerice prašci, paste, prevlake, vlakna, debeli filmovi i drugi.<sup>186</sup>

FTIR-ATR analize na netretiranim uzorcima te uzorcima tretiranim ispitivanim organskim kiselinama formiranim različitim metodama pripreme provedena su na uređaju Perkin-Elmer Spectrum One, prikazanom na slici 3.23. Iz karakterističnih vrpca određena je uređenost filma, gustoća pakiranja molekula unutar filma te način vezanja molekula na

površinu metalnog oksida. Također su snimljeni uzorci čistih kiselina kako bi se njihovi spektri mogli usporediti s onima vezanima za površinu metala.



Slika 3.23. FTIR-ATR uređaj.

Budući da se u spektralnu pozadinu mogu ubrojiti i smetnje od vrpce otapala ili zaostalih onečišćenja, nakon čišćenja acetonom, p.a., te prije mjerenja svakog uzorka provedeno je snimanje spektra pozadine kako bi se navedeni spektar uklonio oduzimanjem od mjerenih spektara. Područje mjerenja uzoraka iznosilo je od  $4000$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ , sa rezolucijom od  $0,5\text{ cm}^{-1}$ , a kako bi se poboljšao omjer signal/šum po uzorku snimljeno je 20 interferograma, koji su se potom akumulirali u skupni rezultat. Svaki uzorak snimljen je u najmanje tri točke kako bi se utvrdila reproducibilnost mjerenja. Sva mjerenja vršena su primjenom ATR tehnike s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce provedeno je računalno pomoću programa Spectrum One.

### 3.3.3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je vibracijska spektroskopska tehnika koja se temelji na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed njegove interakcije s vibracijskim modovima molekule.<sup>210-212</sup> Proces raspršenja je interakcija primarnog fotona (kvanta svjetlosti) s atomima, molekulama ili njihovim agregatima, kao npr. kristalima, pri čemu dolazi do stvaranja sekundarnog kvanta svjetlosti sa različitom fazom i polarizacijom, a ponekad i energijom, u usporedbi s primarnim kvantom svjetlosti. Interakcijom fotona i molekule zapravo dolazi do polarizacije elektronskog oblaka tj. pobude u virtualna energetska stanja.<sup>213</sup> U procesu elastičnog raspršenja nastaje zračenje iste energije kao i primarno svjetlo, odnosno ne dolazi do promjene valne duljine pobudnog i raspršenog zračenja. Ovisno o veličini čestica na kojima se događa raspršenje i njihovom relativnom indeksu loma (prema sredini koja ih okružuje), procesi se zovu Rayleigh-ovo, Mie-ovo i Tyndall-ovo raspršenje.<sup>214</sup> Proces neelastičnog raspršenja stvara sekundarne kvante svjetlosti različite energije. Jedan od

takvih procesa je i Ramanov efekt. Tokom interakcije primarnih kvantata svjetlosti s molekulom ili kristalom, energija vibracijskog i/ili rotacijskog stanja može se promijeniti i emitirati sekundarne kvante svjetlosti niže ili više energije. Ukoliko je početni vibracijski nivo molekule u osnovnom elektronskom stanju niži od vibracijskog nivoa u koji se molekula vraća nakon emisije fotona, emitirani foton je veće valne duljine od pobudnog fotona, što se naziva Stokesovo raspršenje.<sup>213</sup> Ukoliko je molekula već na početku u višem vibracijskom stanju, a nakon raspršivanja se vraća u osnovno stanje, raspršeni foton ima veću energiju, a time i manju valnu duljinu, te se ovaj efekt naziva anti-Stokesovo raspršenje. Razlika u energiji jednaka je vibracijskoj energiji molekule ili kristala i/ili rotacijskoj energiji molekule. Ako se monokromatsko zračenje koristi kao primarno pobuđenje, ona se može izmjeriti kao vibracijski, rotacijski ili vibracijsko-rotacijski Ramanov spektar.<sup>214</sup> Molekulske vibracije aktivne u Ramanovom spektru su one pri kojima dolazi do promjene polarizabilnosti molekule. Pojava Ramanovog raspršenja vrlo je slabog intenziteta i manje je vjerojatna od Rayleighovog raspršenja. U pravilu tek je jedan od  $10^7$  fotona Stokes raspršen, dok je na svakih  $10^4$  upadnih fotona jedan foton Rayleigh raspršen.<sup>215</sup>

Zbog jednostavnosti pripreme uzoraka, Ramanova spektroskopija postala je vrlo važna metoda u mnogim područjima primjene. Budući da je Ramanov spektar karakterističan za pojedinu molekulu, može se upotrijebiti za identifikaciju te ponekad i za kvantifikaciju pojedinog analita. Primjenom Ramanove spektroskopije moguća je brza analiza uzoraka u svim agregatnim stanjima uz minimalnu pripremu uzorka. Budući da je Ramanovo raspršenje efekt slabog intenziteta, zahtijeva relativno visoku koncentraciju analita u uzorku ili veliku snagu izvora svjetlosti kako bi se signal mogao detektirati.<sup>213,214</sup> Kako bi se povećao intenzitet signala tj. osjetljivost Ramanove spektroskopije često se koriste rezonantna Ramanova spektroskopija (RRS) i spektroskopija površinski pojačanog Ramanovog raspršenja (SERS). Iako se primjena Ramanove spektroskopije u svrhu karakterizacije SAM-ova puno rjeđe može pronaći u stručnoj literaturi<sup>216-218</sup>, uspoređujući ju s infracrvenom spektroskopijom, ona je često neovisna o smetnjama koje mogu biti uzrokovane okolnim molekulama. Prednosti Ramanove spektroskopije u odnosu na infracrvenu spektroskopiju očituju se i u lakšoj detekciji u području niskih frekvencija koje su karakteristične za vibracijske modove mnogih površinskih kompleksa formiranih reakcijom između organskih molekula i površina supstrata. Stoga su njome analizirani uzorci pripremljeni elektrokemijskom metodom depozicije kako bi se ustanovilo dolazi li do nastajanja površinskih kompleksa.



Analize Ramanovom spektroskopijom provedene su na uređaju Horiba Jobin Yvon spektrometar (model T64000), prikazanom na slici 3.24.



Slika 3.24. Ramanov spektrometar.

Za pobudu uzoraka korišten je diodni laser valne duljine 532 nm. Raspršeno zračenje detektirano je CCD uređajem (engl. *charge-coupled device*) hlađenim Peltierovim elementom. Prah stearinske kiseline snimljen je makro načinom rada u spektralnom području 600 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  s vremenom integracije od 10 s te brojem snimaka 5x, dok su kod uzoraka na koje je adsorbirana stearinska kiselina snimljena 2 spektralna područja:  $\nu(\text{C-H})$  područje (2680 – 3110  $\text{cm}^{-1}$ ) te  $\nu(\text{C-C})$  područje (800 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), oba s vremenom integracije od 90 s te brojem snimaka 5x. Iz karakterističnih vrpca određena je uređenost filma, gustoća pakiranja molekula unutar filma te stvaranje kompleksa s površinom metalnih oksida.

### 3.3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija<sup>219,220</sup>

Nakon dugoročnih izlaganja prirodnim medijima, površine uzoraka metala promatrane su optičkim mikroskopom *Dino-Lite ProHR* na povećanjima od 50x i 250x. Iako je optička mikroskopija jedna od osnovnih metoda za ispitivanje prostorne strukture materijala zbog valne duljine vidljivog zračenja od  $10^2$  do  $10^3$  nm, njena je moć razdvajanja ograničena na detalje strukture istog reda veličine što spada u domenu ispitivanja makroskopskih defekata.

Za razliku od optičkog mikroskopa, elektronski mikroskopi omogućavaju promatranje i karakterizaciju materijala na mikrometarskoj i nanometarskoj razini. Elektronski mikroskop je uređaj u kojem signali dobiveni međudjelovanjem elektrona visoke energije i uzorka služe za dobivanje informacija o morfologiji, kemijskom sastavu i strukturi materijala. Funkcionira na sličan način kao i njegove svjetlosne preteče, osim što za dobivanje "slike" uzorka koriste snop elektrona umjesto svjetla te istovremeno mogu dati informacije o kemijskom sastavu odnosno strukturi ako se radi o transmisivskoj inačici.

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa je pretraživanje linija na površini uzorka pri čemu se konstruira slika iz signala koji se emitira iz analiziranog uzorka. Naime, struja elektrona nastala iz izvora, primjerice volframove žarne niti, ubrzava se djelovanjem razlike potencijala te usmjerava prema uzorku sustavom elektromagnetskih leća. Interakcijom snopa elektrona i površine uzorka dolazi do odbijanja upadnih elektrona i oni se vraćaju ili kao primarno raspršeni natrag na detektor povratno raspršenih elektrona, ili kao sekundarno raspršeni elektroni na detektor sekundarnih elektrona, i na taj način se stvara slika na monitoru. Sekundarni elektroni su male energije, do 50 eV, pa se detektiraju samo oni koji su stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka i koji uspiju izaći iz uzorka, a najlakše se detektiraju jer su vrlo brojni i malih energija. Sekundarnim elektronima promatra se topografija neravnih uzoraka. Topografski kontrast nastaje zbog veće emisije sekundarnih elektrona na povišenim dijelovima uzorka, koji će na "slici" biti svjetliji, odnosno tamniji ako emisija elektrona potječe iz udubina i zasjenjenih dijelova. Povratno raspršeni elektroni su proizvedeni elastičnim interakcijama između uzorka i snopa elektrona. Karakteristični su po visokim kinetičkim energijama i mogućnošću napuštanja uzorka pa signal dolazi i od znatno dubljih slojeva ispod površine nego kod sekundarnih elektrona. Mogu poslužiti za dobivanje topografskog kontrasta, iako su pogodniji za dobivanje kompozicijskog kontrasta. Budući da njihov koeficijent emisije raste s povećanjem atomskog broja, elementi većeg atomskog broja dati će svjetliji signal i obrnuto pa na taj način, "slika" povratno raspršenih elektrona može poslužiti za određivanje elementnog sastava uzorka.

Za istraživanje morfologije netretiranih te uzoraka tretiranih različitim metodama pripreme prije te nakon izlaganja korozivnom mediju korišten je pretražni elektronski mikroskop Vega 3 SEM TESCAN pri naponu ubrzanja od 20 kV, kod različitih povećanja. Na slici 3.25. prikazani su optički (a) te pretražni elektronski (b) mikroskop korišteni u ovom radu.



Slika 3.25. Optički (a) i pretražni elektronski (b) mikroskop.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Najčešća metoda kojom se formiraju samoorganizirajući filmovi organskih kiselina je metoda uranjanja, no ova metoda iako ima brojne prednosti, ima i značajne tehnološke nedostatke: relativno dugo traje, odnosno proces rasta iz otopine je spor, njome se troše velike količine radne otopine, a time i otapala te nije uvijek najpraktičnija za primjenu u praksi. Stoga je glavni cilj ovog rada, osim metode uranjanja, ispitati i druge potencijalne metode nanošenja tankih zaštitnih filmova koje bi se mogle koristiti u praksi ovisno o vrsti metalne konstrukcije na koju se nanose: elektrokemijsku metodu te metodu prskanja.

Da bi se odabrao postupak pripreme pri kojem će nastali filmovi stearinske i oktadecil fosfonske kiseline pružati najbolju korozijsku zaštitu, a koja će ujedno biti i postojana u vremenu, u prvom dijelu rada prikazano je optimiranje svih navedenih metoda pripreme na leguri bakra i nikla koja sadrži 70 % Cu (poglavljje 4.1.) te na nehrđajućem čeliku 316L (poglavljje 4.2.).

Nakon definiranja optimalnih uvjeta nanošenja organskog filma, ispitana je trajnost korozijske zaštite, ne samo u simuliranim uvjetima, već i u realnim uvjetima primjene. Stoga su u drugom dijelu rada zaštitna svojstva onih samoorganizirajućih filmova koji su pokazali najbolja svojstva u stacionarnim uvjetima, ispitana i u protočnim uvjetima (poglavljje 4.4.), kako bi se utvrdio utjecaj brzina strujanja na stabilnost SAM-ova, a praćena je i dugoročna otpornost različito formiranih filmova na mikroorganizme koji su prisutni u prirodnim vodama: u riječnoj (savskoj) vodi te u morskoj vodi (poglavljje 4.3.). Na kraju, ispitivanja mogućnosti *in-situ* obnavljanja jednom oštećenog zaštitnog filma (poglavljje 4.5.) važna su iz ekonomskih, ali i sigurnosnih aspekata jer ovakav pristup omogućuje jednostavnu obnovu zaštitnog filma bez prekida rada postrojenja.

### 4.1. Legura bakra i nikla

U literaturi<sup>9,10,137,186</sup> se mogu pronaći istraživanja zaštitnih svojstava samoorganizirajućih monoslojeva na leguri bakra i nikla dobivenih samo metodom uranjanja pa se javlja potreba za ispitivanjem mogućnosti primjene i drugih metoda. Brojna istraživanja pokazala su da struktura i stabilnost SAM-ova značajno ovise o postupku njegove pripreme te se rezultati dobiveni za SAM istog organskog spoja na istom metalu mogu značajno razlikovati zbog razlika u pojedinim parametrima pripreme filma.<sup>7,221</sup> Da bi se odabrali odgovarajući uvjeti pripreme pojedinom metodom pri kojem će nastali SAM pružati djelotvornu i dugotrajnu

korozijsku zaštitu, ispitan je niz različitih postupaka pripreme koji su prikazani u tablici 4.1. za metodu uranjanja, u tablici 4.4. za metodu prskanja te u tablici 4.8. za elektrokemijsku metodu, a potom su u poglavlju 4.1.4. i 4.1.5. elektrokemijskim ispitivanjima te metodama analiza površinskih karakteristika uspoređena svojstva dobivenih filmova stearinske te oktadecil fosfonske kiseline ovisno o metodi pripreme zaštitnog filma. Kako je ranije dokazano<sup>10,186</sup> da oksidacijom na povišenoj temperaturi nastaje oksidni sloj boljih karakteristika, svi ispitivani uzorci uspoređeni su s netretiranim CuNi uzorkom, koji je oksidiran na povišenoj temperaturi od 80 °C.

#### 4.1.1. Optimiranje metode uranjanja – ODP

Budući da je formiranje filma stearinske kiseline metodom uranjanja ranije optimirano<sup>10,186</sup>, u ovom će se radu provesti samo optimiranje metode uranjanja za pripremu filmova oktadecil fosfonske kiseline. U tu svrhu, istraživana je utjecaj vremena i temperature adsorpcije te temperature sušenja, a svi parametri pripreme ispitanih zaštitnih filmova prikazani su u tablici 4.1.

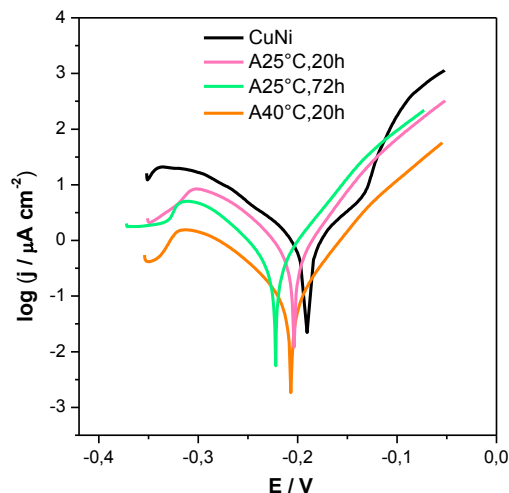
Tablica 4.1. Koraci pripreme uzoraka metodom uranjanja.

	UZORAK	OKSIDACIJA	URANJANJE	SUŠENJE
	CuNi	80 °C	24 h	–
A) Utjecaj vremena i temperature adsorpcije	A25°C,20h	80 °C	24 h	25 °C
	A25°C,72h	80 °C	24 h	25 °C
	A40°C,20h	80 °C	24 h	40 °C
B) Utjecaj temperature sušenja	S25°C	80 °C	24 h	40 °C
	S50°C	80 °C	24 h	40 °C
	S80°C	80 °C	24 h	40 °C

#### A) Utjecaj vremena i temperature adsorpcije

Ispitivanje optimalnih uvjeta pripreme filmova oktadecil fosfonske kiseline počela su ispitivanjem različitog vremena te temperature uranjanja u otopinu navedene kiseline. Pri tome je ispitan korak adsorpcije pri sobnoj temperaturi u trajanju od 20 h (A25°C,20h uzorak) te u trajanju od 72 h (A25°C,72h uzorak), a zatim i pri povišenoj temperaturi od 40 °C (A40°C,20h uzorak) jer je ranije<sup>186</sup> utvrđeno da se kod stearinske kiseline bolja adsorpcija postiže pri povišenoj temperaturi.

Korozijska svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala ( $\pm 150$  mV prema potencijalu otvorenog kruga) u 3 % NaCl otopini nakon sat vremena stabilizacije. Dobivene polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.1., a parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.2.



Slika 4.1. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja temperature i vremena adsorpcije u otopini ODPa.

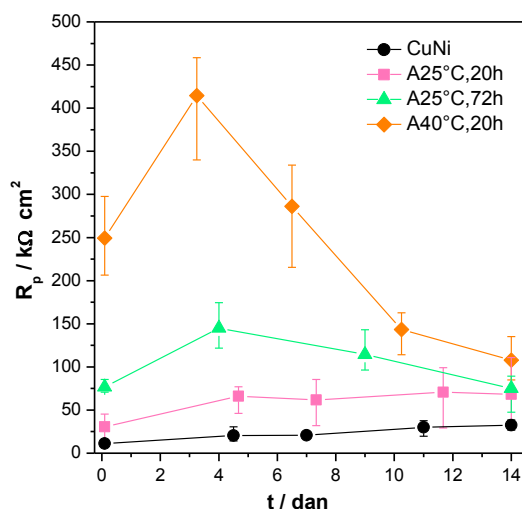
Tablica 4.2. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	–
A25°C,20h	-203,3	0,573	46,9	66,1	0,0098	50,2
A25°C,72h	-219,5	0,490	50,6	58,6	0,0084	57,4
A40°C,20h	-206,6	0,106	49,0	72,5	0,0018	90,8

Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.1. može se uočiti da svi tretirani uzorci pokazuju niže vrijednosti gustoća korozivskih struja uspoređujući ih s netretiranim uzorkom. Kod uzoraka dobivenih adsorpcijom na sobnoj temperaturi (A25°C,20h te A25°C,72h uzorci) može se uočiti kako dolazi samo do smanjenja katodnih struja, što može biti povezano s formiranjem barijernog organskog filma koji usporava difuziju kisika do površine legure, posebice kod uzorka s duljim korakom adsorpcije kod kojeg vjerojatno dolazi do formiranja debljeg filma. Kod uzoraka s adsorpcijom na povišenoj temperaturi (A40°C,20h uzorak) dolazi do značajnog pomaka polarizacijske krivulje prema nižoj vrijednosti gustoće struje pri

čemu se usporava istovremeno i anodna i katodna reakcija. Može se pretpostaviti da se porastom temperature otopine povećava difuzija ODPA molekula što u konačnici rezultira nastajanjem debljeg filma. Isto tako, porastom temperature poboljšava se i kemisorpcija fosfonske kiseline<sup>162</sup>, čime se može objasniti dobivena inhibicija anodnog korozijskog procesa. Stoga, iz polarizacijskih krivulja i parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, može se izvesti zaključak da adsorpcija pri višoj temperaturi rezultira filmom boljih zaštitnih svojstava te većom učinkovitosti korozijske zaštite (90,8 %) jer stvara barijeru, ali i omogućuje bolje vezanje molekula na površinu supstrata. Ovi rezultati su u skladu s rezultatima dobivenim za filmove stearinske kiseline.<sup>10,186</sup> Istraživanja zaštitnih svojstava samoorganizirajućih monoslojeva ODPA na površini nikla<sup>127</sup> pokazala su primjerice da monoslojevi osiguravaju učinkovitost korozijske inhibicije od samo 45 %, prema tome, mnogo kvalitetnija zaštita dobivena je stvaranjem kompaktne višeslojne strukture.

Kako bi se SAM-ovi mogli primijeniti u korozijskoj zaštiti nije dovoljno samo ispitivanje djelotvornosti početne zaštite, već je neophodno ustanoviti ostaje li zaštita zadovoljavajuća u vremenu. Stoga su uzorci ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala ( $\pm 15$  mV prema  $E_{ok}$ ), a dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju prikazana je na slici 4.2. Ispitivanja su provedena na najmanje tri jednako pripremljena uzorka kako bi se izračunala reproducibilnost dobivenih rezultata.

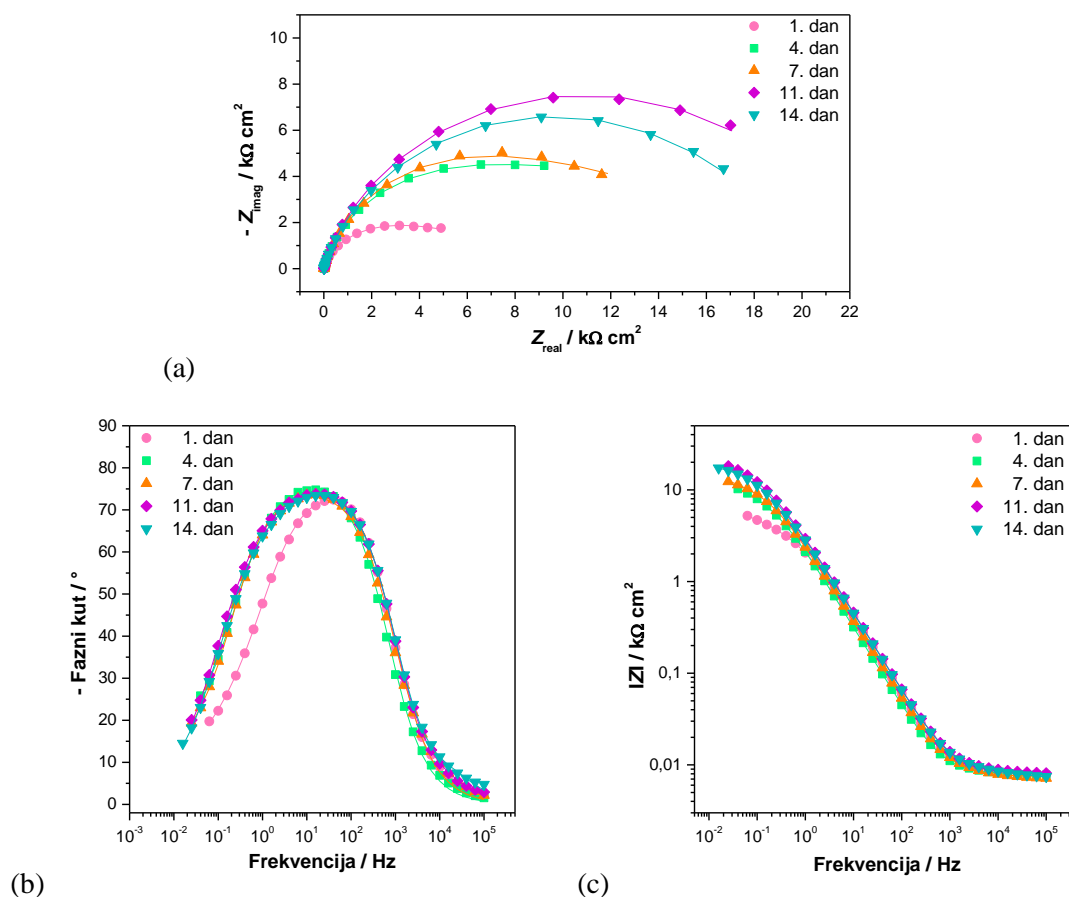


Slika 4.2. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja temperature i vremena uranjanja u otopinu ODPA.

Rezultati dobiveni za netretirani uzorak (CuNi), prikazani na slici 4.2., ukazuju na poboljšanje korozijske otpornosti tijekom vremena izlaganja korozivnom mediju, što je u

skladu s literaturnim podacima<sup>76</sup>, s obzirom da s vremenom dolazi do stvaranja korozivskih produkata na površini CuNi legure, koji doprinose njenoj korozivskoj otpornosti. Iz vrijednosti polarizacijskih otpora tretiranih uzoraka, može se uočiti već prvi dan mjerenja kako povišenom temperaturom adsorpcije (A40°C,20h) nastaju filmovi boljih zaštitnih svojstava te iako u vremenu vrijednost polarizacijskog otpora opada, ipak ostaju viši od uzoraka adsorbiranih na sobnoj temperaturi (A25°C,20h te A25°C,72h). Razlog vjerojatno leži u činjenici da je višom temperaturom omogućena bolja topljivost oktadecil fosfonske kiseline u etanolu čime je dostupno više molekula, koje nisu u obliku micela, za adsorpciju na slobodnu površinu oksida. Isto tako, višom temperature povećava se i mobilnost molekula zbog povećanja kinetičke energije gibanja molekula u otopini.<sup>162</sup>

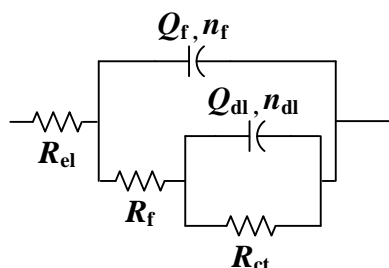
Kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje nastalih zaštitnih filmova, osim polarizacijskih mjerenja napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a na slici 4.3. prikazane su impedancijske krivulje za netretirani CuNi uzorak.



Slika 4.3. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak CuNi: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz grafičkog prikaza na slici 4.3. (a) i (c), vidljivo je da kod netretiranog uzorka dolazi do porasta vrijednosti impedancije s vremenom izlaganja korozivnom mediju, što je u skladu s porastom polarizacijskog otpora u vremenu dobivenog metodom linearne polarizacije.

Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji (slika 4.3. (b)), mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta, odnosno detektira se odvijanje dva procesa koji imaju vrlo bliske vremenske konstante zbog čega se spektri mogu opisati s ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 4.4., koji se sastoji od paralelnog spoja dva para otpor – konstantno fazni element (2RQ).



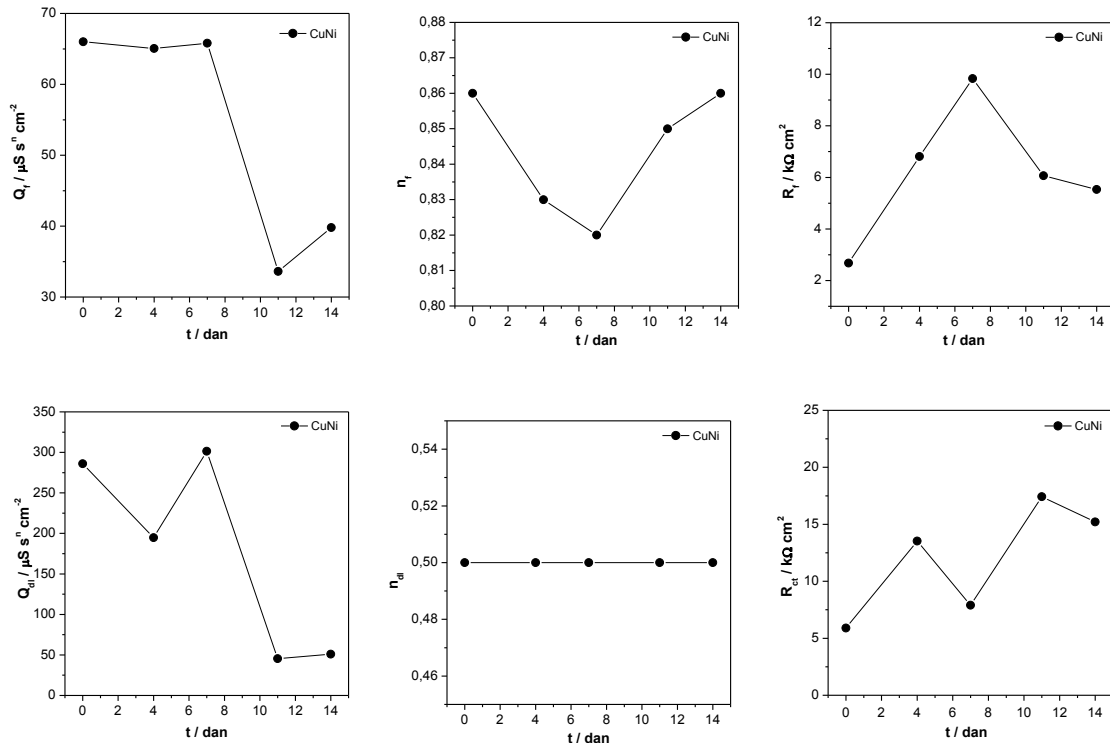
Slika 4.4. 2RQ električni krug.

Brojni istraživači koji su proučavali koroziju bakra u neutralnoj kloridnoj otopini utvrdili su da se radi o vrlo kompleksnim procesima koji se odvijaju na metalnoj površini ili u isto vrijeme ili jedan nakon drugoga, kao što je primjerice formiranje  $\text{CuCl}$ , njegovo otapanje ili transformacija u  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Također, značajan utjecaj na EIS spektar netretiranog uzorka može imati i difuzija. Iako dobivene niske vrijednosti  $n_{dl}$  upućuju na vjerojatnost difuzijskog procesa, uvođenje Warburgovog elementa u 2RQ električni krug nije dalo zadovoljavajuće rezultate usklađivanja eksperimentalnih rezultata s parametrima modela, a slični problemi pronađeni su i u literaturi<sup>222</sup>. Stoga, ponašanje netretiranog uzorka svih dana mjerenja u 3 % NaCl opisano je, kao što je ranije rečeno, s ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante, 2RQ modelom (slika 4.4.), gdje je konstanta  $Q$  parametar neovisan o frekvenciji  $\text{CPE}^{201}$ , a predstavlja čisti kapacitet kada je  $n = 1$ . Predloženi 2RQ model, korišten za usklađivanje s eksperimentalno dobivenim impedancijskim spektrima, sastoji se od  $R_f - Q_f$  i  $R_{ct} - Q_{dl}$  parova. Prvi krug električnog modela, koji se sastoji od  $R_f - Q_f$  para opisuje vremensku konstantu dobivenu na visokim frekvencijama, pri čemu  $R_f$  predstavlja otpor oksidnog filma, a  $Q_f$  je povezan s kapacitetom površinskog filma, odnosno s dielektričnim svojstvima filma. Drugi krug električnog modela, koji se sastoji od  $R_{ct} - Q_{dl}$  para, opisuje korozijski proces na međufaznoj površini metalni supstrat/otopina, gdje je  $R_{ct}$  otpor prijenosu naboja, a  $Q_{dl}$  konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja.



Otpor elektrolita između radne i referentne elektrode opisan je kao  $R_{el}$ , dok  $n_f$  i  $n_{dl}$  predstavljaju koeficijente odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja.

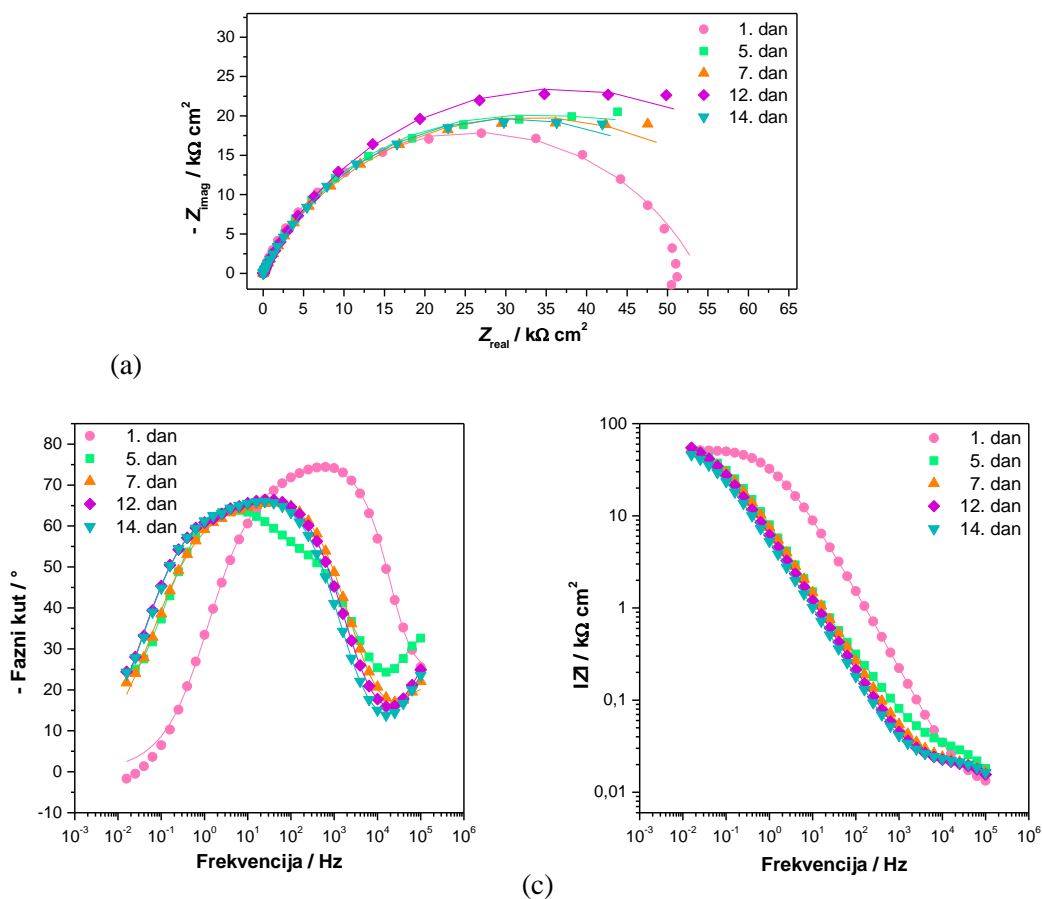
Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata netretiranog CuNi uzorka s parametrima navedenog 2RQ modela dobiveni su impedancijski parametri grafički prikazani na slici 4.5.



Slika 4.5. Ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za netretirani CuNi uzorak.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu do 7. dana mjerenja vidljiv je intenzivan porast otpora oksida uz približno konstantne vrijednosti konstantno faznog elementa oksidnog filma. Nakon 7. dana, može se uočiti kako dolazi do naglog smanjenja konstantno faznog elementa oksidnog filma, a budući da je on obrnuto proporcionalan debljini filma, može se zaključiti kako dolazi do povećanja njegove debljine zbog nastajanja sve veće količine korozivskih produkata. Može se pretpostaviti da se radi o CuCl ili  $Cu_2(OH)_3Cl$  produktima koji taloženjem na površinu istovremeno uzrokuju povećanje otpora prijenosu naboja i smanjenje konstantno faznog elementa vezanog uz kapacitet dvosloja zbog prekrivanja dijela metalne podloge.

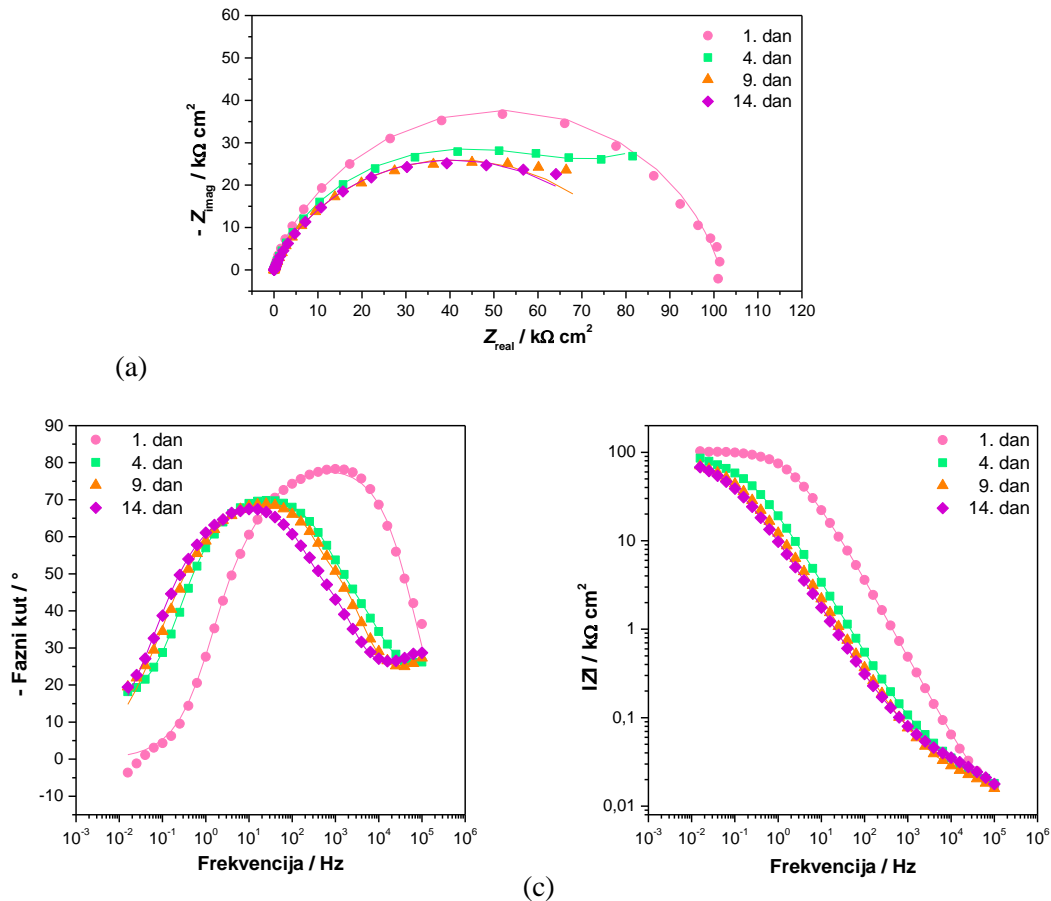
Na slikama 4.6. – 4.8. prikazane su impedancijske krivulje za uzorke tretirane oktadecil fosfonskom kiselinom: A25°C,20h, A25°C,72h te A40°C,20h uzorke.



Slika 4.6. Impedancijske krivulje za A25°C,20h uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz Nyquistovog prikaza A25°C,20h uzorka može se uočiti da su vrijednosti polumjera impedancijskih polukrugova oko 9 puta veće u odnosu na netretirani uzorak, a usporedbom s vrijednostima polarizacijskih otpora u vremenu vidljivo je slično ponašanje.

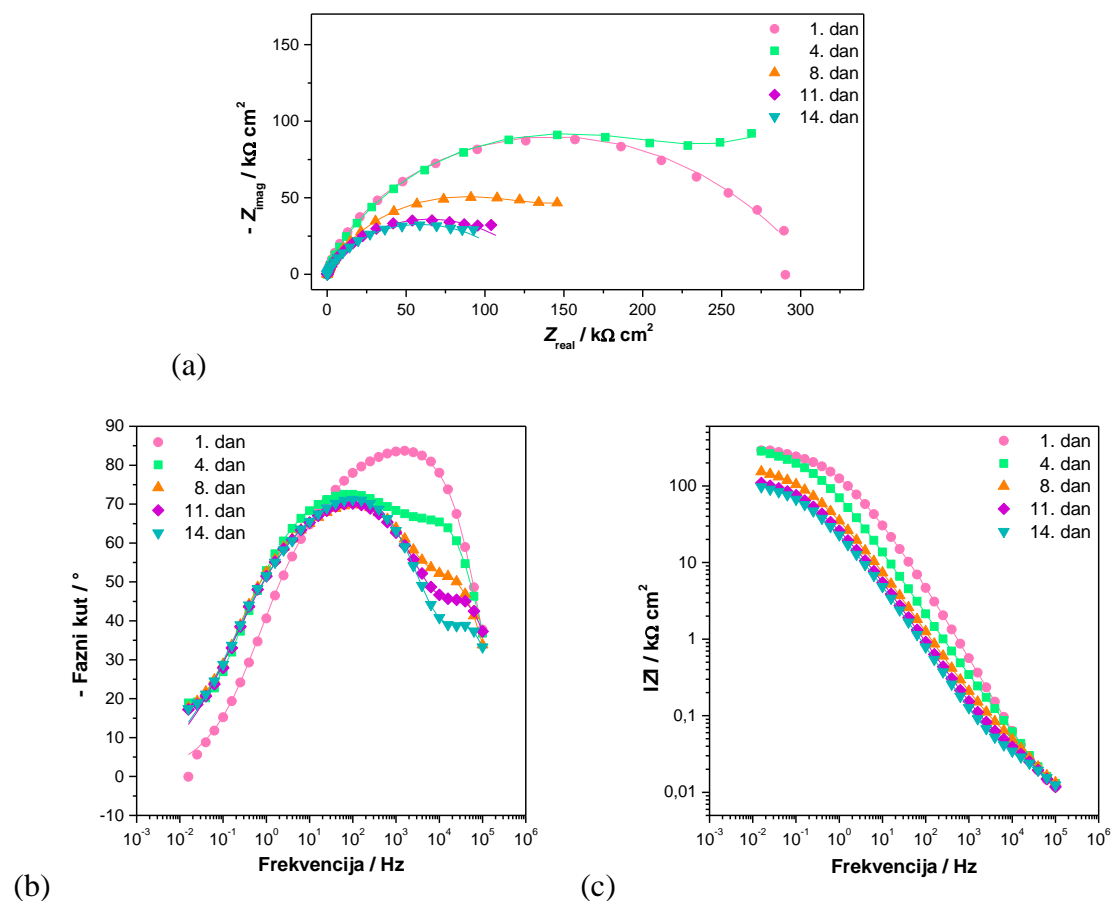
Maksimum krivulje faznog kuta prvi dan mjerenja pomaknut je prema višim vrijednostima frekvencija te je za opisivanje spektra potreban model s dvije vremenske konstante, prikazan na slici 4.4. Kod ostalih se dana mjerenja na visokim frekvencijama pojavljuje dodatni maksimum koji se povezuje s vanjskim poroznim filmom, a maksimum krivulje je pomaknut prema nižim vrijednostima frekvencija, zbog čega se navedeni spektri mogu opisati s 3RQ električnim krugom prikazanim na slici 4.9.



Slika 4.7. Impedancijske krivulje za A25°C,72h uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz Nyquistovog prikaza A25°C,72h uzorka može se uočiti da vrijednost polumjera impedancijskog polukruga je najveća 1. dan mjerenja te je čak oko 16 puta veća u odnosu na netretirani uzorak. Isto tako, usporedbom s vrijednostima polarizacijskih otpora u vremenu vidljivo je slično ponašanje jer polumjer impedancijskog polukruga naraste 4. dan mjerenja, a ostale dane nema značajnih promjena u vrijednostima. Uspoređujući s uzorkom adsorbiranim 20 h, mogu se uočiti veće vrijednosti impedancije svakog dana mjerenja, što je u skladu s rezultatima dobivenim mjerenjem polarizacijskog otpora.

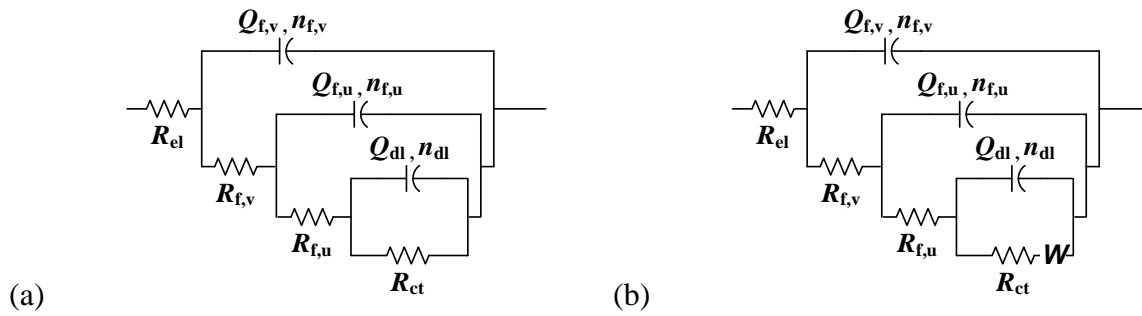
Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na visokim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok se s vremenom maksimum krivulje pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu dodatnog maksimuma krivulje pri visokim frekvencijama koji, kako je ranije rečeno, vjerojatno opisuje vanjski, porozni film na površini legure. Stoga je, kao i kod prethodnog uzorka, prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana 3RQ modelom.



Slika 4.8. Impedancijske krivulje za A40°C,20h uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Kod impedancijskih rezultata uzorka kod kojeg se adsorpcija ODPA molekula provodila pri 40 °C, prvi dan mjerenja polumjer impedancijskog polukruga iznosi oko 300 kΩ cm<sup>2</sup>, četvrti dan dolazi do porasta, a nakon toga dolazi do smanjenja vrijednosti. No, uspoređujući s uzorcima adsorbiranim na 25 °C, može se uočiti značajno povećanje vrijednosti impedancije za svaki dan mjerenja. Uspoređujući s uzorkom A25°C,20h, može se uočiti da se postižu najmanje 2 puta veće vrijednosti impedancije, što je u skladu s rezultatima dobivenim mjerenjem polarizacijskog otpora.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se slično ponašanje kao i kod prethodnih uzoraka, stoga je EIS spektar za prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana s 3RQ modelom.



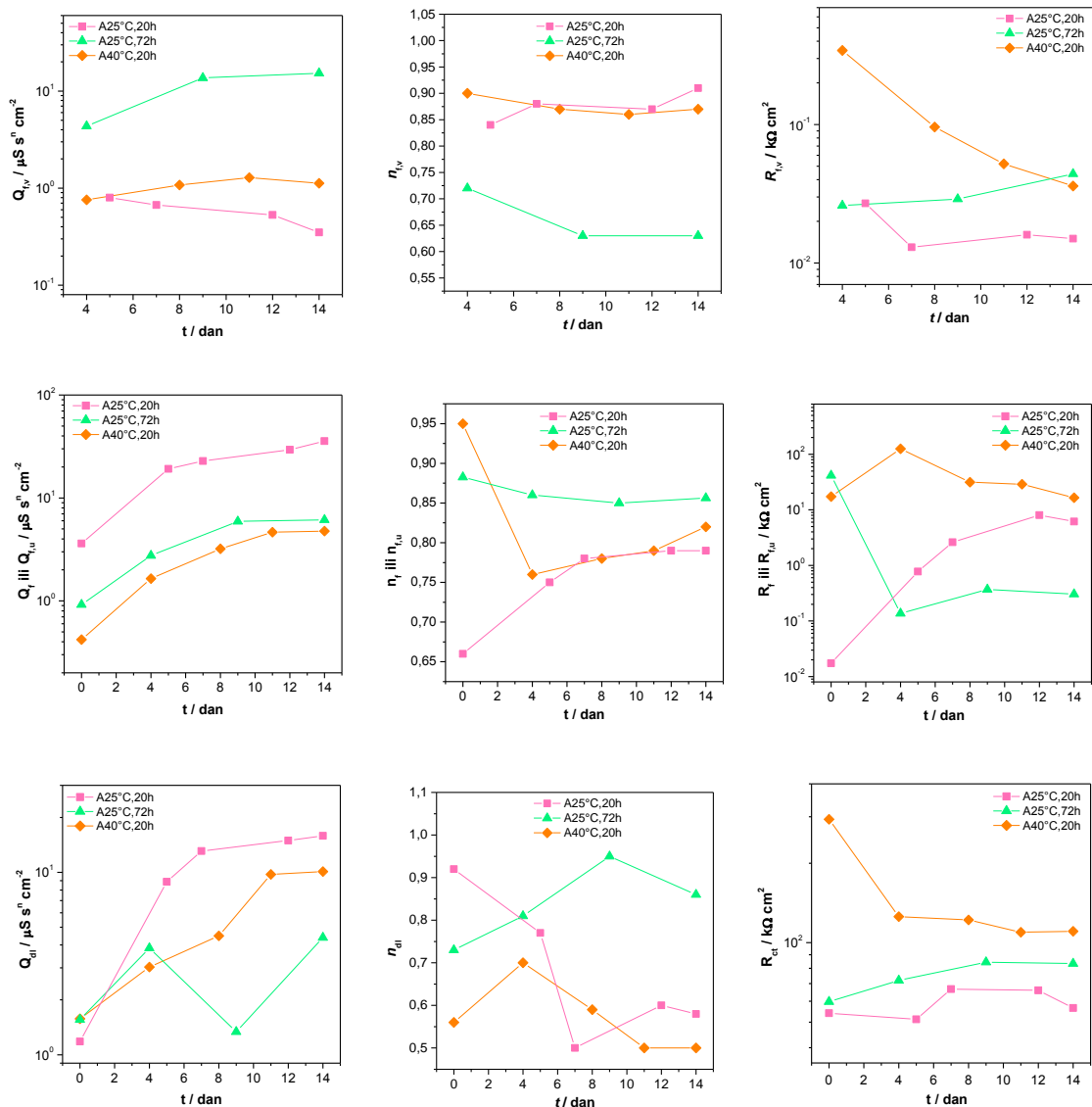
Slika 4.9. 3RQ (a) i 3RQW (b) električni krugovi.

Kod tretiranih uzoraka, kao što je i ranije navedeno, prvi dan mjerenja opisan je 2RQ električnim modelom, prikazanim na slici 4.4., ali u ovim slučajevima  $R_f$  predstavlja otpor pora u filmu organske kiseline, a  $Q_f$  je povezan s kapacitetom površinskog filma, odnosno s dielektričnim svojstvima filma. Sličan krug primijenjen je i u literaturi<sup>223</sup> za analizu impedancijskih krivulja monoslojeva fosfonskih kiselina na površini nitinola.

Ostale dane mjerenja pojavljuje se dodatni maksimum krivulje faznog kuta pri višim frekvencijama pa se eksperimentalni podaci mogu analizirati s 3RQ ekvivalentnim električnim modelom. U prethodnim istraživanjima<sup>136,137</sup> filmova stearinske kiseline, pojava navedene vremenske konstante povezana je s transformacijom organskog filma u porozni vanjski sloj te kompaktniji unutarnji sloj. Pretpostavlja se da kod uzoraka tretiranih s relativno visokom koncentracijom molekula organske kiseline ne nastaje samo monosloj, već i višeslojna struktura filma kod obje organske kiseline. Kako vanjski slojevi nisu kemijski vezani za površinu legure, za razliku od prvog sloja, ne može se isključiti da zbog kontakta s vodom dolazi do preslagivanja molekula, pri čemu se molekule mogu presložiti u homogenije i bolje organiziranije strukture, a može doći i do pojava struktura micelnog tipa te do djelomične desorpcije molekula s površine, što se može uočiti rastom ili padom vrijednosti impedancije, odnosno polarizacijskog otpora u vremenu. U 3RQ ekvivalentnom modelu, prvi je krug, koji opisuje proces koji se javlja kod visokih frekvencija nakon duljeg izlaganja korozivnom mediju, opisan  $R_{f,v} - Q_{f,v}$  parom koji se sastoji od otpora pora vanjskog filma ( $R_{f,v}$ ) i konstantno faznog elementa koji predstavlja kapacitet vanjskog filma ( $Q_{f,v}$ ), dok se drugi krug sastoji od  $R_{f,u} - Q_{f,u}$  para, a opisuje svojstva unutarnjeg kompaktnog filma organske kiseline, pri čemu je  $Q_{f,u}$  konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet unutarnjeg filma, dok je  $R_{f,u}$  otpor pora unutarnjeg filma. Treći krug električnog modela opisuje korozijski proces, a sastoji se od  $R_{ct} - Q_{dl}$  para, gdje je  $Q_{dl}$  oznaka za konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet elektrokemijskog dvosloja na metalnoj površini, a  $R_{ct}$  otpor prijenosu naboja.  $n$  vrijednosti predstavljaju koeficijente odstupanja od idealnog kapacitivnog

ponašanja. Četvrtog ili petog dana izloženosti korozivnom mediju, na niskim frekvencijama se može uočiti difuzijska impedancija, koja se može bolje opisati s Warburgovim ( $W$ ) elementom, koji opisuje polubeskonačnu difuziju u masu otopine. Takvo ponašanje može ukazati na strukturne promijene u ODPa filmu koje vode do promjena u morfologiji pora<sup>224</sup>, a navedeni model prikazan je na slici 4.9. (b).

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri za uzorke tretirane s ODPa, prikazani na slici 4.10.



Slika 4.10. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke tretirane s ODPa kod kojih je ispitan utjecaj vremena i temperature adsorpcije.

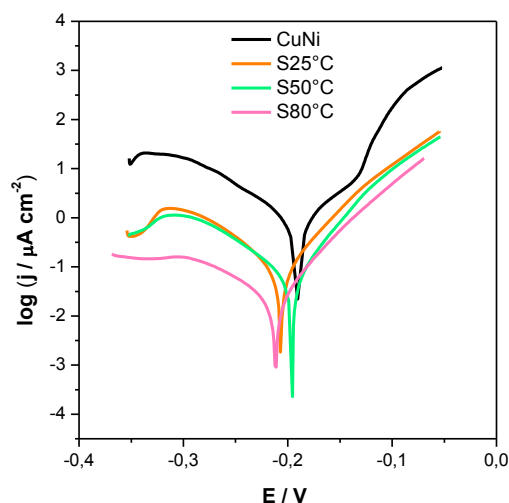
Prvog dana mjerenja može se uočiti da  $Q_f$  vrijednost opada istim trendom kao i katodne gustoće struja na slici 4.1. Naime, budući da je konstantno fazni element, povezan s

kapacitetom filma, a obrnuto proporcionalan debljini filma, može se zaključiti kako se adsorpcijom na povišenoj temperaturi dobiva najdeblji film, što je u skladu s ranije prikazanim rezultatima. Međutim, najviša  $R_f$  vrijednost dobiva se za A25°C,72h uzorak. Budući da je  $R_f$  vrijednost zapravo povezana s otporom pora u filmu, jasno je da se duljim vremenom adsorpcije može pospješiti kompaktnost filma. No, kako je  $R_{ct}$  vrijednost značajno veća kod A40°C,20h uzoraka, to potvrđuje prethodnu pretpostavku da se povišenom temperaturom poboljšava kemisorpcija ODPa molekula na aktivna mjesta na CuNi površini. Niske  $R_{f,v}$  vrijednosti kod A25°C,20h uzorka, tijekom 14 dana izloženosti 3 % NaCl, upućuju na zaključak da je film od samog početka eksperimenta vjerojatno porozan, a s vremenom se dodatno povećava veličina pora u filmu što rezultira još nižim vrijednostima otpora filma. Četvrtog dana mjerenja kod dvije vrste uzorka zamijećena je difuzijska impedancija. Kod uzorka adsorbiranog na sobnoj temperaturi (A25°C,20h uzorak)  $W = 240 \mu\text{S s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$ , dok je na povišenoj temperaturi (A40°C,20h)  $W = 37 \mu\text{S s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$  što govori da je difuzija otežana kroz pore filma dobivenog adsorpcijom na povišenoj temperaturi. A25°C,72h uzorak pokazuje izrazito visoke  $R_f$  vrijednosti u početku eksperimenta, no već 4. dana izloženosti korozivnom mediju dolazi do naglog pada vrijednosti, kako vanjskog tako i unutarnjeg filma, odnosno dolazi do pogoršanja zaštitnih barijernih svojstava filma u kloridnom mediju. S druge strane, film formiran pri 40 °C ostaje relativno stabilan tijekom cijelog eksperimenta. Unatoč činjenici o transformaciji filma u vanjski porozni i unutarnji kompaktni film, unutarnji film ipak osigurava značajnu korozijsku zaštitu u vremenu.

#### B) Utjecaj temperature sušenja

U daljnjim ispitivanjima adsorpcija ODPa se provodila pri povišenoj temperaturi, 40 °C, 20 h, a sljedeći ispitivani parametar je temperatura sušenja zaštitnog filma. U prethodnim istraživanjima na SAM-ovima stearinske kiseline<sup>10</sup>, kao i istraživanjima drugih autora na samoorganizirajućim monoslojnim<sup>90,144,225,226</sup> i višeslojnim strukturama<sup>136,174,175,177-179,227</sup> pokazano je da je korak sušenja, posebice toplinski tretman, ključan za njihovu kemijsku stabilnost na različitim supstratima. Naime, u literaturi<sup>11,12,97,129</sup> se navodi kako je za formiranje stabilnijih, otpornijih i robusnijih filmova čvrsto vezane fosfonske kiseline potrebna veća temperatura sušenja jer se time pospješuje kovalentno vezanje. S druge strane, istraživanja<sup>179,228</sup> su i pokazala da ODPa filmovi podliježu različitim strukturnim transformacijama ovisno o primijenjenoj temperaturi sušenja. Prema Pauli i sur.<sup>179</sup>, povećanjem temperature sušenja ODPa filma, molekule mogu poprimiti dovoljnu termalnu energiju da prijeđu u mnogo stabilnije konfiguracije. Stoga je ispitan utjecaj povišenih

temperatura sušenja, 50° i 80 °C, na stabilnost i otpornost ODPA filmova. Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su polarizacijom u širokom području potencijala u 3 % NaCl otopini. Polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.11., a parametri dobiveni iz krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.3.



Slika 4.11. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja temperature sušenja filma.

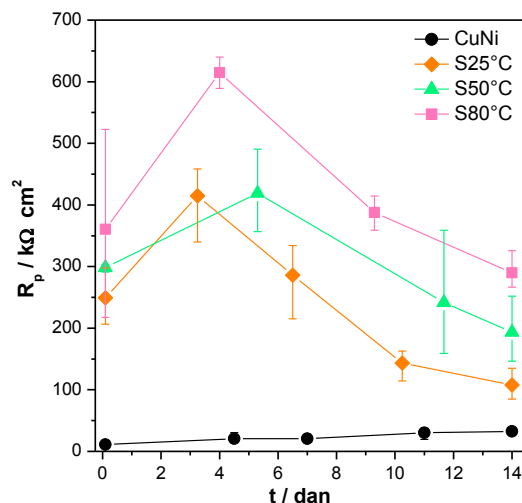
Tablica 4.3. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	–
S25°C	-206,6	0,106	49,0	72,5	0,0018	90,8
S50°C	-247,6	0,069	51,8	71,9	0,0012	94,0
S80°C	-215,8	0,035	42,2	76,4	0,0006	96,9

Uspoređujući polarizacijske krivulje može se vidjeti da povećanjem temperature sušenja dolazi do smanjenja gustoća struje, što je posebice naglašeno za uzorak sušen na 80 °C koji pokazuje jaku inhibiciju i katodne i anodne korozivne reakcije, što u konačnici rezultira vrlo visokom učinkovitosti inhibicije korozivne reakcije od 97 %.

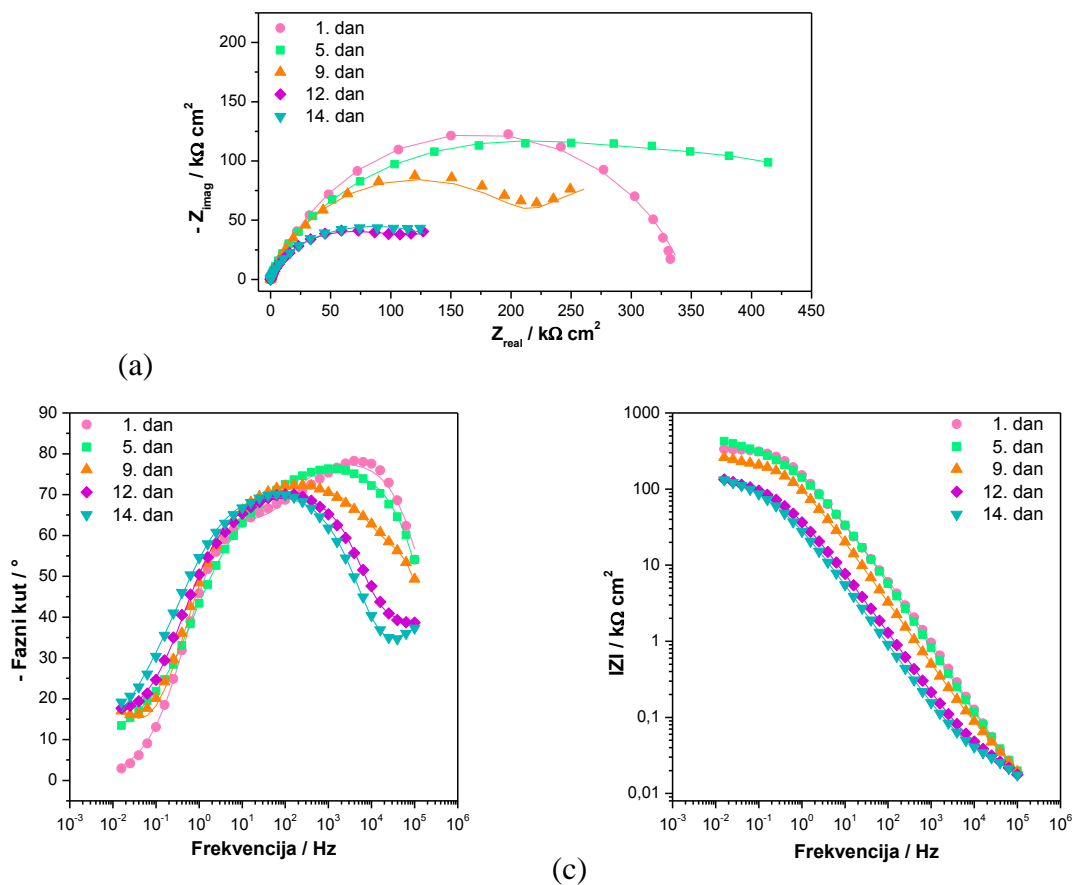
Kako bi se utvrdila trajnost korozivne zaštite uzorci su ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti mediju prikazana je na slici 4.12., dok su na slikama 4.13. i 4.14. prikazani impedancijski spektri uzoraka sušenih pri povišenim temperaturama.





Slika 4.12. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja temperature sušenja.

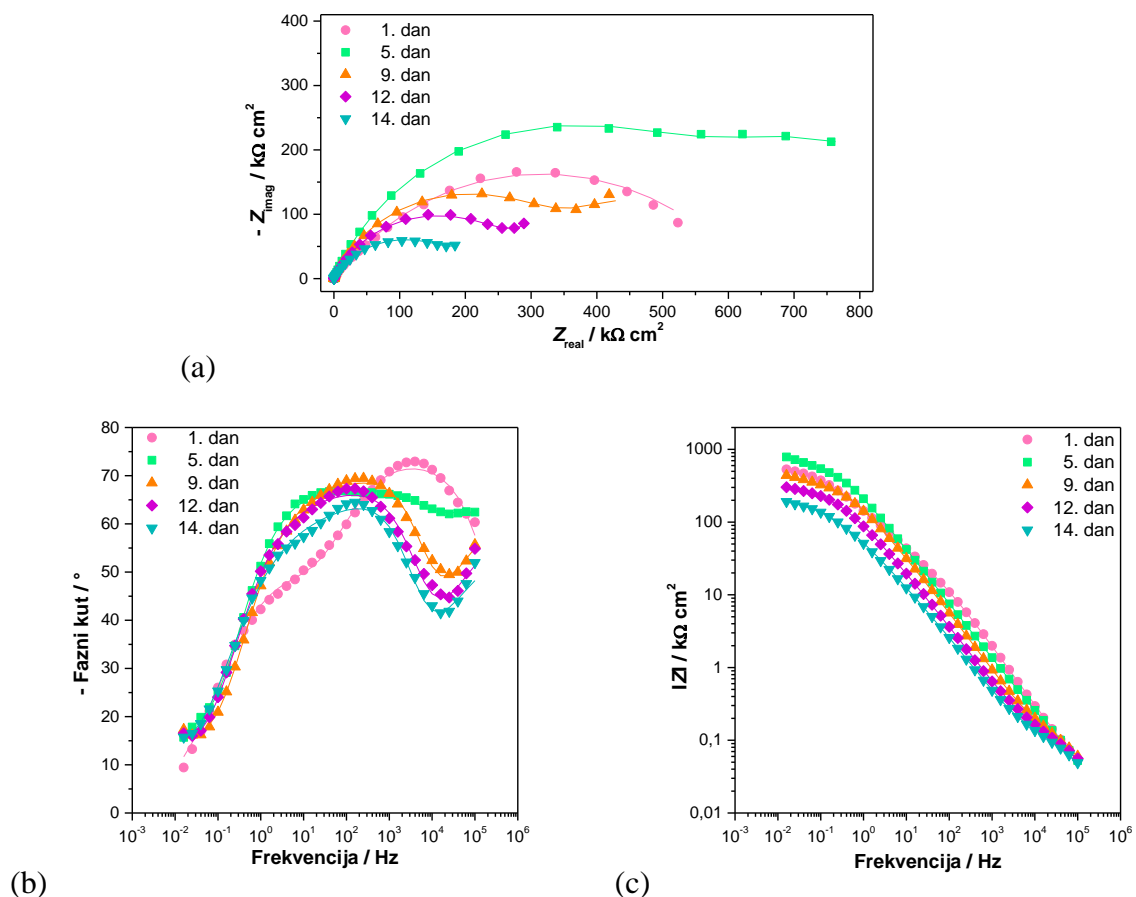
Najveće vrijednosti polarizacijskog otpora s najvećom reproducibilnošću postižu se pri najvišoj ispitivanoj temperaturi sušenja, 80 °C, te one ostaju čak 30-ak puta veće i 14. dan mjerenja od vrijednosti dobivenih za netretirani uzorak.



Slika 4.13. Impedancijske krivulje za S50°C uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Uspoređujući S50°C uzorak s uzorkom sušenim na sobnoj temperaturi (prikazan na slici 4.8.), iz Nyquistovog prikaza može se uočiti kako povećanjem temperature sušenja dolazi do porasta polumjera impedancijskog polukruga sve dane mjerenja, uz isti trend povećanja u vremenu, što je u skladu s rezultatima dobivenim mjerenjem polarizacijskog otpora.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na visokim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok se s vremenom maksimum krivulje pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu dodatnog maksimuma krivulje pri visokim frekvencijama. Stoga je, kao i kod prethodnih tretiranih uzoraka, prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana modelom s 3RQ krugom.



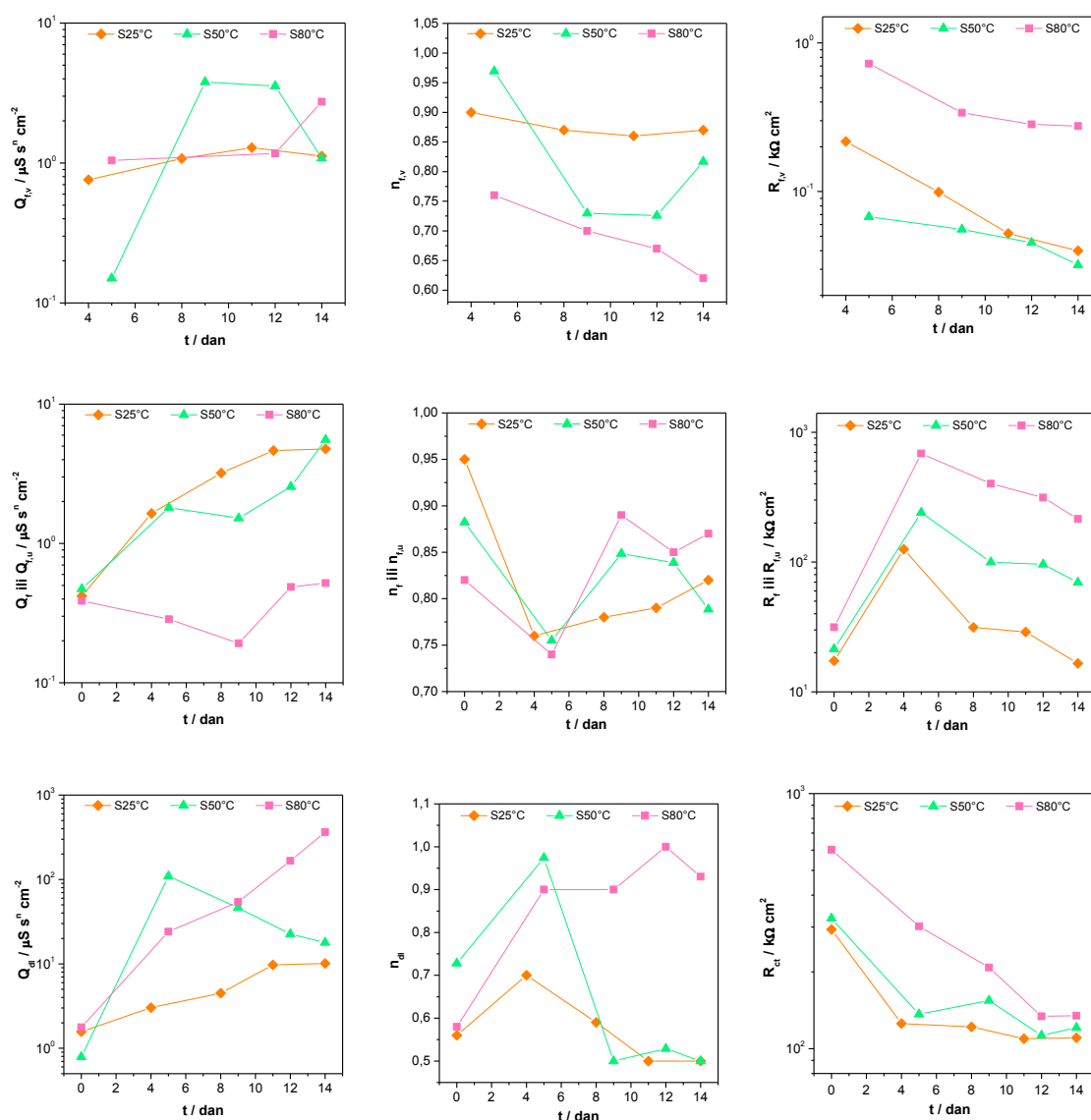
Slika 4.14. Impedancijske krivulje za S80°C uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Kod uzorka sušenog na najvećoj temperaturi sušenja, S80°C uzorka, mogu se uočiti još veće vrijednosti polumjera impedancijskih polukrugova za sve dane mjerenja u odnosu na uzorke koji su sušeni na nižim temperaturama. Uspoređujući s netretiranim uzorkom (slika 4.3.) vrijednosti su čak 100 puta veće prvi dan mjerenja. Iako s vremenom dolazi do pada

vrijednosti, one i zadnji dan ispitivanja ostaju i 10 puta veće u odnosu na netretirani CuNi uzorak. Isti trend dobiven je u prethodno prikazanim polarizacijskim mjerenjima.

Analizom krivulja faznog kuta uočavaju se sličnosti sa spektrom prethodnog uzorka, stoga je prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana modelom s 3RQ krugom.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata uzoraka sušenih pri različitim temperaturama s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri prikazani na slici 4.15.



Slika 4.15. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke tretirane s ODPa kod kojih je ispitivan utjecaj temperature sušenja.

Prvi dan mjerenja, može se uočiti kako vrijednosti otpora  $R_f$  i  $R_{ct}$  rastu s porastom temperature sušenja, iako se na temelju gotovo identičnih  $Q_f$  vrijednosti može pretpostaviti da kod svih uzoraka nastaju filmovi jednake debljine. S obzirom da je kod svih uzoraka korak adsorpcije ODPa bio identičan, za očekivati je da i nastali filmovi budu približno jednake debljine. Izlaganjem uzoraka kloridnom mediju uočava se trend porasta  $Q_{f,u}$  vrijednosti u vremenu za uzorke sušene pri 25 i 50 °C. Ova promjena može biti uzrokovana smanjenjem debljine unutarnjeg filma, ali i prodorom vode u film. U slučaju filma sušenog na 80 °C ne dolazi do značajnih promjena u  $Q_{f,u}$  vrijednostima u vremenu što govori o stabilnosti dobivenog filma, a odražava se i u najvećim vrijednostima  $R_{f,u}$  među ispitivanim uzorcima. Otpor pora u vanjskom filmu ( $R_{f,v}$ ) smanjuje se u vremenu kod svih uzoraka pri čemu se kapacitet povećava što može biti povezano s prodorom vode u slojeve te s njihovim stalnim otapanjem.<sup>229,230</sup> Međutim, vrijednosti za sva tri otpornička elementa najveće su za uzorak sušen pri 80 °C što potvrđuje da ovim postupkom nastaje film najboljih zaštitnih svojstava.

#### 4.1.2. Optimiranje metode prskanja – SK

Prilikom određivanja optimalnog postupka pripreme zaštitnog filma metodom prskanja zadržani su isti uvjeti koraka oksidacije i sušenja kao i kod metode uranjanja, a optimiran je korak adsorpcije prskanjem, što je prikazano u tablici 4.4.

Tablica 4.4. Koraci pripreme uzoraka metodom prskanja.

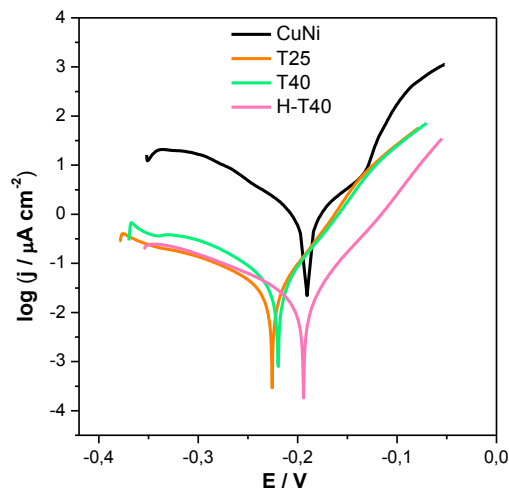
	UZORAK	OKSIDACIJA	PRSKANJE			SUŠENJE
	CuNi	80 °C, 24 h	–			–
A) Utjecaj temperature supstrata između prskanja	T25	80 °C, 24 h	25 °C	60 min	5x	50 °C, 5 h
	T40	80 °C, 24 h	40 °C	60 min	5x	50 °C, 5 h
	H–T40	80 °C, 24 h	5 °C – 40 °C	60 min	5x	50 °C, 5 h
B) Utjecaj vremena između prskanja	t10	80 °C, 24 h	25 °C	10 min	5x	50 °C, 5 h
	t30	80 °C, 24 h	25 °C	30 min	5x	50 °C, 5 h
	t60	80 °C, 24 h	25 °C	60 min	5x	50 °C, 5 h
C) Utjecaj broja prskanja	2x	80 °C, 24 h	25 °C	30 min	2x	50 °C, 5 h
	5x	80 °C, 24 h	25 °C	30 min	5x	50 °C, 5 h
	10x	80 °C, 24 h	25 °C	30 min	10x	50 °C, 5 h

Početno su svi uzorci višestruko prskani, 5 puta, jer se prema literaturi<sup>153</sup> na taj način omogućuje formiranje jednolikih filmova na površini, a ispitan je utjecaj temperature i vremena između dva uzastopna prskanja na zaštitna svojstva filma SK. Nakon toga, ispitan je i koliko broj prskanja utječe na zaštitna svojstva formiranog filma.

A) Utjecaj temperature supstrata između prskanja

Budući da je metodom uranjanja<sup>186</sup> dokazano da je adsorpcija bolja pri povišenoj temperaturi, ispitivanje parametara pripreme zaštitnog filma metodom prskanja počela su ispitivanjem utjecaja temperature pri kojoj se provodi prskanje. Prema literaturi<sup>231</sup> potrebna je manja aktivacijska energija da se plinoviti ili tekući molekularni prekursor raspršen u sitnim kapljicama na sobnoj temperaturi veže procesom kemisorpcije na grijanu površinu supstrata, nego ukoliko je otopina zagrijana, a supstrat hladan. Prema navedenoj teoriji, grijanjem supstrata tijekom prskanja može se poboljšati adsorpcija molekula na supstrat, čak i bez dodatnog sušenja. Isto tako, raspršivanjem kapljica na sobnoj temperaturi u odnosu na povišenu, smanjuje se isparavanje otapala tijekom prskanja, a isparavanjem otapala mijenja se veličina kapljica, što utječe na koncentraciju i prostornu uređenost pojedine kapljice, što pak uzrokuje nejednoliko prskanje kapljica i neuređeni film na površini supstrata.<sup>232,233</sup> Zbog svega navedenog, T40 uzorak, između dva uzastopna prskanja, grijan je na temperaturu od 40 °C 1 h, nakon čega je prskan otopinom na sobnoj temperaturi. Tako pripremljen uzorak uspoređivan je s T25 uzorkom koji nije grijan, već je 1 h ostavljen na sobnoj temperaturi između dva uzastopna prskanja. Kako bi se dodatno povećala temperaturna razlika ( $\Delta T$  s ~15 °C na ~35 °C) između supstrata i otopine te na taj način omogućilo dulje vrijeme za organizaciju molekula u uređeniji film prije nego otapalo ishlapi, kod H-T40 uzorka supstrat je hlađen na temperaturu od ~5 °C, potom prskan otopinom na sobnoj temperaturi te grijan na 40 °C 1 h.

Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u 3 % NaCl otopini nakon sat vremena stabilizacije, a polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.16.



Slika 4.16. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja temperature supstrata između prskanja.

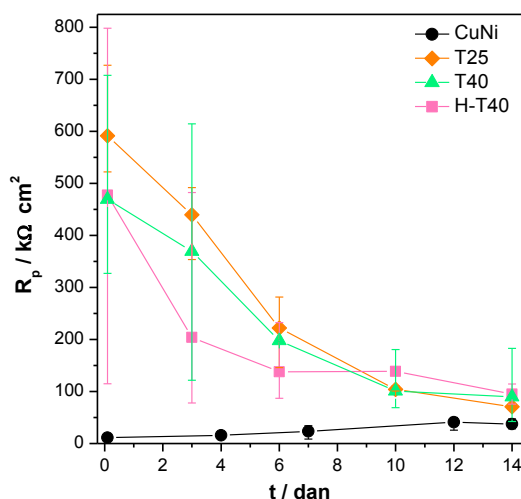
Kod sva tri uzorka vidljiv je pomak polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja pri čemu je vidljivo da tretirani uzorci usporavaju i anodnu i katodnu reakciju u odnosu na netretirani uzorak. Uzorci kod kojih je supstrat na sobnoj (T25) i na povišenoj temperaturi (T40) pokazuju slično ponašanje, uočava se izraženije smanjenje katodnih struja te dolazi i do pomaka korozijskog potencijala u katodnom smjeru u odnosu na potencijal netretiranog uzorka. To upućuje na zaključak da nastali zaštitni film stearinske kiseline djelotvornije usporava katodni korozijski proces jer predstavlja barijeru difuziji kisika do površine legure. Ovaj učinak uočen je u većini radova koji istražuju primjenu samoorganizirajućih monoslojeva u zaštiti od korozije.<sup>234–236</sup> Najveće smanjenje i anodne i katodne struje pokazuje H-T40 uzorak, čime se može zaključiti da navedeni uzorak ima najbolja zaštitna svojstva jer stvara difuzijsku barijeru, ali i omogućuje bolje vezanje molekula na površinu supstrata.

Tablica 4.5. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	–
T25	-225,7	0,032	39,8	114,0	0,0005	97,2
T40	-219,8	0,063	44,7	116,9	0,0011	94,5
H-T40	-194,1	0,018	45,1	102,0	0,0003	98,4

U tablici 4.5. prikazani su korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije za navedene uzorke. Može se također uočiti da najmanju gustoću korozijske struje pa time i najmanju brzinu korozije te najveću učinkovitost u korozijskoj zaštiti ima H–T40 uzorak, a najmanju uzorak kod kojeg je prskanje provedeno na zagrijani supstrat.

Kako bi se utvrdila trajnost zaštite uzorci su ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, a dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju prikazana je na slici 4.17.

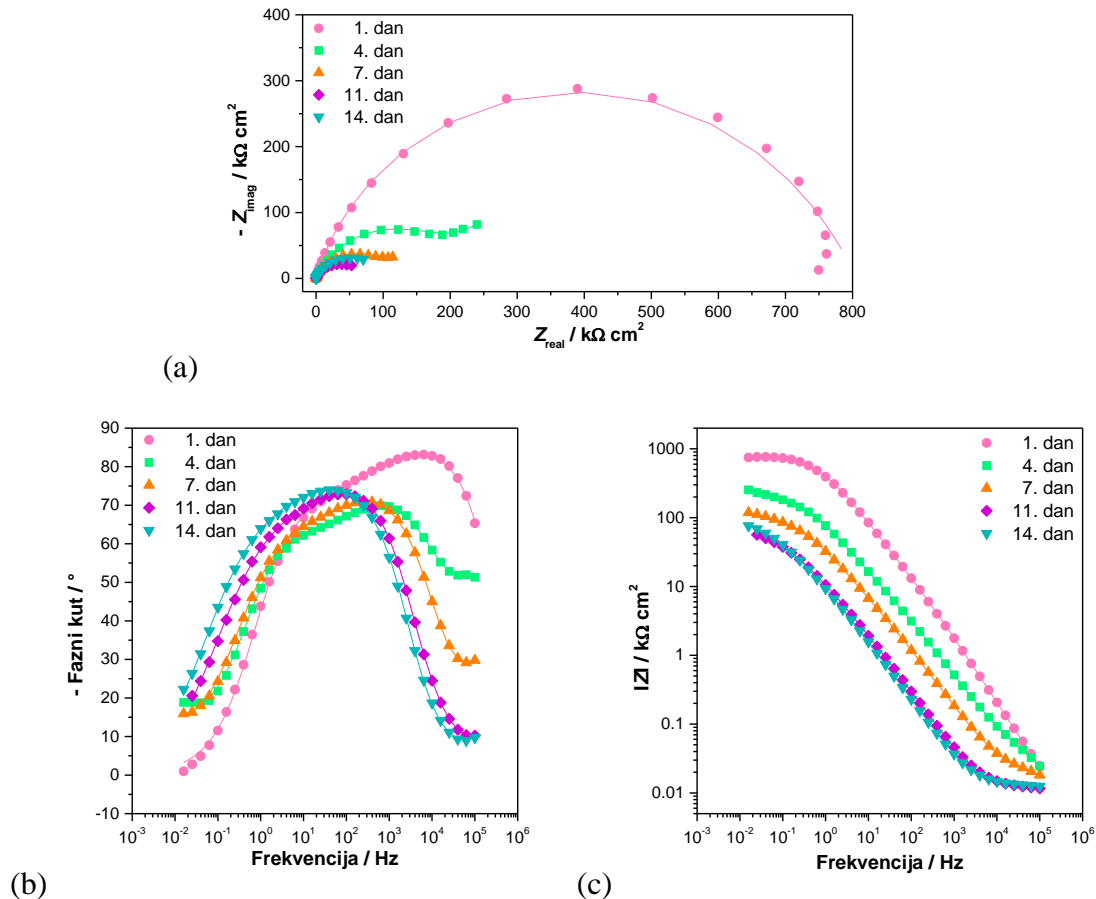


Slika 4.17. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izlaganja 3 % NaCl otopini dobivena ispitivanjem utjecaja temperature supstrata između prskanja.

Iz vrijednosti polarizacijskog otpora može se uočiti da svi uzorci početno pokazuju izuzetno velike vrijednosti polarizacijskih otpora u odnosu na netretirani uzorak, ali s vremenom dolazi do pada vrijednosti. Međutim, i najmanje vrijednosti su dvostruko veće od vrijednosti polarizacijskog otpora netretiranog uzorka. Uzorak kod kojeg je supstrat sušen na sobnoj temperaturi, T25 uzorak, pokazuje najveće vrijednosti polarizacijskog otpora s najvećom reproducibilnošću. Razlog vjerojatno leži u činjenici da je kod ovog uzorka omogućeno dulje vrijeme za organizaciju molekula, odnosno za gibanje molekula i slaganje u kompaktniji film jer ne dolazi do trenutnog isparavanja otapala zbog više temperature supstrata. Iako se prema literaturi<sup>231</sup> grijanjem supstrata tijekom prskanja može poboljšati adsorpcija molekula za supstrat (T40 uzorak), ipak zbog trenutnog isparavanja otapala može se pretpostaviti da dolazi do lošije organizacije molekula pa tako nastaju manje uređeni filmovi. Povećanjem temperaturne razlike pri prskanju kod H–T40 uzorka, dobiva se značajno

lošija reproducibilnost, odnosno puno su veća odstupanja vrijednosti polarizacijskih otpora od izračunate srednje vrijednosti, čime se onemogućuje osiguranje kvalitete zaštite tako pripremljenih uzoraka.

Kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje nastalih filmova stearinske kiseline, osim polarizacijskih mjerenja napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, prikazana na slikama 4.18., 4.19. i 4.20.



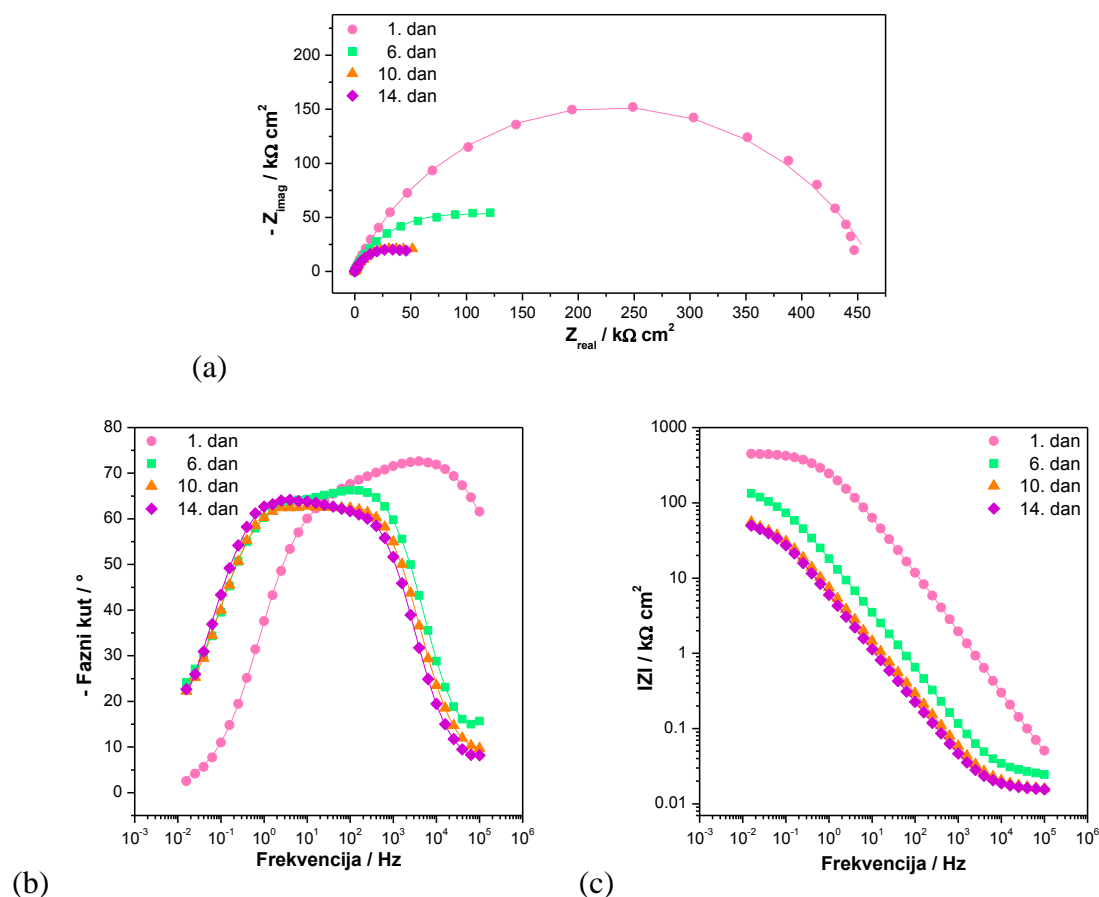
Slika 4.18. Impedancijske krivulje za T25 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz impedancijskih krivulja T25 uzorka vidljiv je najveći polumjer impedancijskog polukruga prvi dan mjerenja, dok u vremenu vrijednost opada, međutim, i zadnji dan mjerenja je dvostruko veća nego kod CuNi uzorka, što je u skladu s vrijednostima dobivenim polarizacijskim mjerenjima.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na visokim i srednjim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok se s vremenom maksimumi krivulje pomiču prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu dodatnog maksimuma pri visokim frekvencijama koji,



kako je ranije rečeno, opisuje vanjski, porozni film na površini legure. Stoga je prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela (slika 4.4.), dok su ostala mjerenja analizirana 3RQ modelom (slika 4.9. (a)). Zanimljivo je uočiti da maksimum faznog kuta pri najvišim frekvencijama postaje sve manji s vremenom izlaganja što se obično povezuje s većom poroznošću filma. Isto tako, 3. i 6. dan izloženosti korozivnom mediju može se uočiti prisutnost difuzijske impedancije, stoga je za analizu navedenih mjerenja u 3RQ model uveden dodatno Warburgov element, a prikaz navedenog modela dan je na slici 4.9. (b).

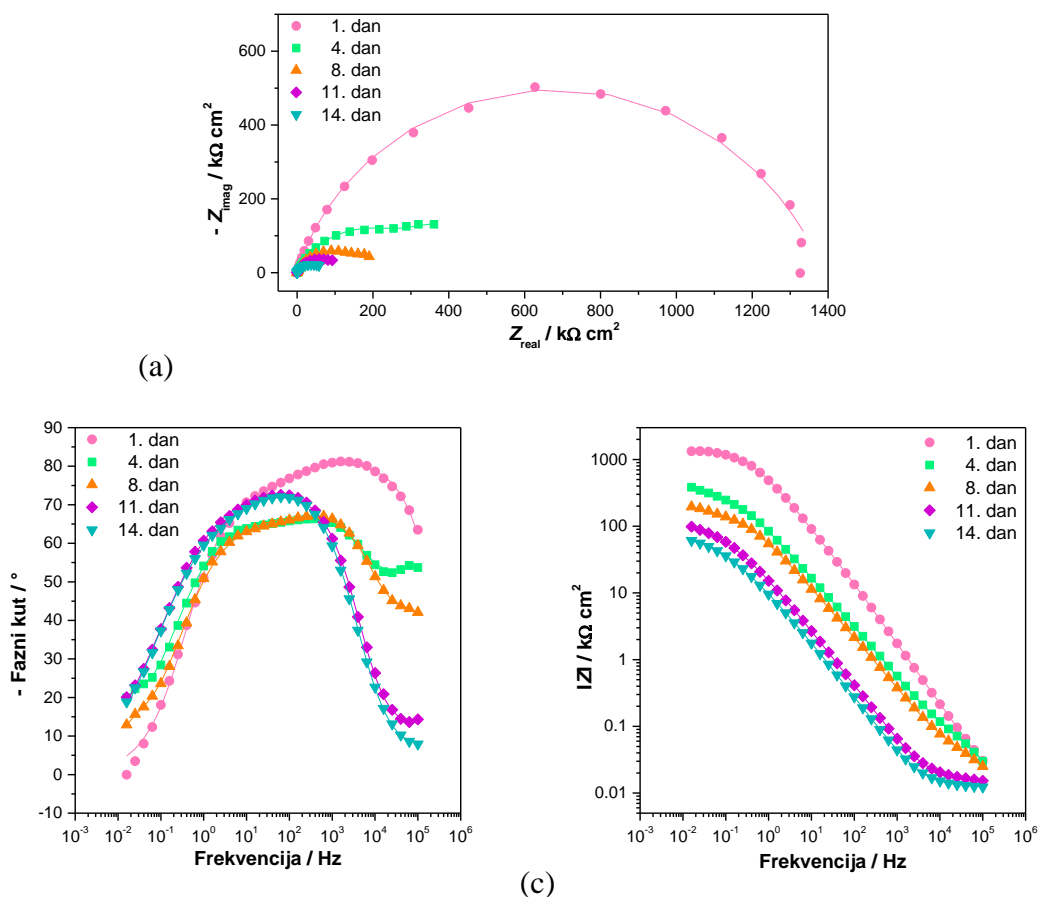


Slika 4.19. Impedancijske krivulje za T40 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Uzorak prskan na zagrijani supstrat pokazuje manje vrijednosti impedancijskih polukrugova svih dana mjerenja u odnosu na T25 uzorak.

Kod Bodeovog prikaza faznog kuta u vremenu vidljivo je proširenje krivulje i pomak maksimuma s viših prema nižim vrijednostima frekvencija, kao i kod prethodnog uzorka, no zanimljivo je i uočiti da je maksimum faznog kuta pri najvišim frekvencijama značajno manji nego kod T25 uzorka već 6. dan mjerenja, što ukazuje da je puno veća poroznost filma vjerojatno zbog lošije organizacije molekula u film. Kao i kod prethodnog uzorka EIS spektar,

dobiven za prvi dan ispitivanja, analiziran je 2RQ modelom, dok je ostalih dana zbog pojave trećeg maksimuma te difuzijske impedancije opisan 3RQW modelom.

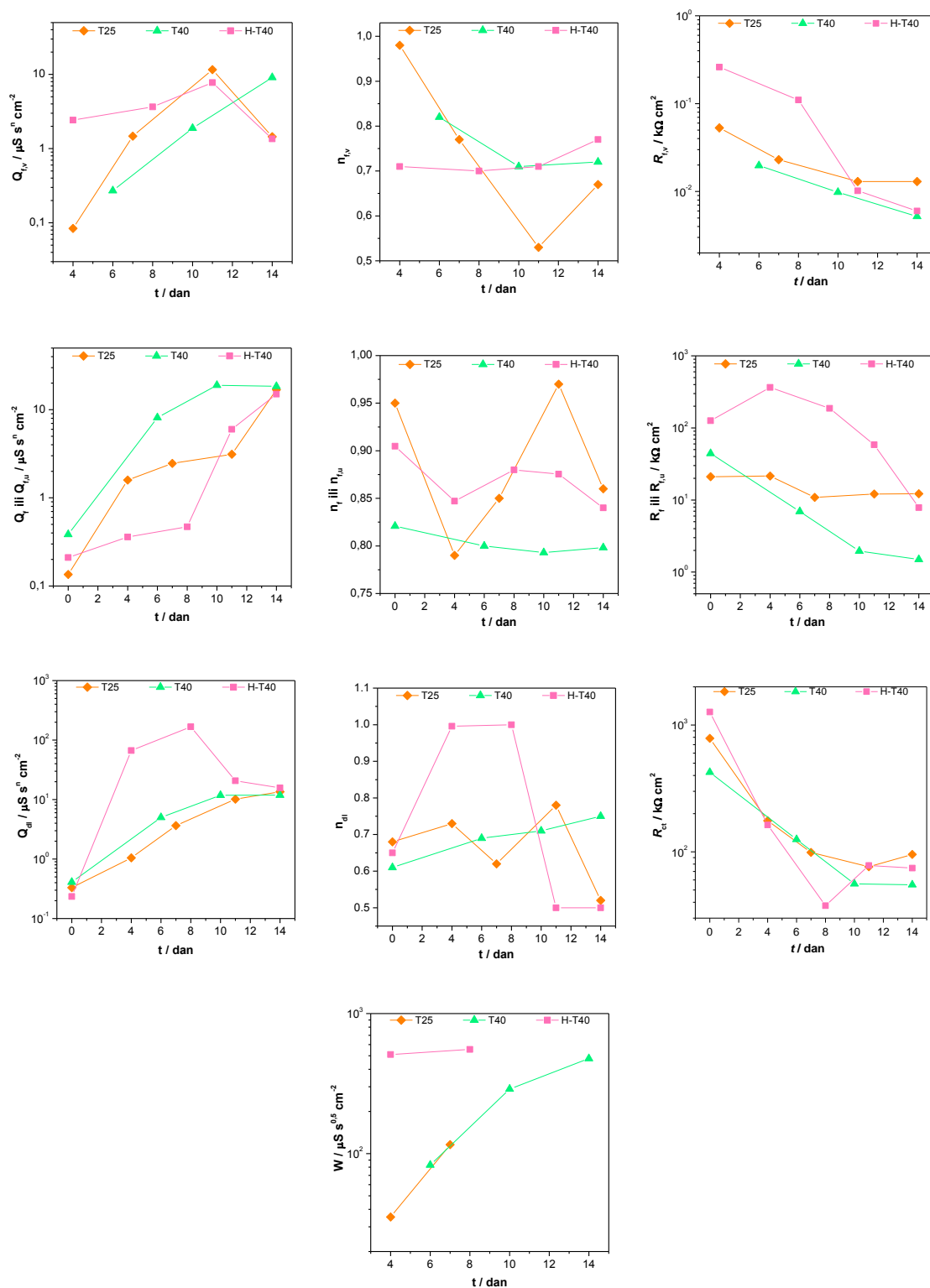


Slika 4.20. Impedancijske krivulje za H-T40 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iako su analizama impedancijskih spektara H-T40 uzorka dobivene nešto veće vrijednosti impedancija uspoređujući ga s uzorkom prskanim na hladan supstrat, potrebno je naglasiti da su uzorci pripremljeni ovom metodom pokazivali veliko odstupanje rezultata ovisnosti polarizacijskog otpora o vremenu od srednje vrijednosti, a pri EIS analizi prikazan je bolji uzorak s većom vrijednosti polarizacijskog otpora.

Kod Bodeovog prikaza faznog kuta, maksimum krivulje prvi dan mjerenja nalazi se na višim vrijednostima frekvencija, a s vremenom se pomiče prema nižim vrijednostima. Pri visokim frekvencijama u vremenu pojavljuje se dodatni vrh čiji intenzitet slabi s porastom vremena izlaganja otopini NaCl-a. Stoga je i ovaj uzorak 1. dana opisan 2RQ, 4. i 8. dan mjerenja zbog prisutstva difuzijske impedancije 3RQW, a ostale dane 3RQ modelom.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri za navedene uzorke u vremenu, prikazani na slici 4.21.



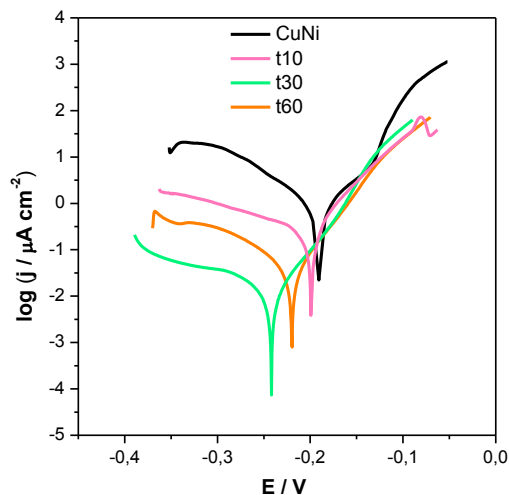
Slika 4.21. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke kod kojih se prskanje provodilo uz različite temperature supstrata.

Iz grafičkih prikaza može se uočiti da svi uzorci pokazuju slične vrijednosti konstantno faznog elementa filma i elektrokemijskog dvosloja prvog dana mjerenja, a budući da su ti parametri obrnuto proporcionalni debljini, može se zaključiti da početno nastaju uzorci slične debljine filma SK i elektrokemijskog dvosloja. Međutim, očituju se razlike u otporima navedenih filmova. Početno najbolje rezultate otpora pokazuje H-T40 uzorak, što je i u skladu s prethodnim polarizacijskim mjerenjima. S vremenom dolazi do porasta vrijednosti konstantno faznog elementa kod svih uzoraka te do pada otpora pora filma, kako vanjskog tako i unutarnjeg, posebice kod T40 i H-T40 uzoraka, iz čega se može zaključiti da s vremenom dolazi do otkidanja vanjskih slojeva zaštitnog filma te do prolaska korozivnog medija kroz pore filma. Istovremeno, T25 uzorak zadržava iste vrijednosti otpora unutarnjeg i vanjskog filma. Analogno tome, otpor prijenosu naboja kod H-T40 uzorka je u početku veći, međutim, zbog prodiranja vode dolazi do njegovog pada u vremenu, dok T25 uzorak tijekom vremena održava najviše vrijednosti otpora prijenosu naboja. Vrijednost Warburgovog elementa najveća je kod H-T40 što ukazuje na zaključak da je kod navedenog uzorka najmanji otpor difuziji, odnosno pore (koje dopiru do same površine metala) su najotvorenije što uzrokuje i značajno opadanje  $R_{ct}$  vrijednosti u vremenu izlaganja korozivnom mediju. Stoga, iz svih provedenih elektrokemijskih mjerenja, može se zaključiti da ukoliko se uzorak prska na supstrat na sobnoj temperaturi nastaje film koji daje najpostojaniju korozijsku zaštitu.

#### B) Utjecaj vremena adsorpcije između dva prskanja

Sljedeći ispitivani parametar je vrijeme između dva uzastopna prskanja potrebno za formiranje stabilnih i uređenih slojeva. Pripremljeni uzorci prskani su na sobnoj temperaturi te su ostavljeni na zraku između dva uzastopna prskanja 60 minuta (t60 uzorak), 30 minuta (t30 uzorak) te 10 minuta (t10 uzorak). Na taj način nastojalo se ustanoviti koje je minimalno vrijeme dovoljno za pripremu stabilnih filmova.

Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u 3% NaCl otopini, a polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.22.



Slika 4.22. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije između prskanja.

Iz grafičkih krivulja prikazanih na slici 4.22. vidljivo je da sve polarizacijske krivulje, neovisno o vremenu između dva prskanja pokazuju manje vrijednosti gustoća struje u odnosu na netretirani uzorak, pri čemu je veće smanjenje katodne gustoće struja uslijed čega dolazi i do pomaka korozijskog potencijala u katodnom smjeru. Pri tome, najveće smanjenje može se uočiti kod uzorka s vremenom adsorpcije od 30 minuta što ukazuje na formiranje učinkovite barijere difuziji kisika prema površini metala, vjerojatno zbog nastanka filma s manje defekata i pora.

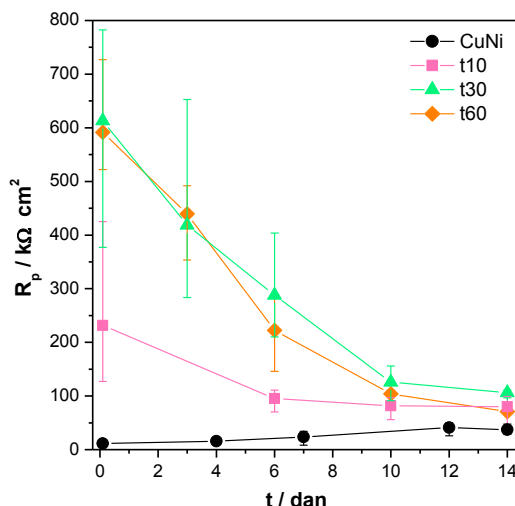
U tablici 4.6. prikazani su korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije za navedene uzorke.

Tablica 4.6. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	-
t10	-199,8	0,258	47,2	173,3	0,0044	77,56
t30	-242,2	0,015	39,2	183,1	0,0003	98,7
t60	-225,7	0,032	39,8	114,0	0,0005	97,2

Može se također uočiti da najmanju gustoću korozijske struje pa time i najmanju brzinu korozije te najveću učinkovitost u korozijskoj zaštiti ima t30 uzorak, a vrijednosti su slične t60 uzorku, dok uzorak t10 pokazuje značajno niže vrijednosti učinkovitosti korozijske zaštite.

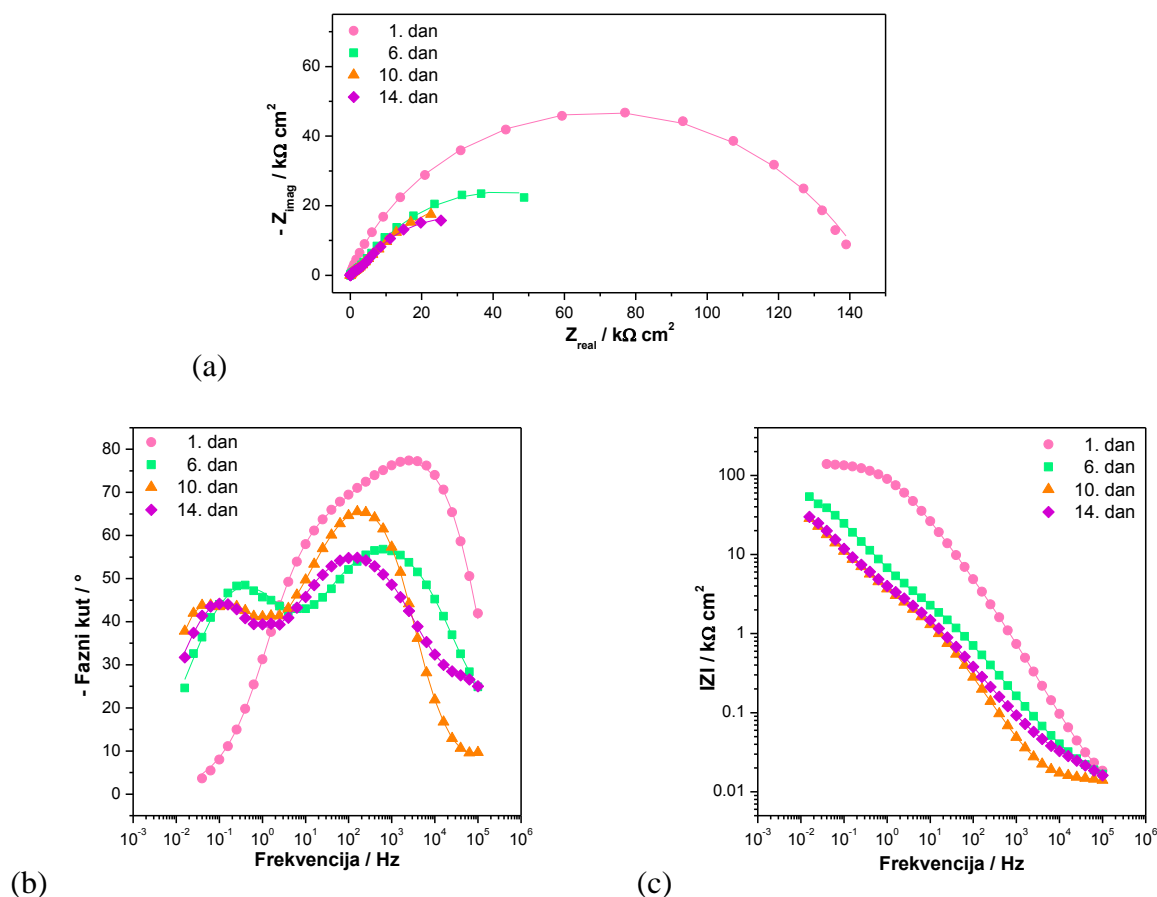
Slični rezultati dobiveni su ispitivanjem trajnosti zaštite polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, što je vidljivo na slici 4.23. gdje je grafički prikazana ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izlaganja korozivnom mediju.



Slika 4.23. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izlaganja 3 % NaCl otopini dobivene ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije između dva prskanja.

Uzorci s vremenom adsorpcije 30 i 60 minuta pokazuju slične vrijednosti polarizacijskog otpora svih dana mjerenja, stoga se na temelju rezultata polarizacijskih metoda može izvesti zaključak da je zadovoljavajuće vrijeme adsorpcije od 30 minuta.

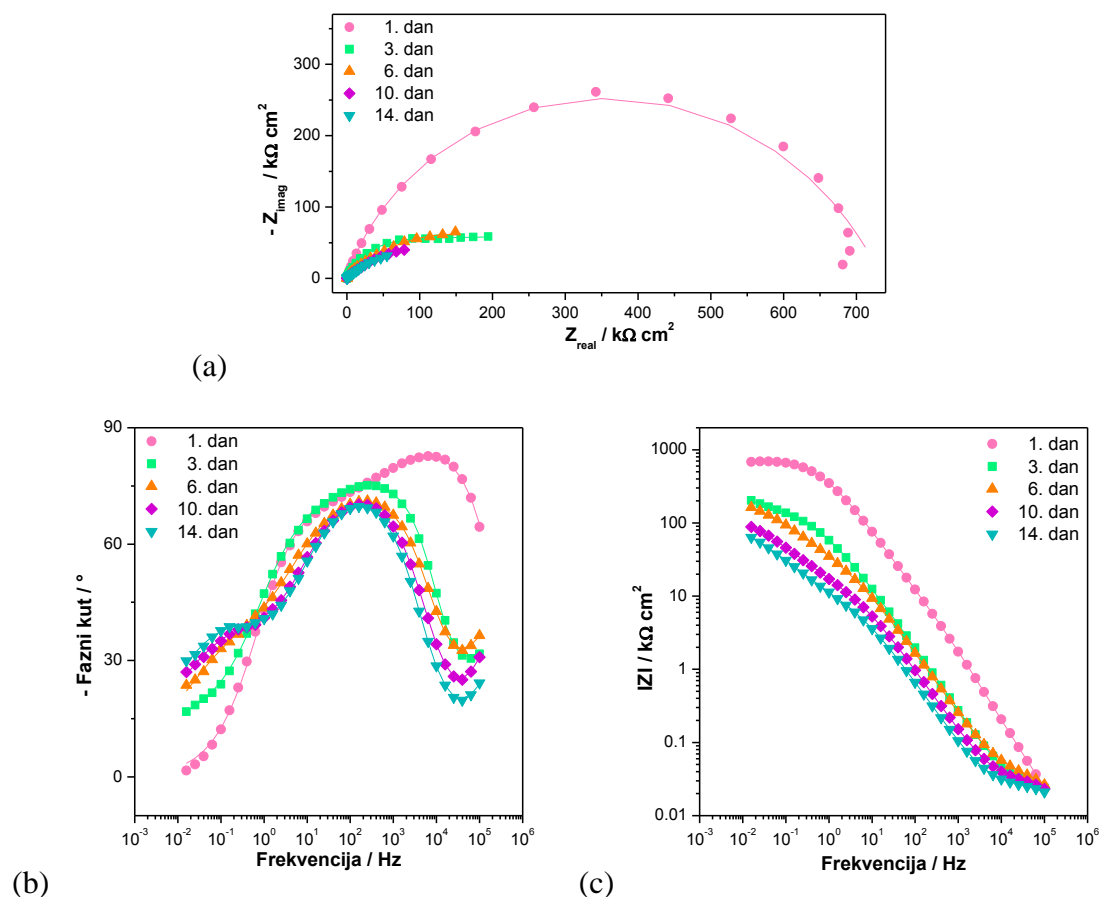
Kako bi se dobio bolji uvid o korozivskom ponašanju uzoraka ovisno o različitom vremenu adsorpcije između prskanja, napravljena su i mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, prikazana na slici 4.24. za t10 uzorak, slici 4.25. za t30 uzorak te uspoređena s t60 uzorkom prethodno prikazanim na slici 4.18.



Slika 4.24. Impedancijske krivulje za t10 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Analizom impedancijskih krivulja t10 uzorka na Nyquistovom grafičkom prikazu vidljivo je da vrijednost polumjera impedancijskog polukruga prvi dan iznosi oko  $140 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , što je pet puta manje nego kod t60 uzorka, prikazanog na slici 4.18. Makar vrijednosti impedancije u vremenu pokazuju veće vrijednosti od netretiranog uzorka, one se smanjuju puno brže nego kod t60 uzorka. Iz toga, može se zaključiti da kratko vrijeme između dva prskanja nije dovoljno da se molekule SK organiziraju u kompaktan film.

Kod Bodeovog grafičkog prikaza faznog kuta maksimum krivulje prvog dana mjerenja nalazi se na višim vrijednostima frekvencija, a s vremenom se pomiče prema nižim vrijednostima, uz pojavu dodatnog maksimuma kod niskih frekvencija čiji intenzitet slabi s vremenom izlaganja korozivnom mediju, stoga se i ovi spektri mogu opisati s 3RQ modelom, dok se analogno prethodnim uzorcima 1. dan mjerenja može opisati 2RQ modelom.



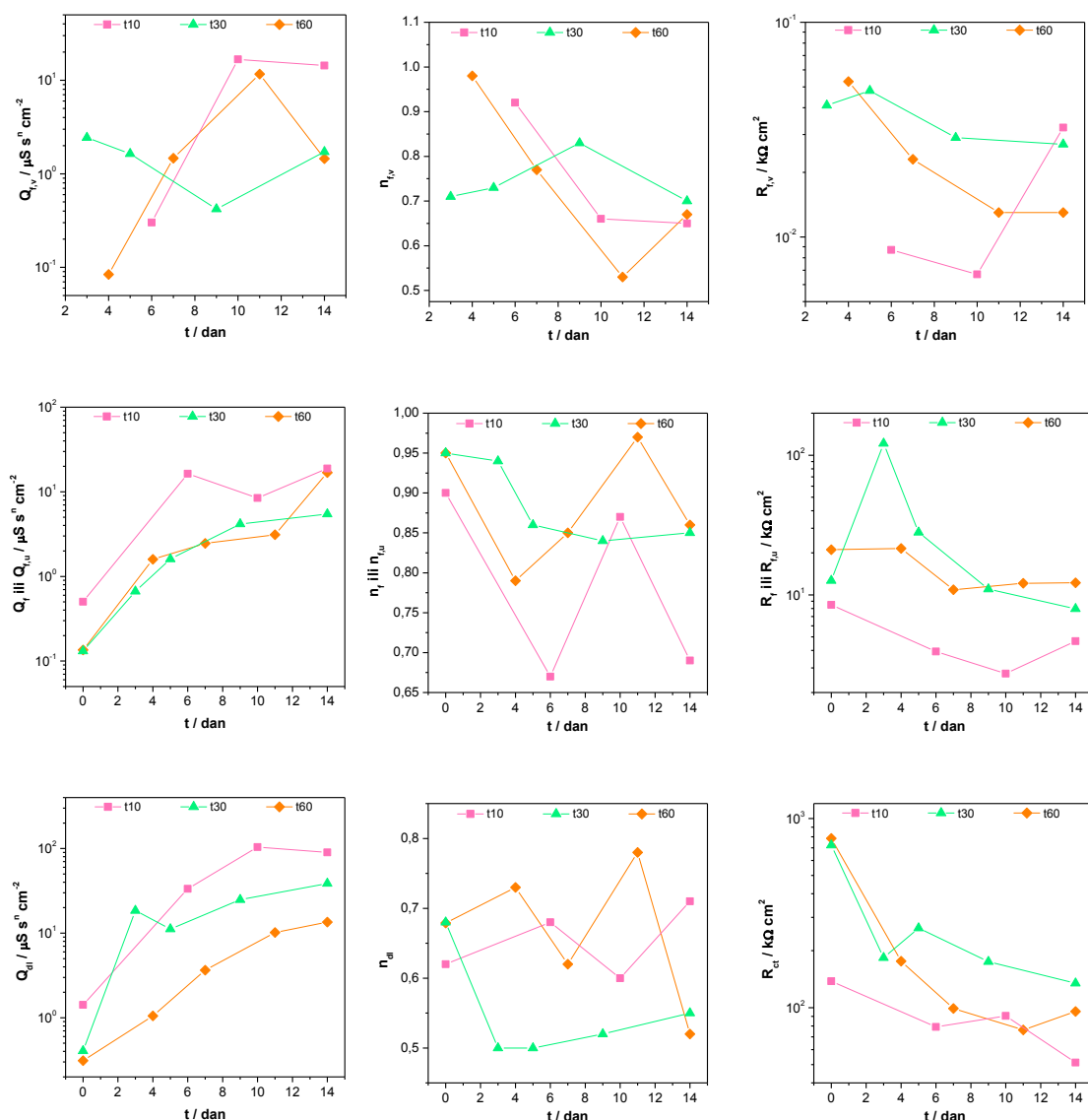
Slika 4.25. Impedancijske krivulje za t30 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Uspoređujući impedancijske prikaze uzorka adsorbiranog pola sata, slika 4.25., te jedan sat, slika 4.18., mogu se vidjeti slične vrijednosti polumjera impedancijskih polukrugova svih dana mjerenja, što je analogno rezultatima dobivenim mjerenjima polarizacijskog otpora u vremenu.

Maksimum krivulje faznog kuta se u vremenu pomiče prema nešto nižim vrijednostima frekvencija, a analogno prethodnim uzorcima, zbog pojave dodatnog maksimuma na višim frekvencijama u rezultatima snimljenim tijekom duljeg izlaganja NaCl otopini, pri opisivanju spektara izabran je 3RQ model, dok je prvi dan mjerenja opisan 2RQ modelom. Treći dan mjerenja je zbog prisutne difuzijske impedancije opisan 3RQW modelom.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri za navedene uzorke, prikazani na slici 4.26.





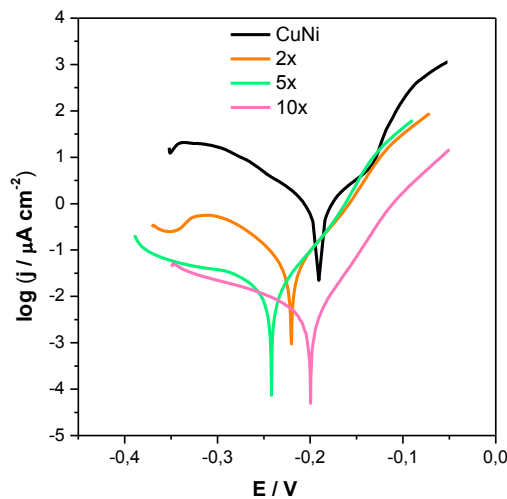
Slika 4.26. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke kod kojih se ispitivao utjecaj vremena između dva uzastopna prskanja.

Kod t60 uzorka dolazi do porasta vrijednosti konstantno faznog elementa vanjskog filma uz pad otpora u vremenu, dok se za t30 uzorak vrijednosti ovih parametara značajno ne mijenjaju. Najniže vrijednosti konstantno faznog elementa uz najniže vrijednosti otpora pora vanjskog filma u vremenu pokazuje t10 uzorak. Budući da je kod svih uzoraka deponirana ista količina SK, odnosno vjerojatno nastaje film slične debljine neovisno o vremenu adsorpcije između dva uzastopna prskanja, razlike u dobivenim vrijednostima parametara ukazuju na razlike u uređenosti filмова. Stoga, može se pretpostaviti da kod t10 uzorka vjerojatno nastaje slabije uređena i porozna struktura filma SK što se očituje u većim kapacitetima već nakon 1 h izlaganja korozivnom mediju zbog ulaska vode u film. Također, posljednji dan mjerenja kod ovog uzorka dolazi do porasta otpora filma uz istovremeni pad otpora prijenosu naboja iz

čega se može zaključiti da na površini vjerojatno nastaju korozijski produkti. Iako uzorak adsorbiran 30 minuta pokazuje nešto više vrijednosti Warburgovog elementa ( $W = 144,4 \mu\text{S s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$ ) u odnosu na t60 uzorak ( $W = 35,3 \mu\text{S s}^{0,5} \text{ cm}^{-2}$ ) trećeg dan mjerenja, pokazuje i najveće vrijednosti otpora pora unutarnjeg i vanjskog filma te otpora prijenosu naboja u vremenu. Stoga se iz svih elektrokemijskim mjerenja može zaključiti da je 30 minuta dovoljno vrijeme između 2 prskanja za formiranje uređenog, kompaktnog filma dobrih barijernih svojstava.

### C) Utjecaj broja prskanja

Nakon ispitivanja utjecaja različitog vremena adsorpcije uzoraka između prskanja, sljedeći korak optimiranja metode prskanja je ispitati koliki broj prskanja je potreban za formiranje filmova koji pružaju visoku i dugotrajnu korozijsku zaštitu. Stoga, pripremljeni su uzorci prskani na supstratu sobne temperature, i to dva (2x uzorak), pet (5x uzorak) te deset puta (10x uzorak), a između pojedinih prskanja uzorci su ostavljeni 30 minuta da se adsorbiraju i uredi u film. Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su polarizacijom u širokom području potencijala, a dobivene krivulje i parametri su prikazani na slici 4.27. te u tablici 4.7.



Slika 4.27. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja broja prskanja.

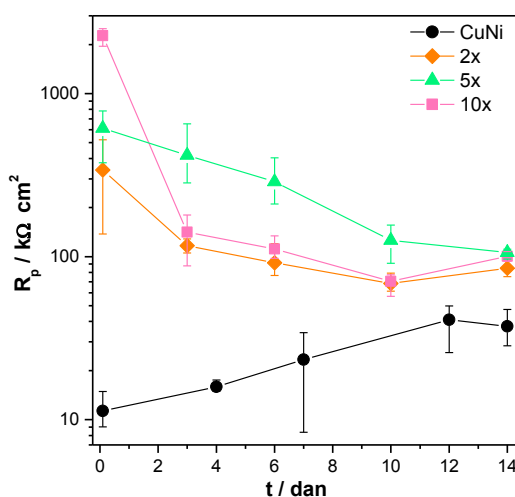
Iz grafičkih krivulja prikazanih na slici 4.27. vidljivo je da sve polarizacijske krivulje, neovisno o broju prskanja pokazuju manje vrijednosti gustoće korozijske struje u odnosu na netretirani uzorak. Gustoće katodnih struja smanjene su kod svih uzoraka, a najmanje smanjenje može se uočiti kod uzorka prskanog 2 puta, što je u skladu s činjenicom da povećanjem broja prskanja dolazi do deponiranja veće količine ODPa na površinu uzorka, a

time i do formiranja debljeg zaštitnog filma. Zanimljivo je i uočiti da uzorak prskan 10 puta pokazuje najveću anodnu inhibiciju, što potvrđuje činjenicu da na površini nastaje višeslojna deblja struktura u odnosu na uzorke prskane manji broj puta koja otežava prodor vode i kloridinih iona do površine supstrata.

Tablica 4.7. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek $^{-1}$ )	$-b_k$ (mV dek $^{-1}$ )	BK (mm god $^{-1}$ )	Z (%)
CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	-
2x	-220,8	0,150	51,4	144,2	0,0026	87,0
5x	-242,2	0,015	39,2	183,1	0,0003	98,7
10x	-200,2	0,007	41,3	194,7	0,0001	99,4

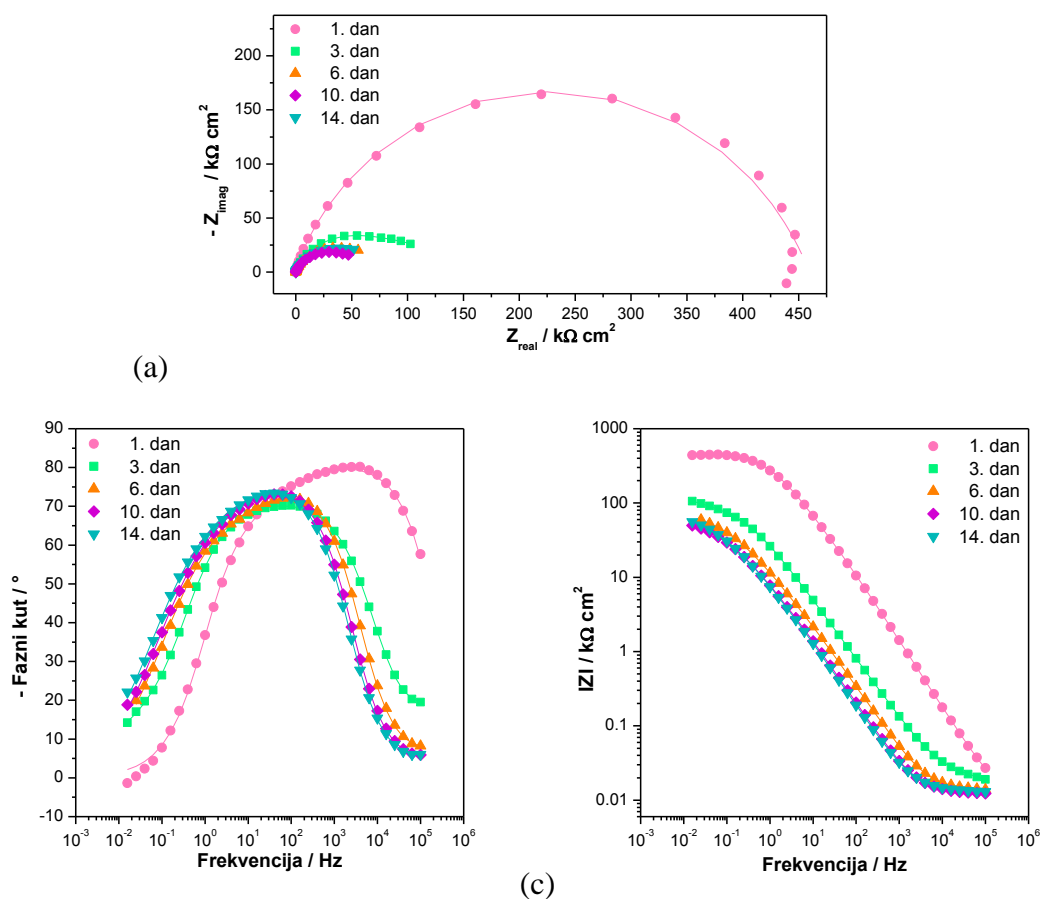
Iz vrijednosti parametara dobivenih iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije može se uočiti gotovo linearan trend smanjenja gustoće korozijske struje, odnosno brzine korozije, povećanjem broja prskanja. Naime, kod 2x prskanog uzorka gustoća korozijske struje je 8 puta manja u odnosu na netretirani uzorak, kod 5x prskanog uzorka je 80 puta manja, dok je kod 10x prskanog uzorka čak 160 puta manja. Iz tako dobivenih rezultata može se zaključiti da najveću učinkovitost u korozijskoj zaštiti ima uzorak prskan 10x. S obzirom da su polarizacijske krivulje u širokom području potencijala snimane nakon samo 1 h izloženosti mediju, polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala te mjerenjima elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je trajnost dobivene zaštite.



Slika 4.28. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3 % NaCl otopini ispitivanjem utjecaja broja prskanja.

Iz ovisnosti polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju, prikazano na slici 4.28., može se uočiti kako uzorak prskan 10x koji početno pokazuje najbolje rezultate, već se treći dan gotovo izjednačava s uzorkom prskanim samo 2x. Mogući razlog ovakvog rezultata je da na početku nastaje vrlo debeli film, zbog velikog broja prskanja, međutim, kako molekule u višeslojnoj strukturi nisu čvrsto vezane, dolazi do otkidanja vanjskih slojeva u vremenu. Stoga, može se zaključiti da se najbolji rezultati postižu kad se uzorci prskaju 5x.

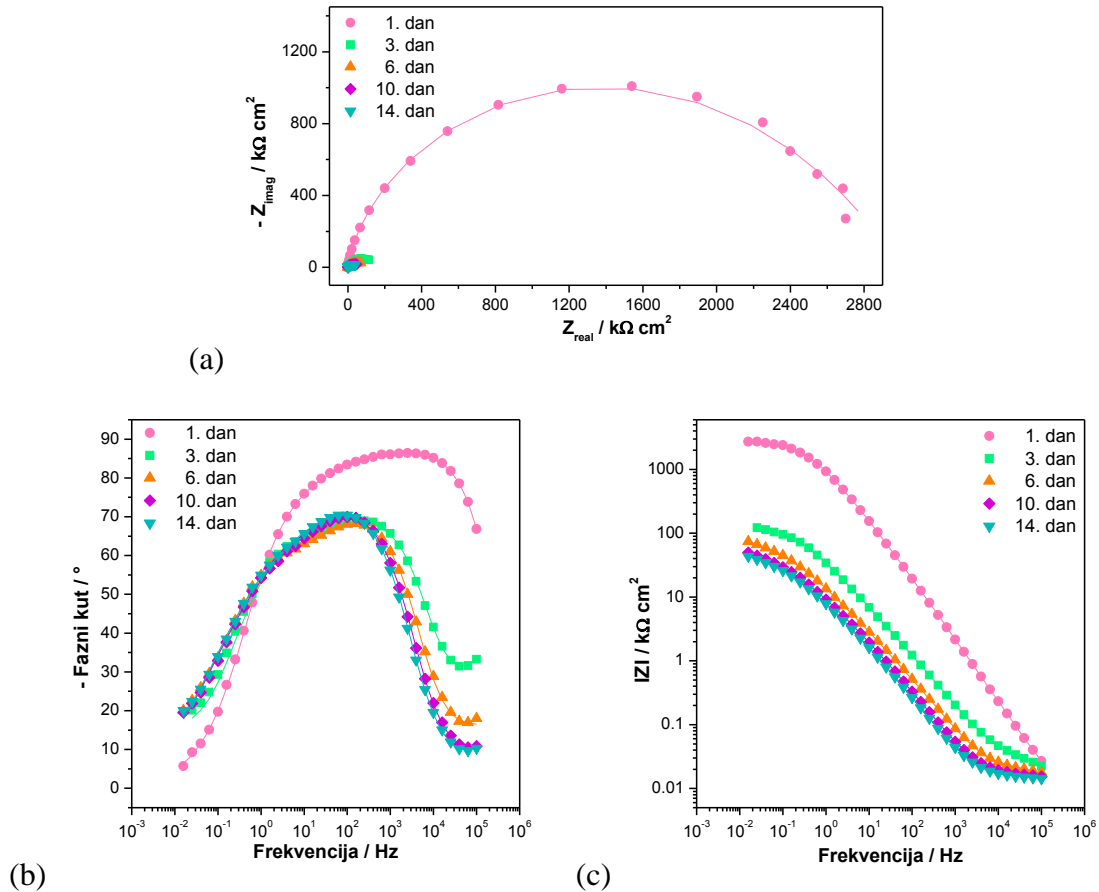
Rezultati mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slici 4.29. za 2x, na slici 4.25. za 5x te na slici 4.30. za 10x prskan uzorak.



Slika 4.29. Impedancijske krivulje za 2x uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Usporedbom impedancijskih krivulja uzorka prskanog 2x, slika 4.29., te prskanog 5x, slika 4.25., može se uočiti da manjim brojem prskanja dobivena je i manja vrijednost impedancija svih dana mjerenja, što je analogno rezultatima dobivenim metodom linearne polarizacije.

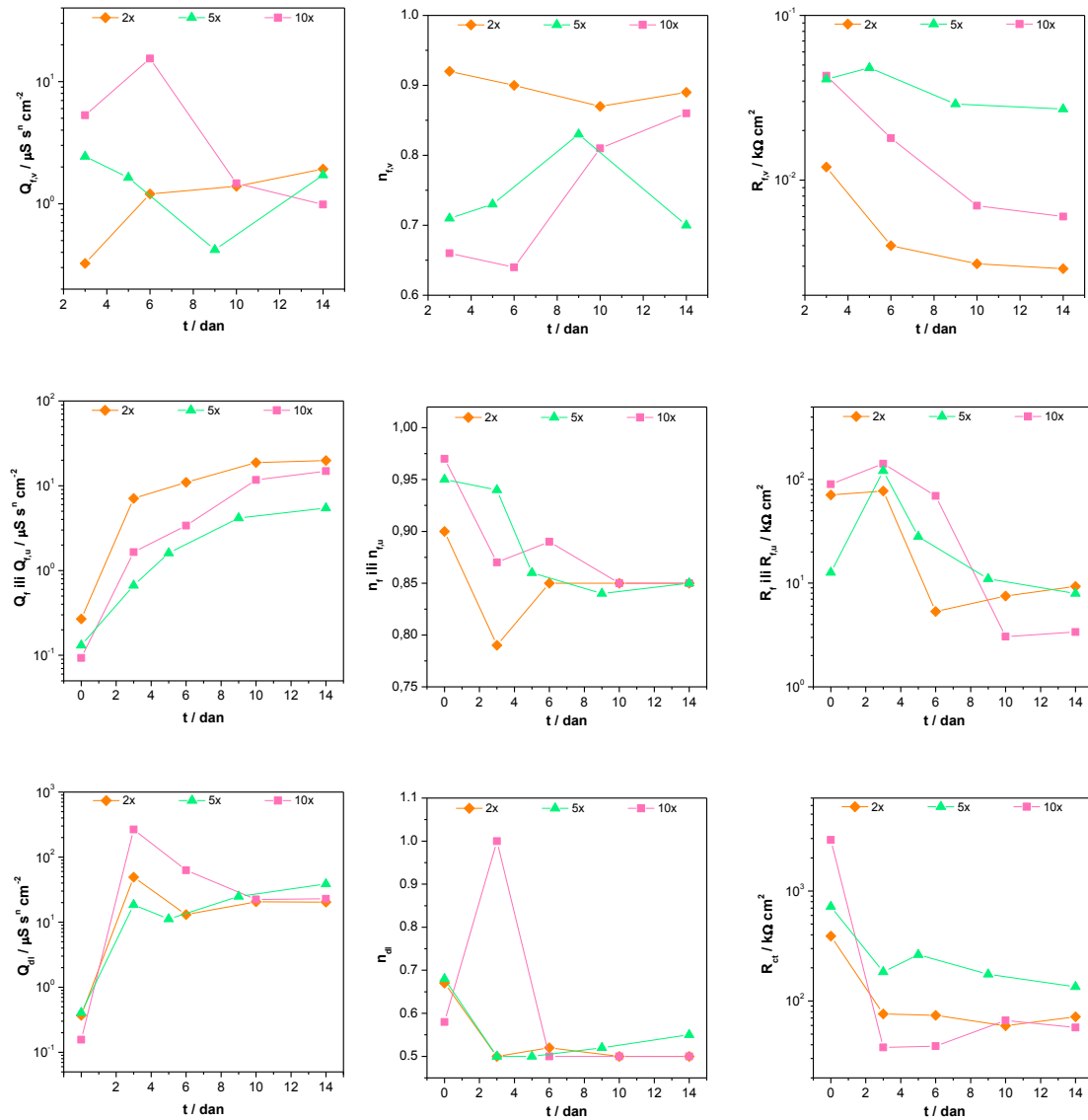
Na krivulji faznog kuta vidi se i slabije izražena pojava dodatnog maksimuma kod visokih frekvencija u vremenu pa se i ovi spektri mogu opisati s predloženim 3RQ modelom, odnosno za 1. dan mjerenja 2RQ modelom, kao i kod prethodnih uzoraka.



Slika 4.30. Impedancijske krivulje za 10x uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iako uzorak prskan 10x pokazuje vrlo visoke vrijednosti promjera impedancijskog polukruga prvog dana mjerenja, u vremenu dolazi do naglog pada tih vrijednosti već 3. dan mjerenja, analogno rezultatima mjerenja polarizacijskog otpora.

Od trećeg do posljednjeg dana mjerenja pojavljuje se još jedna vremenska konstanta pri najvišim vrijednostima frekvencija, dok se maksimum krivulje, kao i kod ostalih uzoraka, pomiče prema srednjim vrijednostima frekvencija. Stoga su ovi spektri opisani istim modelima kao i prethodni uzorci, a usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za sve uzorke kod kojih se ispitivao različit broj prskanja prikazana je na slici 4.31.

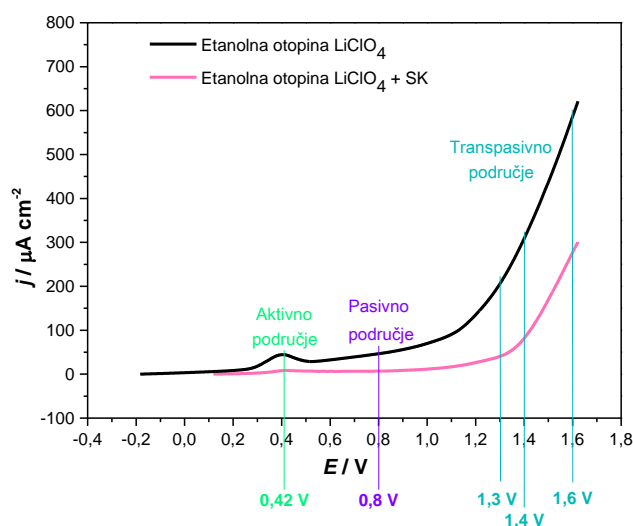


Slika 4.31. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke kod kojih se ispitivao utjecaj broja prskanja.

Iz dobivenih rezultata pada vrijednosti otpora vanjskog i unutarnjeg filma kao i otpora prijenosu naboja u vremenu može se zaključiti da najvećim brojem prskanja (10x prskan uzorak) ne nastaje film najboljih zaštitnih svojstava. Uzorak prskan 5x pokazuje najstabilnije vrijednosti otpora u vremenu i najniže vrijednosti kapaciteta unutarnjeg filma pa se može zaključiti da su dobiveni filmovi stabilniji i da u njih u manjoj mjeri ulazi voda nego kod 2x i 10x uzoraka. Stoga, postupak s pet stupnjeva prskanja izabran je za daljnja istraživanja. Istim postupkom pripremit će se i filmovi oktadecil fosfonske kiseline, a rezultati će se prikazati u poglavlju 4.1.4.

### 4.1.3. Optimiranje elektrokemijske metode – SK i ODP

Prvi korak određivanja optimalnog postupka pripreme zaštitnog filma elektrokemijskom metodom bio je odabir potencijala pri kojima će se provoditi elektrokemijsko nanošenje stearinske kiseline. U tu svrhu, provedene su anodne polarizacije metala, prikazane na slici 4.32., u etanolnoj 0,01 mol/dm<sup>3</sup> otopini stearinske kiseline uz dodatak 0,01 mol/dm<sup>3</sup> litijevog perklorata (LiClO<sub>4</sub>) te u etanolnoj otopini koja sadrži samo 0,01 mol/dm<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub>, koji se u otopinu dodaje u svrhu povećanja vodljivosti otopine.



Slika 4.32. Krivulje anodne polarizacije legure bakra i nikla u etanolnim otopinama.

Kako bi se ustanovilo pri kojem potencijalu dolazi do formiranja stabilnog filma stearinske kiseline na površini metala izabrano je slijedećih pet potencijala pobude: 0,42 V – potencijal najvišeg odziva aktivnog područja oksidacije metala, 0,8 V – potencijal u kojem je stvoren stabilan pasivni film potreban za adsorpciju stearinske kiseline, 1,3 V – potencijal prelaska iz pasivnog stanja metala u transpasivno te 1,4 V i 1,6 V – potencijali u transpasivnom području.

Osim utjecaja narinutog potencijala, u optimiranju elektrokemijske metode nanošenja SK ispitivan je i utjecaj različitog vremena uranjanja prije kronoamperometrijske pobude, utjecaj vremena trajanja polarizacije te utjecaj temperature i redoslijeda koraka pripreme uzoraka, a pregled načina pripreme svih ispitivanih uzoraka dan je detaljnije u tablici 4.8.

Tablica 4.8. Koraci optimiranja postupka pripreme uzoraka elektrokemijskom metodom.

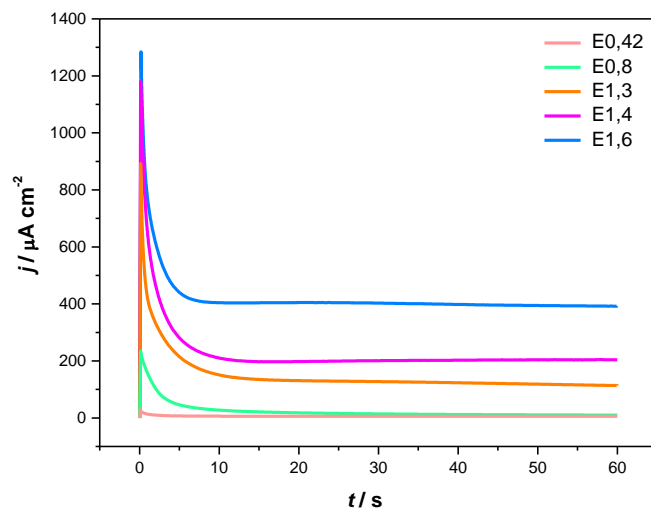
	UZORAK	KRONOAMPEROMETRIJA			SUŠENJE
	CuNi	–	–	–	–
A) Utjecaj potencijala polarizacije		Vrijeme uranjanja	Temperatura uranjanja	Potencijal polarizacije	
	E0,42	30 min	25 °C	0,42 V	50 °C, 5 h
	E0,8	30 min	25 °C	0,8 V	50 °C, 5 h
	E1,3	30 min	25 °C	1,3 V	50 °C, 5 h
	E1,4	30 min	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	E1,6	30 min	25 °C	1,6 V	50 °C, 5 h
B) Utjecaj vremena uranjanja	t0,5	30 min	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	t1	1 h	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	t2	2 h	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	t4	4 h	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	t20	20 h	25 °C	1,4 V	50 °C, 5 h
	C) Utjecaj trajanja polarizacije, temperature uranjanja i redoslijeda izvođenja koraka pripreme		Vrijeme uranjanja	Temperatura uranjanja	Trajanje polarizacije
A1		30 min	25 °C	1 min	50 °C, 5 h
A3		30 min	25 °C	3 min	50 °C, 5 h
A5		30 min	25 °C	5 min	50 °C, 5 h
B		2 h	25 °C	5 min	50 °C, 5 h
C		Trajanje polarizacije 5 min	Vrijeme uranjanja 2 h	Temperatura uranjanja 40 °C	50 °C, 5 h

Nakon određenih optimalnih uvjeta pripreme elektrokemijskom metodom nanošenja filma stearinske kiseline, isti je postupak primijenjen i s otopinom oktadecil fosfonske kiseline, a dodatno je proveden jedino odabir potencijala pobude za elektrokemijsko nanošenje filma.



## A) Utjecaj potencijala polarizacije

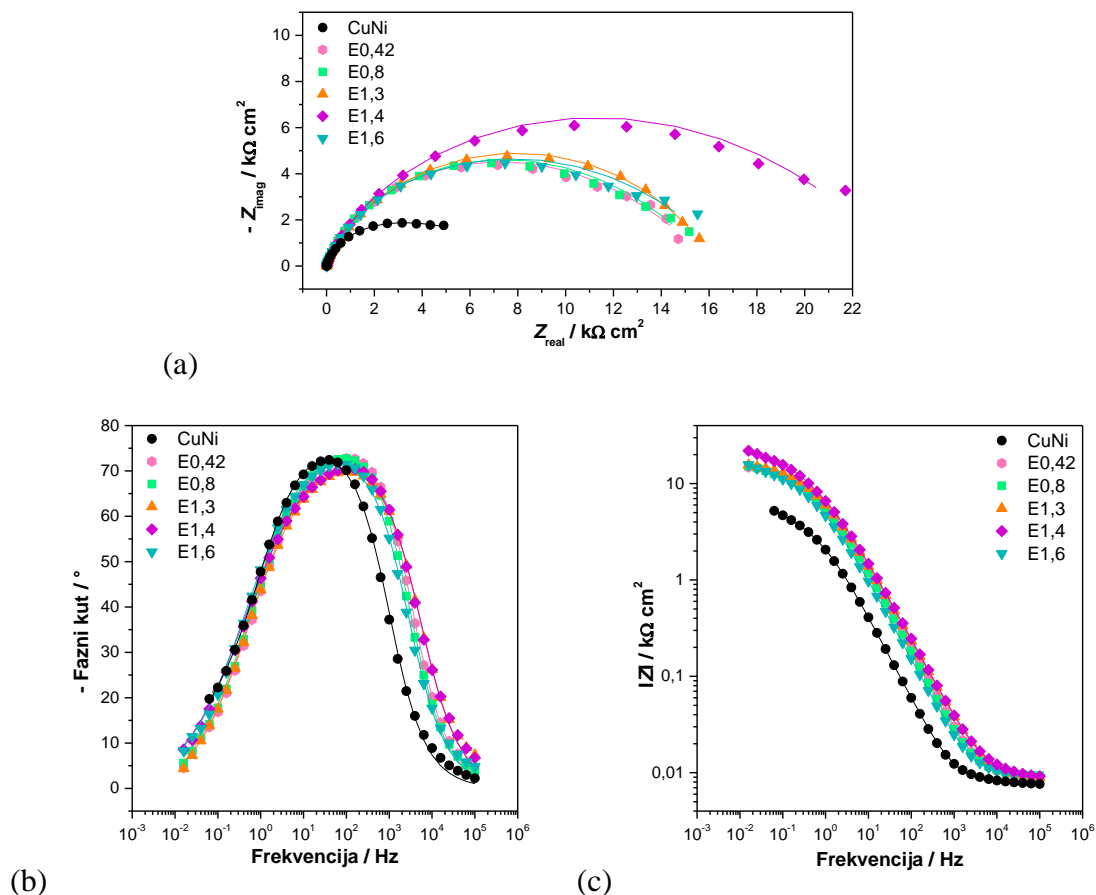
Kao što je ranije navedeno, iz krivulja anodne polarizacije odabrano je pet potencijala pobude kako bi se ustanovilo pri kojem na površini metala dolazi do formiranja filma stearinske kiseline najboljih zaštitnih svojstava. Nakon poliranja i čišćenja, uzorci su polarizirani na zadane potencijale, bez prethodne oksidacije, a dobivene kronoamperometrijske krivulje prikazane su na slici 4.33.



Slika 4.33. Kronoamperometrijske krivulje dobivene pri različitim potencijalima polarizacije.

Na dobivenim krivuljama vidljivo je kako su na potencijalu aktivnog područja oksidacije ( $E = 0,42$  V) te na potencijalu pri kojem je stvoren stabilan pasivni film ( $E = 0,8$  V), dobivene vrlo male vrijednosti gustoća struja, dok su najviše vrijednosti gustoće struja dobivene na najvećem ispitivanom potencijalu transpasivnog područja ( $E = 1,6$  V).

Nakon sušenja nastalih filmova, napravljena su mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u 3% NaCl otopini nakon sat vremena stabilizacije, prikazana na slici 4.34.



Slika 4.34. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak te uzorke tretirane SK pri različitim potencijalima polarizacije: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je kako svi tretirani uzorci, neovisno o primijenjenom potencijalu, pokazuju najmanje tri puta veće vrijednosti impedancijskog polukruga u odnosu na netretirani uzorak, pri čemu su najbolji rezultati dobiveni primjenom potencijala pobude od 1,4 V.

Maksimum krivulje faznog kuta na srednjim frekvencijama pomaknut je prema višim vrijednostima frekvencija u odnosu na netretirani uzorak, a budući da su na svim krivuljama vidljiva dva maksimuma na visokim i srednjim frekvencijama dobiveni EIS spektri mogu se dobro opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom.

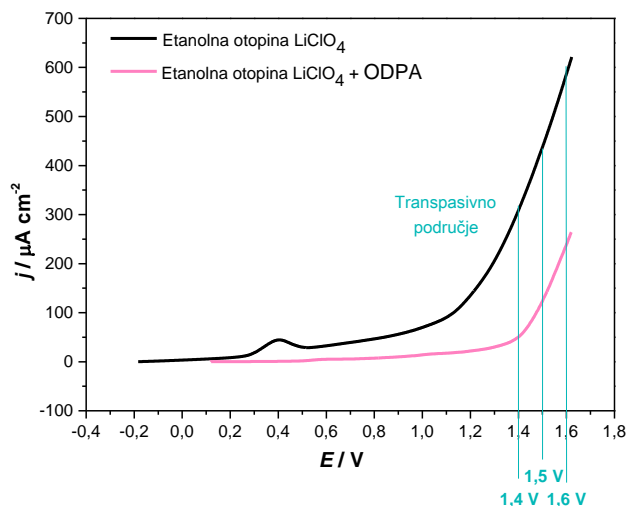
Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima navedenog modela dobiveni su impedancijski parametri prikazani u tablici 4.9.

Tablica 4.9. Impedancijski parametri za uzorke tretirane pri različitim potencijalima pobude.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
CuNi	65,28	0,86	2,68	286,10	0,50	5,90
E0,42	17,82	0,87	2,73	39,17	0,50	13,34
E0,8	21,16	0,86	4,02	47,73	0,50	12,24
E1,3	22,00	0,82	6,36	48,71	0,57	10,03
E1,4	20,17	0,82	6,33	45,36	0,51	17,82
E1,6	29,21	0,84	5,09	68,67	0,50	12,02

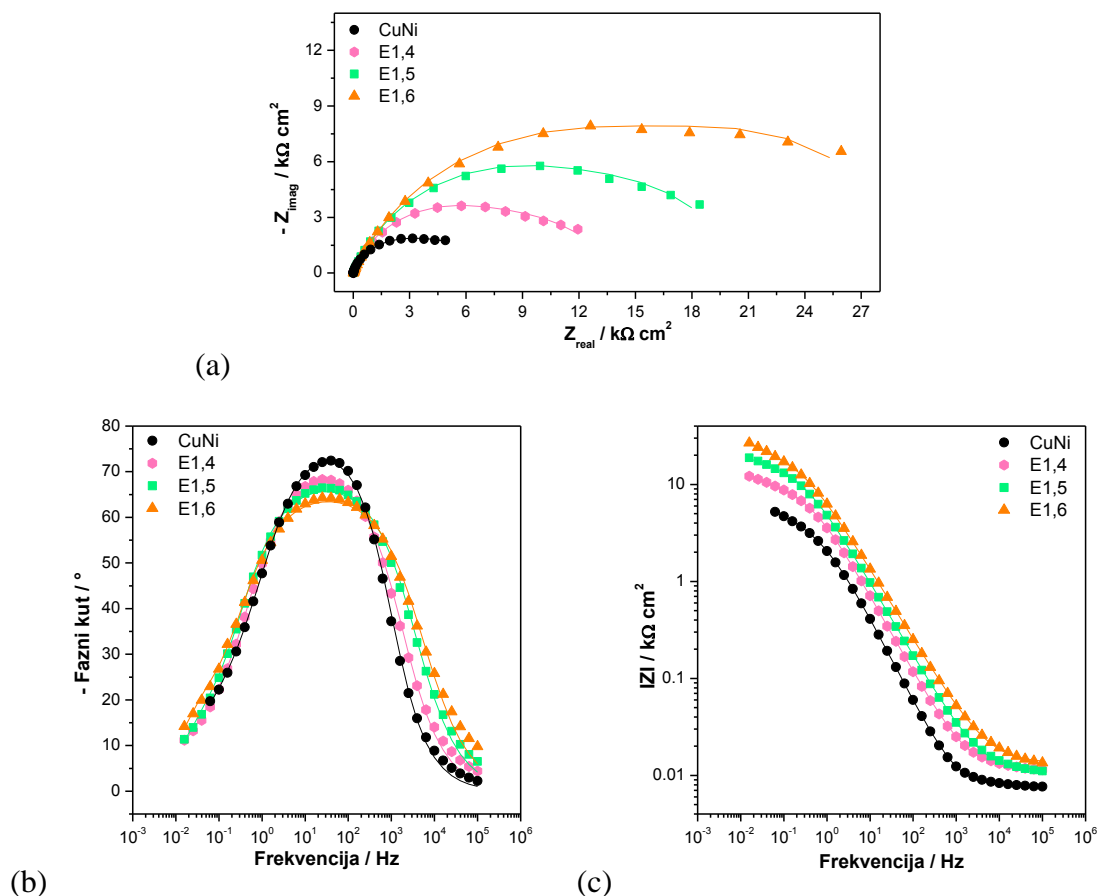
Budući da je konstantno fazni element, povezan s kapacitetom filma, obrnuto proporcionalan debljini filma, analizom dobivenih rezultata moglo bi se zaključiti da pri najnižem potencijalu pobude vjerojatno nastaje najdeblji film, dok se pri najvećem potencijalu pobude dobiva najtanji film. Međutim, najveći otpor pora filma dobiva se pri potencijalima pobude od 1,3 te 1,4 V. Kako anodnom polarizacijom dolazi do nastanka metalnih iona jedno od mogućih objašnjenja porasta kapaciteta filma s potencijalom je da u filmu zaostaju metalni ioni, vjerojatno zbog formiranja stearata, uslijed čega dolazi do povećanja kapaciteta filma. Analizom svih impedancijskih parametara može se izvesti zaključak kako pri potencijalu pobude od 1,4 V nastaje film najboljih barijernih zaštitnih svojstava pa je on odabran pri daljnjem optimiranju elektrokemijske metode nanošenja stearinske kiseline.

Polarizacija u transpasivnom području primijenjena je i za dobivanje filmova oktadecil fosfonske kiseline, a na slici 4.35. prikazana je krivulja anodne polarizacije metala u etanolnoj 0,01 mol/dm<sup>3</sup> otopini oktadecil fosfonske kiseline uz dodatak 0,01 mol/dm<sup>3</sup> litijevog perklorata (LiClO<sub>4</sub>) te u etanolnoj otopini koja sadrži samo 0,01 mol/dm<sup>3</sup> litijevog perklorata. Kako bi se ustanovilo pri kojem potencijalu dolazi do formiranja najboljeg ODPA filma na površini metala izabrana su tri potencijala pobude u transpasivnom području: 1,4, 1,5 te 1,6 V, kao što je grafički prikazano na slici 4.35.



Slika 4.35. Krivulje anodne polarizacije legure bakra i nikla u etanolnim otopinama.

Nakon elektrokemijskog nanošenja i sušenja uzoraka na 80 °C, napravljena je također EIS analiza uzoraka, prikazana na slici 4.36.



Slika 4.36. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak te uzorke tretirane ODPA pri različitim potencijalima polarizacije: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Iz Nyquistovog prikaza uočava se da je pri najmanjem potencijalu polarizacije dobivena dvostruko veća vrijednost impedancijskog polukruga uspoređujući ga s netretiranim uzorkom, a također može se uočiti gotovo linearan trend povećanja impedancijskih polukrugova povećanjem potencijala pobude.

Na Bodeovim prikazima faznih kutova mogu se uočiti dva maksimuma krivulja pa se analogno prethodnim uzorcima i ovi mogu dobro opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s odabranim 2RQ modelom dobiveni su parametri prikazani u tablici 4.10.

Tablica 4.10. Impedancijski parametri za uzorke tretirane pri različitim potencijalima pobude.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
CuNi	65,28	0,86	2,68	286,10	0,5000	5,903
E1,4	52,08	0,79	9,30	629,7	0,71	4,44
E1,5	43,74	0,76	16,34	828,4	0,88	4,10
E1,6	35,53	0,73	22,96	577,0	0,94	7,26

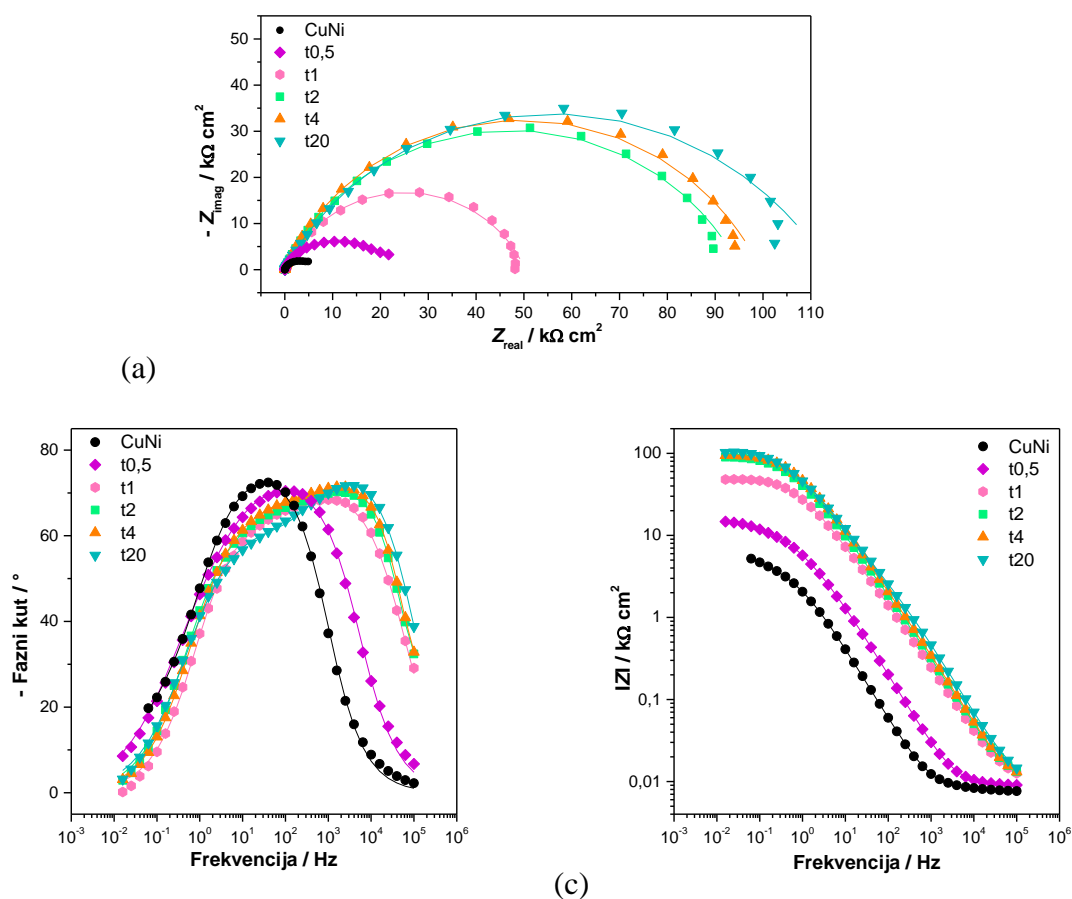
Iz dobivenih impedancijskih parametara jasno se vidi trend smanjenja konstantno faznog elementa i povećanja otpora pora filma povećanjem primijenjenog potencijala polarizacije. Isto tako, polarizacijom uzoraka dolazi do povećanja kapaciteta dvosloja što se može povezati sa akumulacijom korozivskih produkata uz površinu elektrode i povećanju njene hrapavosti. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da porastom potencijala raste i debljina filma kao i njegova zaštitna svojstva. Mogući razlog za tako dobiveni trend leži u činjenici da se osim veće aktivacije oksidne površine metala uslijed primijenjenog pozitivnog potencijala, odvija i polarizacija amfifilnih molekula u neposrednoj blizini elektrode što im omogućuje adsorpciju na površinu boljom organizacijom.<sup>147</sup> Stoga je potencijal od 1,6 V odabran za elektrokemijsko nanošenje ODPA filma, a daljnje optimiranje elektrokemijske metode pripreme provedeno je samo sa stearinskom kiselinom.

#### B) Utjecaj različitog vremena uranjanja prije elektrokemijskog nanošenja filma

Kako su pri ispitivanju utjecaja primijenjenog potencijala pobude, uzorci bili uronjeni u etanolnu otopinu organske kiseline 30 min kako bi se uspostavila stabilizacija sustava, slijedeći korak bio je ispitati kako utječe dulje vrijeme uranjanja na svojstva nastalog zaštitnog filma. U ovim ispitivanjima polazi se od pretpostavke da je potrebno dulje vrijeme

kako bi se omogućila doprema molekula SK na međufaznu površinu metal/elektrolit, nakon čega će anodna polarizacija omogućiti njihovo vezanje na površinu. Stoga su uzorci uronjeni u otopinu 1 h, 2 h, 4 h te 20 h prije elektrokemijskog nanošenja.

Nakon pripreme, uzorci su ispitani EIS metodom kako bi se dobio uvid o korozijskom ponašanju, a dobiveni grafički prikazi dani su na slici 4.37.



Slika 4.37. Impedancijske krivulje: ispitivanje utjecaja različitog vremena uranjanja prije elektrokemijskog nanošenja filma: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Analizom impedancijskih krivulja može se uočiti trend što je dulje vrijeme uranjanja prije kronoamperometrijskog nanošenja, veće su i vrijednosti impedancijskog polukruga pa su stoga najveće izmjerene impedancije kod uzorka uronjenog 20 h prije kronoamperometrijskog nanošenja i to čak 15 puta veće od netretiranog uzorka.

Isti trend uočava se i u krivuljama ovisnosti faznog kuta o frekvenciji gdje se može vidjeti kako porastom vremena uranjanja dolazi do pomaka maksimuma faznog kuta prema višim frekvencijama uz veće proširenje maksimuma faznog kuta, koji je najizraženiji kod uzorka

uronjenog 20 h. Stoga se i ovi uzorci mogu dobro opisati 2RQ modelom, a parametri dobiveni usklađivanjem s modelom prikazani su u tablici 4.11.

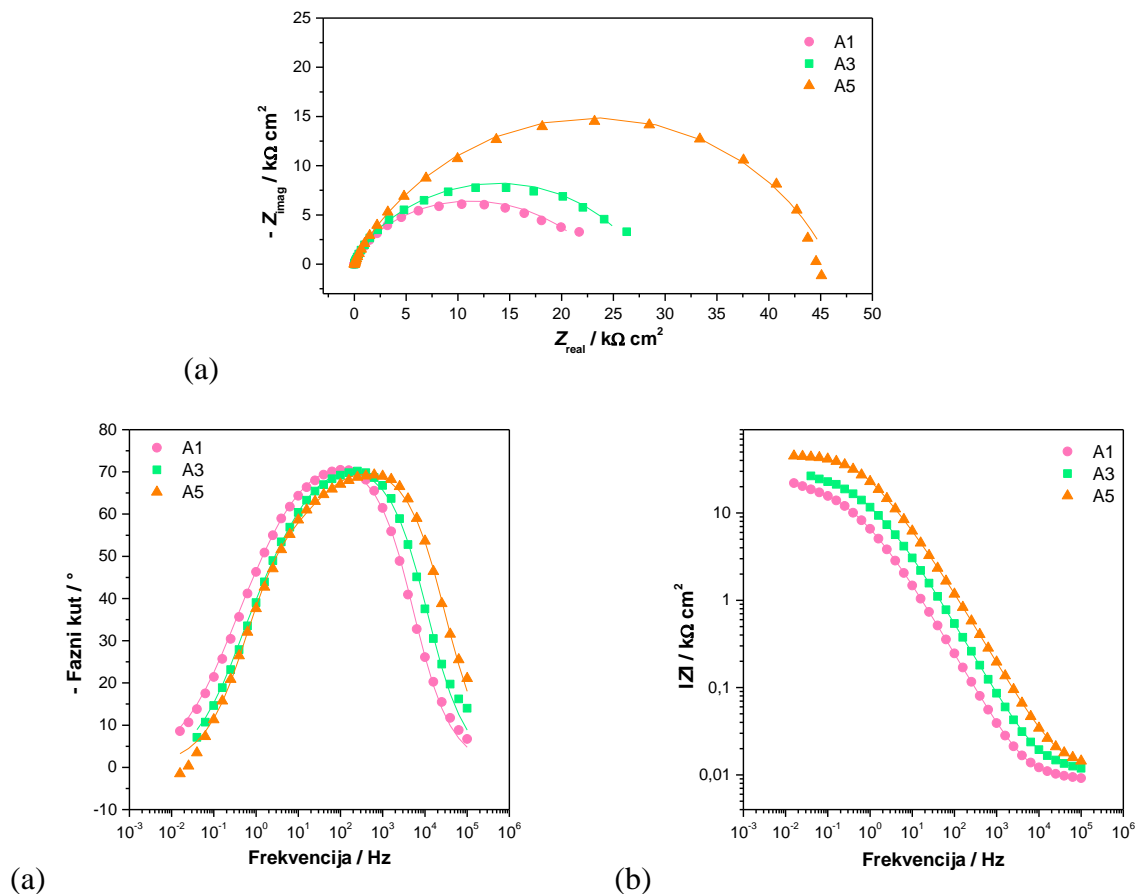
Tablica 4.11. Impedancijski parametri za uzorke ispitivanja različitog vremena uranjanja.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
CuNi	65,28	0,86	2,68	286,10	0,50	5,90
t0,5	20,17	0,82	6,33	45,36	0,51	17,82
t1	3,65	0,80	7,42	3,14	0,67	42,88
t2	2,01	0,84	3,40	3,23	0,62	93,25
t4	1,59	0,85	3,12	2,66	0,63	97,77
t20	1,11	0,86	3,33	3,73	0,62	110,80

Analizom vrijednosti konstantno faznog elementa filma može se jasno vidjeti trend smanjenja vrijednosti  $Q_f$  s porastom vremena uranjanja koje je prethodilo kronoramperometrijskom nanošenju filma, odnosno s vremenom nastaje deblji film, no istovremeno se smanjuje otpor pora filma. Isto tako, duljim vremenom uranjanja dolazi do smanjenja kapaciteta dvosloja što se može povezati s adsorpcijom molekula na površinu legure, a što potvrđuje i trend povećanja otpora prijenosu naboja. S obzirom da nisu toliko značajne razlike u vrijednosti impedancijskih parametara uzoraka adsorbiranih 2 h, 4 h te 20 h, a značajno se može skratiti vrijeme same pripreme uzoraka, izabran je t2 uzorak kao najprihvatljiviji.

#### C) Utjecaj trajanja polarizacije, redosljeda izvođenja koraka te temperature uranjanja

Sljedeći korak optimiranja elektrokemijske metode bio je ispitati kako vrijeme trajanja polarizacije, redosljed koraka pripreme te temperatura na kojoj su uronjeni uzorci utječe na kvalitetu nastalog zaštitnog filma. Tako su ispitana tri vremena trajanja pobude: 1 min (A1 uzorak), 3 min (A3 uzorak) te 5 min (A5 uzorak), kako bi se ustanovilo da li dulja polarizacija utječe na zaštitna svojstva nastalih filmova, a na slici 4.38. prikazani su rezultati karakterizacije dobivenih uzoraka metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije nakon sat vremena izlaganja korozivnom mediju.



Slika 4.38. Impedancijske krivulje ispitivanja utjecaja trajanja polarizacije: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Iz prikaza impedancijskih krivulja može se jasno vidjeti da dulje vrijeme narinutog potencijala kronoamperometrijom doprinosi povećanju impedancijskih polukrugova pa su stoga najveće izmjerene impedancije kod uzorka polariziranog 5 min.

Isti trend uočava se i na Bodeovim prikazima gdje se može vidjeti kako porastom vremena polarizacije dolazi do pomaka maksimuma faznog kuta prema višim frekvencijama te do povećanja vrijednosti otpora. Budući da se ne mijenja izgled krivulja faznog kuta u ovisnosti o frekvenciji, ovi se uzorci također mogu opisati 2RQ modelom, kao i prethodni, a u tablici 4.12. prikazani su dobiveni impedancijski parametri.



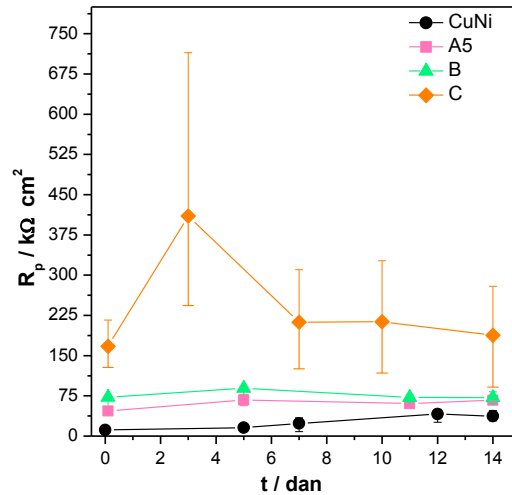
Tablica 4.12. Impedancijski parametri za uzorke ispitivanja različitog trajanja polarizacije.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
A1	20,17	0,82	6,33	45,36	0,51	17,82
A3	9,67	0,81	1,04	24,00	0,60	17,58
A5	4,41	0,81	1,19	6,02	0,66	34,10

Analizom vrijednosti konstantno faznog elementa može se jasno vidjeti trend smanjenja vrijednosti  $Q_f$  i  $Q_{dl}$  porastom vremena polarizacije jer na površini nastaje deblji film i izraženija je adsorpcija kiseline na površinu metala. Također, kod najdulje polarizacije dobiven je najveći otpor prijenosu naboja i to gotovo dvostruko veći uspoređujući s uzorcima s kraćom polarizacijom.

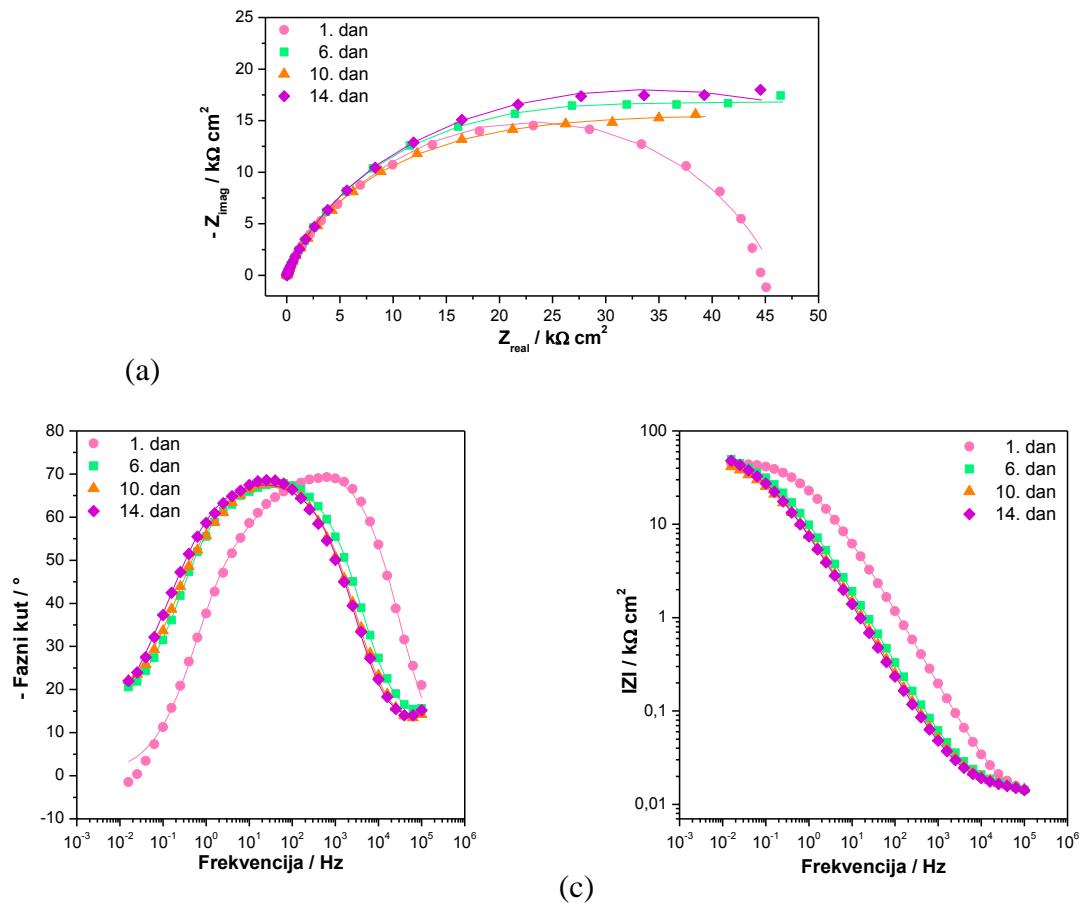
Kako su kod prethodnih ispitivanja uzorci bili uronjeni samo 30 minuta u etanolnu otopinu SK, a prethodno je dokazano da dulje vrijeme poboljšava barijerna svojstva filma, pripremljen je i B uzorak koji je uronjen 2 h te potom polariziran 5 min na odabranom potencijalu polarizacije. Sljedeći korak optimiranja bio je ispitati kako redosljed koraka pripreme i temperatura na kojoj su uronjeni uzorci utječe na kvalitetu nastalog zaštitnog filma. Budući da je ranije<sup>136</sup> dokazano kako je za učinkovitu korozivnu zaštitu potrebno formiranje višeslojnih uređenih i kompaktnih struktura te kako je neophodno da prvi sloj bude čvrsto vezan procesom kemisorpcije za površinu, kod ove vrste uzorka se polazi od pretpostavke da je za formiranje sloja navedenih karakteristika potrebno prvo kronoamperometrijski potaknuti vezanje molekula na površinu metala, a potom uzorke ostaviti dovoljno dugo u otopini SK kako bi se osigurala organizacija molekula u uređen i kompaktni film. Isto tako, kako je ranije<sup>10,186</sup> dokazano da se povišenom temperaturom omogućava brža difuzija organske kiseline do površine metala što utječe na bolju prekrivenost površine, pripremljen je i C uzorak, koji je nakon početne stabilizacije u otopini SK podvrgnut polarizaciji te potom ostavljen 2 h uronjen u otopinu na 40 °C. Ove dvije vrste uzoraka uspoređene su s prethodno ispitanim A5 uzorkom.

Kako bi se ispitala trajnost i učinkovitost korozivne zaštite polarizacijom u uskom području potencijala određeni su polarizacijski otpori, čija je ovisnost u vremenu dana na slici 4.39., a kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje filmova napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u ovisnosti o vremenu izlaganja korozivnom mediju, koja su za pojedini uzorak prikazana na slikama 4.40., 4.41. i 4.42.



Slika 4.39. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu.

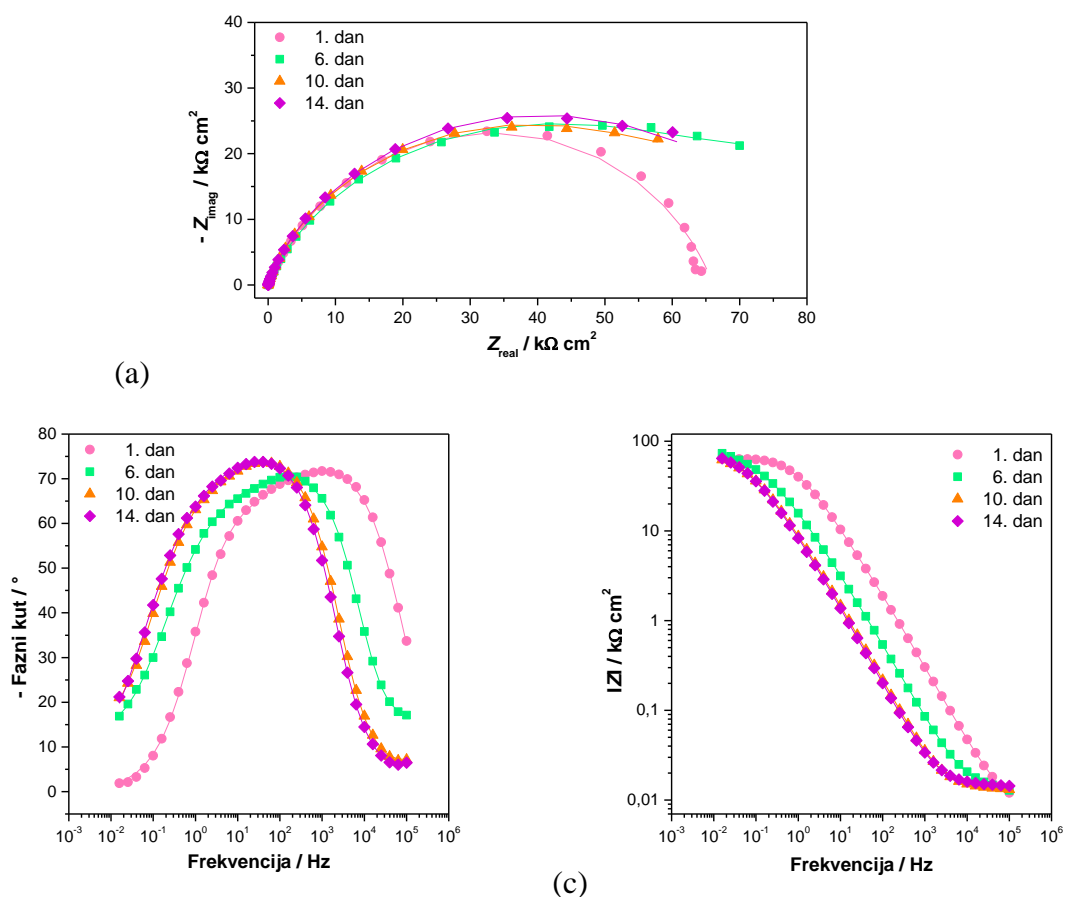
Iz vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu može se uočiti da svi uzorci pokazuju veće vrijednosti otpora u odnosu na netretirani uzorak, no najbolji rezultati se postižu kod uzorka koji je nakon kronoamperometrijske pobude ostavljen u otopini 2 h na 40 °C.



Slika 4.40. Impedancijske krivulje za A5 uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz impedancijskih krivulja za A5 uzorak, vidljivo je da je prvi dan mjerenja vrijednost impedancijskog polukruga 9 puta veća uspoređujući ga s netretiranim uzorkom prikazanim na slici 4.3. te da s vremenom izlaganja korozivnom mediju dolazi do povećanja impedancija, što je u skladu s prethodno prikazanim rezultatima ovisnosti polarizacijskih otpora u vremenu.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na srednjim i niskim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok je iz prikaza ostalih mjerenja u vremenu vidljivo da se maksimum na srednjoj frekvenciji pomiče na niže vrijednosti frekvencija uz pojavu dodatnog maksimuma pri visokim frekvencijama koji, kako je ranije rečeno, opisuje vanjski, porozni film na površini legure. Stoga je prvi dan mjerenja analiziran preko 2RQ modela (slika 4.4.), dok su ostala mjerenja analizirana 3RQ modelom (slika 4.9. (a)).

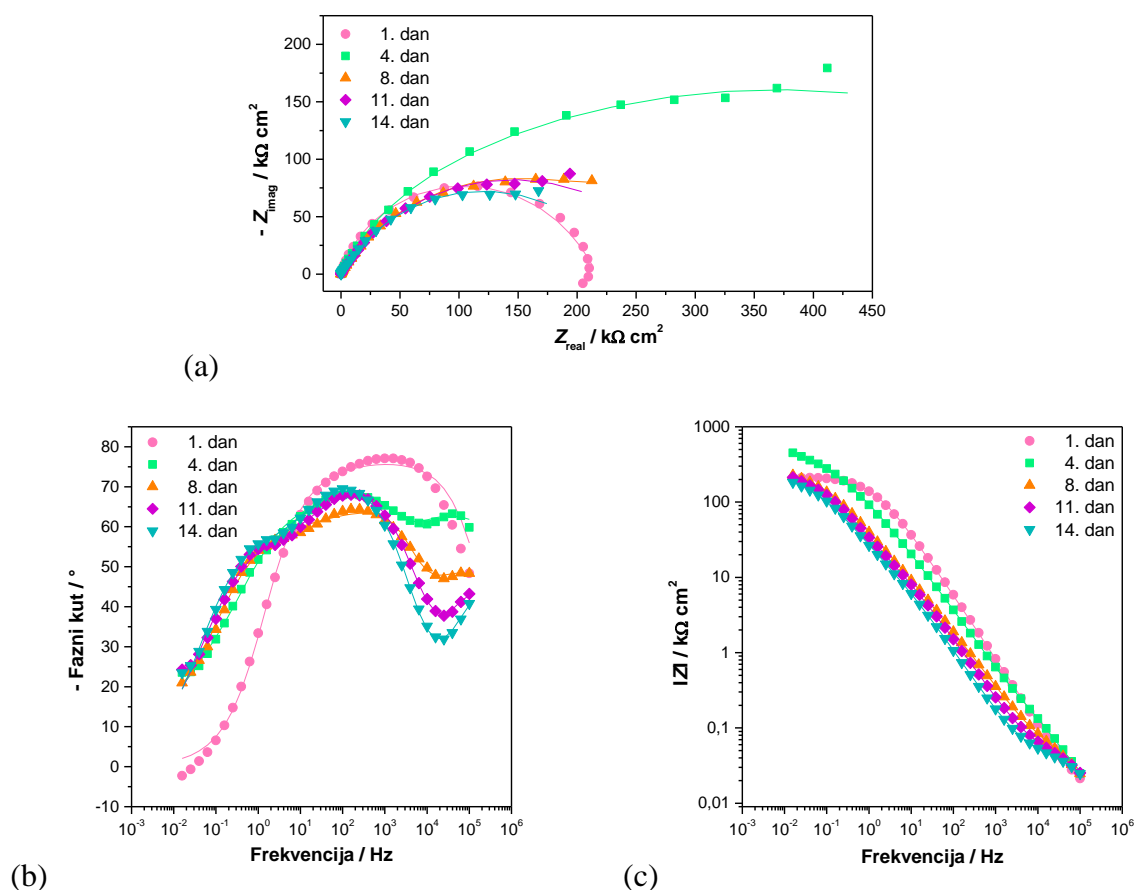


Slika 4.41. Impedancijske krivulje za B uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

Iz Nyquistovih prikaza za B uzorak vidljivi su slični izgledi krivulja kao i kod prethodnog uzorka uz nešto veće vrijednosti impedancijskog polukruga. Tako je kod ovog uzorka vrijednost impedancije prvi dan mjerenja 13 puta veća u odnosu na netretirani uzorak, do

porasta vrijednosti dolazi 6. dan mjerenja te se ona zadržava na sličnim vrijednostima u vremenu, analogno rezultatima mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se sličan trend kao i kod prethodnog uzorka pa je, stoga, EIS spektar dobiven prvi dan mjerenja također analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana 3RQ modelom.



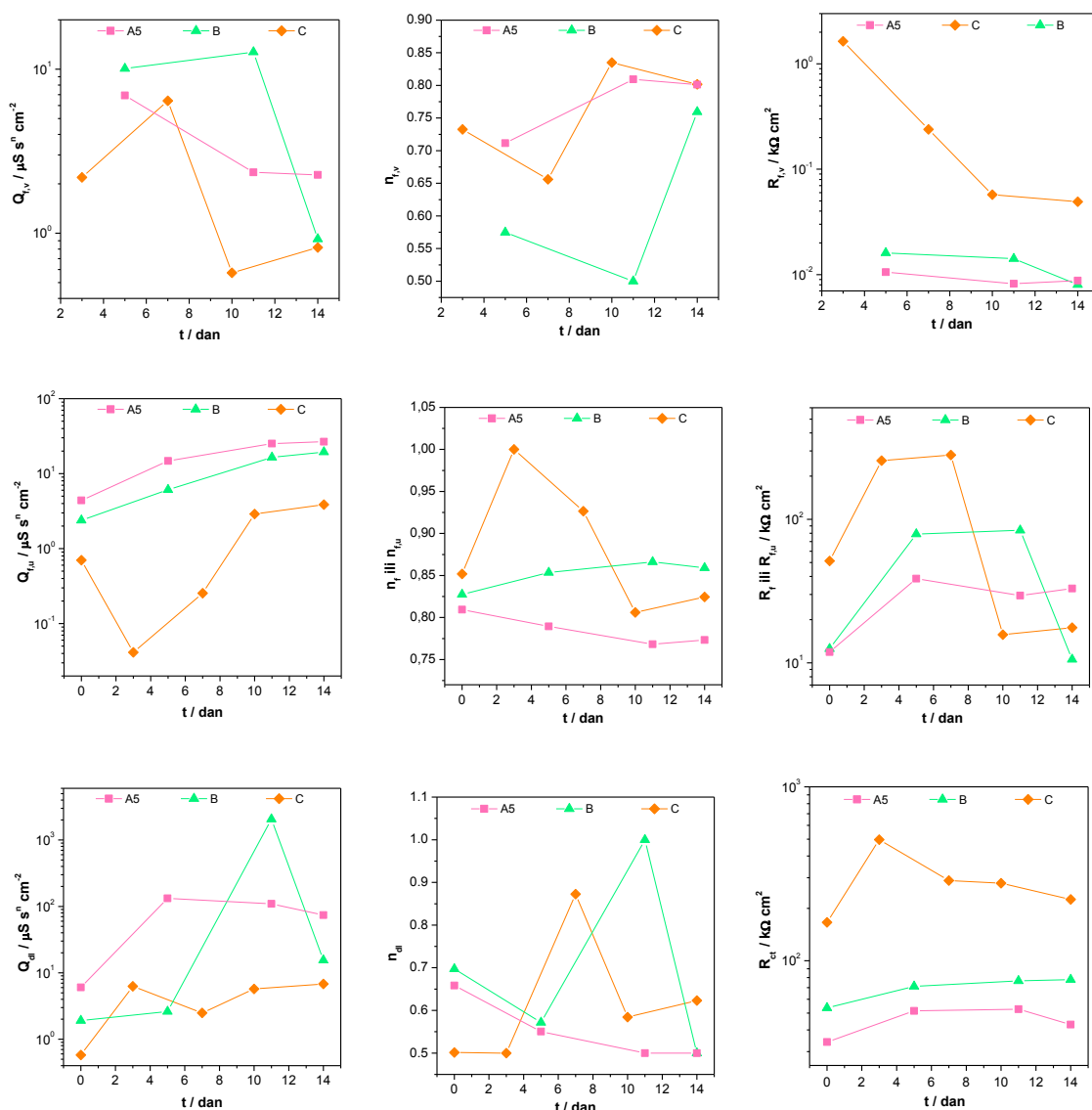
Slika 4.42. Impedancijske krivulje za C uzorak: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela).

C uzorak pokazuje najviše vrijednosti impedancije svih dana mjerenja u odnosu na prethodno prikazane uzorke, što je u skladu s rezultatima dobivenim mjerenjem polarizacijskog otpora u vremenu. Tako je prvi dan izmjerena impedancija oko  $200 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , što je čak 40 puta više od netretiranog uzorka, do značajnog povećanja impedancije dolazi 4. dana mjerenja, nakon čega dolazi do blagog opadanja u vremenu, no vrijednosti se zadržavaju visokima i 14. dan mjerenja.

Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na niskim i srednjim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok se s vremenom maksimum na srednjim frekvencijama krivulje

pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu dodatnog maksimuma. Stoga je, kao kod prethodnih mjerenja, prvi dan analiziran preko 2RQ modela, dok su ostala mjerenja analizirana 3RQ modelom. Zanimljivo je uočiti da maksimum faznog kuta pri najvišim frekvencijama postaje sve manji s vremenom izlaganja što se obično povezuje s većom poroznošću filma. Također se može uočiti da je maksimum faznog kuta na spektru C uzorka izraženiji nego kod A i B uzorka što ide u prilog pretpostavci da kod C uzorka nastaje vanjski film manje poroznosti i boljih zaštitnih svojstava.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri za uzorke u vremenu, prikazani na slici 4.43.



Slika 4.43. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke kod kojih je ispitivan utjecaj redoslijeda izvođenja koraka pripreme, vremena i temperature uranjanja.

Uspoređujući vrijednosti konstantno faznog elementa unutarnjeg i vanjskog filma A5 i B uzorka u ovisnosti o vremenu može se uočiti da kod B uzorka nastaje deblji zaštitni film kod kojeg nakon 10. dana mjerenja dolazi do promjena u strukturi koje rezultiraju smanjenjem njegovog otpora. Naime, duljim se vremenom izlaganja uzoraka otopini SK prije kronoamperometrije omogućuje doprema veće koncentracije molekula kiseline na međufaznu površinu metal/elektrolit, a time i stvaranje debljeg zaštitnog filma. 10. dana mjerenja dolazi do pada otpora pora unutarnjeg i vanjskog filma, što se može pripisati ulasku korozivnog medija kroz pore filma. Uspoređujući C uzorak s B uzorkom može se uočiti da se promjenom redoslijeda izvođenja koraka pripreme, odnosno zadržavanjem uzoraka u otopini nakon kronoamperometrijske pobude pri višoj temperaturi dobivaju niže vrijednosti konstantno faznih elemenata unutarnjeg i vanjskog filma te elektrokemijskog dvosloja, kao i veće vrijednosti svih otporničkih elemenata, iz čega se može zaključiti da C postupkom nastaju deblji filmovi boljih barijernih svojstava. Razlog vjerojatno leži u činjenici da je kod ovog uzorka omogućeno dulje vrijeme za organizaciju molekula, a povišenom temperaturom omogućila se brža difuzija organske kiseline do površine metala što je u konačnici rezultiralo formiranjem filma boljih barijernih svojstava.

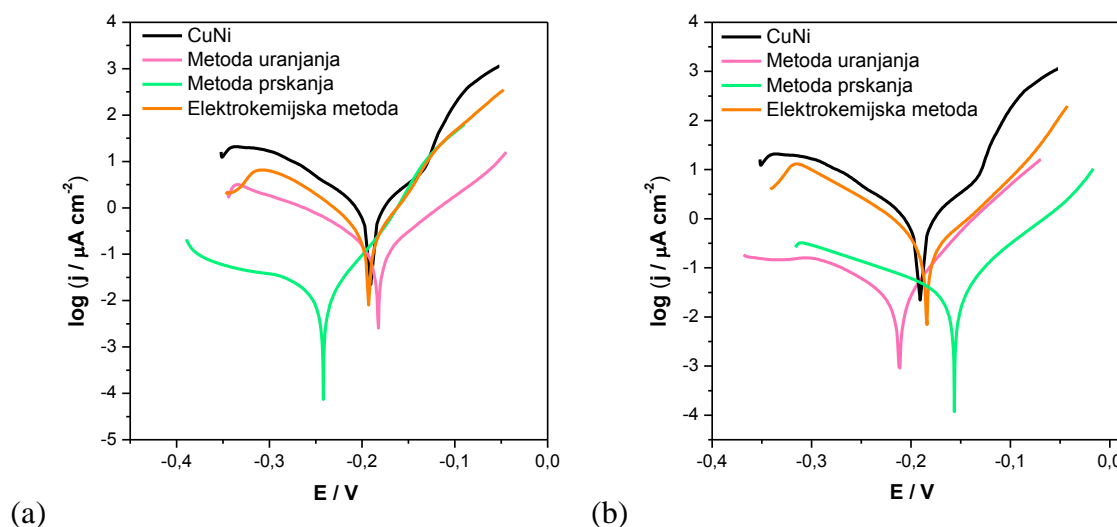
Nakon definiranja optimalnih uvjeta pripreme filmova stearinske kiseline, isti je postupak pripreme primijenjen i za dobivanje filmova oktadecil fosfonske kiseline, a dobiveni rezultati prikazani su u poglavlju 4.1.4. u kojem je dana usporedba s ostalim metodama pripreme filmova obje kiseline.

#### **4.1.4. Usporedba različitih metoda pripreme filmova elektrokemijskim ispitivanjima**

##### *4.1.4.1. Elektrokemijska polarizacijska ispitivanja*

Kako bi se odabrala metoda pripreme koja omogućuje dobivanje filmova najboljih zaštitnih svojstava, nakon optimiranja pojedinog postupka pripreme, elektrokemijskim ispitivanjima uspoređena su zaštitna svojstva dobivenih filmova stearinske te oktadecil fosfonske kiseline ovisno o metodi pripreme filmova.

Zaštitna svojstva prvo su ispitana potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u 3 % NaCl otopini. Polarizacijske krivulje filmova SK pripremljenih različitim postupcima pripreme prikazane su na slici 4.44. (a), dok su za ODPa filmove prikazani na slici 4.44. (b), a parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.13.



Slika 4.44. Usporedba polarizacijskih krivulja dobivenih ispitivanjem utjecaja metode pripreme filma: (a) SK, (b) ODP.

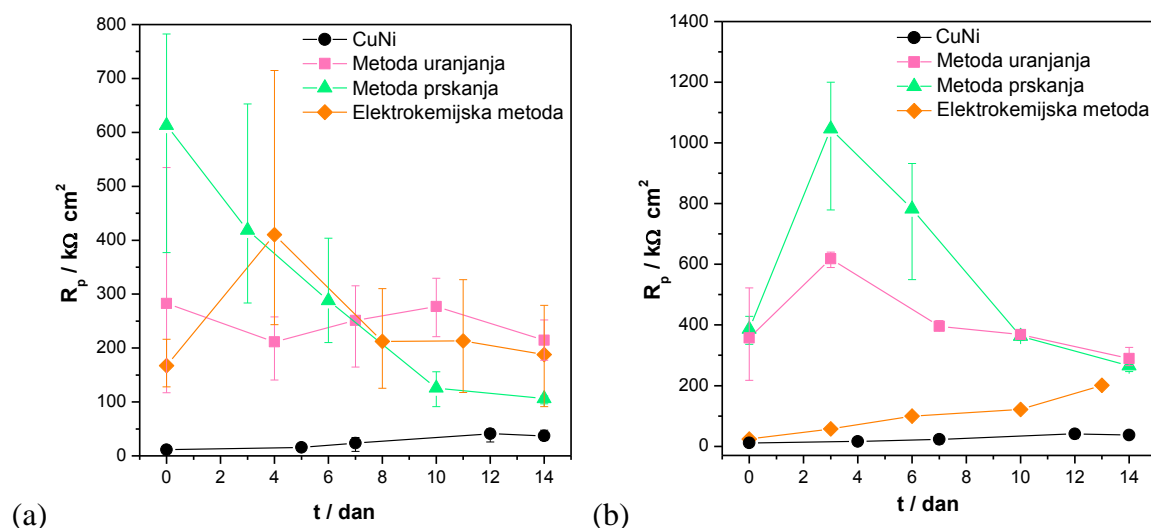
Tablica 4.13. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

	UZORAK	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$j_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
	CuNi	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,0196	–
SK	Uranjanje	-180,0	0,133	70,0	94,0	0,0023	88,4
	Prskanje	-242,2	0,015	42,5	79,5	0,0003	98,7
	Elektrokemijski	-192,4	0,217	38,0	44,5	0,0037	81,1
ODPA	Uranjanje	-215,8	0,035	42,2	76,4	0,0006	96,9
	Prskanje	-156,3	0,031	47,5	104,4	0,0005	97,3
	Elektrokemijski	-182,5	0,268	58,9	48,4	0,0046	76,7

Iz polarizacijskih krivulja može se uočiti da svi uzorci tretirani SK i ODP kiselinom neovisno o metodi pripreme pokazuju niže vrijednosti gustoća korozivskih struja u odnosu na netretirani uzorak. Uspoređujući različito pripremljene filmove SK može se uočiti da se jedino kod uzorka pripremljenog metodom uranjanja istovremeno usporava i anodna i katodna reakcija. No, najveći pomak polarizacijske krivulje prema nižoj vrijednosti gustoće struje uočava se kod filma dobivenog metodom prskanja, iako dolazi samo do smanjenja katodne reakcije, dok su anodni nagibi pravaca slični kao i kod netretiranog uzorka. To može biti povezano s formiranjem debljeg barijernog organskog filma koji usporava difuziju kisika do površine legure, koji nakon 1 h izlaganja korozivnom mediju daje vrlo visoku učinkovitost korozivne zaštite od čak 98,7 %.

Uspoređujući polarizacijske krivulje za uzorke sa zaštitnim filmovima oktadecil fosfonske kiseline može se uočiti kako neovisno o metodi pripreme dolazi do inhibicije oba korozijska procesa pri čemu je smanjenje anodnih struja izraženije nego u slučaju filmova stearinske kiseline. Najveći pomak polarizacijskih krivulja prema nižoj vrijednosti gustoće struje dobiven je kod prskanog uzorka. Stoga, može se zaključiti da navedeni uzorak ima najbolja zaštitna svojstva te najveću učinkovitost korozijske zaštite (97,3 %) jer stvara difuzijsku barijeru, ali i omogućuje vezanje molekula na površinu supstrata.

Kako bi se SAM-ovi mogli primijeniti u korozijskoj zaštiti nije dovoljno ispitivanje samo početnog stupnja zaštite, već je neophodno ustanoviti da li zaštita ostaje zadovoljavajuća u vremenu. Stoga su uzorci ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, a dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju prikazana je na slici 4.45.



Slika 4.45. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja filmova: (a) SK te (b) ODPa.

Iz vrijednosti polarizacijskih otpora može se uočiti da prskanjem SK početno nastaju značajno otporniji filmovi, ali s vremenom dolazi do značajnog pada polarizacijskih otpora u odnosu na druge uzorke. Stoga, dugotrajnija korozijska zaštita filmovima SK može se postići ukoliko se zaštitni filmovi pripreme metodom uranjanja i elektrokemijskom metodom.

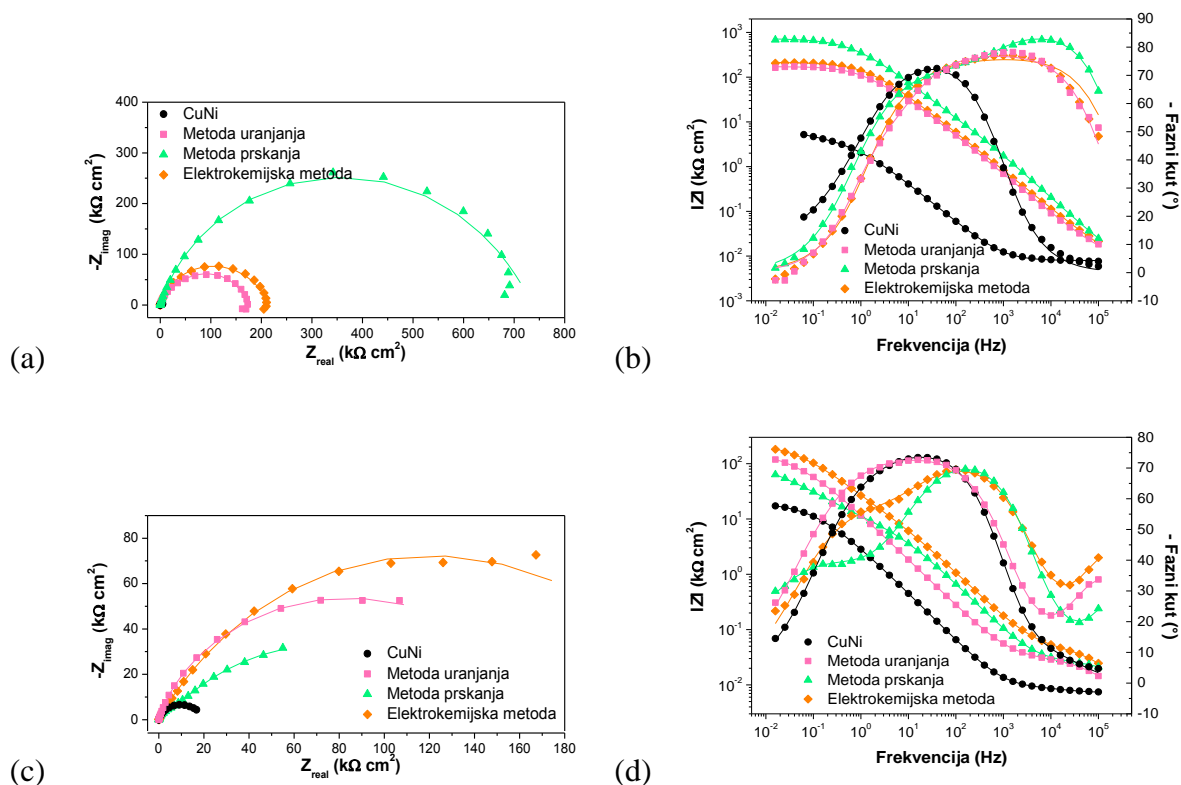
Kod ODPa, metodom prskanja početno nastaju filmovi koji pružaju najveću korozijsku zaštitu, a tek nakon 10-ak dana izlaganja korozivnom mediju poprimaju slične vrijednosti polarizacijskog otpora kao oni dobiveni metodom uranjanja. Potrebno je i naglasiti da vrijednosti ostaju čak 30-ak puta veće i 14. dan mjerenja uspoređujući ih s vrijednostima



dobivenim za netretirani uzorak. Za razliku od metode uranjanja i prskanja, elektrokemijskom metodom nastaju filmovi loših zaštitnih svojstava. Naime, u literaturi<sup>131</sup> se navodi da prisutnost perklorata koji se dodaje zbog povećanja vodljivosti otopine utječe na adsorpciju fosfonata i smeta formiranju zaštitnog filma, a već pri samom otapanju  $\text{LiClO}_4$  vidljivo je da dolazi do koagulacije što može omesti adsorpciju na površinu metala.

#### 4.1.4.2. Ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

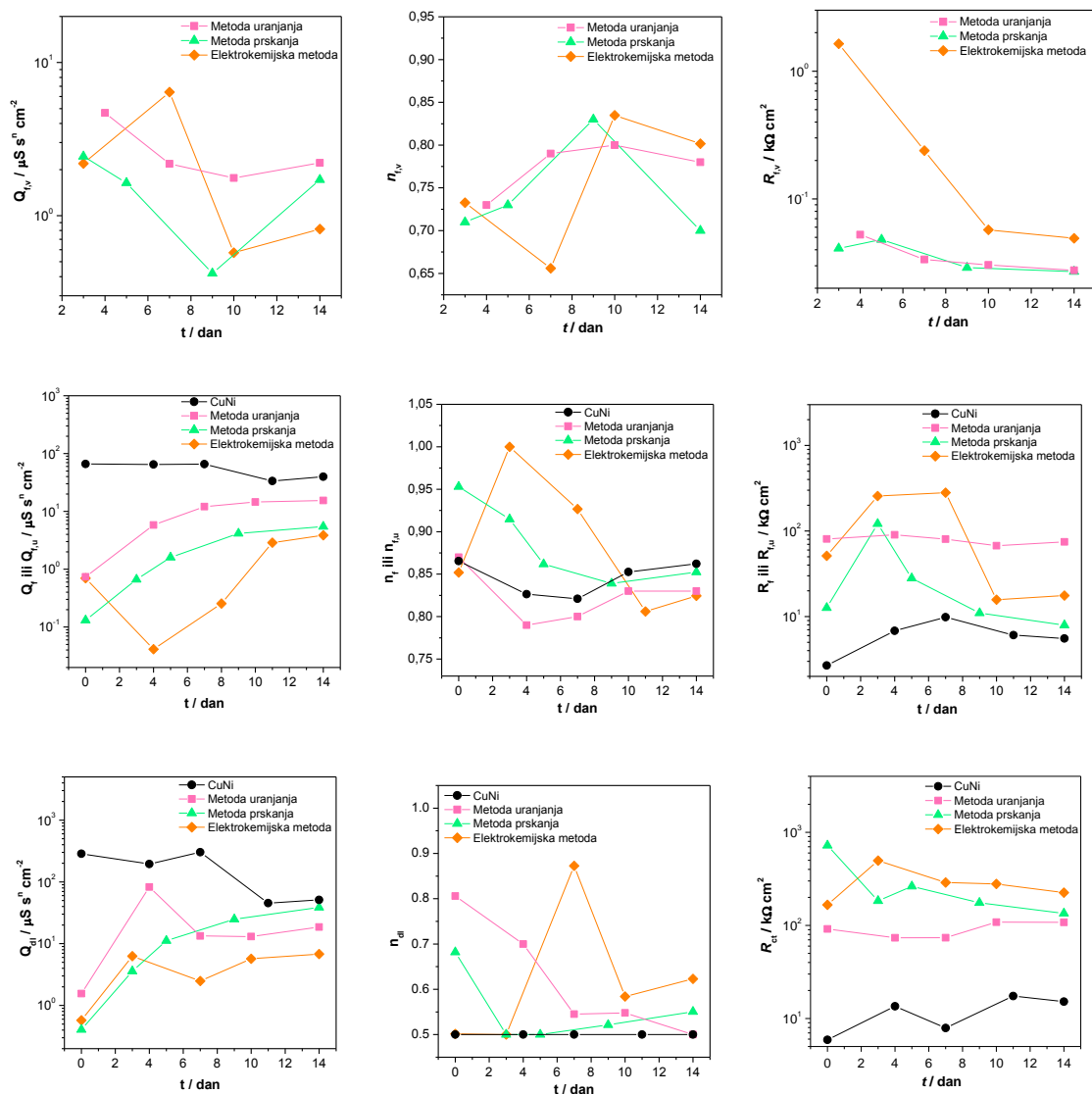
Kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje nastalih filmova SK i ODPa kiselina formiranih različitim metodama pripreme, osim polarizacijskih mjerenja napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Na slici 4.46. prikazane su impedancijske krivulje za netretirani CuNi uzorak te uzorke tretirane SK 1. (a i b) te 14. (c i d) dan izlaganja korozivnom djelovanju 3 % NaCl otopine.



Slika 4.46. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja 1. (a i b) te 14. (c i d) dan mjerenja dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja filmova stearinske kiseline.

Analogno polarizacijskim mjerenjima, analizom Nyquistovih prikaza filmova SK može se uočiti da je vrijednost polumjera impedancijskog polukruga kod metode prskanja najveća prvi dan mjerenja pri čemu dolazi do značajnog pada vrijednosti zadnji dan mjerenja. Kod svih uzoraka, EIS spektar za 1. dan mjerenja može se opisati s 2RQ modelom, dok se kod

ostalnih dana mjerenja spektri opisuju 3RQ modelom zbog pojavljivanja dodatnog maksimuma na visokim frekvencijama. Zanimljivo je uočiti i da je maksimum pri najvišim frekvencijama 14. dan mjerenja značajno manji kod metode prskanja što ukazuje da je puno veća poroznost filma. Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri, prikazani na slici 4.47.

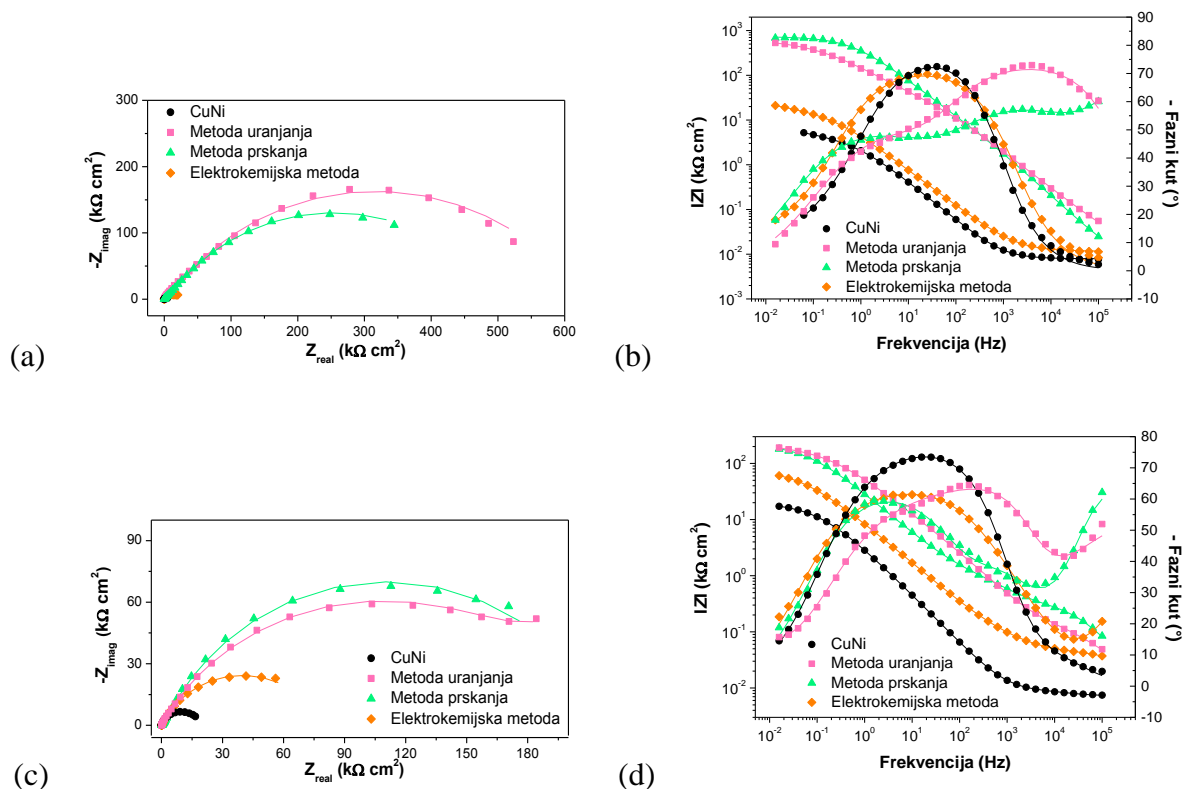


Slika 4.47. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja filmova stearinske kiseline.

Prvog dana mjerenja može se iz najniže vrijednosti konstantno faznog elementa uočiti da se najveća debljina zaštitnog filma dobiva kod metode prskanja. Zanimljivo je uočiti i da filmovi dobiveni ovom metodom pokazuju najniže vrijednosti otpora pora, a u vremenu dolazi i do pada vrijednosti otpora prijenosu naboja. Ovi rezultati navode na zaključak da prskanjem

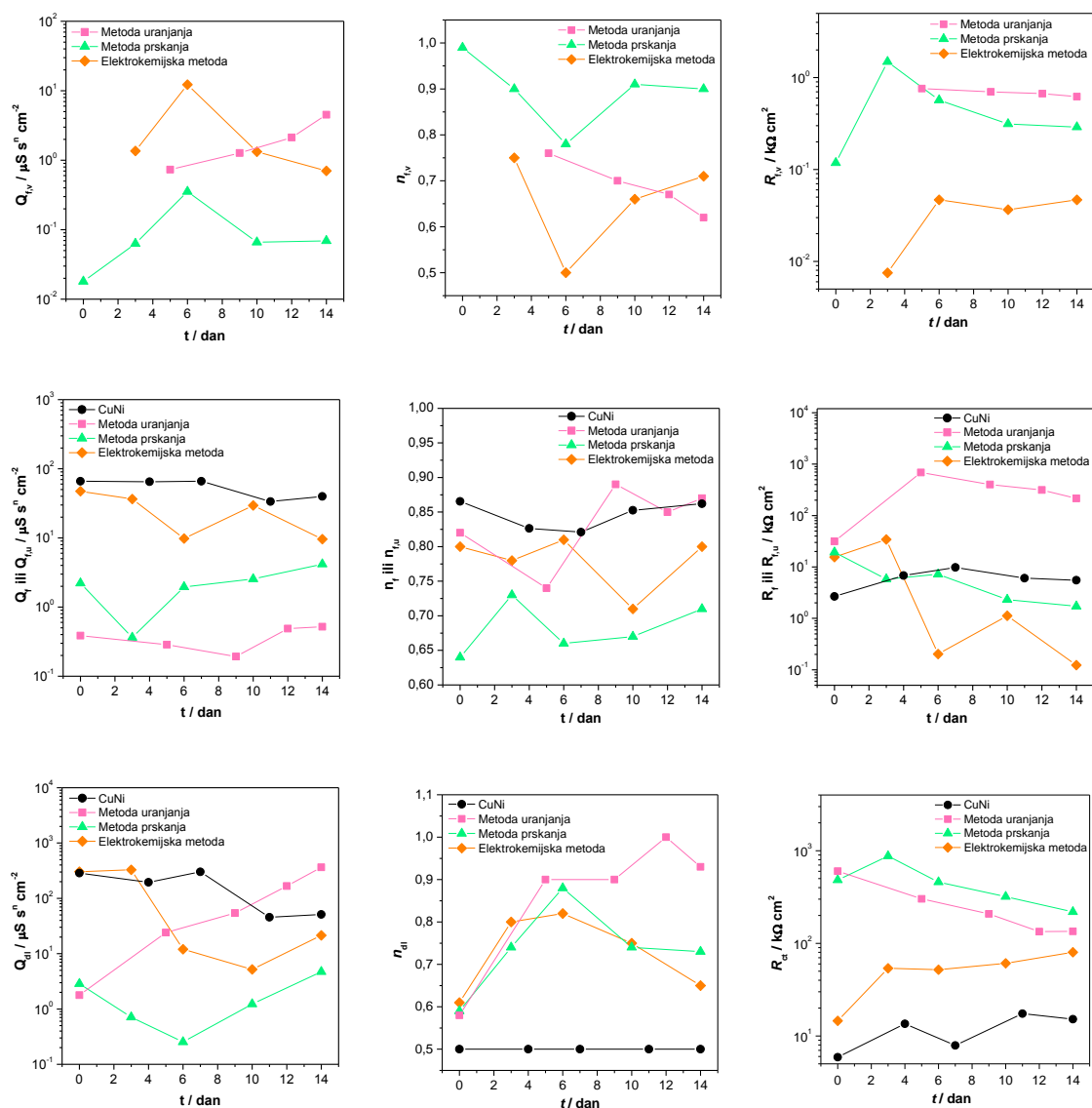
nastaju porozniji filmovi u odnosu na druge metode. Iako metoda uranjanja i elektrokemijska metoda početno daju filmove slične debljine i otpora može se uočiti da je otpor vanjskog filma te otpor prijenosu naboja kod elektrokemijske metode značajno veći. Isto tako, niske vrijednosti otpora vanjskog filma kod metode uranjanja i prskanja upućuju na zaključak da tim metodama od početka vjerojatno nastaje porozan film, a s vremenom se dodatno povećava veličina pora u filmu što rezultira još nižim vrijednostima otpora filma. Ipak, kod elektrokemijske metode zadržavaju se najviše vrijednosti otpora prijenosu naboja sve dane mjerenja, što potvrđuje pretpostavku da se tako pospješuje kemisorpcija molekula na površinu metalnog oksida. Isto tako potrebno je naglasiti da se elektrokemijskom metodom, osim boljeg vezanja molekula kiseline na metalnu površinu, a time i bolje korozijske otpornosti, znatno skraćuje i vrijeme pripreme uzoraka. Razlozi kratkog vremena potrebnog za adsorpciju ovom metodom koji se navode u literaturi<sup>147</sup> leže u mehanizmima reakcija. Prvo, kada se pozitivni napon primijeni na površinu, amfifili u blizini površine elektrode se polariziraju, što im omogućuje adheziju na površinu. Zatim, promatrajući adsorpcijski mehanizam tih amfifila, poznato je da je ograničavajući faktor adsorpcije neumreženih molekula njihova organizacija na samoj površini jer je to proces visoke energetske barijere.<sup>7</sup> Primjena potencijala na površini omogućuje prijelaz te energetske barijere pa je potrebno manje vremena za organizaciju. Drugim riječima, veća energija površine smanjuje aktivacijsku energiju potrebnu za proces organizacije. Isto tako, ranije je dokazano da vezanje ovisi i o vrsti, homogenosti i čistoći oksida. Tako je u radu<sup>167</sup> pokazano da se razlika u adsorpciji siloksana očituje ovisno o tome da li su adsorbirani na spontano dobiven  $\text{TiO}_2$  ili anodno dobiven  $\text{TiO}_2$ . Budući da anodno dobiven oksid ima manje onečišćenja na površini, to omogućuje bolju prekrivenost.<sup>165,166</sup> Stoga, elektrokemijski deponiran film zanimljivo je analizirati spektroskopskim metodama pa će se u nastavku osim FTIR spektroskopije ovaj film dodatno analizirati i Ramanovom spektroskopijom kako bi se utvrdilo dolazi li do formiranja površinskih kompleksa između organskih molekula i površine supstrata.

Na slici 4.48. prikazane su impedancijske krivulje za uzorke tretirane ODPA, dok je na slici 4.49. prikazana ovisnost impedancijskih parametara u vremenu izlaganja mediju.



Slika 4.48. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja 1. (a i b) te 14. (c i d) dan mjerenja dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja ODPA filmova.

Iako se na Nyquistovim prikazima ne uočava značajna razlika u vrijednosti impedancija između metode uranjanja i prskanja ni prvi ni zadnji dan mjerenja, iz Bodeovog prikaza može se vidjeti kako su 1. dana kod metode prskanja u spektru vidljiva 3 maksimuma faznog kuta pri niskim, srednjim i visokim frekvencijama, stoga je ovaj uzorak opisan 3RQ modelom sve dane mjerenja. Za razliku od njega, uzorci nanošeni metodom uranjanja i elektrokemijskom metodom opisani su 1. dan 2RQ, a ostale dane mjerenja 3RQ modelom.



Slika 4.49. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja filмова oktadecil fosfonske kiseline.

Iako se najdeblji unutarnji film s najveći otporom pora dobiva metodom uranjanja, značajno veća debljina vanjskog filma postiže se prskanjem, što u konačnici doprinosi najvećim otporima prijenosu naboja u vremenu pa tako pripremljen film pokazuje najbolja zaštitna svojstva, što je u skladu s polarizacijskim mjerenjima. Kao što je i ranije navedeno, zbog nehomogene otopine iz koje se vršila depozicija, najlošiji rezultati dobiveni su elektrokemijskom metodom, što se očituje kroz najmanju debljinu vanjskog i unutarnjeg filma s najmanjim otporima. Kod uzorka pripremljenih ovom metodom dolazi i do rasta otpora prijenosu naboja u vremenu, što se može pripisati nastanku korozivskih produkata na površini.

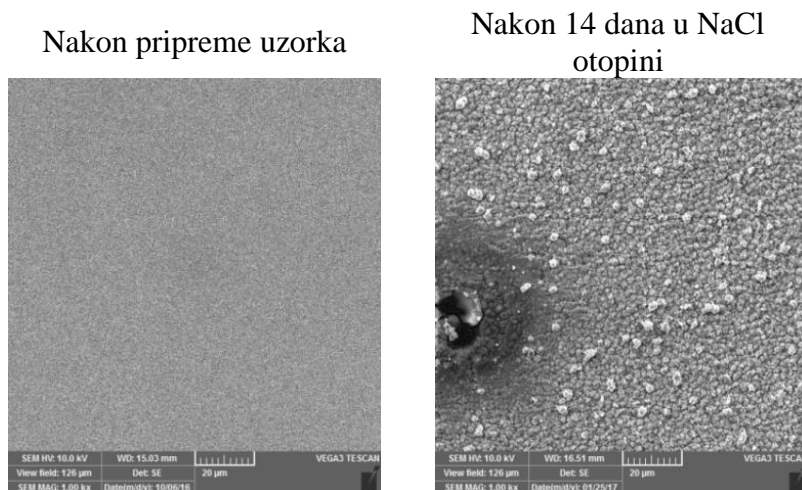
Iz rezultata svih elektrokemijskih mjerenja može se zaključiti da se slični rezultati korozijske otpornosti postižu metodom uranjanja i prskanja oktadecil fosfonske kiseline, no budući da je metoda prskanja praktičnija za upotrebu, ona se nameće za daljnja ispitivanja. Zanimljivo je i uočiti da se prskanjem ODPA kiseline postižu i bolji rezultati u vremenu uspoređujući ovu vrstu uzorka s elektrokemijski deponiranom stearinskom kiselinom. Moguće je da razlog tako dobivenih rezultata leži u činjenici da fosfonska kiselina pripada jačim kiselinama uspoređujući ju s karboksilnom kiselinom. Naime, budući da je formiranje samoorganizirajućeg filma na oksidnom metalnom supstratu u oba slučaja kiselinsko-bazna kemijska reakcija koja se odvija između kiseline i metalnog oksidnog supstrata<sup>93,97</sup>, što je niža  $pK_a$  ispitivane kiseline, uvjetovat će jače reaktivnom površinom što će pak rezultirati jačom koordinacijom, odnosno boljim rasporedom, pri vezanju molekula na površinu.<sup>14</sup> Istraživanjima je pokazano da je logaritamska vrijednost konstante disocijacije,  $pK_a$ , fosfonske skupine 4,5,<sup>237</sup> dok je  $pK_a$  karboksilne skupine 9,5,<sup>238</sup> što ju čini znatno slabijom kiselinom. Budući da je analiziran isti supstrat, a da je  $pK_a$  fosfonske kiseline znatno niža od karboksilne kiseline, ona bi teoretski trebala biti bolje raspoređena i koordinirana na površini, što je i dokazano dobivenom značajnijom inhibicijom anodnih korozijskih procesa (prikazano na slici 4.44.), većim vrijednostima polarizacijskih otpora tijekom cijelog ispitivanog vremena (slika 4.45.) te većim vrijednostima otpora pora vanjskog filma koji značajno doprinosi većim vrijednostima otpora prijenosu naboja u vremenu (slike 4.48. i 4.49).

#### 4.1.5. Usporedba različitih metoda pripreme analizom površinskih karakteristika

Osim elektrokemijskih mjerenja napravljene su i analize površinskih karakteristika uzoraka dobivenih pojedinim načinom pripreme. Kako bi se povezao izgled i karakteristike površina s prethodno dobivenim rezultatima, ispitivanja su provedena pretražnom elektronskom mikroskopijom i metodom mjerenja kontaktnog kuta, kojom je ispitana hidrofobnost površine, dok je uređenost zaštitnih filmova ispitana spektroskopskim metodama.

## 4.1.5.1. Pretražna elektronska mikroskopija

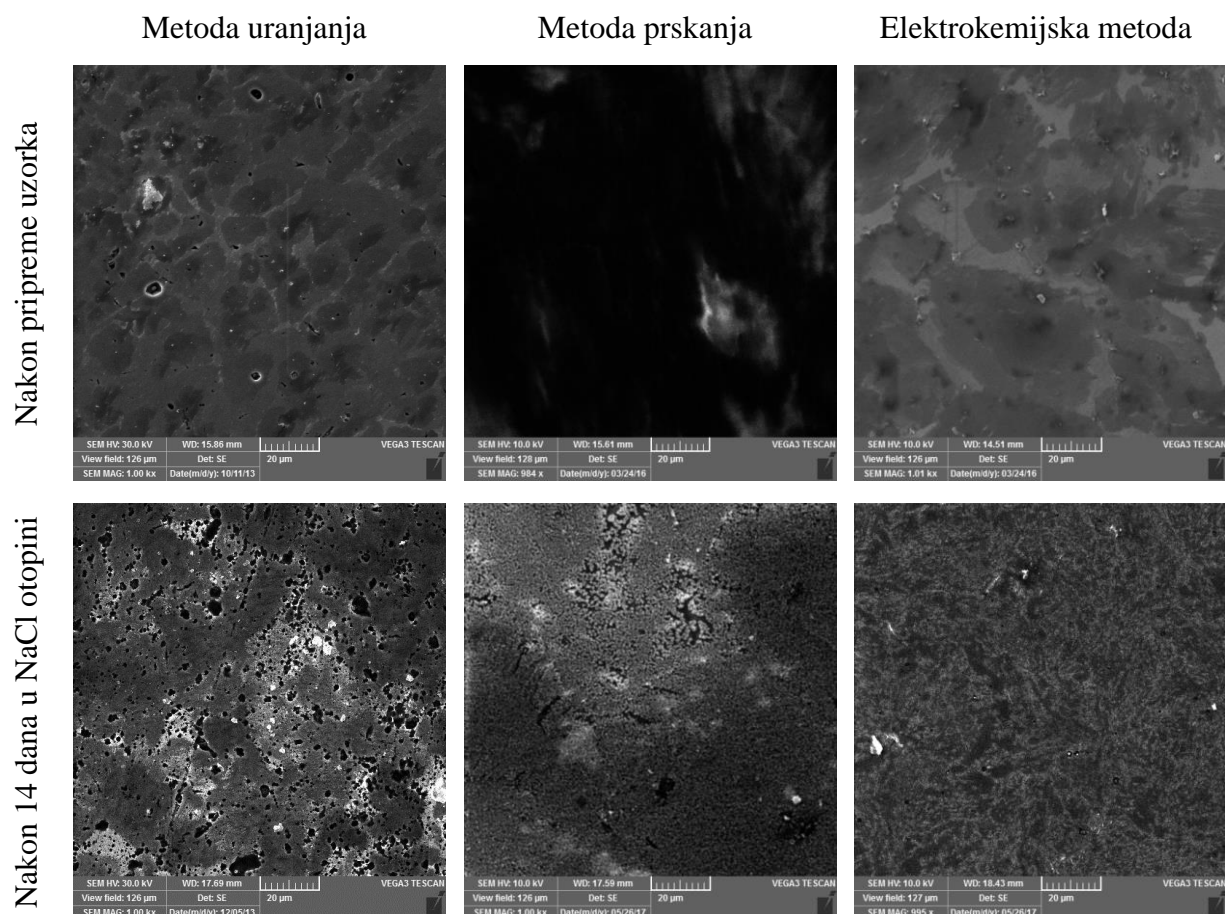
Pretražnim elektronskim mikroskopom analiziran je izgled pojedinih svježe pripremljenih uzoraka i uzoraka nakon 14 dana izlaganja 3 % NaCl otopini.



Slika 4.50. Netretirani CuNi uzorak prije (lijevo) i nakon (desno) izlaganja NaCl otopini pri povećanju 1000x.

Na slici 4.50. prikazana je površina netretiranog CuNi uzorka. Analizom SEM slika uočava se da je površina uzorka koji nije bio izložen korozivnom mediju homogena i relativno glatka, dok se nakon izlaganja NaCl-u na površini netretiranog uzorka vidi da je došlo do oštećenja površine i nastanka značajne količine korozivskih produkata što je i u skladu s rezultatima dobivenim metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

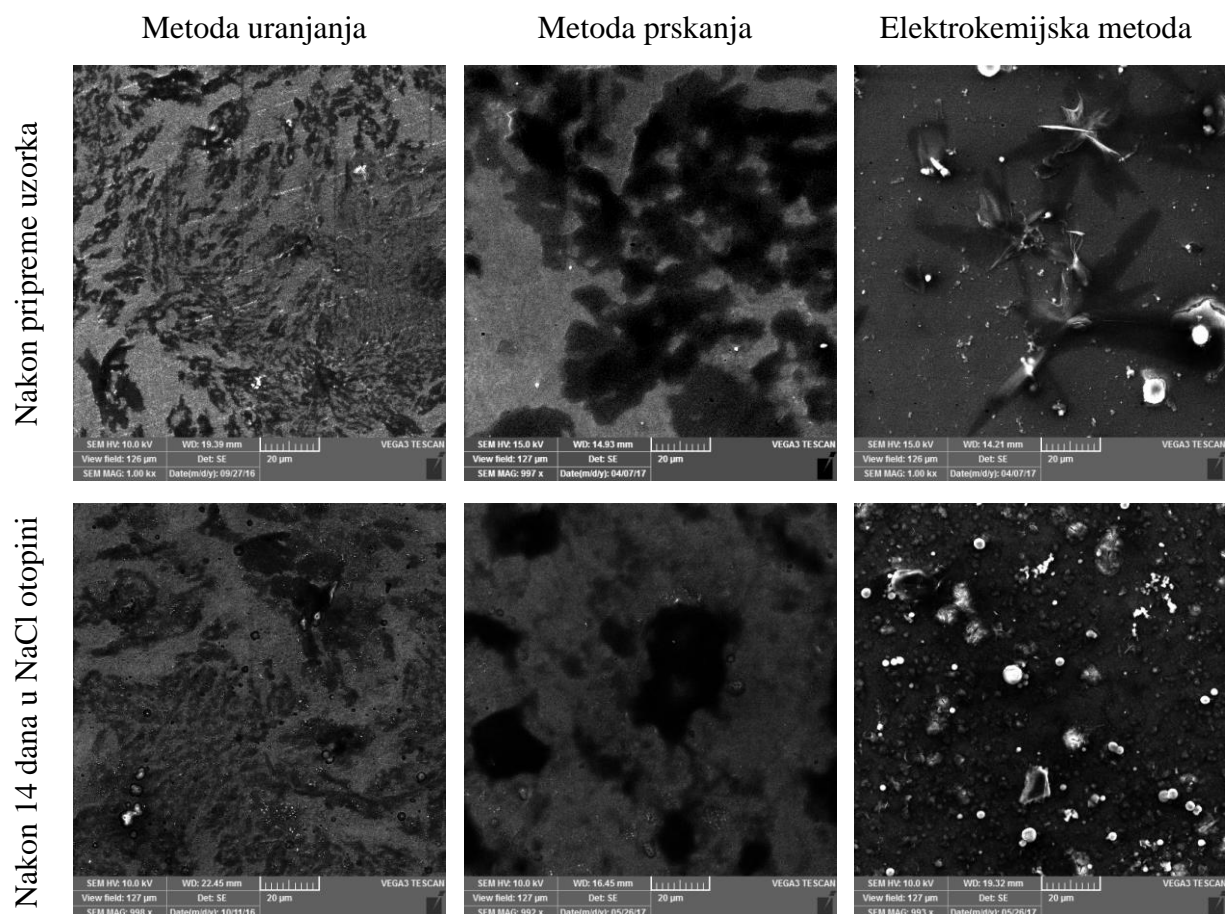
Nakon analize netretiranog uzorka, analizirane su i površine različito pripremljenih filmova SK (slika 4.51.) te ODPa (slika 4.52.) nakon pripreme uzoraka te nakon 14 dana izlaganja NaCl otopini.



Slika 4.51. Filmovi stearinske kiseline pripremljeni metodom uranjanja, prskanja i elektrokemijskom metodom prije (gornje slike) i nakon (donje slike) izlaganja NaCl otopini pri povećanju od 1000x.

Analizom uzoraka tretiranih SK, najhomogeniju površinu s najmanjim brojem pukotina u filmu pokazuje uzorak pripremljen elektrokemijskom depozicijom, dok metodom prskanja nastaju filmovi najveće debljine. Nakon 14 dana izlaganja korozivnom mediju, kod uzoraka dobivenih metodom uranjanja i prskanja dolazi do nastanka velikog broja pukotina u filmu i manje količine korozivskih produkata, ali i dalje površina izgleda značajno bolje nego kod netretiranog uzorka. Kao što je dobiveno i elektrokemijskim mjerenjima, i analizom površine može se utvrditi da kod uzorka nanesenog metodom prskanja dolazi do pojave velikog broja pora u filmu izloženom korozivnom mediju. Kod elektrokemijske metode može se uočiti da je došlo do transformacije u izgledu, no ne uočavaju se pukotine u filmu niti korozivski produkti na površini, kao kod druge dvije metode pripreme filmova SK.





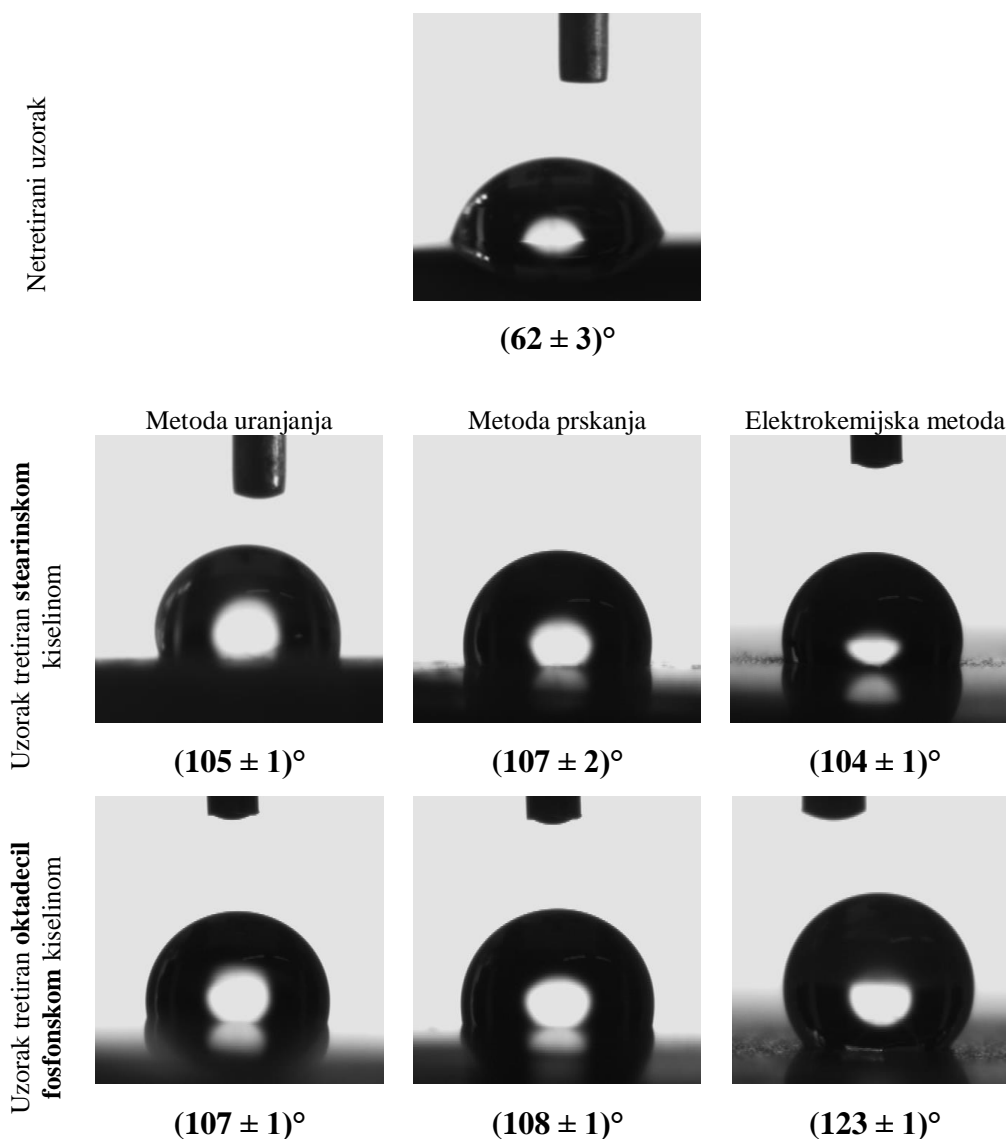
Slika 4.52. Filmovi oktadecil fosfonske kiseline pripremljeni metodom uranjanja, prskanja i elektrokemijskom metodom prije (gornje slike) i nakon (donje slike) izlaganja NaCl otopini pri povećanju od 1000x.

Kod ODPa filmova formiranih i metodom uranjanja i prskanja nastaju deblje strukture koje vizualno ostaju gotovo jednake i nakon 14 dana izlaganja korozivnom mediju, bez vidljivih oštećenja. Pregledom površina ne uočavaju se pukotine u filmovima niti su prisutne nakupine korozivskih produkata kao kod filmova SK. Elektrokemijskom depozicijom nastaju nakupine koje se desorbiraju s površine tijekom izlaganja korozivnom mediju, a na površini vidljive su samo nakupine korozivskih produkata. Takvi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim elektrokemijskim mjerenjima.

#### 4.1.5.2. Kontakti kut

Kako su površine svih uzoraka modificirane filmovima stearinske i oktadecil fosfonske kiseline koje se sastoje od adhezijske hidrofilne karboksilne ili fosfonske skupine, dugog alkilnog lanca te završne hidrofobne metilne skupine ( $-\text{CH}_3$ ), u slučajevima kada su alkilni lanci gusto složeni i imaju visok stupanj orijentacije, govorimo o uređenim filmovima.

Uređeni filmovi stvaraju površinu koja okolini izlaže samo završne skupine lanca pa na taj način one određuju i konačna svojstva modificirane površine. Budući da ovakve površine pokazuju izrazito karakteristična svojstva vlaženja vodom, mjerenjem kontaktnog kuta vlaženja karakterizirani su filmovi stearinske i oktadecil fosfonske kiseline pripremljeni različitim metodama, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.53.



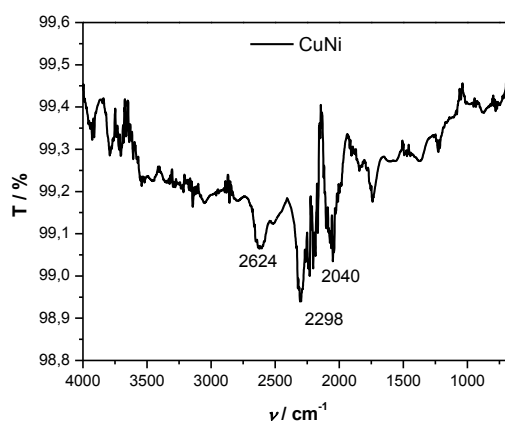
Slika 4.53. Kontaktni kutovi vlaženja vodom za netretirani uzorak te za filmove stearinske i oktadecil fosfonske kiseline nanošene različitim metodama pripreme.

Vrijednosti kontaktnog kuta vode kod netretiranog uzoraka upućuju na to da su oksidirane površine CuNi legure hidrofilne, dok kod tretiranih uzoraka ukazuju na hidrofobnost površine. Očekivana vrijednost kontaktnih kutova kod dobro orijentiranih i uređenih filmova kod kojih je samo završna metilna skupina u kontaktu s vodom prema literaturi<sup>10,186</sup> su od  $104^\circ$  do  $112^\circ$ , što je i dobiveno kod svih analiziranih uzoraka, osim kod

elektrokemijski deponiranog ODPA filma. Ovako dobivene vrijednosti kontaktnih kutova vlaženja jednim dijelom su dokaz da su lanci molekula u filmu dobro orijentirani tako da je samo završna skupina lanca u kontaktu s okolnom tekućinom. Objašnjenje za to je da gusto složene metilne skupine na površini maksimalno povećavaju bočno Van der Waalsovo međudjelovanje, smanjuju područje izložene površine i prema tome smanjuju dodatno međudjelovanje između filma i kontaktne tekućine. Ako je gustoća slaganja metilnih skupina na međupovršini manja, broj izloženih metilenskih skupina raste i bočno međudjelovanje se smanjuje. Zbog toga raste slobodna energija površine te se smanjuje kontaktni kut. Ako je gustoća slaganja veća od navedene to se može povezati s većom hrapavosti površine vjerojatno zbog nastanka trodimenzionalnih struktura<sup>185</sup> što je i dobiveno analizom izgleda površine pretražnim elektronskim mikroskopom elektrokemijski deponiranog filma oktadecil fosfonske kiseline.

#### 4.1.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala prvo je provedena na netretiranom uzorku legure bakra i nikla koji je prethodno oksidiran u jednakim uvjetima (80 °C, 24 h) kao što su oksidirani i uzorci koji su potom tretirani kiselinom. Na taj način moguće je ustanoviti koje područje apsorpcijskih vrpca je karakteristično za leguru bakra i nikla te potom navedeno područje zanemariti pri analizi tretiranih uzoraka.



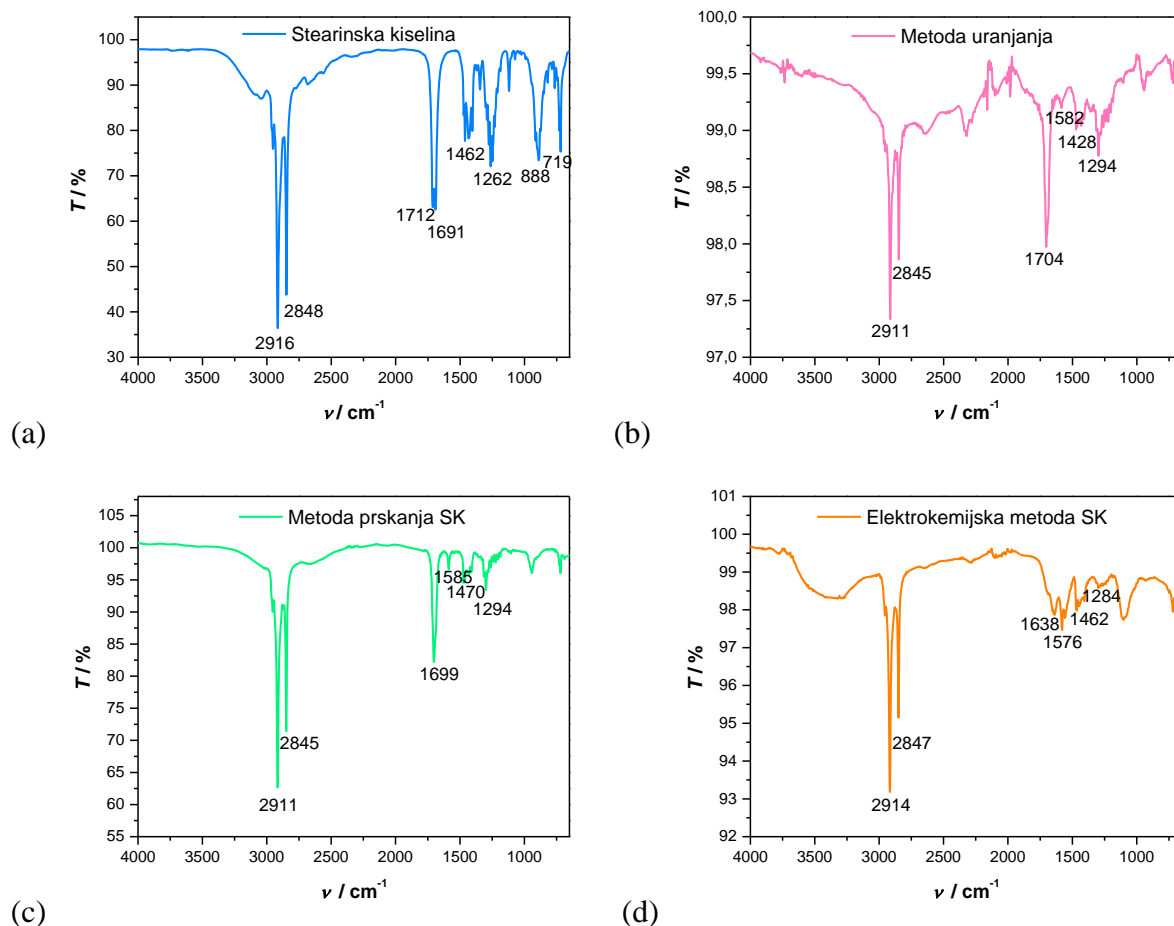
Slika 4.54. FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka.

FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka, prikazan na slici 4.54., pokazuje apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva od 2055 – 2624  $\text{cm}^{-1}$ . Budući da se kod tretiranih uzoraka zapravo radi o vrlo tankim filmovima, moguće je da će pri analizi biti vidljive navedene

apsorpcijske vrpce, ovisno o debljini samoga filma. Stoga će iste biti zanemarene u daljnjim analizama.

#### Karakterizacija filmova stearinske kiseline

Karakterizacijom apsorbiranog infracrvenog svjetla i oblika dobivenog spektra infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala mogu se dobiti informacije o gustoći pakiranja alifatskih lanaca u samoorganizirajućem filmu te o načinu vezanja organske molekule za površinu supstrata. Stoga je napravljena FTIR-ATR analiza čistog praha stearinske kiseline, kako bi se utvrdile karakteristične vrpce vibracija u molekulama, a potom i analiza filmova stearinske kiseline dobivenih različitim metodama pripreme. Dobiveni spektri prikazani su na slici 4.55., a u tablici 4.14. dana je usporedba apsorpcijskih područja očitanih iz slike 4.55.



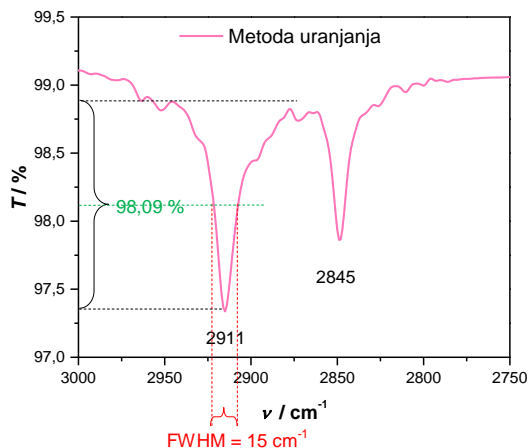
Slika 4.55. FTIR-ATR spektar čistog praha (a) te filmova stearinske kiseline nanosene: (b) metodom uranjanja, (c) metodom prskanja i (d) elektrokemijskom metodom.

Tablica 4.14. Rezultati FTIR-ATR analize uzoraka pripremljenih različitim metodama.

SKUPINA	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Metoda uranjanja	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Metoda prskanja	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Elektrokemijska metoda
C–O	1315 – 1200	1294	1294	1284
COO <sup>-</sup> (sim)	1470 – 1360	1428	1470	1462
COO <sup>-</sup> (asim)	1650 – 1550	1582	1585	1638, 1576
C=O	1820 – 1670	1704	1699	–
–CH <sub>2</sub> (sim)	≤ 2850	2845	2845	2847
–CH <sub>2</sub> (asim)	≤ 2918	2911	2911	2914
FWHM	< 35	15	15	15

Iz položaja vrpce simetričnih i asimetričnih modula istezanja CH<sub>2</sub> skupina u području valnih brojeva od 3000 do 2750  $\text{cm}^{-1}$ , prikazanih na slici 4.55. te u tablici 4.14., mogu se dobiti podaci o molekularnom poretku u sloju.<sup>96,208</sup> Istraživanja su pokazala da ukoliko su vrijednosti  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$  te  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno ukoliko su bliske vrijednostima vrpce alkila u kristalnoj strukturi ( $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \approx 2914 - 2918 \text{ cm}^{-1}$ ), na površini je vezan uređen film koji je okarakteriziran alkilnim lancima u trans konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom.<sup>9,13,234,239,240</sup> Međutim, ukoliko su vrijednosti vrpce pomaknute na više vrijednosti, odnosno ukoliko su vrijednosti frekvencija CH<sub>2</sub> istezanja bliske tekućim alkanima ( $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \approx 2924 \text{ cm}^{-1}$ ), stvoren je neorganiziran film.<sup>9,234,240</sup> Budući da spektri uzoraka tretiranih SK sa sve tri metode pokazuju apsorpcijske vrpce karakteristične za asimetrične i simetrične vibracije CH<sub>2</sub> skupine pri vrijednostima nižim od 2918 i 2850  $\text{cm}^{-1}$ , može se zaključiti da su na površinama vezani uređeni filmovi.

Isto tako, iz širine vrpce asimetričnog CH<sub>2</sub> istezanja može se odrediti mjera konformacijske uređenosti alkilnih lanaca u samoorganizirajućem filmu, a shematski prikazan način određivanja FWHM vrijednosti dan je na slici 4.56.



Slika 4.56. Shematski prikaz načina određivanja FWHM vrijednosti iz širine vrpce asimetričnog  $-\text{CH}_2$  istezanja.

Kao što je grafički prikazano na slici 4.56., ukupna širina vrpce određena je na polovici (označeno zelenom bojom) maksimuma intenziteta vrpce (engl. *full width at half-maximum* – FWHM) asimetričnog  $\text{CH}_2$  istezanja (označeno crvenom bojom). Za usko pakirane molekule unutar samoorganizirajućeg filma (razmak između molekula je minimalan), FWHM asimetričnog  $\text{CH}_2$  istezanja je manji od  $18 \text{ cm}^{-1}$ , dok ukoliko je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} > 18 \text{ cm}^{-1}$ , molekule su široko pakirane u sloju, a što je veća vrijednost FWHM, molekule su udaljenije jedna od druge. Ukoliko je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} > 35 \text{ cm}^{-1}$  molekule su nasumično adsorbirane na površini te film uopće nije uređen.<sup>124,134</sup> Budući da je grafički određeno da je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} < 18 \text{ cm}^{-1}$  za film SK adsorbiran sa sve tri metode pripreme, rezultat upućuje na zaključak da su molekule usko pakirane unutar filma, odnosno razmak između molekula je minimalan.

Osim karakterizacije vrpce simetričnih i asimetričnih modula istezanja  $\text{CH}_2$  skupina, u literaturi<sup>210</sup> se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpce i za druge funkcionalne skupine koje su sastavni dio ispitivanih molekula. Budući da adhezijska skupina karboksilne kiseline sadrži dva kisikova atoma, ova kiselina može biti vezana na površinu metalnog oksida preko jednog ili preko oba kisikova atoma. S obzirom na prisutnost ili odsutnost karakterističnih apsorpcijskih područja skupina, čiji su valni brojevi prikazani u tablici 4.14., može se doći do zaključka na koji način su molekule u monosloju vezane za površinu. Ukoliko su prisutne vrpce karakteristične za vibraciju  $\text{C}=\text{O}$  veze u  $-\text{COOH}$  skupini te  $\text{COO}^-$  asimetrična istezanja, to ukazuje da karboksilna skupina podliježe djelomičnoj disocijaciji kako bi formirala površinski karboksilat, odnosno upućuje na zaključak da su molekule karboksilne kiseline vezane za površinu monodentatnim načinom vezanja.

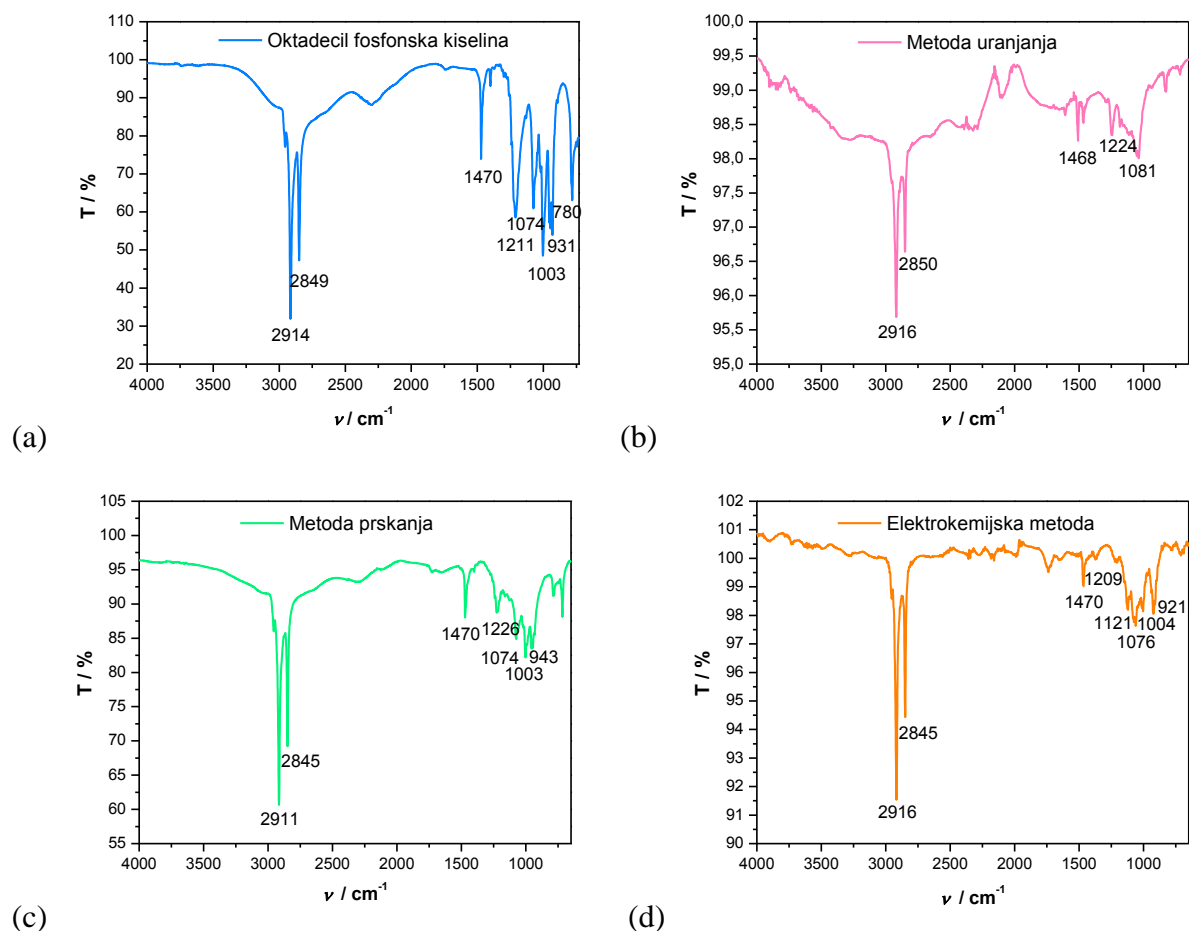
Međutim, ukoliko je odsutna prethodno navedena vrpca, a prisutne su vrpce karakteristične za  $\text{COO}^-$  simetrična i asimetrična istezanja, rezultat ukazuje na to da je došlo do potpune disocijacije karboksilne adhezijske skupine te je ona vezana na površinu preko dva kisikova atoma, odnosno bidentatno. Moguća je i prisutnost sve tri prethodno navedene apsorpcijske vrpce, što upućuje na zaključak da su molekule vezane kombinacijom mono- i bidentatnog vezanja u sloju<sup>13,186,210,234</sup>, a sve navedene mogućnosti vezanja prikazane su na slici 2.15.

Iz rezultata prikazanih na slici 4.55. te u tablici 4.14., može se vidjeti kako su kod metode uranjanja i prskanja prisutne vrpce karakteristične za vibraciju  $\text{C}=\text{O}$  veze u  $-\text{COOH}$  skupini te za  $\text{COO}^-$  simetrična i asimetrična istezanja. Da se radi o monosloju, takvi rezultati bi upućivali na zaključak da dio molekula karboksilne kiseline na analiziranom dijelu površine podliježu djelomičnoj, a dio potpunoj disocijaciji kako bi formirale površinski karboksilat, odnosno mogao bi se izvesti zaključak da su molekule karboksilne kiseline na oksidnoj površini legure nanosene metodom uranjanja i prskanja vezane kombinacijom mono- i bidentatnog načina vezanja. Iz rezultata dobivenih analizom elektrokemijski deponiranog filma u slučaju monoslojne strukture moglo bi se zaključiti da je došlo do potpune disocijacije karboksilne adhezijske skupine zbog odsutstva vrpce karakteristične za vibraciju  $\text{C}=\text{O}$  veze u  $-\text{COOH}$  skupini te je ona vezana na površinu preko dva kisikova atoma, odnosno bidentatno. No, budući da se svim metodama pripreme formiraju deblji filmovi višeslojnih struktura, potrebno je naglasiti da se FTIR-ATR analizama dobivaju odzivi i gornjih slojeva koji mogu dominirati u dobivenim spektrima pa se ne može sa sigurnošću tvrditi kakva veza nastaje s oksidnom površinom metala. Primjerice, u višeslojnoj strukturi postoje nevezane karboksilne skupine koje mogu dati vrpcu za  $\text{C}=\text{O}$  vibraciju. Međutim, kod elektrokemijske metode, nedostatak navedenog signala može upućivati na zaključak da dolazi do formiranja stearata, najvjerojatnije soli kiseline i oslobođenih bakrenih iona. Stoga se Ramanova spektroskopija nameće kao komplementarna tehnika infracrvenoj spektroskopiji jer se njome mogu lakše detektirati vibracijski modovi u području niskih frekvencija koji su karakteristični za površinske komplekse pa su filmovi SK pripremljeni elektrokemijskom metodom dodatno karakterizirani Ramanovom spektroskopijom.

#### *Karakterizacija filmova oktadecil fosfonske kiseline*

Nakon analize filmova stearinske kiseline, napravljena je FTIR-ATR analiza čistog praha oktadecil fosfonske kiseline, kako bi se utvrdile karakteristične vrpce vibracija u molekulama, te analiza ODPA filmova adsorbiranih na površinu legure različitim metodama pripreme.

Dobiveni spektri prikazani su na slici 4.57., a u tablici 4.15. dana je usporedba apsorpcijskih područja očitanih iz slike 4.57.



Slika 4.57. FTIR-ATR spektar čistog praha (a) te filmova oktadecil fosfonske kiseline nanosene: (b) metodom uranjanja, (c) metodom prskanja te (d) elektrokemijskom metodom.

Tablica 4.15. Rezultati FTIR-ATR analize uzoraka pripremljenih različitim metodama

SKUPINA	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Uranjanje	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Prskanje	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Elektrokemijski
P–O	1150 – 1000	1051	1074, 1003	1121, 1076, 1004
P=O	1335 – 1150	1224	1226	1209
P–O–H	950 – 900	–	943	921
–CH <sub>2</sub> deformacija sjeckanja	1405 – 1470	1468	1470	1470
–CH <sub>2</sub> (sim)	≤ 2850	2850	2845	2845
–CH <sub>2</sub> (asim)	≤ 2918	2916	2911	2916
FWHM	< 35	15	14	14



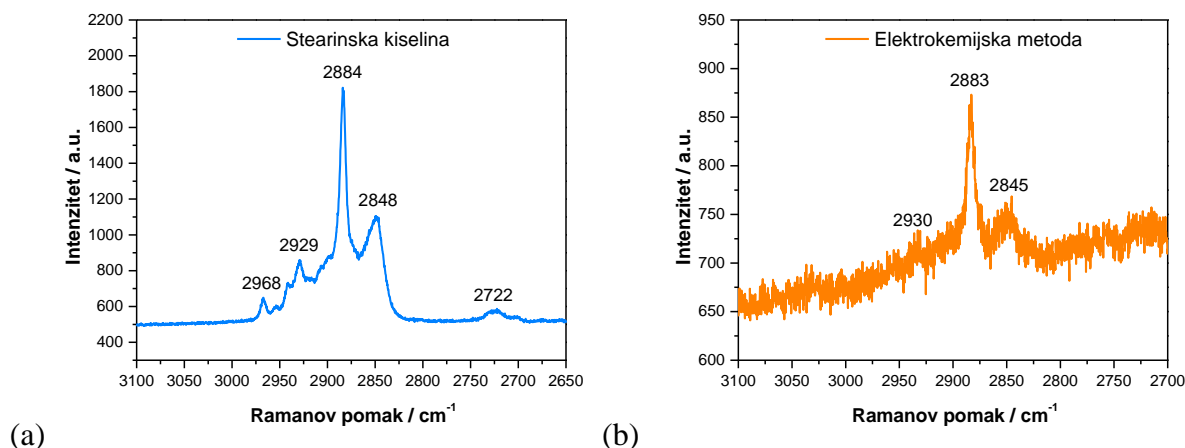
FTIR-ATR spektri filmova oktadecil fosfonske kiseline svim metodama nanošenja pokazuju vrijednosti  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje da su na površini vezani dobro uređeni filmovi okarakterizirani alkilnim lancima u trans konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom. Iz grafičkog prikaza izračunate su i FWHM vrijednosti, a budući da je određeno da je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} < 18 \text{ cm}^{-1}$  za sve metode nanošenja filmova, rezultat upućuje na zaključak da su molekule vrlo dobro konformacijski uređene i jako usko pakirane unutar filma, odnosno udaljenost između dvije susjedne molekule u filmu je minimalna.

Budući da su u fosfonskoj adhezijskoj funkcionalnoj skupini ( $-\text{PO}_3\text{H}$ ) prisutna tri kisikova atoma, fosfonskim kiselinama je omogućen mono-, bi- i tridentatni način vezanja u kombinaciji s mogućim elektrostatskim i interakcijama vodikovim vezama. U pravilu, sva tri kisikova atoma mogu se vezati na isto mjesto na metalu (kelacija) ili se povezati na različite atome metala na površini, što je grafički prikazano na slici 2.16. Stoga, položaj, prisutnost i odsutnost skupina karakterističnih za fosfonske kiseline kod monoslojnih struktura,  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}$  i  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ , upućuje na način na koji su molekule u monosloju vezane za površinu metala. Ukoliko su prisutne vrpce karakteristične za  $\text{P}-\text{O}$  i  $\text{P}=\text{O}$  vibracije, uz odsustvo  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$  vibracija, to ukazuje na bidentatni način vezanja, odnosno s dva kisikova atoma, dok prisutnost sve tri vrpce upućuje na monodentatni način vezanja fosfonskih kiselina. Tridentatni način vezanja kiseline očituje se ako je prisutna samo vrpca karakteristična za vibraciju  $\text{P}-\text{O}$  veze.<sup>9,186</sup> Kao i kod stearinske kiseline, budući da su filmovi dobiveni svim metodama višeslojne deblje strukture, ne može se sa sigurnošću tvrditi kojim načinom su vezani za površinu metalnog oksida. No, može se uočiti kako elektrokemijskom depozicijom oktadecil fosfonske kiseline ne dolazi do stvaranja kompleksa, koji su uočeni analizom spektara stearinske kiseline.

#### 4.1.5.4. Ramanova spektroskopija

Budući da se Ramanovom spektroskopijom mogu lakše detektirati vibracijski modovi u području niskih frekvencija koji su karakteristični za mnoge površinske komplekse formirane reakcijom između organskih molekula i površina supstrata, ovom tehnikom je prvo analiziran prah čiste stearinske kiseline, kako bi se utvrdile karakteristične vrpce skupina u  $\nu(\text{C}-\text{C})$  i  $\nu(\text{C}-\text{H})$  područjima, a potom je provedena i analiza površine u istim područjima prethodno formiranih filmova stearinske kiseline elektrokemijskom metodom pripreme.

Na slici 4.58. prikazan je Ramanov spektar  $\nu(\text{C-H})$  područja za čisti prah stearinske kiseline (a) te za film stearinske kiseline adsorbiran na oksidnu površinu legure bakra i nikla (b), a u tablici 4.16. dan je pregled dobivenih vrijednosti Ramanovog pomaka s pripadajućim karakterističnim skupinama. Zanimljive vrpce u tom području su  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{CH}_3)$  te  $\nu_a(\text{CH}_2)$ .



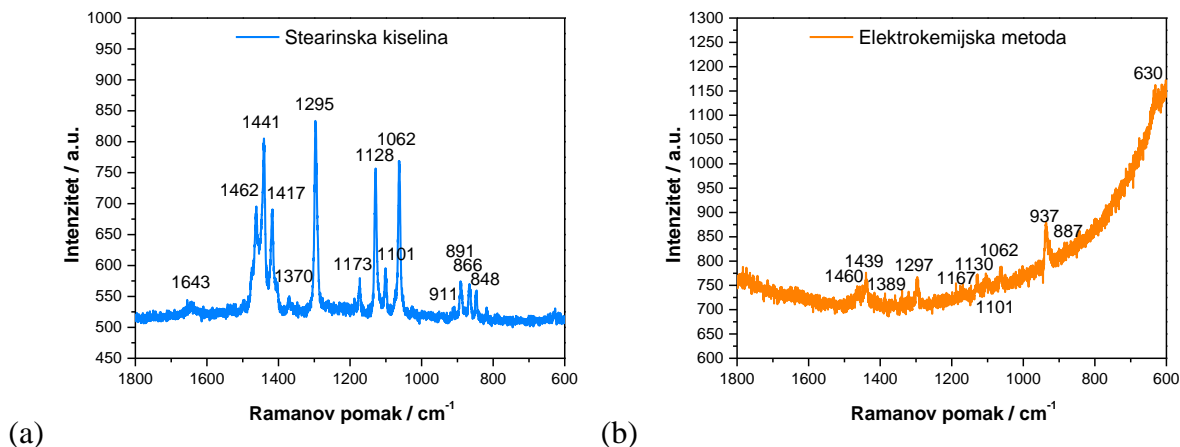
Slika 4.58. Ramanov spektar u  $\nu(\text{C-H})$  području: (a) čiste stearinske kiseline te (b) filma stearinske kiseline adsorbiranog na površinu legure bakra i nikla.

Tablica 4.16. Ramanov pomak za karakteristične vrpce u  $\nu(\text{C-H})$  području.

SKUPINA	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Prah čiste SK	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Film SK na CuNi
$-\text{CH}_2$ (sim)	2848	2845
$-\text{CH}_3$	2884	2883
$-\text{CH}_2$ (asim)	2929	2930
$I(\text{CH}_2_{\text{asim}}) / I(\text{CH}_3)$	2,0	1,2

Iz vrijednosti metilenskog omjera, koji je definiran kao omjer intenziteta vrpce asimetričnih modula istezanja  $\text{CH}_2$  skupina te intenziteta vrpce  $\text{CH}_3$  skupine, mogu se dobiti podaci o stupnju uređenosti molekula organskih kiselina, odnosno o gustoći pakiranja molekula u filmu.<sup>217</sup> Prema dobivenim vrijednostima, čista kristalinična stearinska kiselina ima vrlo visoki omjer, od oko 2,0, što ukazuje na visok stupanj uređenosti. Ukoliko se navedeni omjer uspoređi sa spektralnim odzivom alkilnih lanaca sloja stearinske kiseline adsorbirane na oksidnu površinu legure, može se zaključiti da su molekule adsorbirane na površinu manje uređene nego u strukturi čiste stearinske kiseline.

Na slici 4.59. prikazan je Ramanov spektar  $\nu(\text{C-C})$  područja za čisti prah te film stearinske kiseline adsorbiran na oksidnu površinu legure, a u tablici 4.17. dan je pregled dobivenih vrijednosti Ramanovog pomaka s pripadajućim karakterističnim skupinama.



Slika 4.59. Ramanov spektar u  $\nu(\text{C-C})$  području: (a) čiste stearinske kiseline, (b) filma stearinske kiseline adsorbiranog na površinu legure bakra i nikla.

Tablica 4.17. Ramanov pomak za karakteristične vrpece u  $\nu(\text{C-C})$  području.

SKUPINA	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Prah čiste SK	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Film SK na CuNi
C=O istežanje	1643	–
CH <sub>2</sub> ljuljanje	1462	1460
CH <sub>2</sub> svijanje	1441	1439
CH <sub>2</sub> svijanje	1417	–
CH <sub>3</sub> sim. deform.	1370	1389
CH <sub>2</sub> uvrtnje + CH <sub>2</sub> ljuljanje	1295	1297
CH <sub>2</sub> uvrtnje + CH <sub>2</sub> ljuljanje	1173	1167
C–C istežanje + C–C–C deform.	1128	1130
C–C istežanje + C–C–C deform.	1101	1101
C–C istežanje + C–C–C deform.	1062	1062
C–H deform. ili CH <sub>2</sub> uvert. + CH <sub>2</sub> ljulj.	–	937
C–C' (karboksilno) istežanje	911	–
CH <sub>3</sub> uvert. + C–C istežanje	891	887
CH <sub>2</sub> uvert. + CH <sub>2</sub> ljulj.	866	–
CH <sub>2</sub> uvert. + CH <sub>2</sub> ljulj.	848	–
Me–O	–	630

Stearinska kiselina može morfološki obitavati u 3 forme prema svojoj kristalnoj strukturi: A, B i C, koje se razlikuju u kristalnoj simetriji pa se zbog toga mogu očekivati drugačiji Ramanovi spektri. Kada stearinska kiselina kristalizira iz otapala na površinu uzorka metalnog supstrata, jedino se mogu pronaći B i C morfološka forma. Stoga su u istraživanjima Hu i suradnika<sup>216</sup>, uspoređivani spektri B i C forme stearinske kiseline sa spektrima adsorbiranih molekula SK na bakrov supstrat. Uspoređujući njihove rezultate s rezultatima prikazanim na slici 4.59. i u tablici 4.17., nedvojbeno se može zaključiti da je na površini supstrata disocirana stearinska kiselina vezana na metalne ione. Naime, prema njima<sup>216</sup> simetrično istezanje karbonilne skupine odgovorno je za slabe veze na 1649 i 1636  $\text{cm}^{-1}$  u B i C formama SK. Budući da je navedena vrpca analizom praha stearinske kiseline u ovom radu dobivena na vrijednosti od 1643  $\text{cm}^{-1}$ , može se zaključiti da je prah u B morfološkoj formi, a budući da ista nije utvrđena snimanjem SK na leguri bakra i nikla, može se zaključiti da je došlo do pucanja C=O veze i nastanka karboksilata. Isto tako, prema njihovim istraživanjima<sup>216</sup>, Ramanovi spektri za obje forme SK pokazuju C–C istezanje na 909  $\text{cm}^{-1}$  kod C forme te 912  $\text{cm}^{-1}$  kod B forme SK, a kako te vrpce nestaju u spektru bakrovog stearata, kao i vrpce pri 1417  $\text{cm}^{-1}$  te 866 i 848  $\text{cm}^{-1}$ , a pojavljuju se nove vrpce povezane s  $\text{CH}_2$  vibracijama ljuľljanja na 937  $\text{cm}^{-1}$ , to su dodatni dokazi da je ovdje korištena SK u B formi te da na površinama nastaju metalni stearati.

Glavna prednost Ramanove spektroskopije u odnosu na IR spektroskopiju očituje se u mogućnosti detekcije u području niskih frekvencija koje su karakteristične za vibracijske modove mnogih površinskih kompleksa formiranih reakcijom između organskih molekula i površina supstrata. Zanimljivo je stoga istaknuti vrpca niskog intenziteta na 630  $\text{cm}^{-1}$  kod filma na CuNi leguri. Navedena vrpca označava Me–O vibracije, koje nisu pronađene u spektru čiste SK. Ove vibracije navode se i u literaturi<sup>216,241</sup> za bakrove palmitate, stearate i azelate na 623  $\text{cm}^{-1}$  pa se može zaključiti da dolazi do formiranja Cu–SK kompleksa na površini legure, a vjerojatno i u gornjim slojevima zaštitnog filma.

Stoga zaključno, elektrokemijskom depozicijom SK te metodom prskanja ODPa formiraju se relativno reproducibilni, stabilni, dobro uređeni, kompaktni filmovi koji supstratu pružaju izvrsnu korozivsku zaštitu. Stoga, obje metode imaju potencijala zamijeniti konvencionalnu metodu uranjanja. Glavna prednost elektrokemijske metode očituje se u čvršćem vezanju molekula SK na površinu legure, dok se kod metode prskanja u jednostavnosti primjene koja je često ograničavajući čimbenik za primjenu u praksi. Zbog zahtjevnosti i dugotrajnosti ispitivanja stabilnosti zaštitnih filmova u realnim uvjetima

primjene, koja su prikazana u poglavljima 4.3. i 4.4., za navedena ispitivanja odabrana je samo metoda prskanja ODPa zbog veće praktičnosti u potencijalnoj primjeni.

## 4.2. Nehrđajući čelik

U literaturi se za nehrđajući čelik mogu najčešće pronaći ispitivanja samo fizikalnih svojstva (uređenost filma, hidrofobnost, prekrivenost površine) filmova formiranih metodom uranjanja<sup>11,12,14,15,90,91</sup>, prskanja<sup>14,91</sup> i elektrokemijskom metodom<sup>13</sup>, ali ne i stabilnosti dobivene korozijske zaštite. Budući da su različiti postupci pripreme zaštitnih filmova optimirani na leguri bakra i nikla, oni će se primijeniti i kod nehrđajućeg čelika. Dodatno će se istražiti samo prvi korak pripreme, oksidacija legure, koji ovisi o primijenjenom supstratu, a bitan je jer utječe na mogućnost adsorpcije organskih molekula. Stoga je u nastavku rada istražen utjecaj temperature i trajanja oksidacije legure na svojstva filma, a potom su i određeni anodni potencijali pri kojima će se provoditi kronoamperometrijsko deponiranje stearinske i oktadecil fosfonske kiseline.

### 4.2.1. Optimiranje postupka oksidacije legure

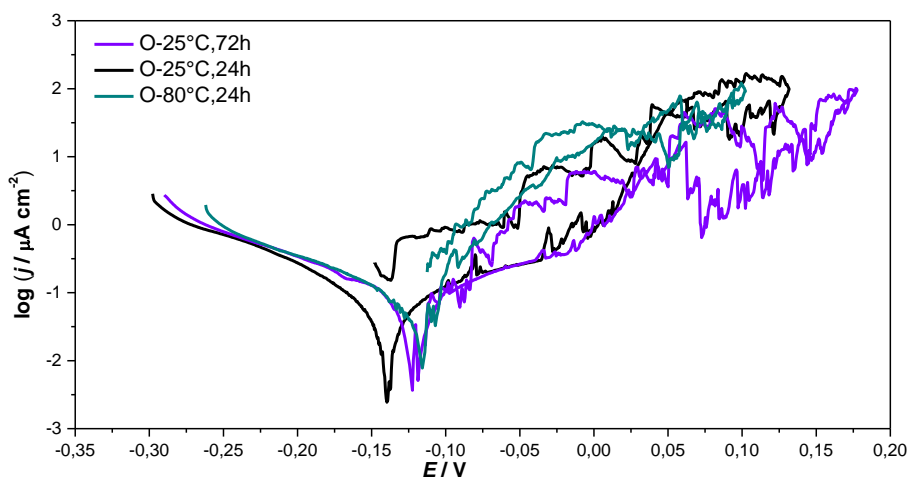
Optimiranje postupka oksidacije legure provedeno je istraživanjem utjecaja vremena i temperature, pri kojoj se odvijala oksidacija, na svojstva filma, a svi parametri pripreme oksidnih filmova dani su u tablici 4.18.

Tablica 4.18. Parametri optimiranja postupka oksidacije nehrđajućeg čelika.

UZORAK	Temperatura oksidacije	Vrijeme oksidacije
O-25°C,72h	25 °C	72 h
O-25°C,24h	25 °C	24 h
O-80°C,24h	80 °C	24 h

Kako bi se utvrdilo da li je potrebno dulje vrijeme za oksidaciju legure, pripremljeni su uzorci oksidirani na sobnoj temperaturi, 24 h (O-25°C,24h uzorak) te 72 h (O-25°C,72h), a kako bi se utvrdilo nastaje li kod oksidacije na povišenoj temperaturi oksidni film boljih zaštitnih svojstava, pripremljen je i uzorak O-80°C,24h koji je oksidiran pri 80 °C, 24 h. Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u 3 % NaCl otopini nakon sat vremena stabilizacije. Dobivene

polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.60., a parametri određeni iz krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.19.



Slika 4.60. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem različitog postupka oksidacije legure.

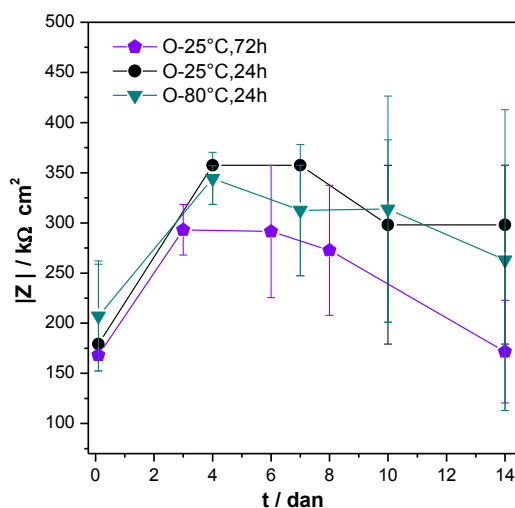
Tablica 4.19. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV $\text{dek}^{-1}$ )	$-b_k$ (mV $\text{dek}^{-1}$ )	BK (mm $\text{god}^{-1}$ )	$E_{BD}$ (mV)	$j_{pas, -0,025\text{ V}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{RP}$ (mV)
O-25°C,24h	-138,8	0,084	184	121	0,0009	0	0,427	-
O-25°C,72h	-122,6	0,085	148	128	0,0009	-7	0,347	-
O-80°C,24h	-117,8	0,116	51	172	0,0012	-33	0,103	-

Iz polarizacijskih krivulja, osim parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, određeni su i parametri kojima se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u korozivnoj sredini: potencijal pucanja pasivnog filma,  $E_{BD}$ , koji se raspoznaje po naglom skoku vrijednosti gustoće struje; potencijal repasivacije,  $E_{RP}$ , koji predstavlja potencijal pri kojem se zatvara histerezna petlja, odnosno mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca; te gustoća struje pasivacije,  $j_{pas}$ , koja se određuje pri potencijalu u kojem su uzorci u pasivnom stanju.<sup>242</sup> Iz polarizacijskih krivulja i dobivenih parametara, može se zaključiti da najlošija svojstva pokazuje oksidni film dobiven oksidacijom pri 80 °C. Iako mu je  $E_{kor}$  pomaknut u anodnom smjeru, ima najveću gustoću korozijske struje pa time i brzinu korozije, najnegativniji potencijal pucanja pasivnog filma te je u potencijalu od -0,025 V određena najmanja gustoća struje pasivacije. Budući da nije došlo do trajnog smanjenja struje u povratnoj histereznoj petlji, kod ni jednog uzorka nije

došlo do repasivacije. Iako uzorci oksidirani na sobnoj temperaturi tijekom 24 h i 72 h pokazuju slične rezultate, nešto bolje dobiveni su kod uzorka oksidiranog 24 h. Iako razlika u gustoći korozivne struje i brzini korozije nije značajna, iz njegove polarizacijske krivulje je dobivena najpozitivnija vrijednost potencijala pucanja pasivnog sloja te najveća gustoća struje pasivacije. Stoga se iz ovih rezultata te zbog jednostavnijeg i kraćeg postupka pripreme može zaključiti da se oksidacijom čelika na sobnoj temperaturi 24 h dobivaju najbolji pasivni oksidni filmovi.

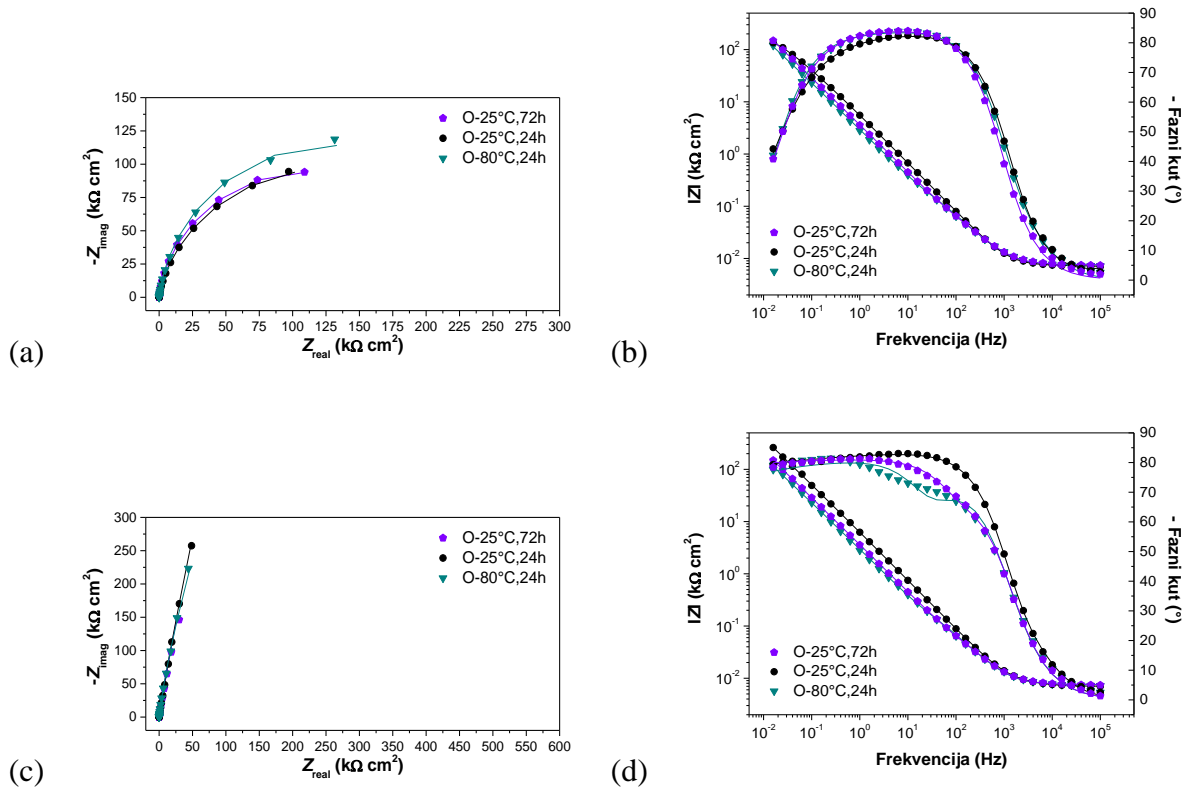
Budući da su ova ispitivanja provedena nakon 1 h izlaganja korozivnom mediju, neophodno je ustanoviti ponašanje oksidnih filmova u vremenu. Stoga su uzorci ispitivani polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, no zbog iznimno velikog polarizacijskog otpora uzoraka iz dobivenih krivulja nije uvijek bilo moguće točno odrediti njegov iznos. Iz tog razloga su provedena ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije te su vrijednosti modula impedancije pri najnižoj frekvenciji (0,01 Hz) uzete kao mjera otpora prema koroziji i prikazane na slici 4.61.



Slika 4.61. Ovisnost modula impedancije o vremenu dobivena mjerenjima u 3 % NaCl otopini ispitivanjem različitog postupka oksidacije legure.

Dobiveni rezultati kod svih uzoraka ukazuju na poboljšanje korozivne otpornosti do 7. dana, nakon čega dolazi do pada vrijednosti. Isto tako iz grafičkog prikaza je vidljivo da se dobivaju slični rezultati za uzorke oksidirane na 25 te 80 °C tijekom 24 h, dok se kod uzorka oksidiranog 72 h dobivaju nešto niže vrijednosti.

Na slici 4.62. prikazane su impedancijske krivulje za sva tri uzorka izložena korozivnom djelovanju otopine 3 % NaCl prvi i zadnji dan mjerenja.



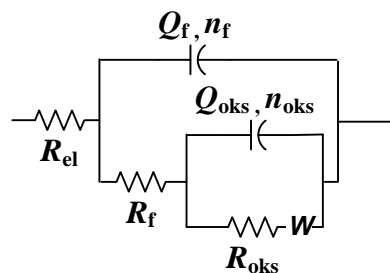
Slika 4.62. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja 1. (a i b) te 14. (c i d) dan mjerjenja dobiven ispitivanjem različitog postupka oksidacije legure.

Iz Nyquistovog grafičkog prikaza prvi dan mjerjenja, slika 4.62. (a), vidljivo je da uzorak oksidiran pri 80 °C pokazuje nešto veće vrijednosti promjera impedancijskog polukruga, što je u skladu s prethodnim rezultatima polarizacijskog otpora dobivenih metodom linearne polarizacije. Uzorci oksidirani pri sobnoj temperaturi pokazuju slične vrijednosti. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji za 1. dan mjerjenja, slika 4.62. (b), kod svih uzoraka mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta zbog čega se spektri mogu opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 4.4.

Ostale dane mjerjenja uočava se slično ponašanje kod svih uzoraka, stoga je dan prikaz rezultata samo posljednjeg dana mjerjenja. Promatrajući Nyquistov grafički prikaz, slika 4.62. (c), visoke vrijednosti impedancije kao i oblik krivulje ukazuju da se radi o visoko otpornim pasivnim filmovima, a najbolji rezultati dobiveni su kod uzorka O-25°C,24h. Takvi rezultati opisani su u literaturi<sup>243</sup> na način da je površina legure prekrivena s kontinuiranim oksidnim filmom. Isto tako, Bodeov prikaz, slika 4.62. (d), pokazuje široki maksimum faznog kuta, što je tipično za čelik u pasivnom stanju. Fazni kut i vrijednosti  $|Z|$  se s vremenom smanjuju što ukazuje na opadanje barijernih svojstava pasivnog sloja. Kod uzorka O-25°C,24h dobiven je

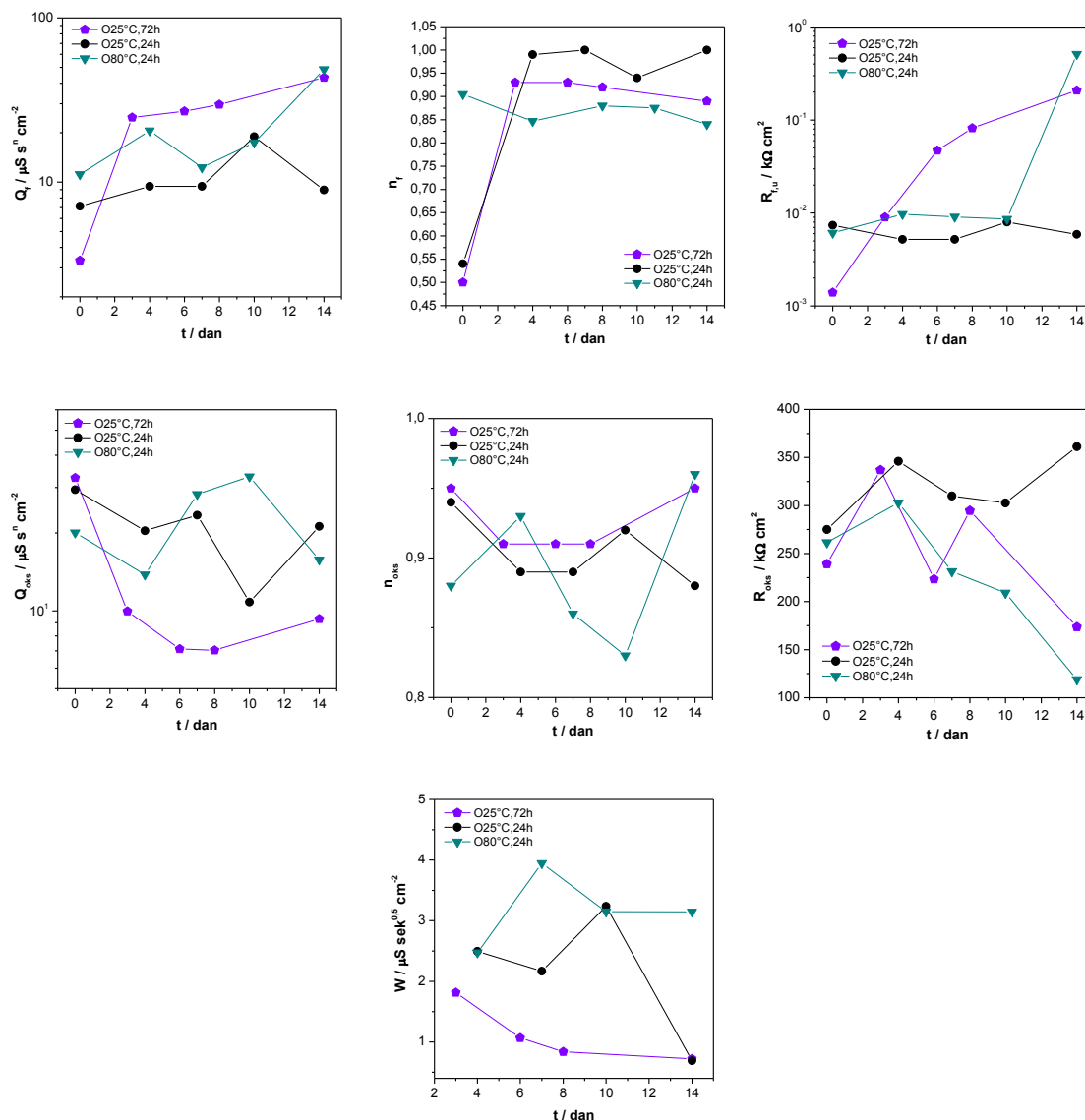


najširi maksimum faznog kuta, a posljednji dan mjerenja je došlo i do porasta vrijednosti  $|Z|$  pa se može zaključiti da se ovim postupkom dobiva oksid najboljih karakteristika. Iako se na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji i ostalih dana mjerenja mogu uočiti dva maksimuma faznog kuta, kao i prvi dan mjerenja, te bi se i ovi spektri mogli opisati s 2RQ modelom, korištenjem navedenog modela nisu dobiveni zadovoljavajući rezultati usklađivanja eksperimentalnih rezultata s parametrima modela. Uvođenjem Warburgovog elementa u 2RQ električni model, koji je grafički prikazan na slici 4.63., dobiveno je puno bolje slaganje rezultata. Prema literaturi<sup>243,244</sup> Warburgova impedancija se može objasniti: (a) difuzijom kroz pore supstrata nehrđajućeg čelika, (b) zbog porozne strukture filma korozijskih produkata, ili (c) formiranjem deaeriranog sloja elektrolita u neposrednoj blizini površine zbog koncentracijsko-polarizacijske kontrole tijekom korozije u aeriranom elektrolitu. Osim Warburgove impedancije ( $W$ ), predloženi električni krug se kao i 2RQ model sastoji od  $R_f - Q_f$  i  $R_{oks} - Q_{oks}$  parova. Prvi krug električnog modela, koji se sastoji od  $R_f - Q_f$  para opisuje vremensku konstantu dobivenu na visokim frekvencijama, pri čemu  $R_f$  predstavlja otpor pora vanjskog poroznog oksidnog filma, a  $Q_f$  je povezan s kapacitetom poroznog vanjskog filma, odnosno s dielektričnim svojstvima filma. Drugi krug električnog modela, koji se sastoji od  $R_{oks} - Q_{oks}$  para, opisuje unutarnji, kompaktni oksidni film, gdje je  $R_{oks}$  njegov otpor, a  $Q_{oks}$  konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet kompaktnog oksidnog filma. Otpor elektrolita između radne i referentne elektrode opisan je kao  $R_{el}$ , dok  $n_f$  i  $n_{dl}$  predstavljaju koeficijente odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja.



Slika 4.63. 2RQW električni krug.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima navedenih modela dobiveni su impedancijski parametri grafički prikazani na slici 4.64.



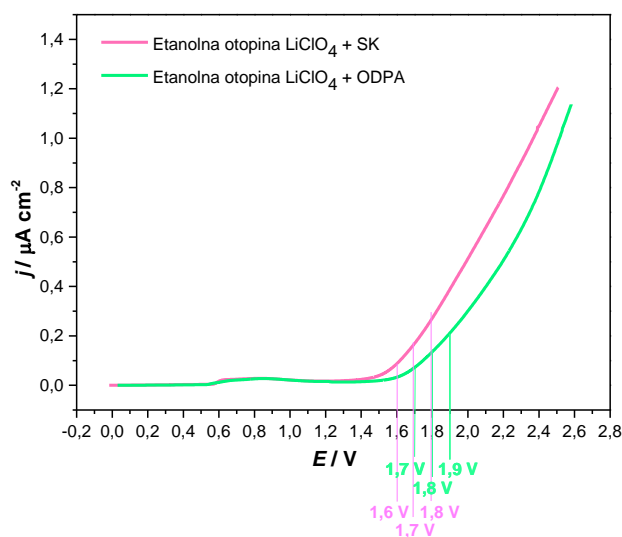
Slika 4.64. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu za uzorke kod kojih se ispitivao različiti postupak oksidacije legure.

Iz vrijednosti  $Q_f$  može se pretpostaviti da najdeblji vanjski porozni film početno nastaje kod uzorka O-25°C,72h, što je i pretpostavljeno jer je oksidacija trajala 3 puta dulje nego kod ostalih uzoraka, no tako dobiveni porozni film pokazuje male vrijednosti otpora. U vremenu kod ovog uzorka dolazi do porasta kapaciteta vanjskog filma uz rast otpora pora, a budući da dolazi i do smanjenja kapaciteta te do pada otpora unutarnjeg, kompaktnog oksidnog filma, može se zaključiti da na površini dolazi do nastajanja sve veće količine korozivskih produkata. Uzorak O-80°C,24h pokazuje slične vrijednosti svih parametara u vremenu kao i uzorak O-25°C,24h, osim u vrijednostima otpora oksidnog filma koje u vremenu konstantno opadaju. Opadanje korozivske otpornosti je vjerojatno posljedica agresivnog djelovanja klorida na pasivni film zbog čega dolazi do nastanka pora i smanjenja pH vrijednosti unutar pora.<sup>244</sup>

Najstabilnije vrijednosti kapaciteta i otpora vanjskog filma u vremenu dobivene su kod uzorka O-25°C,24h, s najvećim otporom unutarnjeg oksidnog filma, stoga se može zaključiti da kod ovog uzorka nastaje najstabilniji oksid, koji sprečava difuziju kloridnih iona<sup>244</sup> te je ovaj postupak oksidacije izabran za pripremu zaštitnih filmova organske kiseline metodama uranjanja i prskanja.

#### 4.2.2. Optimiranje elektrokemijske metode

Pri optimiranju elektrokemijske metode za čelik još će se dodatno odabrati potencijal pri kojem će se provoditi nanošenje SK i ODPA kiseline. U tu svrhu, provedene su anodne polarizacije metala, prikazane na slici 4.65., u etanolnim 0,01 mol/dm<sup>3</sup> otopinama SK i ODPA uz dodatak 0,01 mol/dm<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub>. S obzirom da se pri ispitivanju utjecaja potencijala pobude pri elektrokemijskom nanošenju na CuNi leguri, pokazalo da se najbolji rezultati dobivaju za filmove dobivene polarizacijom u transpasivnom području, isto područje je analizirano i kod nehrđajućeg čelika.

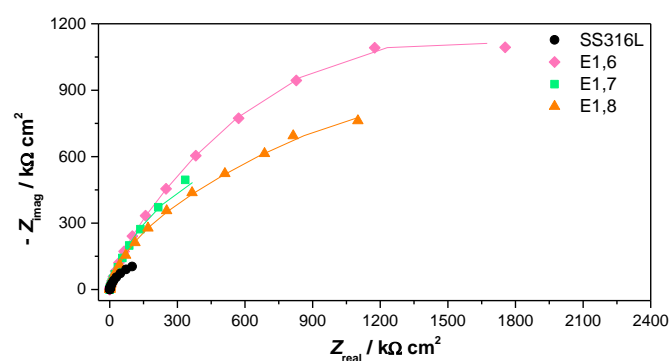


Slika 4.65. Krivulje anodne polarizacije nehrđajućeg čelika u etanolnim otopinama.

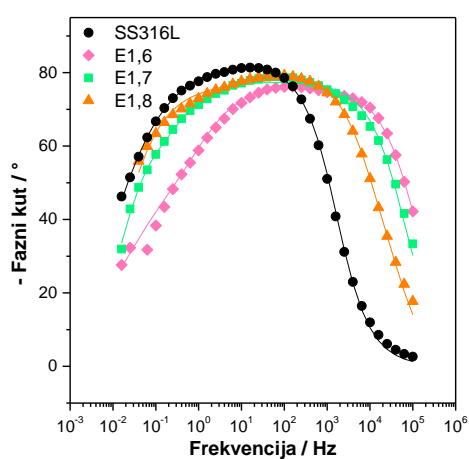
Za svaku kiselinu izabrana su po 3 potencijala pobude u transpasivnom području, koja su prikazana na slici 4.65. te u tablici 4.20. Nakon polarizacije te sušenja nastalih filmova, provedena su mjerenja EIS metodom u 3% NaCl otopini nakon sat vremena stabilizacije, prikazana na slici 4.66. za filmove SK i 4.67. za ODPA filmove.

Tablica 4.20. Koraci pripreme uzoraka elektrokemijskom metodom

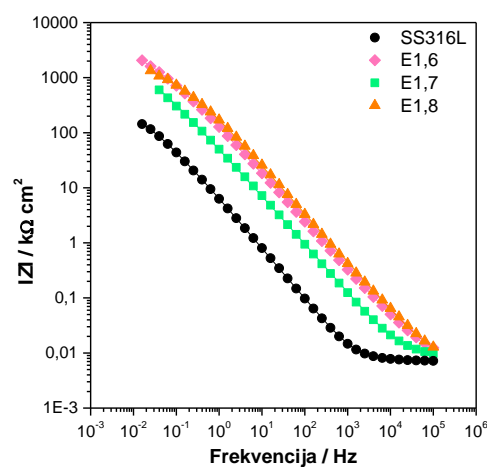
		UZORAK	OKSIDACIJA	KRONOAMPEROMETRIJA	SUŠENJE		
		SS316L	25 °C, 24 h	–	–		
Utjecaj potencijala polarizacije	SK	E1,6	–	Vrijeme uranjanja 30 min	Temperatura uranjanja 25 °C	Potencijal polarizacije 1,6 V	50 °C, 5 h
		E1,7	–	30 min	25 °C	1,7 V	50 °C, 5 h
		E1,8	–	30 min	25 °C	1,8 V	50 °C, 5 h
	ODPA	E1,7	–	30 min	25 °C	1,7 V	80 °C, 5 h
		E1,8	–	30 min	25 °C	1,8 V	80 °C, 5 h
		E1,9	–	30 min	25 °C	1,9 V	80 °C, 5 h



(a)



(b)



(c)

Slika 4.66. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak te uzorke tretirane SK pri različitim potencijalima polarizacije: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Analizom impedancijskih krivulja može se uočiti da su najveće vrijednosti impedancijskog polukruga te modula  $|Z|$  dobivene pri najmanjem potencijalu pobude od 1,6 V i to čak 12 puta veće u odnosu na netretirani uzorak.

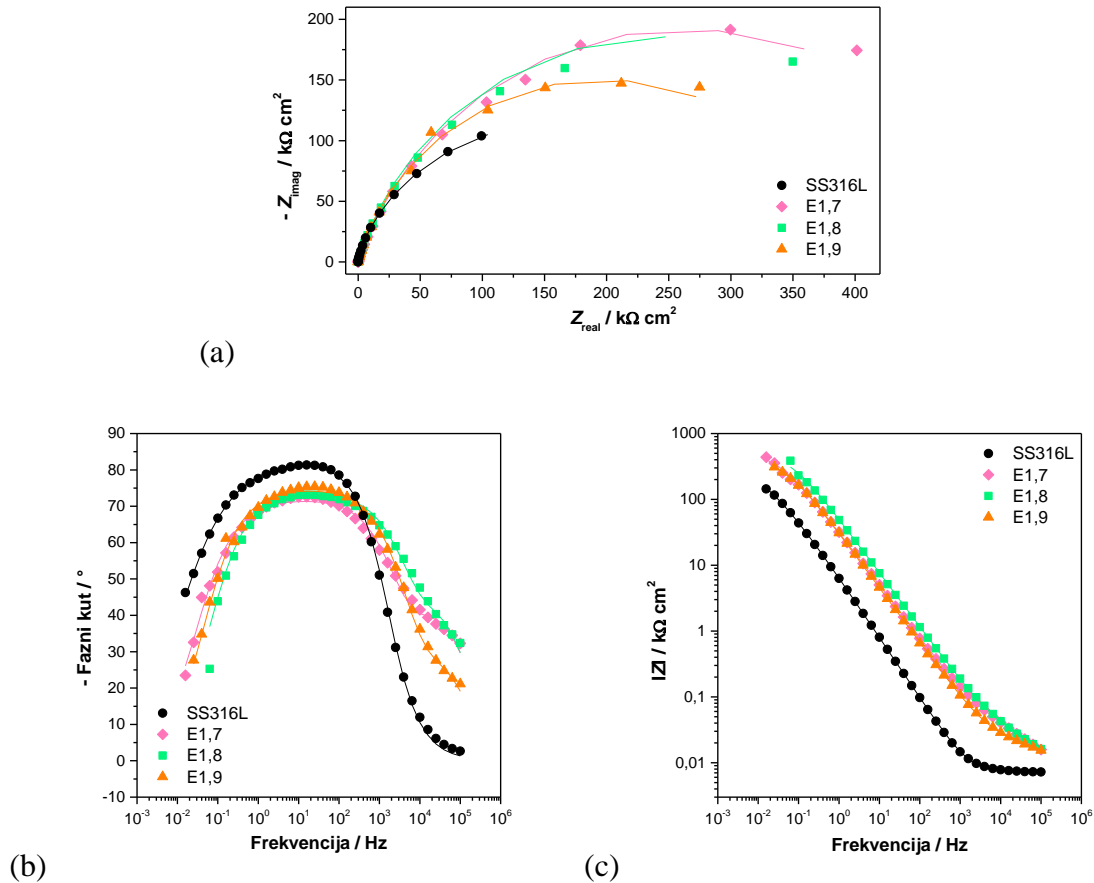
Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji kod svih uzoraka mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta pa se dobiveni spektri mogu dobro opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom. U ovom slučaju, u 2RQ ekvivalentnom modelu, prvi krug električnog modela, koji se sastoji od  $R_f - Q_f$  para, opisuje film organske kiseline, dok drugi krug, koji se sastoji od  $R_{oks} - Q_{oks}$  para, opisuje oksidni film na površini metala.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima navedenog modela dobiveni su impedancijski parametri prikazani u tablici 4.21.

Tablica 4.21. Impedancijski parametri za uzorke tretirane SK.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{oks}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{oks}$	$R_{oks}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
SS316L	7,13	0,54	0,007	29,43	0,94	275
E1,6	1,56	0,86	1242,0	1,65	0,86	1675
E1,7	3,96	0,87	862,3	5,91	0,97	1049
E1,8	1,08	0,87	769,5	2,51	0,76	1576

Iz prikazanih rezultata može se uočiti da najnižim potencijalom pobude nastaje zaštitni film SK najvećeg otpora para. Ovim potencijalom pobude dobiva se i najniža vrijednost  $Q_{oks}$  s najvećom  $R_{oks}$  vrijednosti te je stoga odabran za elektrokemijsku metodu nanošenja stearinske kiseline.



Slika 4.67. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak te uzorke tretirane ODPA pri različitim potencijalima polarizacije: (a) Nyquistov prikaz, (b) i (c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz 2RQ modela).

Iz Nyquistovog prikaza dobivenih za uzorke tretirane s ODPA uočava se da je pri najmanjem potencijalu polarizacije dobivena dvostruko veća vrijednost impedancijskog polukruga uspoređujući ga s netretiranim uzorkom, a također se može uočiti da su slične vrijednosti dobivene pri potencijalima od 1,7 te 1,8 V.

Na Bodeovim prikazima faznih kutova mogu se uočiti dva maksimuma krivulja pa se analogno prethodnim uzorcima i ovi mogu dobro opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom.

Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s odabranim 2RQ modelom dobiveni su parametri prikazani u tablici 4.22.

Tablica 4.22. Impedancijski parametri za uzorke tretirane ODPA.

UZORAK	$Q_f$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_{\text{oks}}$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_{\text{oks}}$	$R_{\text{oks}}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
SS316L	7,13	0,54	0,007	29,43	0,94	275,0
E1,7	3,78	0,77	0,069	3,50	0,83	530,9
E1,8	1,72	0,83	0,055	2,60	0,82	492,9
E1,9	1,00	0,90	0,019	6,06	0,82	395,1

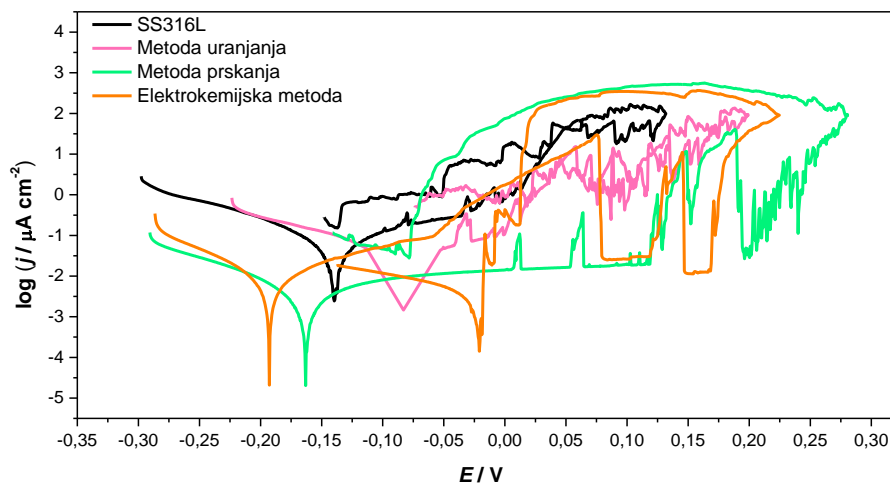
Iz dobivenih impedancijskih parametara, prikazanih u tablici 4.22., jasno se vidi trend povećanja debljine filma i smanjenja otpora pora ODPA filma povećanjem primijenjenog potencijala polarizacije. Isto tako, na najmanjem potencijalu dobiva se najveći otpor oksidnog filma, u odnosu na ostale ispitivane potencijale. Stoga je potencijal od 1,7 V odabran za elektrokemijsko nanošenje ODPA filma.

### 4.2.3. Usporedba različitih metoda pripreme filmova elektrokemijskim ispitivanjima

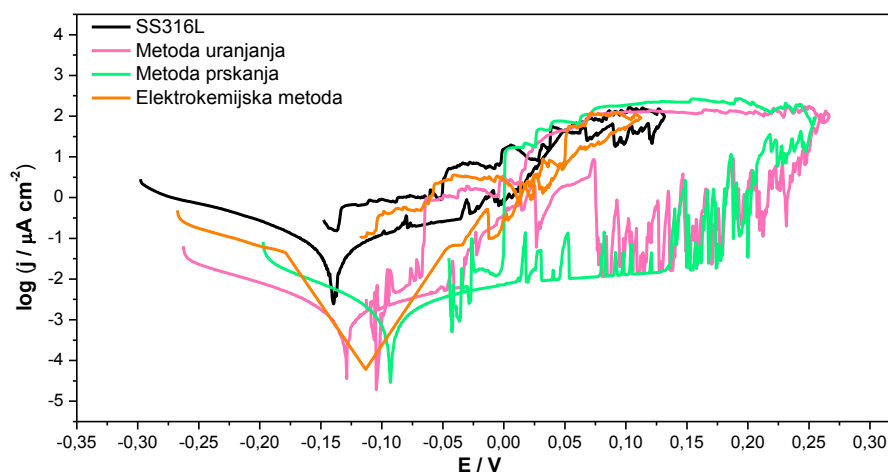
#### 4.2.3.1. Elektrokemijska polarizacijska ispitivanja

Kako bi se odabrala metoda pripreme koja omogućuje dobivanje filmova najboljih zaštitnih svojstava, elektrokemijskim ispitivanjima uspoređena su zaštitna svojstva dobivenih filmova stearinske te oktadecil fosfonske kiseline ovisno o metodi pripreme filmova. Kao što je ranije navedeno, parametri svih metoda pripreme dani su detaljnije kod legure bakra i nikla, a isti su primijenjeni kod formiranja filmova i na nehrđajućem čeliku. Filmovi pripremljeni metodom uranjanja bili su uronjeni u otopinu pojedine kiseline 20 h na 40 °C, metoda prskanja sastojala se od 5 uzastopnih prskanja na sobnoj temperaturi, a između dva prskanja uzorci su ostavljeni na zraku 30 min, dok su kod elektrokemijske metode nakon polarizacije uzoraka na određeni potencijal, uzorci ostavljeni 2 h na 40 °C kako bi se omogućilo vrijeme potrebno za organizaciju u uređeniju strukturu. Nakon pojedine pripreme, uzorci su sušeni 5 h na 50 °C za filmove stearinske kiseline te na 80 °C za filmove oktadecil fosfonske kiseline.

Zaštitna svojstva dobivenih filmova ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala u 3 % NaCl otopini. Polarizacijske krivulje filmova SK pripremljenih različitim postupcima pripreme prikazane su na slici 4.68. (a), dok su za ODPA filmove prikazane na slici 4.68. (b), a parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.23.



(a)



(b)

Slika 4.68. Usporedba polarizacijskih krivulja dobivenih ispitivanjem različitih metoda pripreme filmova: (a) SK, (b) ODPa.

Iz polarizacijskih krivulja može se uočiti da svi uzorci tretirani SK i ODPa kiselinom neovisno o metodi pripreme pokazuju niže vrijednosti gustoća korozivskih struja uspoređujući ih s netretiranim uzorkom.

Uspoređujući različito pripremljene filmove SK, slika 4.68. (a), može se uočiti da se jedino kod uzorka pripremljenog metodom prskanja istovremeno usporava i anodna i katodna reakcija te se dobiva najveći pomak polarizacijske krivulje prema nižoj vrijednosti gustoće struje. Kod metode uranjanja značajnija je inhibicija anodne reakcije u odnosu na katodnu, što se razaznaje iz pomaka  $E_{kor}$  u anodnom smjeru, dok je kod elektrokemijske metode značajnija inhibicija katodne reakcije, što može biti povezano s formiranjem debljeg barijernog organskog filma koji usporava difuziju kisika do površine legure. No, jedino kod



elektrokemijske metode pripreme zaštitnog filma dolazi do jasne ponovne repasivacije u povratnoj histerezoj petlji.

Uspoređujući različito pripremljene filmove ODPA, slika 4.68. (b), može se uočiti sličan pomak polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja kod filmova pripremljenih metodom uranjanja i prskanja te kod oba filma dolazi do repasivacije, što se može uočiti u povratnoj histerezoj petlji. Razlika se uočava u načinu inhibicije korozijskog procesa. Kod metode uranjanja istovremeno se usporava i anodna i katodna reakcija, dok kod metode prskanja dolazi do značajnije inhibicije anodnog procesa.

Tablica 4.23. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

	UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu A$ $cm^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek $^{-1}$ )	$-b_k$ (mV dek $^{-1}$ )	BK (mm god $^{-1}$ )	$E_{BD}$ (mV)	$j_{pas}$ ( $\mu A$ $cm^{-2}$ )	$E_{RP}$ (mV )	Z (%)
	SS316L	-138,8	0,084	184	121	0,00090	0	0,307	–	–
SK	Uranjanje	-82,1	0,035	106	127	0,00037	2	0,053	–	53,3
	Prskanje	-163,0	0,004	231	104	0,00004	118,7	0,012	–	94,7
	Elektrokemijski	-192,7	0,010	118	81	0,00010	-59	0,210	13	86,7
ODPA	Uranjanje	-129,0	0,001	121	81	0,00001	-33	0,007	-98	98,7
	Prskanje	-93,0	0,001	136	87	0,00001	134	0,005	-27	98,7
	Elektrokemijski	-112,2	0,012	97,5	118,7	0,00013	-33	0,067	–	85,7

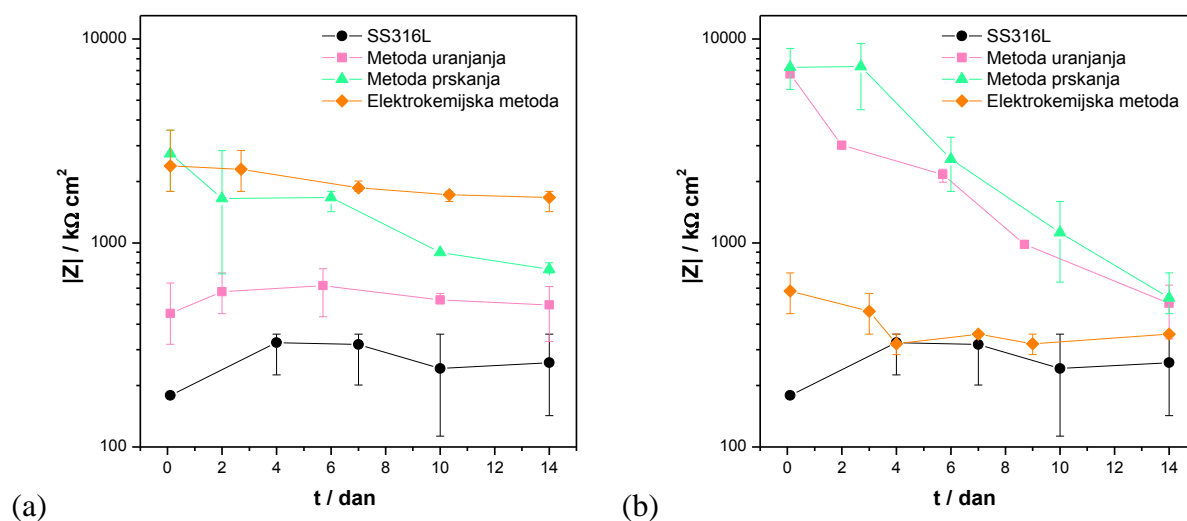
Iz polarizacijskih krivulja, osim parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, određeni su i parametri kojima se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije: potencijal pucanja pasivnog filma,  $E_{BD}$ , potencijal repasivacije,  $E_{RP}$ , te gustoća struje pasivacije,  $j_{pas}$  (pri  $E = -0,045$  V), a svi parametri dani su u tablici 4.23. Metodom prskanja SK dobiva se uzorak koji nakon 1 h izlaganja korozivnom mediju pokazuje najmanju gustoću korozijske struje, najpozitivniji potencijal pucanja pasivnog filma te je u potencijalu od -0,045 V dobivena najniža gustoća struje pasivacije. Međutim, jedino film formiran elektrokemijskom metodom pokazuje mogućnost repasivacije filma nakon rupičaste korozije.

Uspoređujući dobivene parametre za ODPA filmove, najniža gustoća korozijske struje dobivena je za uzorke pripremljene metodom uranjanja i prskanja, dok film dobiven elektrokemijskom metodom daje značajno lošije vrijednosti te ne pokazuje mogućnost repasiviranja nakon pucanja pasivnog filma. Uspoređujući parametre kojima se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije, može se uočiti kako je metodom prskanja

dobivena puno pozitivnija vrijednost potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije u odnosu na metodu uranjanja, a budući da pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći rupičastoj koroziji u primjenjenoj sredini, može se zaključiti da metodom prskanja nastaju otporniji filmovi na lokalizirane napade. Još jedan važan parametar je razlika između potencijala pucanja pasivnog filma ( $E_{BD}$ ) i potencijala repasivacije ( $E_{RP}$ ). Pri potencijalima koji se nalaze između navedenih potencijala, rupičasta korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko su počele), ali neće nastajati nova oštećenja. Ta razlika se prema literaturi<sup>243</sup> definira kao relativna korozijska otpornost, a njena veličina se razmatra kao indikator otpornosti prema rupičastoj koroziji. Kako je dobiveno da je navedena razlika veća kod filma formiranog metodom prskanja, 161 mV dok je metodom uranjanja dobivena vrijednost od 65 mV, može se zaključiti da ukoliko ne postoje oštećenja, tijekom duljeg perioda neće se odvijati inicijacija novih rupičastih oštećenja.

#### 4.2.3.2. Ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

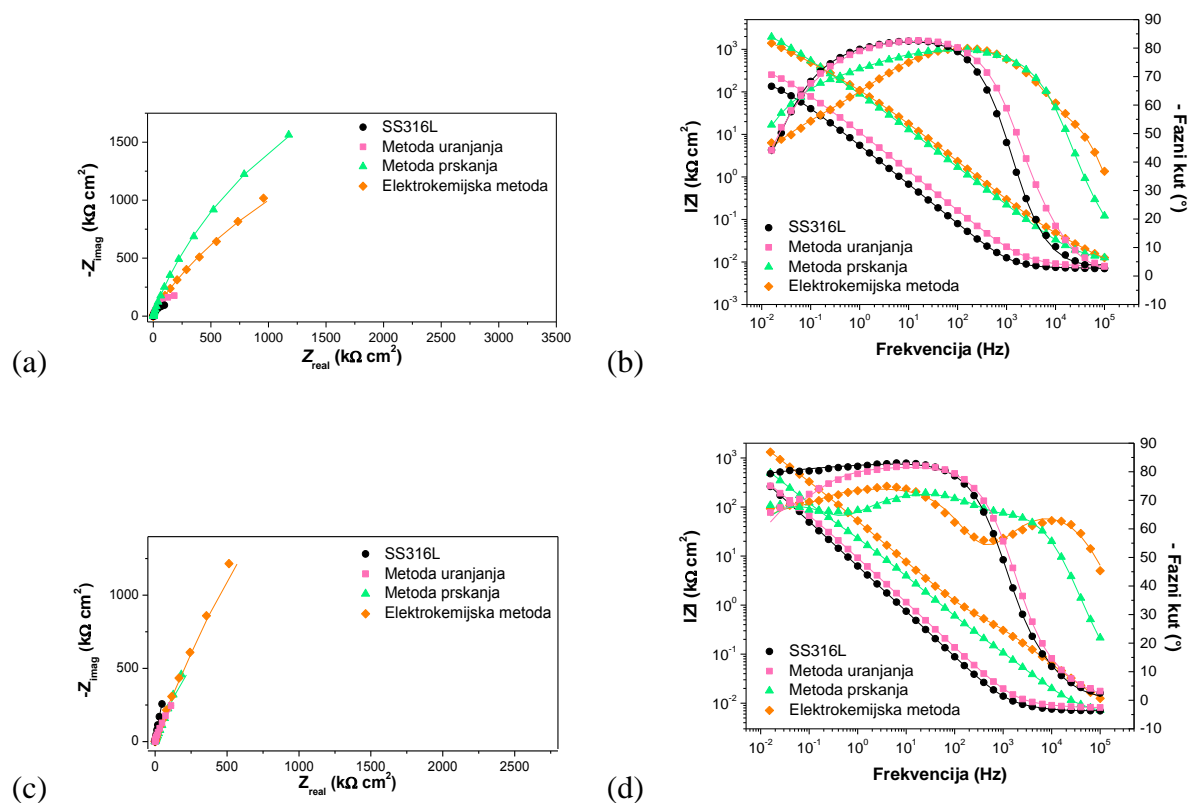
Kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje nastalih zaštitnih filmova SK i ODPa kiselina formiranih različitim metodama pripreme, osim polarizacijskih mjerenja, provedena su i elektrokemijska ispitivanja u vremenu. Iz polarizacijskih krivulja u uskom području potencijala, kao i kod netretiranog uzorka, nije bilo moguće odrediti vrijednost polarizacijskog otpora pa je umjesto toga iz ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena ovisnost modula impedancije, pri frekvenciji 0,01 Hz, o vremenu, što je prikazano na slici 4.69. za filmove SK (a) te ODPa (b).



Slika 4.69. Ovisnost modula impedancije o vremenu dobivenih ispitivanjem različitih metoda nanošenja filmova: (a) SK te (b) ODPa.

Iz vrijednosti modula impedancije može se uočiti da prskanjem SK početno nastaju korozijski otporniji filmovi, što je u skladu s mjerenjima u širokom području potencijala iz kojih je kod ovih filmova dobivena najveća učinkovitost korozijske zaštite. No, s vremenom dolazi do pada vrijednosti impedancije, a slični rezultati dobiveni su i na leguri bakra i nikla. Filmovi pripremljeni metodom uranjanja pokazuju najniže vrijednosti impedancija, ali i te su vrijednosti dvostruko veće od dobivenih vrijednosti za netretirani uzorak. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da se dugotrajna korozijska zaštita filmovima SK najveće učinkovitosti te najstabilnijih vrijednosti impedancije u vremenu može postići ukoliko se zaštitni filmovi pripreme elektrokemijskom metodom.

Kod ODPa filmova, najbolji se rezultati postižu metodom prskanja, što je u skladu s prethodnim mjerenjima. Dobivene vrijednosti impedancije ostaju tijekom cijelog ispitivanja veće nego kod ostalih metoda. Iako dolazi do pada vrijednosti impedancije u vremenu, one ostaju dvostruko veće uspoređujući ih s netretiranim uzorkom. Za razliku od metode uranjanja i prskanja, elektrokemijskom metodom nastaju filmovi loših svojstava jer dodatkom  $\text{LiClO}_4$  otopini ODPa dolazi do koaguliranja što onemogućuje stvaranje uređenih filmova.

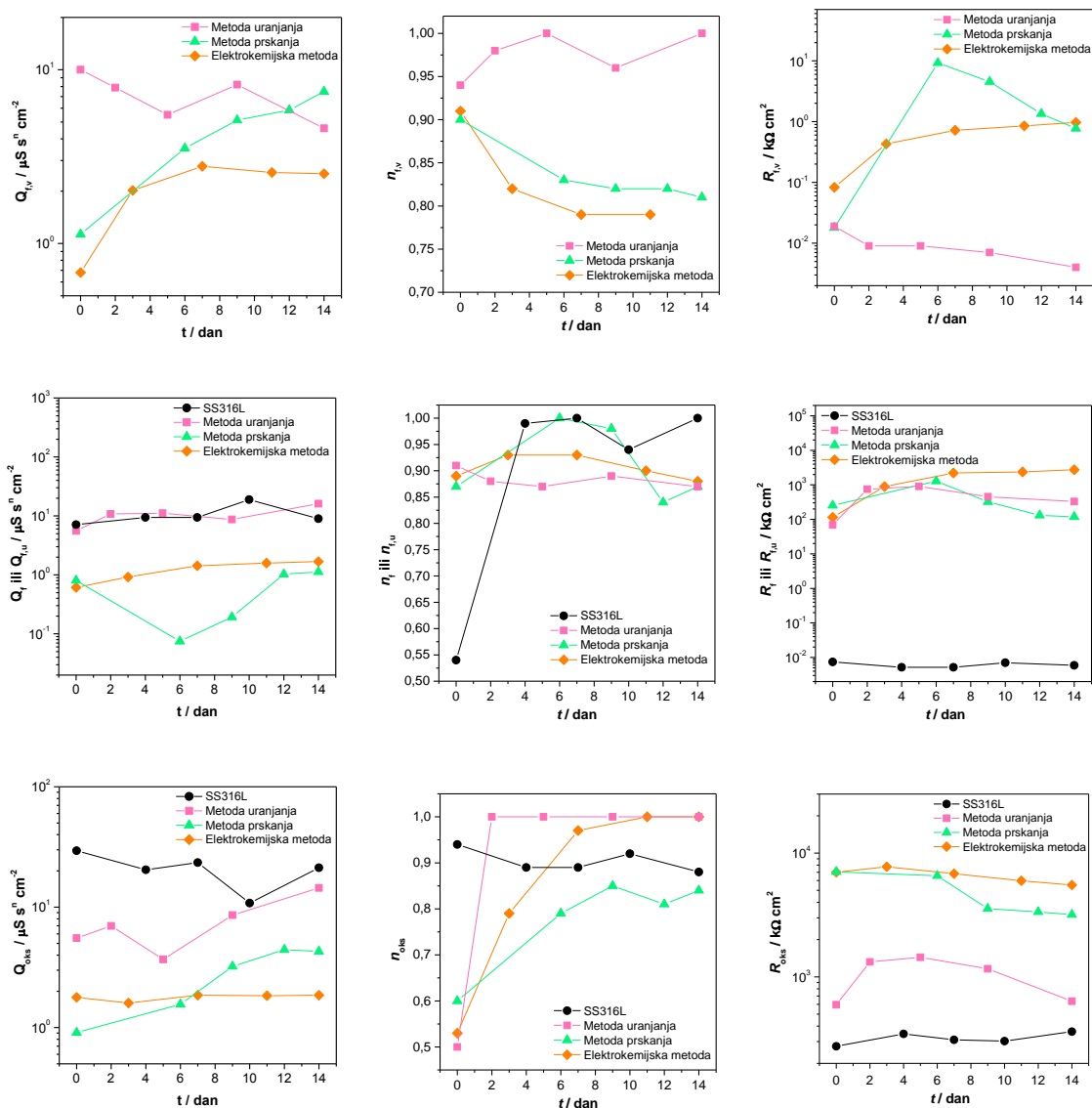


Slika 4.70. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja 1. (a i b) te 14. (c i d) dan mjerenja dobivenih ispitivanjem različitih metoda nanošenja filmova stearinske kiseline.

Na slici 4.70. prikazane su impedancijske krivulje za netretirani SS316L uzorak te uzorke tretirane stearinskom kiselinom 1. (a i b) te 14. (c i d) dan izlaganja korozivnom mediju. Analizom Bodeovog prikaza faznog kuta, može se uočiti da je najširi maksimum faznog kuta dobiven kod metode prskanja, što ukazuje na izražena kapacitivna svojstva filma. Isto tako, maksimumi krivulje 1. dan mjerenja kod metode prskanja i elektrokemijske metode pomaknuti su prema višim vrijednostima frekvencija u odnosu na netretirani uzorak, a filmovi dobiveni metodom uranjanja pokazuju najsličniji oblik krivulje kao i netretirani uzorak. Zadnji dan mjerenja uočava se promijenjeni izgled krivulja faznog kuta u odnosu na prvi dan. Kod krivulje za netretirani uzorak dolazi do proširenja maksimuma krivulje što se tipično uočava kod metala koji pasiviraju, dok se izgled krivulje faznog kuta za uzorak pripremljen uranjanjem znatno ne mijenja. Na krivuljama faznog kuta za uzorke dobivene prskanjem i elektrokemijskim postupkom jasno se uočava razdvajanje tri maksimuma faznog kuta.

Tretirani uzorci su svih dana mjerenja opisani 3RQ električnim modelom. Naime, kao i kod legure bakra i nikla polazi se od pretpostavke da kod uzoraka tretiranih s relativno visokom koncentracijom molekula organske kiseline ne nastaje samo monosloj, već i višeslojna struktura filma. Kako vanjski slojevi nisu kemijski vezani za površinu legure, za razliku od prvog sloja, ne može se isključiti da zbog kontakta s vodom dolazi do preslagivanja molekula, pri čemu se molekule mogu presložiti u homogenije i bolje organiziranije strukture, a može doći i do pojava struktura micelnog tipa te do djelomične desorpcije molekula s površine, što utječe na impedancijski spektar uzorka. Kao što je ranije objašnjeno, u 3RQ ekvivalentnom modelu, prvi krug opisuje vanjski porozni film, drugi opisuje svojstva unutarnjeg kompaktnog filma organske kiseline, a treći krug opisuje oksidni film na površini metala.

Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prethodno opisanih modela dobiveni su impedancijski parametri za navedene uzorke u vremenu, prikazani na slici 4.71.

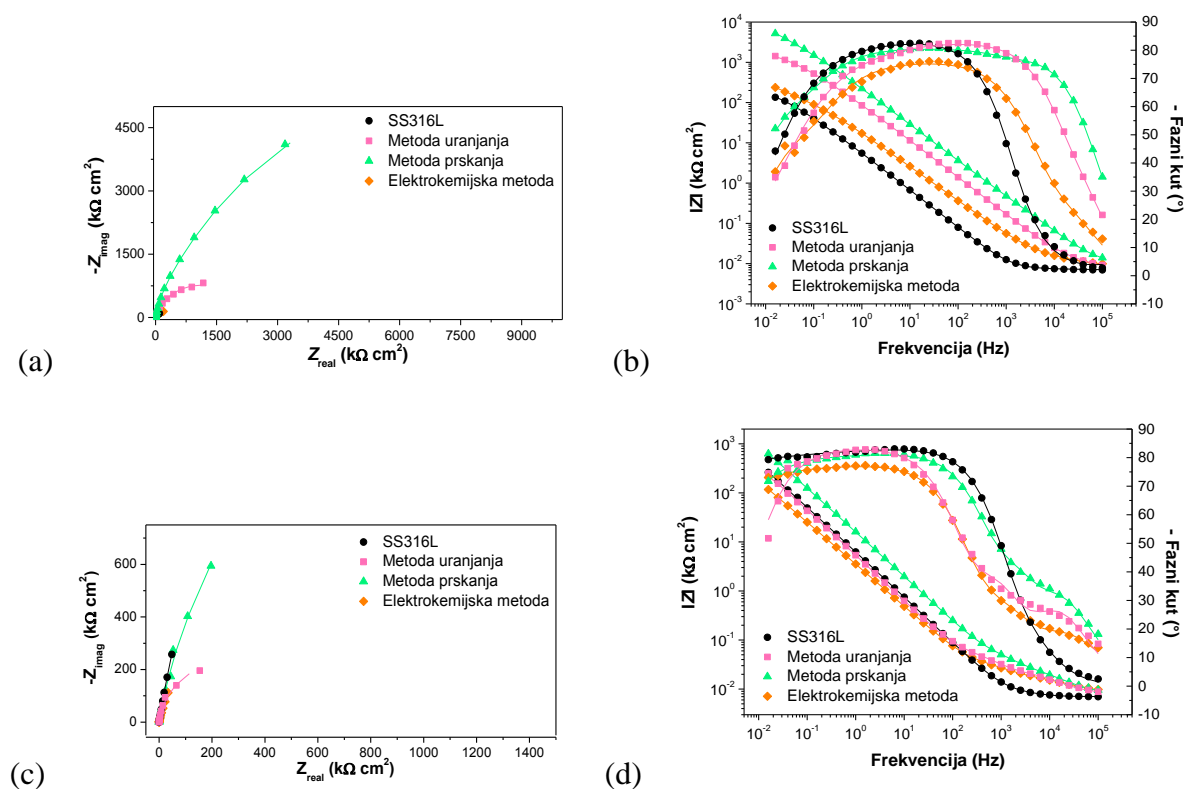


Slika 4.71. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu dobivenih ispitivanjem utjecaja metode nanošenja filmova stearinske kiseline.

Metodom uranjanja stearinske kiseline dobiva se najmanja debljina unutarnjeg i vanjskog filma (najviši konstantno fazni element) s najnižim vrijednostima otpora pora vanjskog filma i otpora oksidnog filma. Iako nisu zamijećene značajne razlike u izgledu krivulja Bodeovog prikaza ovisnosti faznog kuta o frekvenciji kod netretiranog te filma pripremljenog metodom uranjanja, ipak se iz dobivenih rezultata vidi da je došlo do nastanka zaštitnog filma SK. Metodom prskanja početno nastaje deblji film nego kod metode uranjanja, također i uz nešto veće vrijednosti otpora filma. Do 6. dana mjerenja dolazi do povećanja kapaciteta i rasta otpora pora vanjskog filma što se može povezati s reorganizacijom molekula u filmu uslijed kontakta s vodenim medijem. Nakon toga, vrijednost kapaciteta unutarnjeg i vanjskog filma počinje rasti uz smanjenje otpora pora filma, što se može pripisati ulasku vode i agresivnih

kloridnih iona uz sloj, uz moguću desorpciju vanjskih slojeva filma. Zbog toga vjerojatno dolazi i do porasta kapaciteta te otpora oksidnog filma na površini metala u vremenu. Najstabilnije vrijednosti impedancijskih parametara u vremenu dobivaju se elektrokemijskom metodom. Iako dolazi do blagog pada debljine vanjskog filma i rasta otpora pora filma u vremenu zbog transformacija u strukturi filma, to ne utječe na otpor unutarnjeg filma. On ostaje vrlo visokih i stabilnih vrijednosti otpora tijekom cijelog eksperimenta. Analogno tome, najmanje su i vrijednosti kapaciteta i otpora oksidnog filma koje ostaju gotovo nepromijenjene tijekom cijelog vremena izlaganja mediju što govori o stabilnosti filma, njegovim dobrim barijernim svojstvima i čvrstom vezanju na metalnu podlogu. Tako dobiveni rezultati upućuju na zaključak da se elektrokemijskom depozicijom pospješuje kemisorpcija molekula na površinu metalnog oksida. Isto tako potrebno je naglasiti da se ovom metodom, osim kontrole molekularne adsorpcije na međufaznoj površini između monosloja i supstrata te bolje korozijske otpornosti, znatno skraćuje i vrijeme pripreme uzoraka.

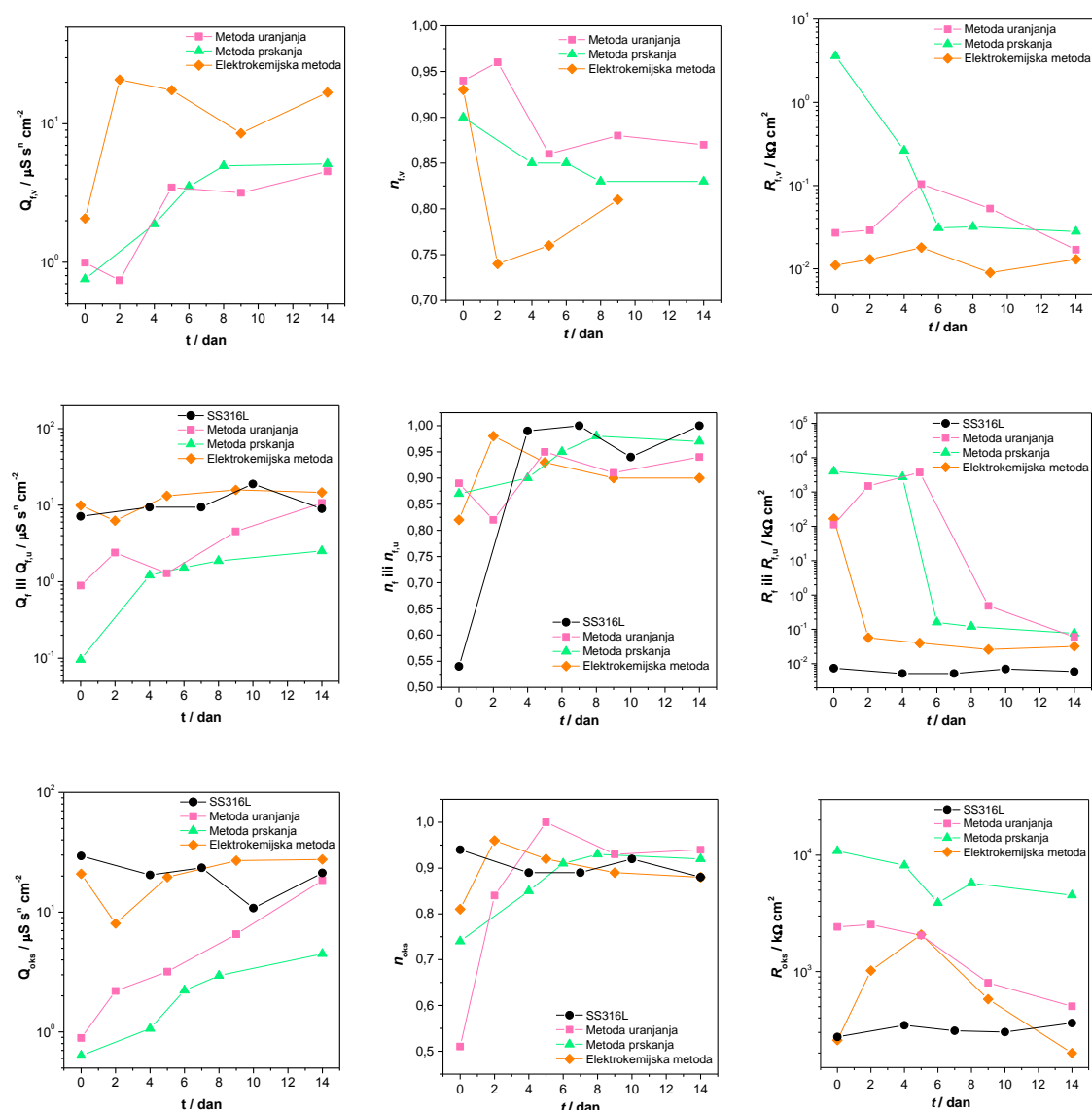
Nakon detaljnije analize filmova stearinske kiseline, na slici 4.72. prikazane su i impedancijske krivulje za uzorke tretirane ODPA prvi (a i b) te posljednji (c i d) dan izlaganja korozivnom djelovanju 3 % NaCl otopine.



Slika 4.72. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja 1. (a i b) te 14. (c i d) dan mjerenja dobivenih ispitivanjem različitih metoda nanošenja ODPA filmova.

Analizom Bodeovog prikaza faznog kuta, može se uočiti da je najširi maksimum krivulje faznog kuta dobiven kod metode prskanja, što ukazuje na pasivna svojstva površine. Promijenjeni izgled krivulja posljednji dan mjerenja, odnosno pojavljivanje dodatnog maksimuma na visokim frekvencijama povezuje se s nastankom vanjskog poroznog filma.

Analogno filmovima stearinske kiseline, i filmovi oktadecil fosfonske kiseline mogu se sve dane mjerenja dobro opisati s 3RQ električnim modelom, a usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima modela dobiveni su impedancijski parametri za navedene uzorke u vremenu izlaganja mediju, prikazani na slici 4.73.



Slika 4.73. Usporedba ovisnosti impedancijskih parametara o vremenu dobivenih ispitivanjem različitih metoda nanošenja filmova oktadecil fosfonske kiseline.

Iako se početno najdeblji organski film (najniži  $Q_{f,u}$ ) s najvećim otporom pora dobiva metodom prskanja, u vremenu dolazi do porasta ovih kapacitivnih vrijednosti i smanjenja otpora filma te su vrijednosti slične filmu formiranom metodom uranjanja što se može povezati s ulaskom elektrolita kroz pore filma i/ili desorpcije molekula iz vanjskih slojeva filma. Bez obzira na smanjenje otpora pora organskog filma, tijekom cijelog vremena provedbe eksperimenata dobivaju se najveći otpori oksidnog filma koji su relativno stabilni u vremenu za uzorak pripremljen metodom prskanja, dok metodom uranjanja dolazi do pada korozijske otpornosti i približavanja vrijednostima netretiranog uzorka 14. dan mjerenja. Kao što je i ranije navedeno, zbog nemogućnosti formiranja uređenog filma zbog nehomogene otopine iz koje se vršila depozicija, najlošiji rezultati dobiveni su elektrokemijskom metodom, što se očituje kroz najmanju debljinu vanjskog i unutarnjeg filma s najmanjim otporima. Kod uzorka pripremljenog ovom metodom dolazi nakon 6 dana do rasta kapaciteta te opadanja otpora oksidnog filma u vremenu, što se može pripisati činjenici da zbog razaranja zaštitnog filma dolazi do izlaganja površine metala vanjskom okolišu, kao u slučaju nezaštićenog metala, a vrijednosti otpora oksida 14. dan mjerenja su čak i niže od netretiranog uzorka.

Stoga, iz rezultata svih elektrokemijskih mjerenja može se zaključiti da se najbolja barijerna svojstva i korozijska otpornost postiže metodom prskanja oktadecil fosfonske kiseline, kao i u rezultatima dobivenim za leguru bakra i nikla.

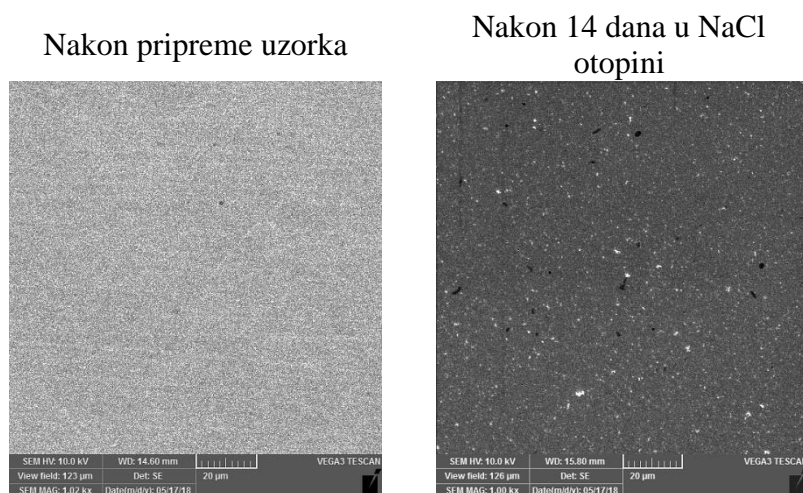
#### **4.2.4. Usporedba različitih metoda pripreme analizom površinskih karakteristika**

Osim elektrokemijskih mjerenja analizirane su i površinske karakteristike uzoraka dobivenih pojedinim načinom pripreme pretražnom elektronskom mikroskopijom te metodom mjerenja kontaktnog kuta, kojom je ispitana hidrofobnost površine, kako bi se povezao izgled i karakteristike površina s prethodno dobivenim rezultatima, a uređenost zaštitnih filmova ispitana je spektroskopskim metodama analize površina.

##### *4.2.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija*

Pretražnim elektronskim mikroskopom analiziran je izgled pojedinih svježe pripremljenih uzoraka i uzoraka nakon 14 dana izlaganja 3 % NaCl otopini.

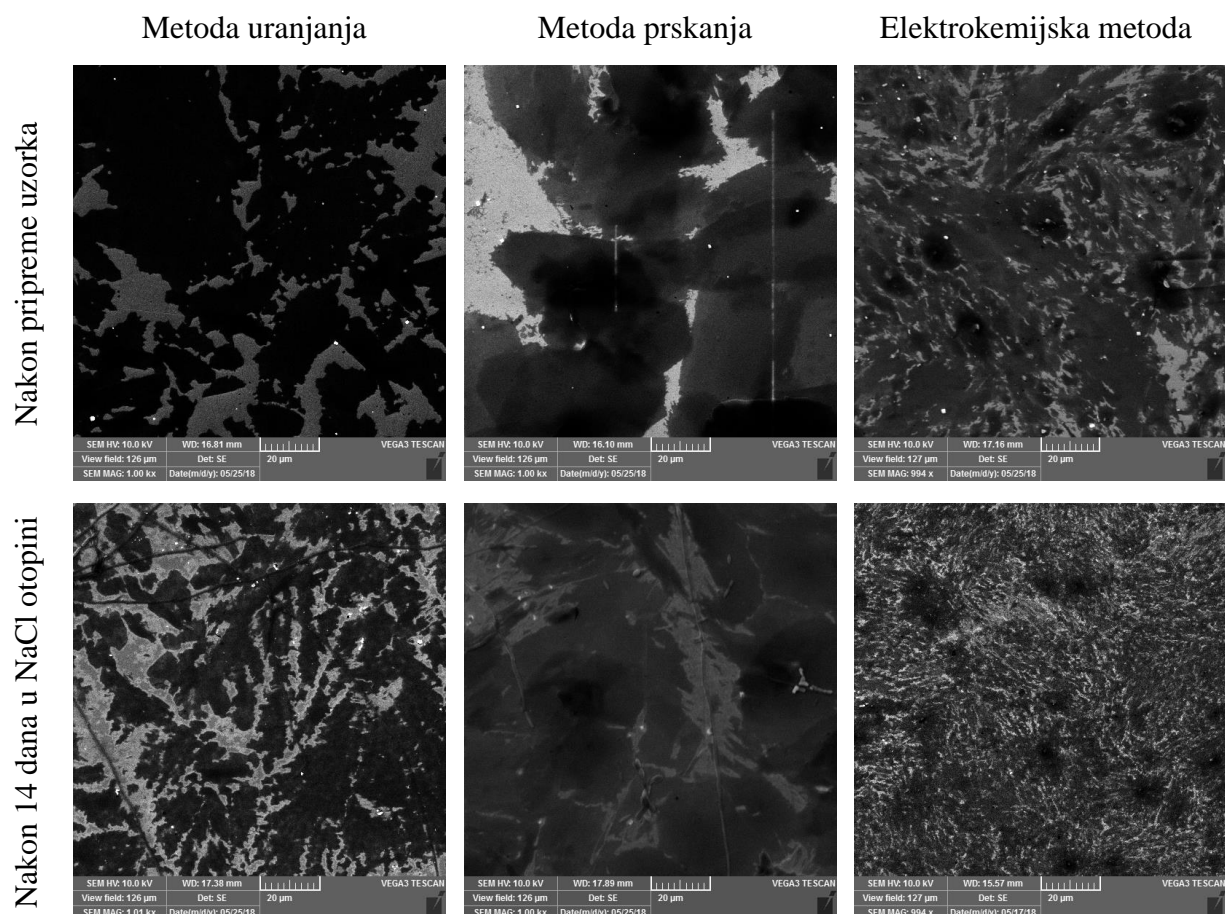




Slika 4.74. Netretirani SS316L uzorak prije (lijevo) i nakon (desno) 14 dana izlaganja NaCl otopini pri povećanju 1000x.

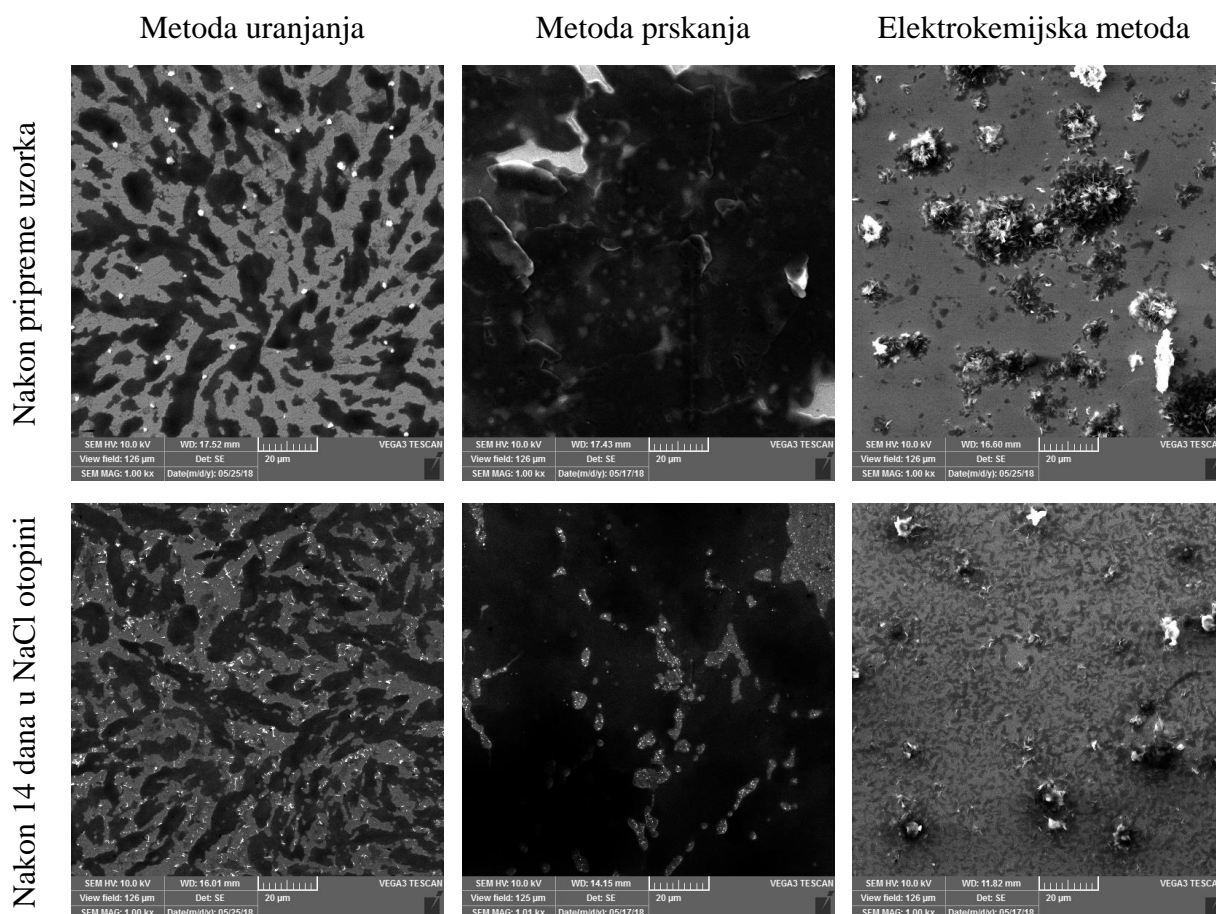
Na slici 4.74. prikazana je površina netretiranog SS316L uzorka. Analizom SEM slika uočava se da je površina uzorka koji nije bio izložen korozivnom mediju relativno homogena, dok se nakon izlaganja NaCl-u na površini netretiranog uzorka vidi da je došlo do oštećenja unutar oksidnog pasivnog filma. Crne točke pokazuju nastajanje rupičaste korozije, a došlo je i do nastanka korozijskih produkata.

Nakon analize netretiranog uzorka, analizirane su i površine različito pripremljenih filmova SK (slika 4.75.) te ODPa (slika 4.76.) nakon pripreme uzorka te nakon 14 dana izlaganja NaCl otopini.



Slika 4.75. Filmovi stearinske kiseline pripremljeni metodom uranjanja, prskanja te elektrokemijskom metodom prije (gornje slike) i nakon (donje slike) 14 dana izlaganja NaCl otopini pri povećanju od 1000x.

Analizom uzoraka tretiranih SK nakon pripreme, najhomogeniju površinu s najmanjim brojem pukotina u filmu pokazuje uzorak pripremljen elektrokemijskom depozicijom, dok metodom prskanja i uranjanja nastaju filmovi veće debljine, što je vidljivo iz tamnije boje filma. Nakon 14 dana izlaganja korozivnom mediju, jasno se vidi da je kod metode uranjanja došlo do djelomične desorpcije filma sa površine i do nastanka manje količine korozivskih produkata, dok je kod metode prskanja i elektrokemijske metode došlo do transformacije filma, no ne uočava se značajan broj pukotina u filmu ni korozivski produkti na površini.

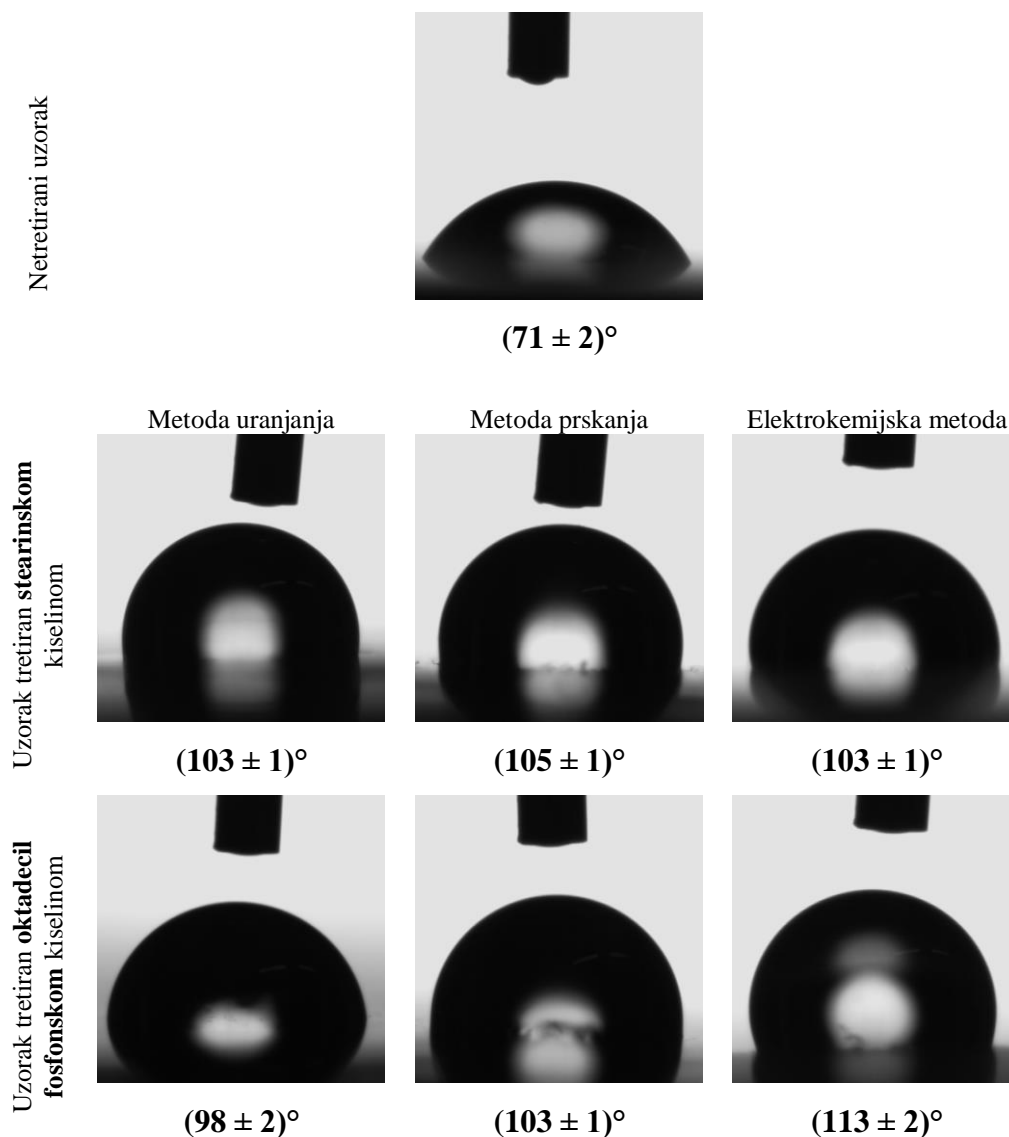


Slika 4.76. Filmovi oktadecil fosfonske kiseline pripremljeni metodom uranjanja, prskanja te elektrokemijskom metodom prije i nakon 14 dana izlaganja NaCl otopini pri povećanju od 1000x.

Metodom uranjanja nastaju djelomične deblje strukture ODP filmova, a nakon 14 dana izlaganja može se jasno vidjeti da na svjetlijim dijelovima površine, koji se tumače kao tanji filmovi, nastaju manje količine korozivskih produkata. Metodom prskanja nastaju puno deblji filmovi te se može zamijetiti da je filmom prekrivena cijela površina uzorka. Nakon izlaganja korozivnom mediju došlo je do manjih oštećenja u filmu, no debeli filmovi i dalje prekrivaju veći dio površine. Elektrokemijskom depozicijom nastaju trodimenzijske nakupine koje se desorbiraju s površine tijekom izlaganja korozivnom mediju, a na površini su nakon 14 dana izlaganja vidljive nakupine nešto drugačije strukture koje vjerojatno predstavljaju korozivne produkte. Takvi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim elektrokemijskim mjerenjima.

## 4.2.4.2. Kontaktni kut

Sljedeći postupak karakterizacije površina bio je mjerenje kontaktnog kuta vlaženja površina vodom, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.77.



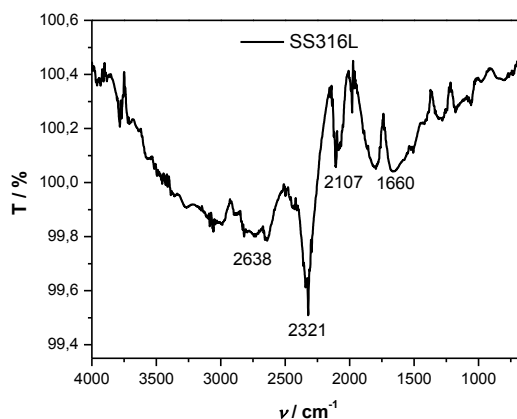
Slika 4.77. Kontaktni kutovi vlaženja netretiranog čelika te filmova stearinske i oktadecil fosfonske kiseline nanese različitim metodama pripreme.

Vrijednosti kontaktnog kuta vode kod netretiranog uzoraka upućuju na to da su oksidirane površine čelika hidrofilne, dok vrijednosti svih tretiranih uzoraka ukazuju da su modificirane površine hidrofobne. Kod većine tretiranih uzoraka dobivene su vrijednosti kontaktnih kutova vode između 103° i 105°, što ukazuje da su molekule u filmovima dobro orijentirane i uređene pa je samo završna metilna skupina lanca u kontaktu s okolnom tekućinom, što je ranije objašnjeno na leguri bakra i nikla. No, kod ODPa filma

pripremljenog metodom uranjanja, dobivena je niža vrijednost kontaktnog kuta, a to upućuje na zaključak da se ovom metodom dobiva film manje gustoće slaganja metilnih skupina na međupovršini. Kao posljedica raste slobodna energija površine te se smanjuje kontaktni kut. Kod elektrokemijski deponiranog ODPA filma, gustoća slaganja molekula je veća od navedene te se takav rezultat može povezati s većom hrapavosti površine zbog nastanka trodimenzijskih struktura<sup>185</sup>, što je i dobiveno analizom izgleda površine pretražnom elektronskom mikroskopijom.

#### 4.2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala prvo je provedena na netretiranom uzorku nehrđajućeg čelika koji je prethodno oksidiran u jednakim uvjetima (25 °C, 24 h) kao što su oksidirani i uzorci koji su potom tretirani kiselinom.

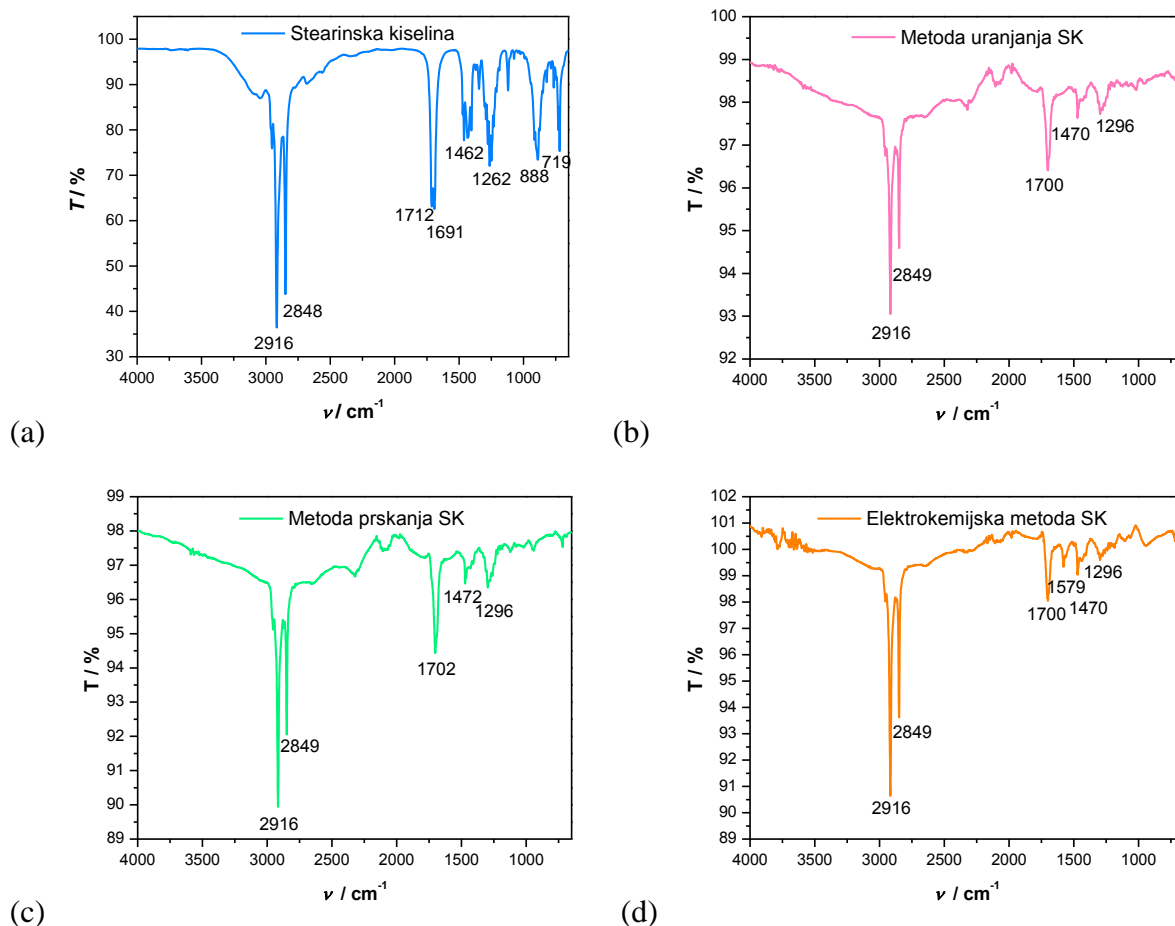


Slika 4.78. FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka.

FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka, prikazan na slici 4.78., pokazuje apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva od 1660 do 2638  $\text{cm}^{-1}$ . Budući da se kod tretiranih uzoraka zapravo radi o vrlo tankim filmovima, moguće je da će pri analizi biti vidljive navedene apsorpcijske vrpce, ovisno o debljini samoga filma. Stoga će iste biti zanemarene u daljnjim analizama.

#### Karakterizacija filmova stearinske kiseline

Nakon analize netretiranog uzorka, napravljena je FTIR-ATR analiza čistog praha SK te filmova adsorbiranih na površinu SS316L različitim metodama pripreme. Dobiveni spektri prikazani su na slici 4.79. te u tablici 4.24.



Slika 4.79. FTIR-ATR spektar čistog praha (a) te filmova stearinske kiseline nanosene: (b) metodom uranjanja, (c) metodom prskanja te (d) elektrokemijskom metodom.

Tablica 4.24. Rezultati FTIR-ATR analize uzoraka pripremljenih različitim metodama.

SKUPINA	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Metoda uranjanja	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Metoda prskanja	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Elektrokemijska metoda
C–O	1315 – 1200	1296	1296	1296
COO <sup>-</sup> (sim)	1470 – 1360	1470	1472	1470
COO <sup>-</sup> (asim)	1650 – 1550	–	–	1579
C=O	1820 – 1670	1700	1702	1700
–CH <sub>2</sub> (sim)	≤ 2850	2849	2849	2849
–CH <sub>2</sub> (asim)	≤ 2918	2916	2916	2916
FWHM	< 35	14	13	15

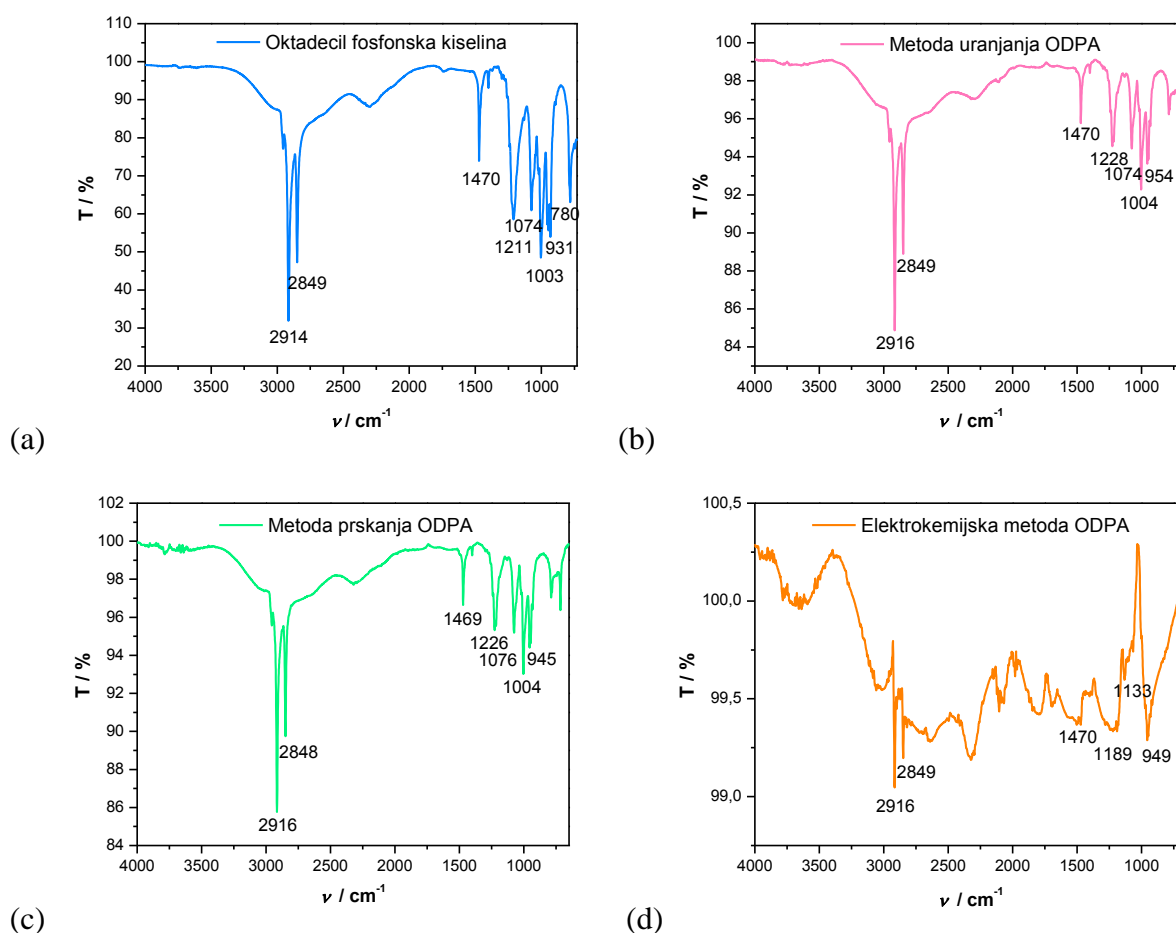
Iz položaja vrpce simetričnih i asimetričnih modula istezanja CH<sub>2</sub> skupina u području valnih brojeva od 3000 do 2750  $\text{cm}^{-1}$ , prikazanih na slici 4.79. te u tablici 4.24., mogu se dobiti podaci o molekularnom poretku u monosloju.<sup>96,208</sup> Budući da FTIR-ATR spektar uzoraka tretiranih SK sa sve tri metode pokazuje apsorpcijske vrpce karakteristične za

asimetrične i simetrične vibracije CH<sub>2</sub> skupine pri vrijednostima nižim od 2918 i 2850 cm<sup>-1</sup>, može se zaključiti da su na površinama vezani dobro uređeni filmovi. Isto tako, iz širine vrpce asimetričnog CH<sub>2</sub> istežanja može se odrediti uređenost i pakiranje alifatskih lanaca u monosloju, odnosno mjera konformacijske uređenosti alkilnih lanaca u samoorganizirajućem filmu. Budući da je grafički određeno da je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} < 18 \text{ cm}^{-1}$  za sloj SK adsorbiran sa sve tri metode pripreme, rezultat upućuje na zaključak da su molekule usko pakirane unutar filma, odnosno razmak između molekula je minimalan.

Osim karakterizacije vrpce simetričnih i asimetričnih modula istežanja CH<sub>2</sub> skupina, u literaturi<sup>210</sup> se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpce i za druge funkcionalne skupine koje su sastavni dio ispitivanih molekula. Kao i kod legure bakra i nikla, budući da su filmovi dobiveni svim metodama višeslojne deblje strukture, ne može se sa sigurnošću tvrditi kojim načinom su vezani za površinu metalnog oksida. No, može se uočiti da kod filmova formiranih sa sve tri metode prisutnost vrpce karakterističnih za COO–istežanja ukazuje na to da su određene molekule na analiziranom dijelu površine potpuno disocirale, dok prisutnost vrpce karakterističnih za vibraciju C=O veze u –COOH skupini može ukazivati da karboksilna skupina podliježe djelomičnoj disocijaciji kako bi formirala površinski karboksilat. Uzrok pojave vrpce karakterističnih za C=O vezu mogu biti i nevezane karboksilne skupine u višeslojnoj strukturi. Za razliku od ispitivanja na CuNi leguri, kod filmova SK dobivenih elektrokemijskom metodom na čeliku vidljiva je vrpca koja odgovara C=O skupini, odnosno dobiveni rezultat ne upućuje na to da se zaštitni film dominantno sastoji od metalnih stearata. Ipak, uočava se slabiji relativni intenzitet (gledan s obzirom na intenzitet CH<sub>2</sub> vibracija) ove vrpce u odnosu na one dobivene kod metode prskanja i uranjanja pa se stoga ne može u potpunosti isključiti i nastajanje stearata. Kako bi se to istražilo, ovi uzorci su također dodatno karakterizirani Ramanovom spektroskopijom.

#### *Karakterizacija filmova oktadecil fosfonske kiseline*

Nakon analize filmova stearinske kiseline, napravljena je FTIR-ATR analiza filmova oktadecil fosfonske kiseline adsorbirane na površinu SS316L različitim metodama pripreme. Dobiveni spektri prikazani su na slici 4.80. te u tablici 4.25.



Slika 4.80. FTIR-ATR spektar čistog praha (a) te filmova oktadecil fosfonske kiseline pripremljenih: (b) metodom uranjanja, (c) prskanja te (d) elektrokemijskom metodom.

Tablica 4.25. Rezultati FTIR-ATR analize uzoraka pripremljenih različitim metodama.

SKUPINA	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Uranjanje	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Prskanje	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ Elektrokemijski
P–O	1150 – 1000	1074, 1004	1076, 1004	1133
P=O	1335 – 1150	1228	1226	1185
P–O–H	950 – 900	947	945	949
–CH <sub>2</sub> deformacija sjeckanja	1405 – 1470	1470	1469	1470
–CH <sub>2</sub> (sim)	≤ 2850	2849	2848	2849
–CH <sub>2</sub> (asim)	≤ 2918	2916	2916	2916
FWHM	< 35	13	13	16

FTIR-ATR spektri filmova oktadecil fosfonske kiseline svim metodama nanošenja pokazuju vrijednosti  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{sim}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asim}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje da su na površini vezani dobro uređeni filmovi okarakterizirani alkilnim lancima u trans konfiguraciji

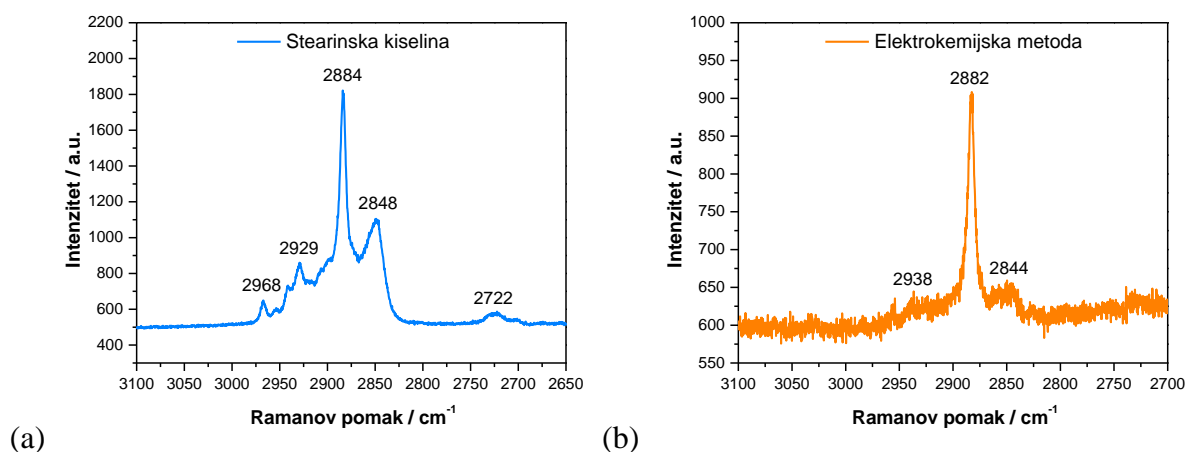


uz nagib svih lanaca pod istim kutom. Iz grafičkog prikaza izračunate su i FWHM vrijednosti te je dobiveno da je  $\text{FWHM}(\text{CH}_2)_{\text{asim}} < 18 \text{ cm}^{-1}$  za sve metode nanošenja filmova. Ovaj rezultat upućuje na zaključak da su molekule vrlo dobro konformacijski uređene i jako usko pakirane unutar filma, odnosno udaljenost između dvije susjedne molekule u filmu je minimalna.

U fosfonskoj adhezijskoj funkcionalnoj skupini ( $-\text{PO}_3\text{H}$ ) prisutna su tri kisikova atoma pa je fosfonskim kiselinama omogućen mono-, bi- i tridentatni način vezanja u kombinaciji s mogućim elektrostatskim i interakcijama vodikovim vezama. Prisutnost i odsutnost karakterističnih apsorpcijskih područja skupina,  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}$  i  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ , upućuje na način na koji je kiselina vezana na površinu metala. Kao i kod SK, budući da su filmovi dobiveni svim metodama višeslojne deblje strukture, ne može se sa sigurnošću tvrditi kojim načinom su vezani za površinu metalnog oksida. No, može se uočiti kako je elektrokemijskom metodom dobiveni intenzitet apsorpcije IR zračenja znatno slabiji u odnosu na druge filmove pa se može zaključiti da nastaje tanak film.

#### 4.2.4.4. Ramanova spektroskopija

Analogno CuNi leguri, elektrokemijski deponirani filmovi SK na površini SS316L dodatno su karakterizirani Ramanovom spektroskopijom kako bi se utvrdile karakteristične vrpce skupina u  $\nu(\text{C}-\text{C})$  i  $\nu(\text{C}-\text{H})$  područjima. Na slici 4.81. prikazan je Ramanov spektar  $\nu(\text{C}-\text{H})$  područja za čisti prah SK (a) te za film SK adsorbiran na oksidnu površinu čelika (b), a u tablici 4.26. dan je pregled dobivenih vrijednosti Ramanovog pomaka s pripadajućim karakterističnim skupinama. Zanimljive vrpce u tom području su  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{CH}_3)$  te  $\nu_a(\text{CH}_2)$ .



Slika 4.81. Ramanov spektar u  $\nu(\text{C}-\text{H})$  području: (a) čiste stearinske kiseline te (b) filma stearinske kiseline adsorbiranog na površinu nehrđajućeg čelika.

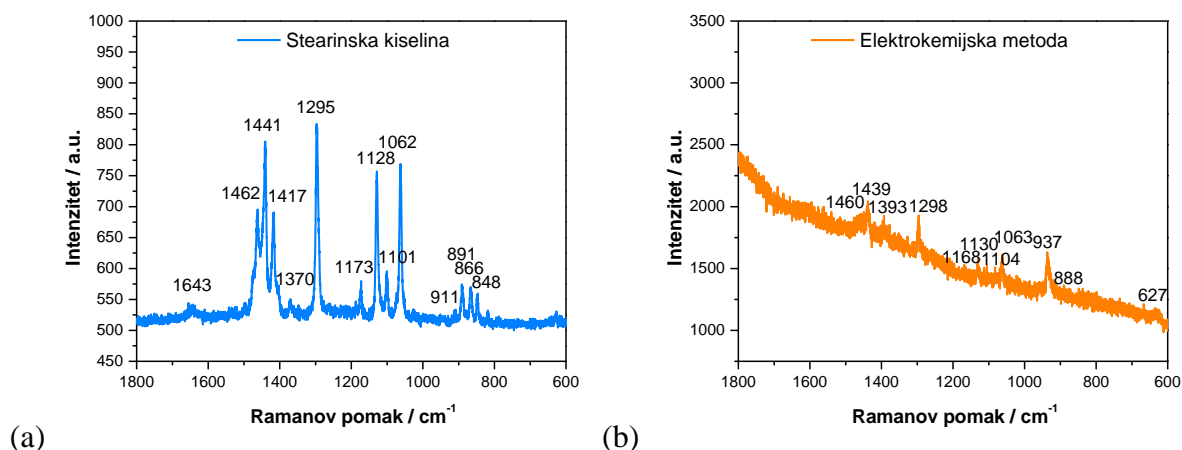
Tablica 4.26. Ramanov pomak za karakteristične vrpce u  $\nu(\text{C-H})$  području.

SKUPINA	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Prah čiste SK	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$ Film SK na SS
$-\text{CH}_2$ (sim)	2848	2844
$-\text{CH}_3$	2884	2882
$-\text{CH}_2$ (asim)	2929	2938
$I(\text{CH}_2_{\text{asim}}) / I(\text{CH}_3)$	2,0	1,4

Iz vrijednosti metilenskog omjera,  $I(\text{CH}_2_{\text{asim}}) / I(\text{CH}_3)$ , mogu se dobiti podaci o stupnju uređenosti molekula organskih kiselina, odnosno o gustoći pakiranja molekula u filmu.<sup>217</sup> Budući da čista kristalinična SK ima vrlo visoki omjer, od oko 2,0, što ukazuje na visok stupanj uređenosti, ukoliko se uspoređi sa spektralnim odzivom alkilnih lanaca filma SK adsorbirane na oksidnu površinu supstrata, može se zaključiti da su molekule adsorbirane na površinu manje uređene nego u strukturi čiste kiseline. Isto tako, ako usporedimo dva različita supstrata, jasno se vide razlike u uređenosti, spektar SK adsorbirane na CuNi na slici 4.58. ukazuje da je flim manje uređen, nego film SK na SS na slici 4.81., što se vidi iz manjeg omjera metilenskog intenziteta od 1,2 za CuNi u odnosu na 1,4 za SS. Različite vrijednosti intenziteta mogu biti posljedica različite interakcije adhezijske skupine s površinom. Razlog za navedeno može biti različit nagib pod kojim se veže kiselina na površinu supstrata<sup>217</sup> uslijed razlika u sastavu i strukturi supstrata. Naime, istraživanjima<sup>93,245,246</sup> je pokazano da kada se SK adsorbira na površine Ag i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , veže se u nešto drugačijoj orijentaciji i pod drugačijim kutom nagiba. Isto tako, alkanoične se kiseline adsorbiraju na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  površinu na Lewisova kiselinska mjesta kroz jedan kisikov atom s nagibom od cca  $10^\circ$  u odnosu na površinu, dok se na Ag površinu adsorbiraju kao alkanoti s oba kisikova atoma preko delokaliziranih dvostrukih veza s alkilnim lancem položenim okomito na površinu. Prema tome, samo vezanje ovisit će o sastavu metalnih oksida i njihovoj reaktivnosti s odgovarajućom funkcionalnom adhezijskom skupinom. Na samu reaktivnost značajno utječe broj hidroksilnih skupina i izoelektrična točka metala te  $\text{p}K_a$  organske kiseline. Kako je u ovim istraživanjima korištena ista organska kiselina na različitim metalnim supstratima, površinske karakteristike supstrata definirati će uređenost filma. Stoga, veći broj hidroksilnih skupina te veća izoelektrična točka dovest će do jače reaktivne površine prema kiselini, što će rezultirati boljom koordinacijom pri vezanju s površinom.<sup>118</sup> U istraživanjima Ramana i sur.<sup>14</sup> koji su proučavali navedene parametre koji utječu na vezanje kiselina na različitim oksidima, dobiveno je također da karboksilna kiselina reagira stabilnije sa željezovim i kromovim

oksidima, koji čine najveći postotak sastava oksida na površini SS316L, pa tako formira uređenije filmove, nego s niklovim oksidima. Stoga, visoki udio nikla u ispitivanoj CuNi leguri može biti ograničavajući čimbenik te uzrokovati formiranje manje uređenog filma.

Na slici 4.82. prikazan je Ramanov spektar  $\nu(\text{C}-\text{C})$  područja za čisti prah te film SK adsorbiran na površinu legure, a u tablici 4.27. dan je pregled dobivenih vrijednosti Ramanovog pomaka s pripadajućim karakterističnim skupinama.



Slika 4.82. Ramanov spektar u  $\nu(\text{C}-\text{C})$  području: (a) čiste stearinske kiseline, (b) filma stearinske kiseline adsorbiranog na površinu nehrđajućeg čelika.

Tablica 4.27. Ramanov pomak za karakteristične vrpce u  $\nu(\text{C}-\text{C})$  području.

SKUPINA	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$
	Prah čiste SK	Film SK na SS
C=O istezanje	1643	–
CH <sub>2</sub> ljuljanje	1462	1460
CH <sub>2</sub> svijanje	1441	1439
CH <sub>2</sub> svijanje	1417	–
CH <sub>3</sub> sim. deform.	1370	1393
CH <sub>2</sub> uvrtnje + CH <sub>2</sub> ljuljanje	1295	1298
CH <sub>2</sub> uvrtnje + CH <sub>2</sub> ljuljanje	1173	1168
C–C istezanje + C–C–C deform.	1128	1130
C–C istezanje + C–C–C deform.	1101	1101
C–C istezanje + C–C–C deform.	1062	1063
C–H deform. ili CH <sub>2</sub> ljulj. + CH <sub>2</sub> uvrt.	–	937
C–C' (karboksilno) istezanje	911	–
CH <sub>3</sub> ljulj. + C–C istezanje	891	888
CH <sub>2</sub> ljulj. + CH <sub>2</sub> uvrt.	866	–
CH <sub>2</sub> ljulj. + CH <sub>2</sub> uvrt.	848	–
Me–O	–	627

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti kako kod filma adsorbiranog na površinu čelika nije vidljiva vrpca karakteristična za simetrično istezanje karbonilne skupine pri  $1643\text{ cm}^{-1}$  koja je prisutna kod praha SK pa se može zaključiti da je došlo do pucanja C=O veze i zamjene s karboksilatima. Isto tako, odsutnost vrpce za C–C' istezanje, kao i vrpce pri  $1417\text{ cm}^{-1}$  te  $866$  i  $848\text{ cm}^{-1}$ , a pojavljivanje nove vrpce povezane s  $\text{CH}_2$  vibracijama ljučenja na  $937\text{ cm}^{-1}$ , dodatno ukazuju da na površini nastaje metalni stearat. U dobivenom spektru može se uočiti vrpca niskog intenziteta na  $627\text{ cm}^{-1}$ . Navedena vrpca označava Me–O vibracije, a kako ista nisu pronađena u spektru čiste SK, a pronađena je i u literaturi<sup>216,241</sup> za bakrove palmitate, stearate i azelate na  $623\text{ cm}^{-1}$ , uz sve prethodno navedene karakteristične vibracije, dokaz je stvaranja kompleksa na površini legure. S obzirom da se priprema filmova provodila anodnom polarizacijom nije isključeno da stearati postoje i u gornjim slojevima filma (zbog polarizacijom oslobođenih metalnih iona), a ne samo u prvom sloju vezanom uz metalnu podlogu.

Zaključno, elektrokemijskom depozicijom SK te metodom prskanja ODPa formiraju se relativno reproducibilni, stabilni, dobro uređeni i usko pakirani te korozijski otporni filmovi pa obje metode imaju potencijala zamijeniti konvencionalnu metodu uranjanja. Zbog zahtjevnosti i dugotrajnosti daljnjih ispitivanja stabilnosti zaštitnih filmova u realnim uvjetima primjene, odabrana je samo metoda prskanja ODPa filmova zbog veće praktičnosti u potencijalnoj primjeni.

### **4.3. Dugoročna ispitivanja stabilnosti zaštite filmova u stacionarnim uvjetima u prirodnim vodama**

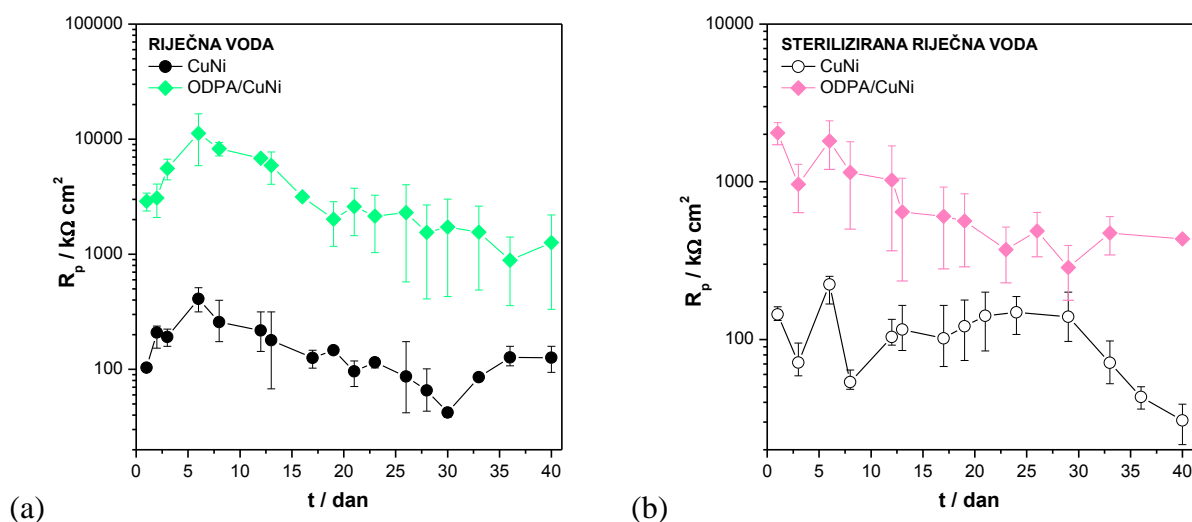
Nakon definiranja optimalnih uvjeta nanošenja organskog filma stearinske i oktadecil fosfonske kiseline sa sve tri metode na obje legure, film oktadecil fosfonske kiseline nanesen metodom prskanja izabran je za daljnja ispitivanja u realnim uvjetima primjene. Nakon ispitivanja provedenih u 3 % NaCl otopini koja simulira morsku vodu, ispitana je trajnost korozijske zaštite u prirodnim vodama, riječnoj i morskoj, kako bi se uvidjelo postoje li značajnije razlike u korozijskom ponašanju tretiranih i netretiranih uzoraka u realnim uvjetima primjene. Naime, u prirodnim vodama legure podliježu različitim korozijskim procesima, ne samo dobro poznatim abiotičkim korozijskim procesima, već i specifičnim biotičkim mikrobiološki uzrokovanim oblicima korozije. Kako bi se lakše razlučilo u kojoj je mjeri korozijski proces uzrokovan elektrokemijskim procesima, a u kojoj djelovanjem

mikroorganizama, paralelno je praćeno ponašanje metala u prirodnim medijima te u istim vodama uvjetno steriliziranim metodom membranske filtracije.

### 4.3.1. Ispitivanja na leguri bakra i nikla

#### 4.3.1.1. Riječna voda

Korozijsko ponašanje tretiranih i netretiranih CuNi uzoraka praćeno je mjerenjem polarizacijskog otpora tijekom 40 dana izloženosti pojedinom mediju, prikazano na slici 4.83.



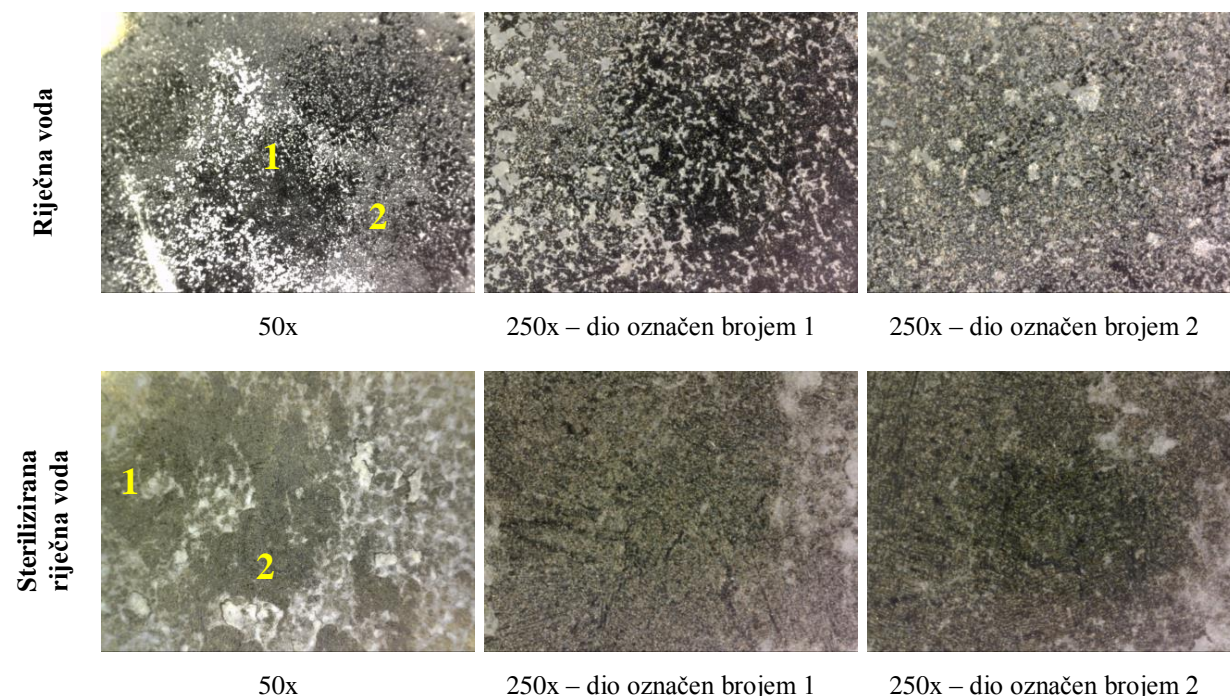
Slika 4.83. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za netretirane i tretirane uzorke u: (a) prirodnoj te (b) steriliziranoj riječnoj vodi.

Uspoređujući vrijednosti polarizacijskih otpora netretiranih uzoraka u prirodnoj i steriliziranoj riječnoj vodi može se uočiti obrnuti trend. Kod uzorka uronjenog u prirodni medij početno dolazi do rasta polarizacijskog otpora do 7. dana pa potom do pada do 30. dana, nakon čega otpor ponovno raste, dok u steriliziranom mediju nakon početnih oscilacija, dolazi do blagog rasta polarizacijskog otpora zbog stvaranja oksidnog filma, no nakon 30. dana dolazi do naglog pada vrijednosti otpora. Zbog razlika dobivenih trendova može se izvesti zaključak da u prirodnom mediju korozijskim procesima doprinosi aktivnost mikroorganizama. Naime, u literaturi se najčešće navodi da interakcija mikroorganizama s metalnom površinom uzrokuje mikrobiološki uvjetovanu koroziju koja se najčešće ispoljava u obliku lokaliziranih korozijskih napada (rupičasta korozija, korozija u procijepu, potaknuta galvanska i sl.)<sup>30,242,247–249</sup>, što se može očitovati naglim padom vrijednosti polarizacijskog otpora. No, s druge strane, brojna su istraživanja<sup>250–258</sup> pokazala da može doći i do inhibirajućeg djelovanja biofilma, najčešće na jednoliku koroziju, što se može vidjeti iz

porasta polarizacijskog otpora netretiranog uzorka u prirodnom mediju. Pri tome se navodi da su mehanizmi inhibicije povezani s formiranjem difuzijske barijere za korozijske produkte koji tako sprječavaju otapanje metala, trošenjem kisika metaboličkim procesima aerobnih bakterija reducira se koncentracija reaktanta na metalnoj površini, proizvodnjom metaboličkih produkata koji djeluju kao inhibitori (npr. siderofori) ili specifičnih antibiotika koji sprječavaju proliferaciju primjerice sulfat-reducirajućih bakterija i formiranjem pasivnog filma koji sprječava prodor agresivnih iona do metalne površine.

Tretirani uzorci CuNi legure pokazuju barem 10 puta veću otpornost prema koroziji u odnosu na netretirane uzorke, a vrijednosti dobivenih polarizacijskih otpora čak su i nešto veće u prirodnom mediju, vjerojatno zbog stvaranja biofilma na površini. Kako bi se potvrdio nastanak biofilma te analiziralo stanje površine nakon 40 dana izlaganja, analizirana je površina svih uzoraka optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

#### *Netretirani CuNi uzorak*



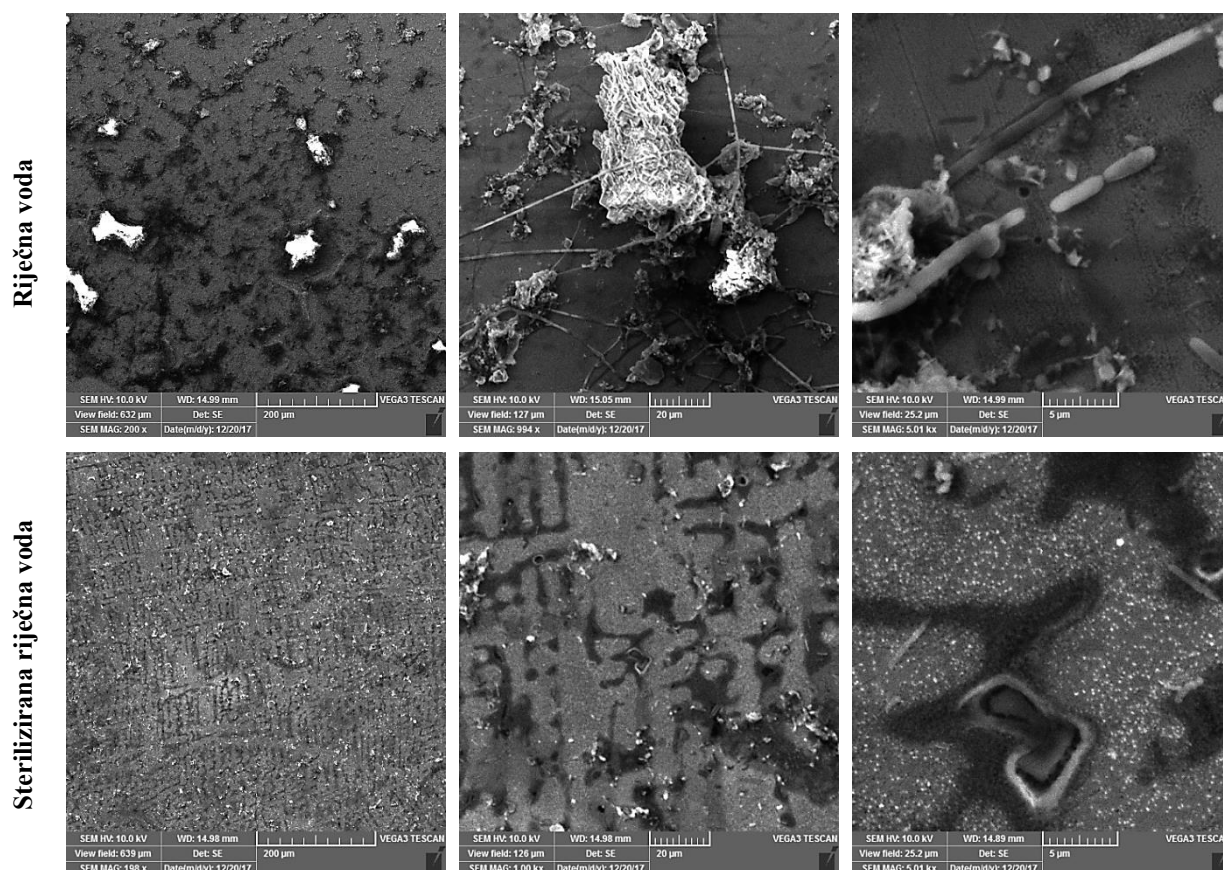
Slika 4.84. Netretirani uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj riječnoj vodi (donje slike) snimljen optičkim mikroskopom pri povećanjima od 50x (lijeve slike) te 250x (srednje i desne slike).

Površine netretiranih uzoraka CuNi legure prethodno uronjenih u prirodni i sterilizirani medij analizirane su optičkim mikroskopom, što je prikazano na slici 4.84. Budući da se pri



povećanju od 50x (lijeve slike) jasno vidi da prekrivenost nije jednolika po površini nego su na mjestima prisutni deblji slojevi, označeni su različiti dijelovi površine koji su uvećani i 250x (srednje slike su označene brojem 1, a desne su označene brojem 2). Prikazanim slikama može se jasno potvrditi prethodna pretpostavka, da na površinama izloženim prirodnom mediju nastaje biofilm koji dodatno doprinosi povećanju polarizacijskog otpora. Isto tako, jasno se vidi da uzorak uronjen u sterilizirani medij na površini ima značajno više korozivskih produkata, što je u skladu s dobivenim smanjenjem vrijednosti polarizacijskog otpora zbog intenzivnijeg odvijanja korozivskog procesa nakon 30 dana izlaganja korozivnom mediju.

Kako bi se bolje dobio uvid u morfologiju površine, uzorci su snimljeni i pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima od 200x, 1000x te 5000x, što je prikazano na slici 4.85.



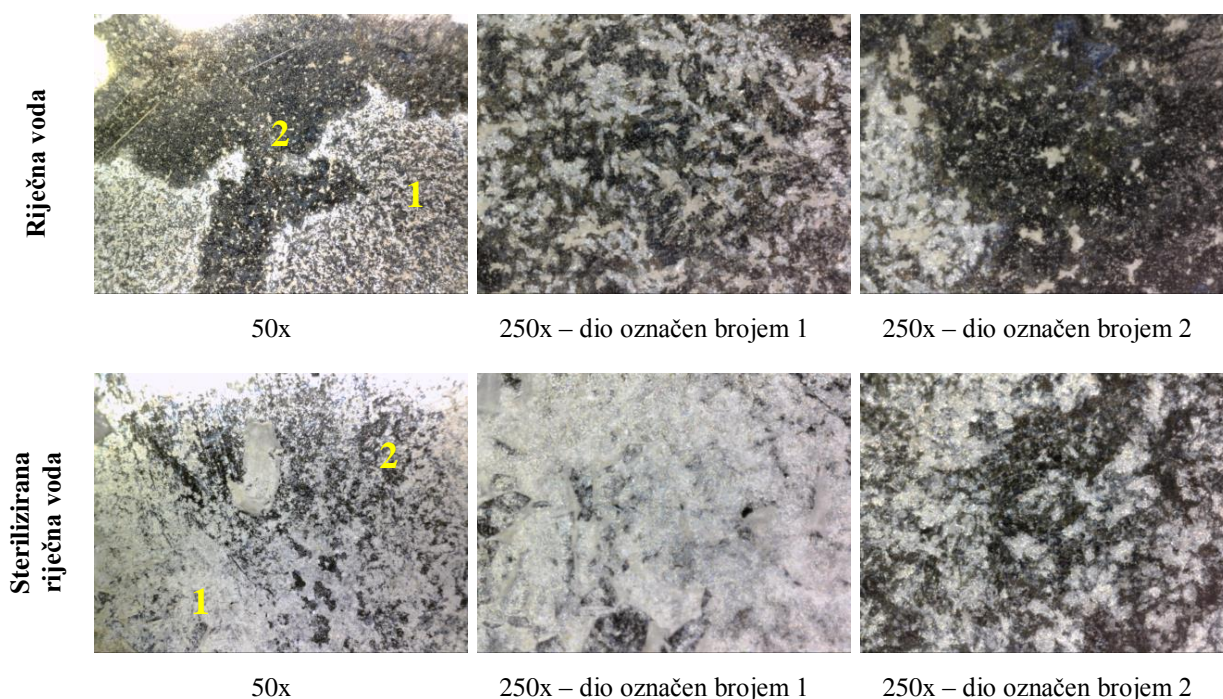
Slika 4.85. Netretirani uzorak CuNi legure nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj (donje slike) riječnoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima 200x, 1000x te 5000x.

Na povećanju 200x jasno se može vidjeti da je cijela površina kod uzoraka CuNi legure uronjenih u oba medija prekrivena korozivskim produktima, pri čemu se kod prirodnog medija

uočava stvaranje nakupina na površini koje se ne uočavaju u steriliziranom mediju. Promotrela se ove nakupine pri povećanju od 1000x jasno se vidi da se one ne sastoje samo od korozivskih produkata, nego se uočavaju i strukture koje se prema literaturi<sup>242,249,259–262</sup> mogu pripisati koloniji mikroorganizama, dok vlaknaste strukture odgovaraju izgledom izvanstaničnoj polimernoj tvari koju stvaraju bakterije. Pri još većem povećanju, 5000x, jasno se razaznaju oblici za koje se može pretpostaviti da se radi o štapićastim bakterijama. Iako su bakreni ioni toksični za brojne organizme, na nezaštićenim površinama ipak dolazi do taloženja kolonija mikroorganizama. To je u skladu s novijim istraživanjima koja pokazuju da na bakrenim legurama ne dolazi do pojave makroobrastanja, ali kada se bakrene legure urone u prirodnu vodu veoma brzo postaju prekrivene kolonijama bakterija gdje bakreni ioni ne djeluju toksično na bakterije jer su one zaštićene mukopolisaharidnom matricom.<sup>263</sup>

Osim netretiranog CuNi uzorka i uzorci tretirani ODPA snimljeni su nakon 40 dana izlaganja riječnoj vodi optičkim (slika 4.86.) te pretražnim elektronskim mikroskopom (slika 4.87.).

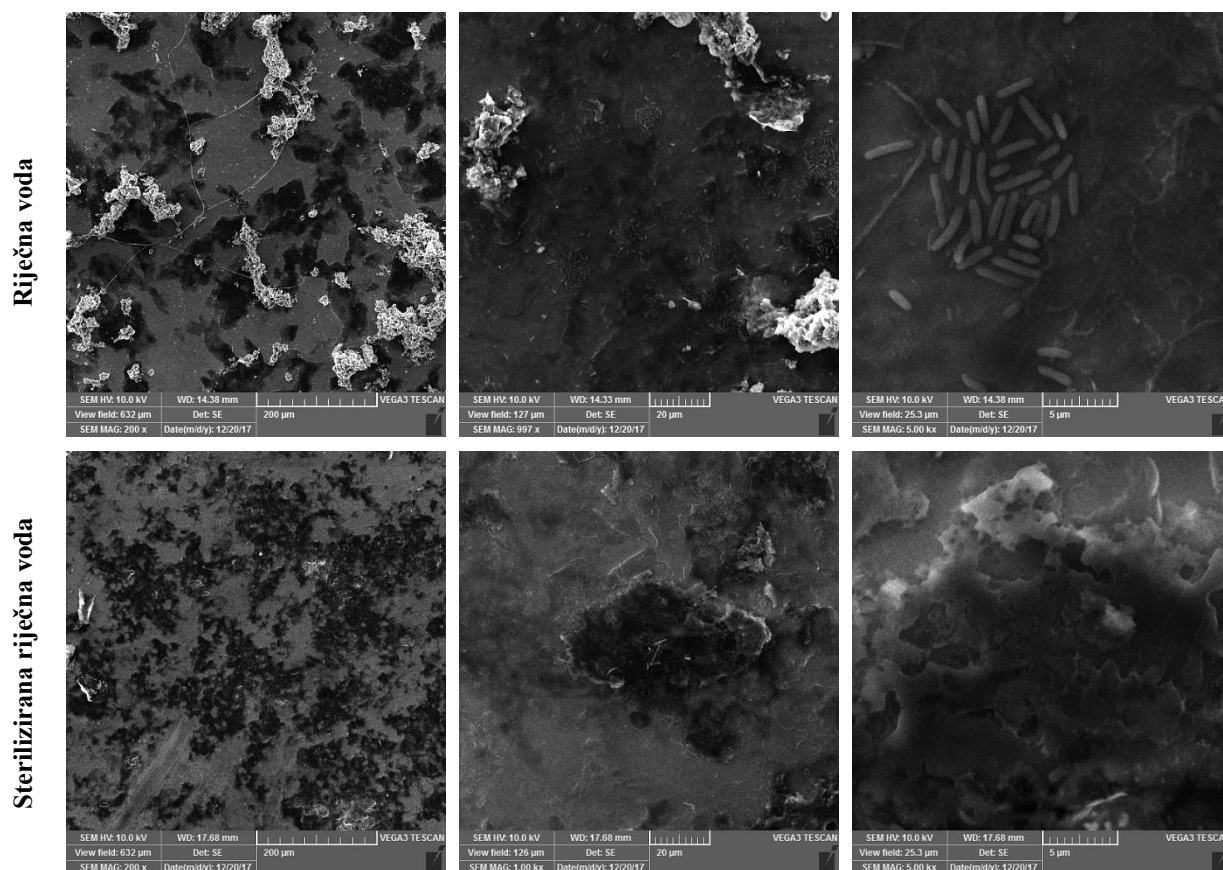
#### *Tretirani ODPA/CuNi uzorak*



Slika 4.86. Tretirani ODPA/CuNi uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj riječnoj vodi (donje slike) snimljen optičkim mikroskopom pri povećanjima od 50x (lijeve slike) te 250x (srednje i desne slike).



Pri povećanju od 50x (lijeve slike) jasno se vidi da prekrivenost ODPa filma nakon 40 dana izlaganja prirodnom i steriliziranom mediju nije jednolika po cijeloj površini. Deblji slojevi označeni su brojem 1, a tanji brojem 2, te uvećani i 250x (1 – srednje slike, 2 – desne slike). Iz prikaza se vidi da u prirodnom mediju dolazi do većeg otkidanja vanjskih debljih slojeva koji nisu čvrsto vezani za površinu supstrata, uspoređujući sa steriliziranim medijem pa se može zaključiti da je to posljedica djelovanja mikroorganizama.



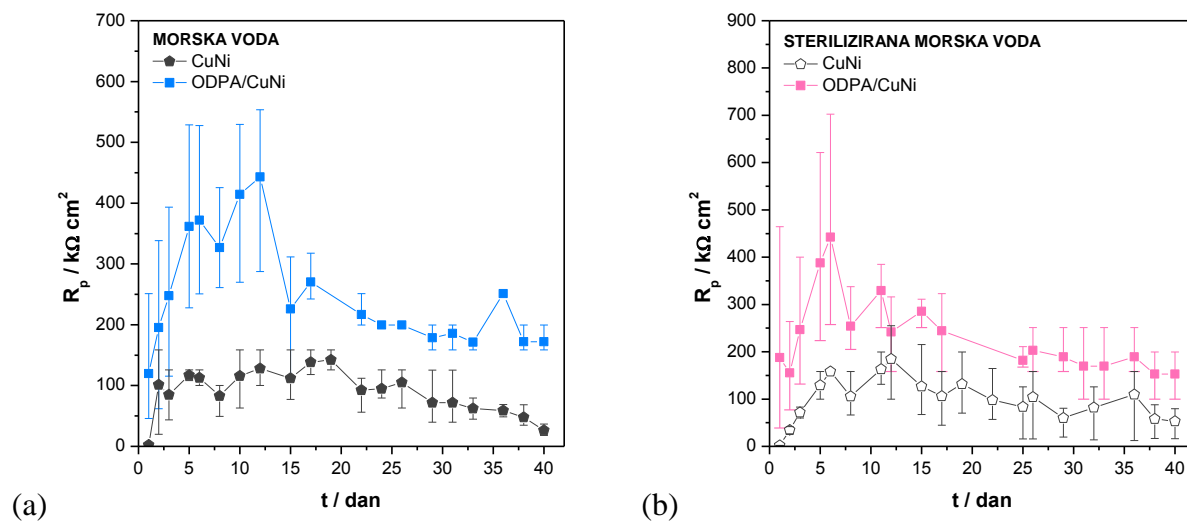
Slika 4.87. Tretirani CuNi/ODPA uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj (donje slike) riječnoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima 200x, 1000x te 5000x.

Iako su na površini ODPa filma prethodno izloženog djelovanju riječne vode vidljive nakupine biofilma, vlaknaste strukture koje izgledom odgovaraju izvanstaničnoj polimernoj tvari koju stvaraju bakterije te strukture koje se prema literaturi<sup>259</sup> mogu pripisati koloniji mikroorganizama, analizom cijele površine i iz vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu može se zaključiti da oni nisu narušili zaštitni film tijekom 40 dana izloženosti. Iako deblji slojevi unutar filmova nisu homogeni po cijeloj površini, unutarnji tanji filmovi omogućuju postojanu zaštitu tijekom ispitivanog vremena. Budući da su vrijednosti polarizacijskog otpora i veće nego u steriliziranom mediju, može se pretpostaviti da i biofilm doprinosi

korozivskoj zaštiti. Također potrebno je naglasiti da iako se radi o hidrofobnim površinama koje mogu smanjiti adheziju mikroorganizama, molekule oktadecil fosfonske kiseline nisu toksične za mikroorganizme pa ne reduciraju u potpunosti njihovo koloniziranje površine. Budući da organska kiselina direktno ne utječe na aktivnost mikroorganizama, kao bakreni ioni kod netretiranih uzoraka, može se uočiti da se mikroorganizmi ne nalaze samo na i unutar izvanstanične polimerne matrice koja ih štiti, već su i slobodni na površini.

#### 4.3.1.2. Morska voda

Paralelno s mjerenjima u riječnoj vodi, provedena su i mjerenja u prirodnoj morskoj te u steriliziranoj morskoj vodi. Korozivsko ponašanje tretiranih i netretiranih CuNi uzoraka praćeno je mjerenjem polarizacijskog otpora tijekom 40 dana izloženosti pojedinom mediju, što je prikazano na slici 4.88.

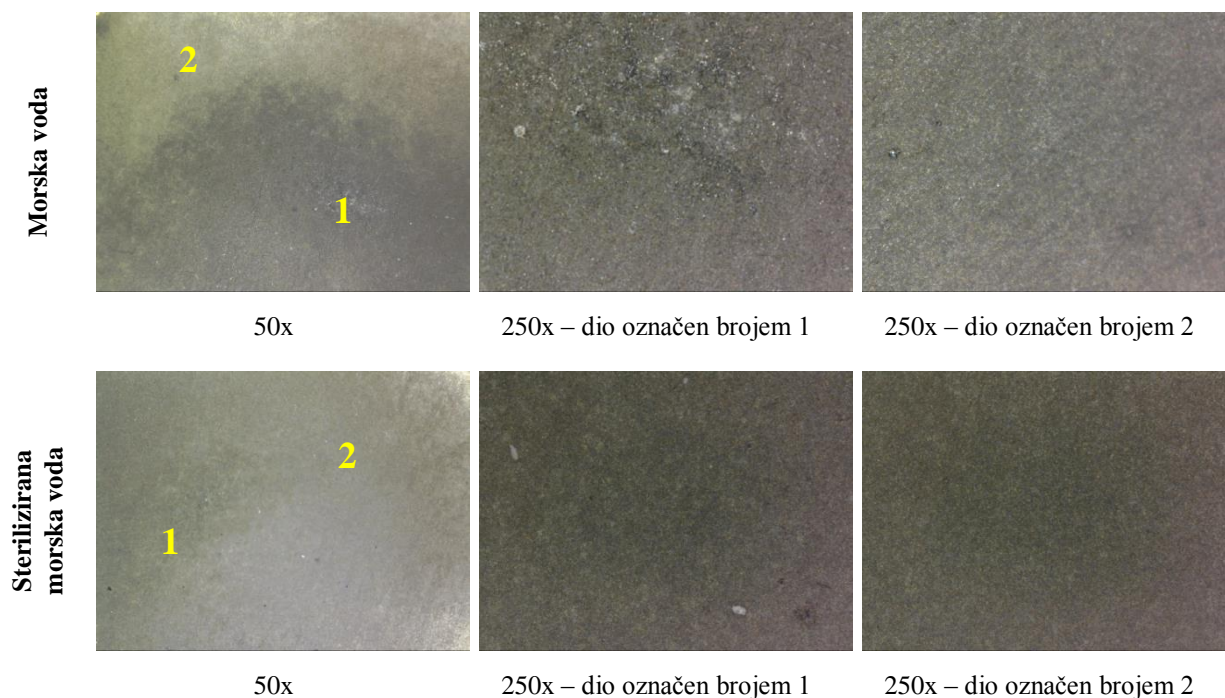


Slika 4.88. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za netretirane i tretirane CuNi uzorke u: (a) prirodnoj te (b) steriliziranoj morskoj vodi.

Rezultati dobiveni za netretirani uzorak ukazuju na poboljšanje korozivske otpornosti tijekom izlaganja u oba korozivna medija, što je u skladu s literaturnim podacima<sup>76</sup> prema kojima s vremenom dolazi do taloženja korozivskih produkata na površinu, koji doprinose korozivskoj zaštiti. Pad polarizacijskog otpora nakon 36. dana ukazuje na otapanje korozivskih produkata te ponovni korozivski proces. Potrebno je i naglasiti da su slične vrijednosti dobivene i u steriliziranoj i u prirodnoj vodi.

Iz vrijednosti polarizacijskih otpora tretiranih uzoraka, može se vidjeti da ODPA filmovi pokazuju minimalno dvostruko veću otpornost prema koroziji nego netretirani uzorci te je njihova otpornost postojana tijekom 40 dana izlaganja medijima.

*Netretirani CuNi uzorak*

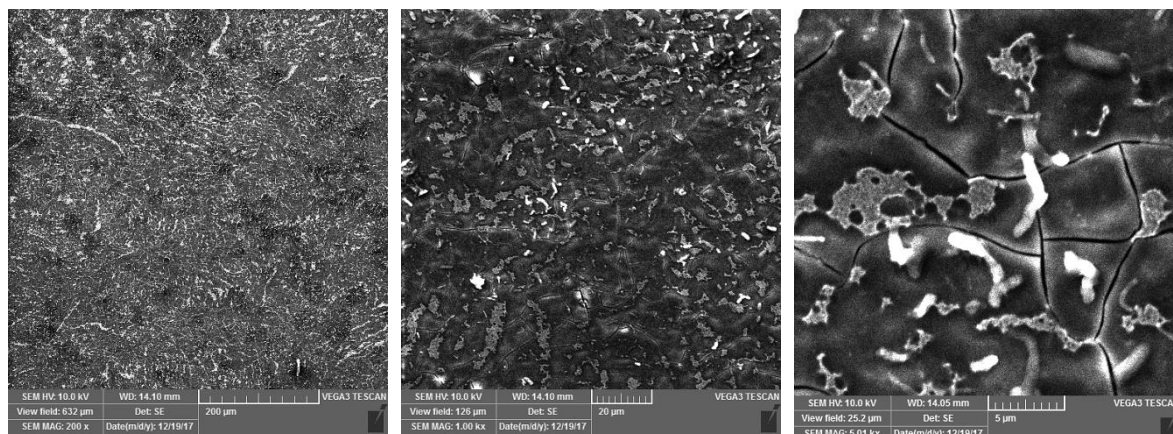


Slika 4.89. Netretirani CuNi uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj morskoj vodi (donje slike) snimljen optičkim mikroskopom pri povećanjima od 50x (lijeve slike) te 250x (srednje i desne slike).

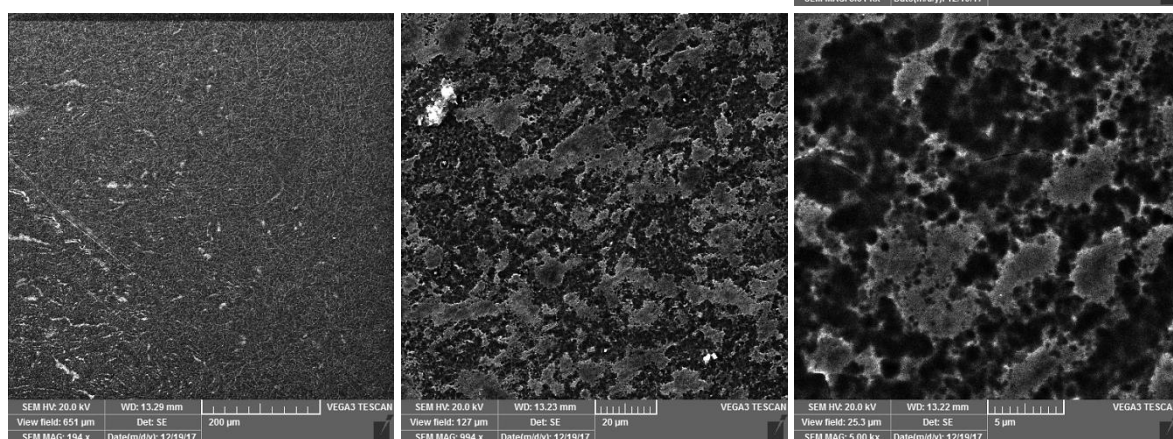
Promatrajući netretirani uzorak optičkom mikroskopijom, u oba medija jasno se vidi nastajanje korozijskih produkata na površini. U prirodnoj morskoj vodi iako površina izgleda nehomogenija, ne uočava se pojava biofilma kao u riječnoj vodi.

Kako bi se bolje dobio uvid u morfologiju površine, uzorci su snimljeni i pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima od 200x, 1000x te 5000x, što je prikazano na slici 4.90.

Morska voda



Sterilizirana morska voda

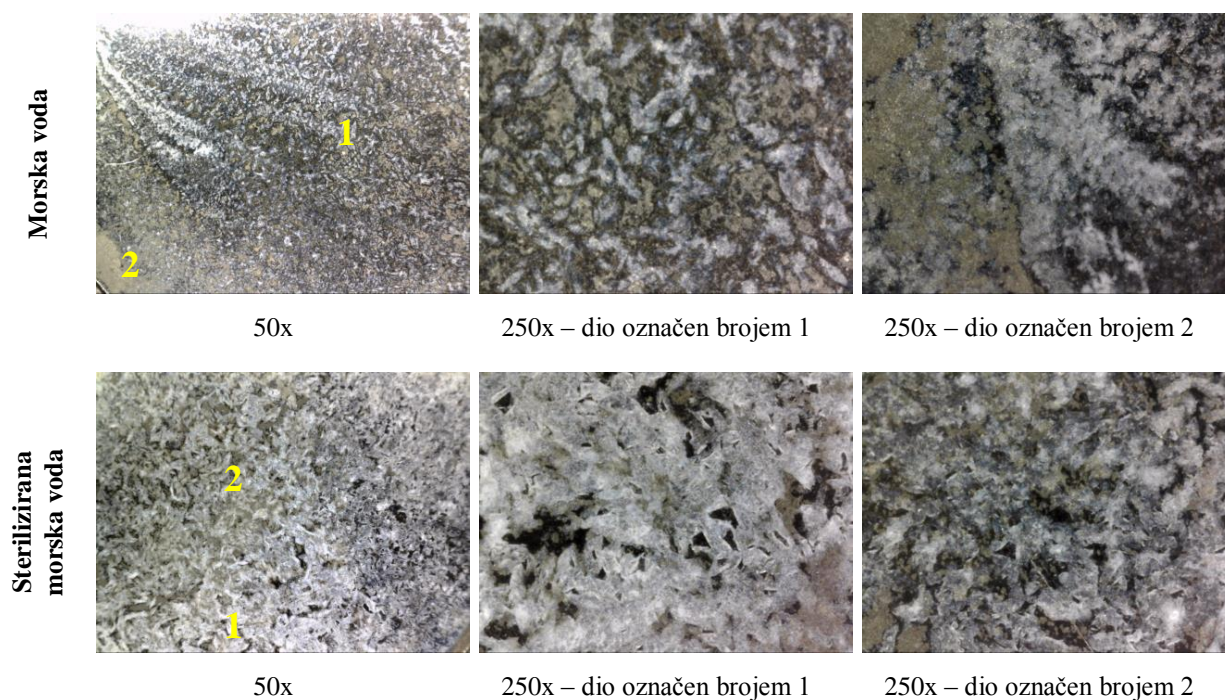


Slika 4.90. Netretirani CuNi uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj (donje slike) morskoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima 200x, 1000x te 5000x.

Iako nema značajnijih razlika u vrijednostima polarizacijskih otpora netretiranih CuNi uzoraka, SEM analizom ipak se uočavaju razlike. Uzorak prethodno uronjen u sterilizirani medij prekriven je gotovo po cijeloj površini korozivskim produktima, svjetliji dijelovi na slici, dok je kod uzorka prethodno uronjenog u prirodnu morsku vodu, površina znatno nehomogenija, a na povećanju od 5000x se čak vide i pukotine na oksidnoj površini metala. Do propadanja zaštitnog oksidnog sloja, koji inače štiti površinu bakra i bakrenih legura, može doći zbog povećane koncentracije klorida ili drugih agresivnih aniona te spojeva koji uzrokuju koroziju, a proizvode ih mikroorganizmi. Iako nisu uočene veće nakupine biofilma, kao kod uzoraka uronjenih u riječnu vodu, ipak se na povećanju od 5000x mogu uočiti strukture koje se prema literaturi<sup>259</sup> mogu pripisati ostacima mikroorganizama.



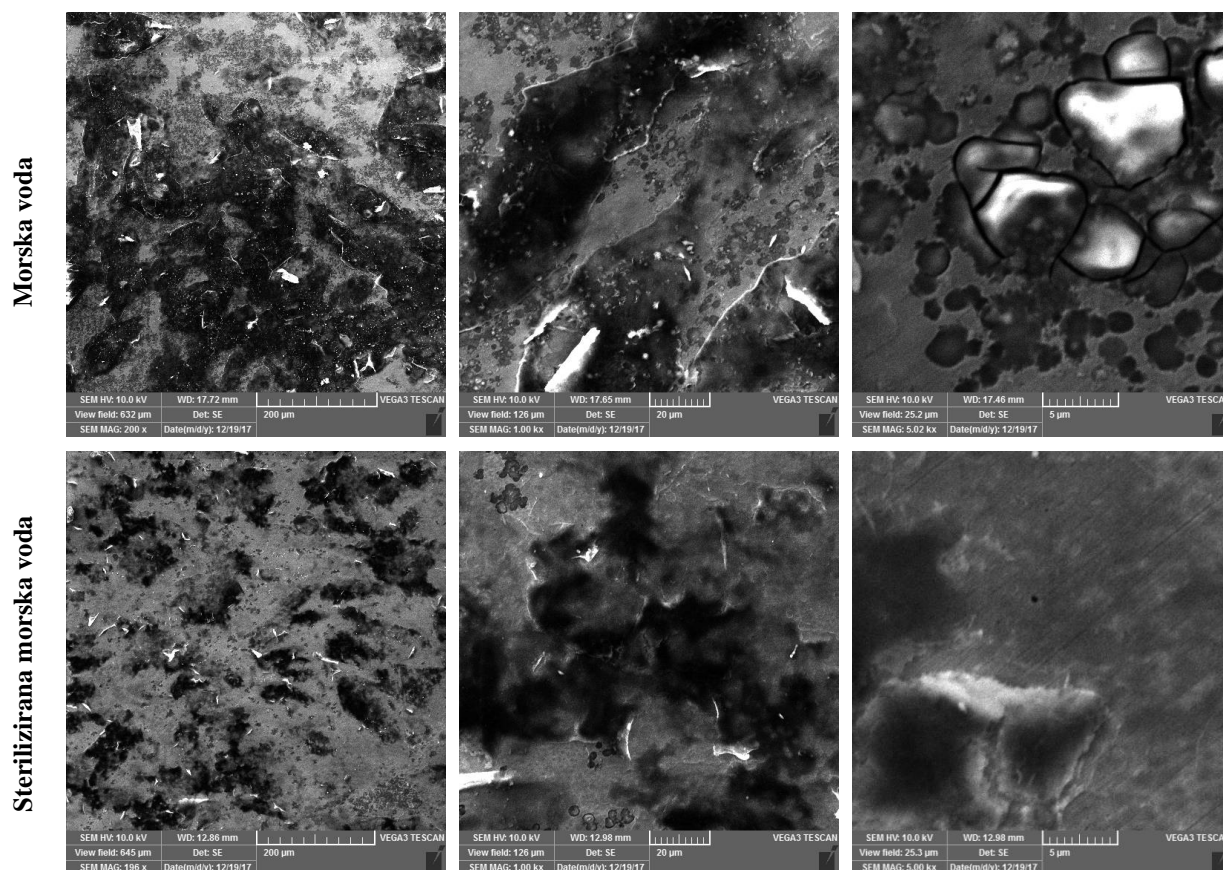
## Tretirani ODPA/CuNi uzorak



Slika 4.91. Tretirani CuNi/ODPA uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj morskoj vodi (donje slike) snimljen optičkim mikroskopom pri povećanjima od 50x (lijeve slike) te 250x (srednje i desne slike).

Promatrajući tretirane uzorke optičkom mikroskopijom, u oba medija jasno se vidi da prekrivenost ODPA filmova nakon 40 dana izlaganja prirodnom i steriliziranom mediju nije jednolika po cijeloj površini. Iako stanje površine nakon izlaganja izgleda nešto gore u prirodnom mediju, u oba medija se uočava da su dijelovi koji nisu prekriveni ODPA filmom (bjele nakupine) prekriveni korozivskim produktima (nakupine žućkaste boje).

Uzorci su analizirani i pretražnom elektronskom mikroskopijom kako bi se dobio bolji uvid u stanje površine, što je prikazano na slici 4.92.



Slika 4.92. Tretirani CuNi/ODPA uzorak nakon izlaganja prirodnoj (gornje slike) te steriliziranoj (donje slike) morskoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanjima 200x, 1000x te 5000x.

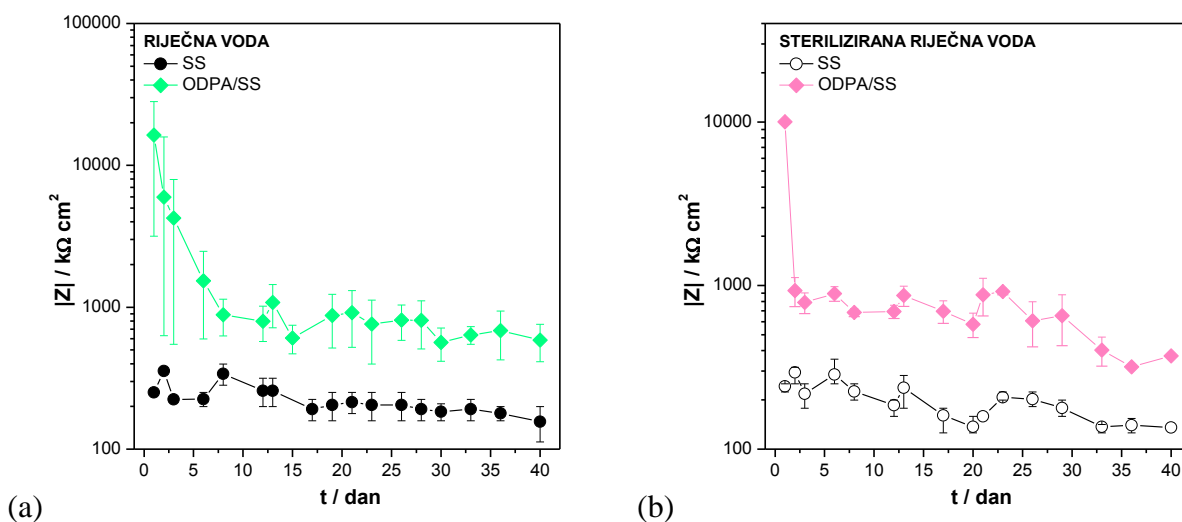
Iako SEM analizom cijele površine uzorka uronjenog u prirodnu morsku vodu nisu pronađene strukture koje odgovaraju izgledom biofilmu i mikroorganizmima, kao kod riječne vode, ipak se vidi da je stanje površine gore nego kod uzorka uronjenog u sterilizirani medij. Moguće je da je pojava lokaliziranog oštećenja filma koje je izraženije u nesteriliziranom mediju posljedica djelovanja mikroorganizama. No, iako njegova površina izgleda nehomogenija, iz dobivenih vrijednosti polarizacijskog otpora u vremenu može se zaključiti da mikroorganizmi svojim djelovanjem nisu narušili korozivsku otpornost zaštitnog filma tijekom 40 dana izloženosti prirodnoj morskoj vodi.

Osim ispitivanja provedenih na leguri bakra i nikla, istovremeno su provedena ista ispitivanja i na nehrđajućem čeliku, a dobiveni rezultati dani su u nastavku.

### 4.3.2. Ispitivanja na leguri nehrđajućeg čelika

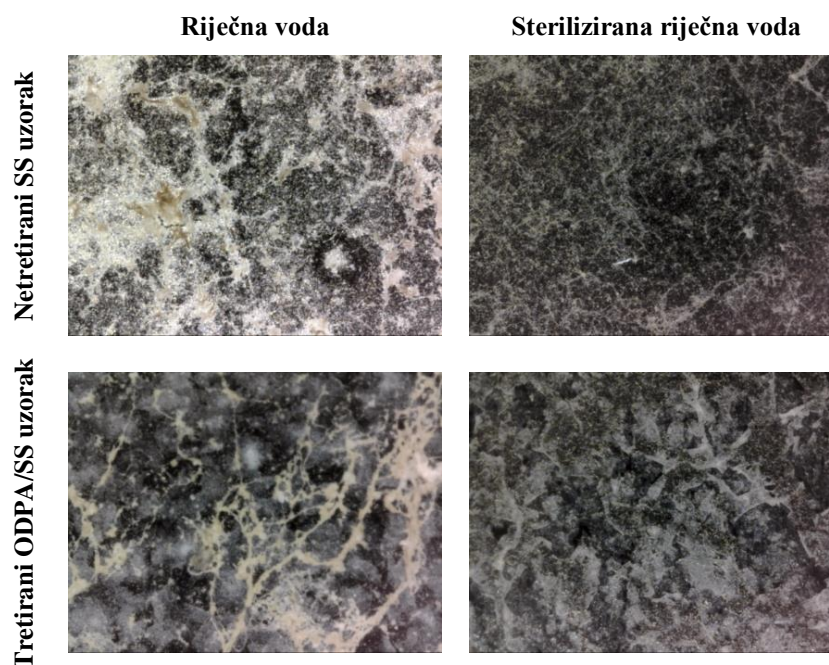
#### 4.3.2.1. Riječna voda

Korozijsko ponašanje tretiranih i netretiranih SS uzoraka praćeno je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom tijekom 40 dana izloženosti pojedinom mediju, a ovisnost modula impedancije pri najnižim frekvencijama o vremenu dana je na slici 4.93.



Slika 4.93. Ovisnost modula impedancije o vremenu za netretirane i tretirane uzorke čelika u: (a) prirodnoj te (b) steriliziranoj riječnoj vodi.

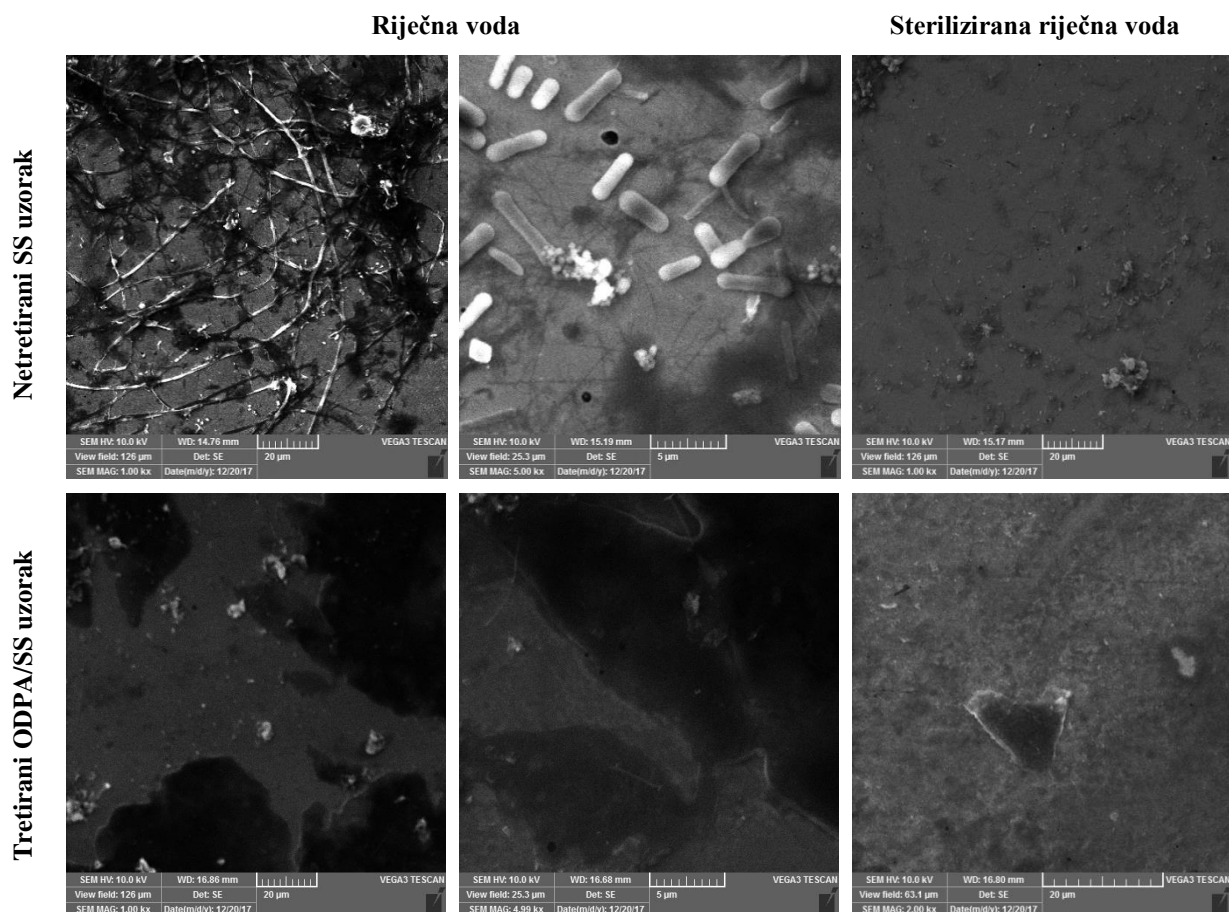
Rezultati dobiveni za netretirani uzorak čelika ukazuju na smanjenje korozijske otpornosti u vremenu. Iako se u steriliziranoj riječnoj vodi uočavaju nešto veće oscilacije u vrijednostima polarizacijskog otpora, može se zaključiti da nema velikih razlika u korozijskom ponašanju uspoređujući netretirane uzorke u oba medija. Kod tretiranih uzoraka, iako je početno veća korozijska otpornost uzoraka uronjenih u prirodni medij, u vremenu dolazi do opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora u oba medija. Nakon početnog pada vrijednosti, vjerojatno zbog djelomičnog otkidanja vanjskih debljih filmova s površine, vrijednosti ostaju stabilne u vremenu i to 3 do 4 puta veće od netretiranog uzorka, iz čega se može izvesti zaključak da filmovi oktadecil fosfonske kiseline djelotvorno štite i površinu nehrđajućeg čelika u riječnoj vodi.



Slika 4.94. Netretirani SS (gornje slike) i tretirani ODPA/SS (donje slike) uzorak nakon izlaganja prirodnoj (lijeve slike) te steriliziranoj (desne slike) riječnoj vodi snimljen optičkim mikroskopom pri povećanju od 250x.

Na slici 4.94. prikazana je površina netretiranih (gornje slike) i tretiranih (donje slike) uzoraka koji su prethodno bili uronjeni 40 dana u prirodnu riječnu (lijeve slike) te steriliziranu riječnu vodu (desne slike), snimljeni optičkim mikroskopom pod povećanjem od 250x. Iako se na tretiranom uzorku u prirodnoj vodi uočavaju strukture koje izgledom upućuju na biofilm, stanje filma nakon 40 dana uronjenosti vizualno izgleda slično kao i kod uzorka uronjenog u sterilizirani medij. Uspoređujući netretirane uzorke, zbog prekrivenosti površine biofilmom netretiranog uzorka u prirodnoj vodi ne može se jasno uočiti stanje same površine, stoga su svi uzorci analizirani i pretražnim elektronskim mikroskopom.





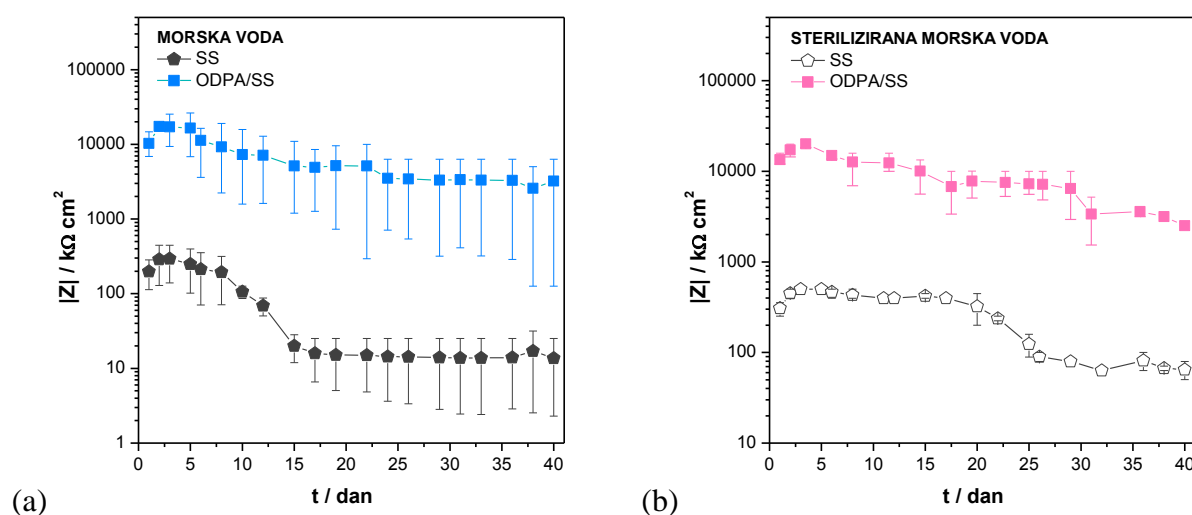
Slika 4.95. Netretirani (gornje slike) i tretirani (donje slike) uzorci čelika nakon izlaganja prirodnoj (lijeve – povećanje 1000x; srednje slika – povećanje 5000x) te steriliziranoj (desne slike – povećanje 1000x) riječnoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom.

Na slici 4.95. prikazana je površina netretiranih (gornje slike) i tretiranih (donje slike) uzoraka koji su prethodno bili uronjeni 40 dana u prirodnu riječnu (lijeve slike pri povećanju od 1000x te srednje slike pri povećanju od 5000x) te steriliziranu riječnu vodu (desne slike, pri povećanju od 1000x), snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom. Cijela površina netretiranih uzoraka prekrivena je većim nakupinama koje se ne sastoje samo od korozijskih produkata, nego se na povećanju od 5000x uočavaju i strukture koje se izgledom mogu pripisati mikroorganizmima, dok vlaknaste strukture, vidljive na povećanju od 1000x, odgovaraju izgledom izvanstaničnoj polimernoj tvari. Isto tako potrebno je naglasiti da se pregledom površina kod oba netretirana uzorka jasno uočava prisutnost lokaliziranog oblika korozijskog napada, tzv. rupičaste korozije. Kod zaštićenih uzoraka i nakon 40 dana izlaganja korozivnom mediju, filmovi su gotovo na cijeloj površini i dalje ostali homogeni i bez pukotina te nisu vidljive nakupine biofilma niti mikroorganizama pa se može zaključiti da budući da se radi o hidrofobnim površinama, one su zbog smanjene energije površine

umanjile vjerojatnost adhezije mikroorganizama, a slični rezultati pronađeni su i u literaturi<sup>171,264–267</sup> u kojima se istraživala inhibicija MIC samoorganizirajućim filmovima.

#### 4.3.2.2. Morska voda

Na slici 4.96. prikazana je ovisnost modula impedancije o vremenu ispitivanja za netretirani uzorak nehrđajućeg čelika AISI 316L te uzorke tretirane s ODPa uronjene u prirodnu (a) i steriliziranu (b) morsku vodu.



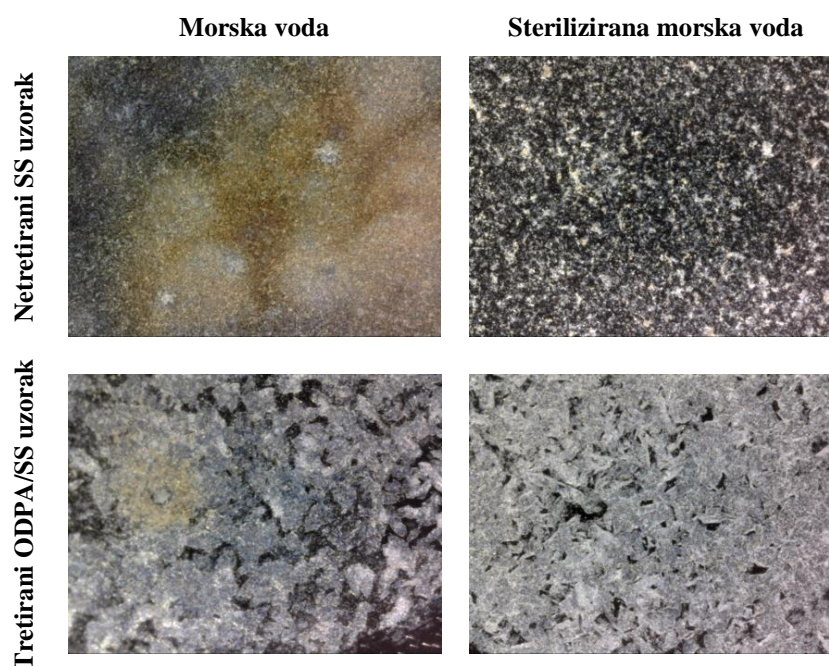
Slika 4.96. Ovisnost modula impedancije o vremenu za netretirane i tretirane uzorke čelika u: (a) prirodnoj te (b) steriliziranoj morskoj vodi.

Rezultati dobiveni za netretirani uzorak čelika ukazuju da je u morskoj vodi oksidni film nehrđajućeg čelika relativno stabilan 10-ak dana, no nakon toga dolazi do propadanja. Budući da je nehrđajući čelik sklon rupičastoj koroziji, posebice u morskoj vodi zbog visoke koncentracije kloridnih iona, napravljena je i analiza optičkim te pretražnim elektronskim mikroskopom nakon 40 dana izlaganja mediju. Isto tako može se uočiti da je u steriliziranom mediju oksidni film postojaniji, on ostaje stabilan do 20 dana, a nakon toga dolazi do manjeg pada vrijednosti impedancije. Stoga, može se pretpostaviti da osim agresivnih kloridnih iona, propadanju oksidnog filma u prirodnom mediju doprinosi i aktivnost mikroorganizama i njihovih metaboličkih produkata. Dokazano je da prisutnost aerobnih IOB smanjuje koncentraciju kisika koja je dostupna metalnoj površini čime se reducira stvaranje svježeg oksida, koji u sterilnom mediju nastaje reakcijom metala s otopljenim kisikom, a u morskoj vodi se time ubrzava korozija nehrđajućeg čelika.<sup>242</sup> Smanjenje vrijednosti modula impedancije može biti povezano i s prisutnošću reduciranih sumpornih spojeva, primjerice

$H_2S$ , koje metabolički generiraju anaerobne SRB bakterije, što potiče formiranje mikrokolonija te izaziva rupičastu koroziju nehrđajućeg čelika.<sup>268,269</sup>

Kod uzoraka tretiranih s ODPa može se uočiti da nastaju korozijski otporni filmovi. Iako u vremenu dolazi do većeg odstupanja od srednje vrijednosti modula impedancije u prirodnom mediju te vrijednosti blago opadaju u oba medija, ipak i nakon 40 dana mjerenja one su značajno veće, gotovo 200 puta, u odnosu na vrijednosti impedancije netretiranih uzoraka. Smanjenje impedancije u vremenu izlaganja mediju povezuje se s početnim nastajanjem debljih višeslojnih struktura, a s vremenom dolazi do otkidanja vanjskih slojeva što uzrokuje pad vrijednosti.

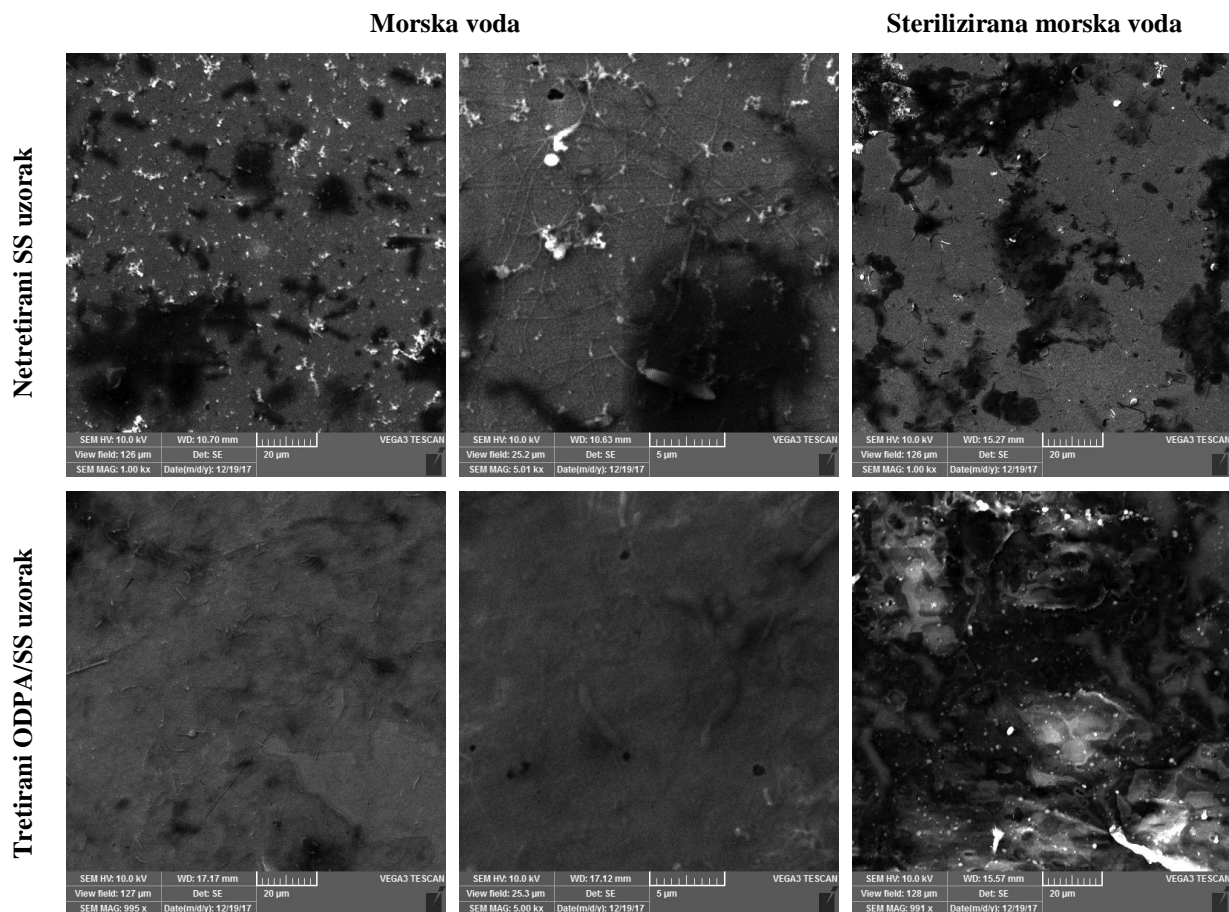
Nakon 40 dana izlaganja morskoj vodi, površine uzoraka analizirane su optičkim te pretražnim elektronskim mikroskopom, što je prikazano na slikama 4.97. i 4.98.



Slika 4.97. Netretirani SS (gornje slike) i tretirani ODPa/SS (donje slike) uzorak nakon izlaganja prirodnoj (lijeve slike) te steriliziranoj (desne slike) morskoj vodi snimljen optičkim mikroskopom pri povećanju od 250x.

Pregledom površina netretiranih medija nakon 40 dana izlaganja prirodnom i steriliziranom mediju optičkim mikroskopom, na povećanju od 250x jasno se vidi da je u prirodnom mediju došlo do razaranja zaštitnog oksidnog filma i da je gotovo cijela površina prekrivena korozijskim produktima. Pregledom tretiranih uzoraka, iako se u morskoj vodi uočava pojava korozije, stanje površine i nakon 40 dana uronjenosti pri povećanju od 250x

izgleda slično kao i kod uzorka uronjenog u sterilizirani medij. Niti na jednom uzorku nije uočena pojava biofilma, kao kod uzoraka uronjenih u prirodnu riječnu vodu.



Slika 4.98. Netretirani (gornje slike) i tretirani (donje slike) uzorak čelika nakon izlaganja prirodnoj (lijeve – povećanje 1000x; srednje slika – povećanje 5000x) te steriliziranoj (desne slike – povećanje 1000x) riječnoj vodi snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom.

Na povećanju od 1000x jasno se vidi da je izlaganjem prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi došlo do djelomičnog razaranja oksidnog filma netretiranog uzorka u oba medija, odnosno film je nehomogen. Na najvećem povećanju (5000x) u prirodnom mediju može se uočiti da je osim jednolike došlo i do nastajanja rupičaste korozije. Isto tako, mogu se uočiti i vlaknaste strukture koje izgledom odgovaraju izvanstaničnoj polimernoj tvari koju stvaraju mikroorganizmi prisutni u prirodnoj morskoj vodi, no ne vide se veće nakupine kao što je to bio slučaj s uzorcima uronjenim u riječnu vodu. Iako nema značajnih razlika u vrijednostima impedancije zaštićenih uzoraka u oba medija, ipak se uočavaju razlike u izgledu površina filma. Kod uzorka uronjenog u sterilizirani medij, film je manje homogen pa se može pretpostaviti da su zaostale deblje višeslojne strukture (tamniji dijelovi), dok je u prirodnoj vodi površina zaštićena ODPa filmovima homogenije strukture. Isto tako, za razliku od

uzorka u steriliziranom mediju, kod uzorka u prirodnom mediju uočava se pojava rupičaste korozije. To je u skladu s odstupanjima od srednje vrijednosti impedancije, iz kojih se vidi da kod pojedinih uzoraka dolazi do narušavanja zaštitnog filma. Pregledom površine uočavaju se tragovi djelovanja mikroorganizama, no oni su značajno manji nego kod netretiranog uzorka.

#### 4.4. Ispitivanja stabilnosti zaštite filmova u protočnim uvjetima u prirodnim vodama

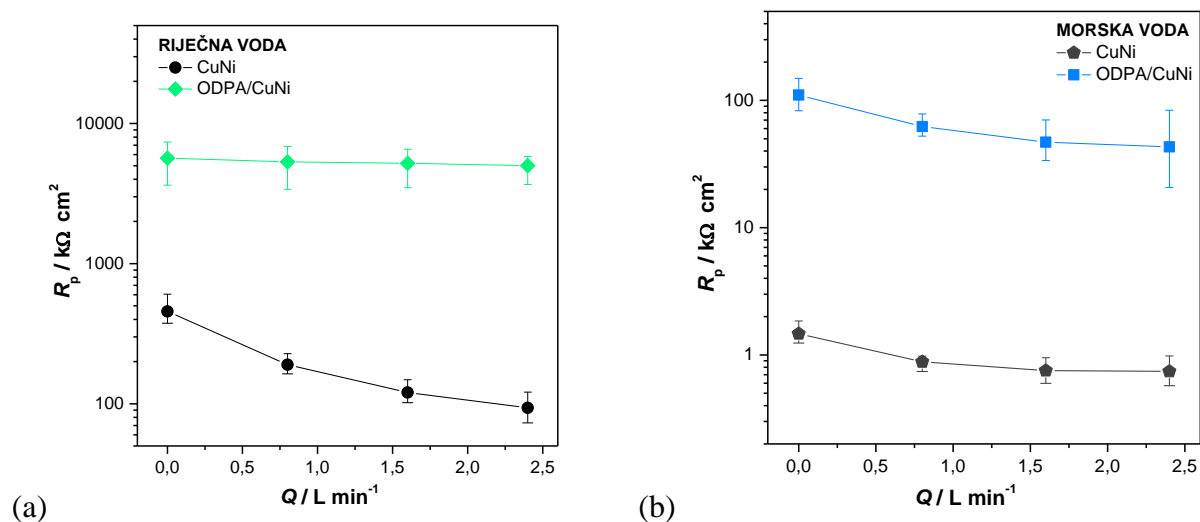
Nakon što je pokazano da su zaštitni ODPa filmovi stabilni tijekom dugoročnih ispitivanja u prirodnim vodama u stacionarnim uvjetima, provedena su i ispitivanja u protočnim uvjetima. Navedena ispitivanja su vrlo bitna za prenošenje rezultata u industriju jer se legure bakra i nikla te nehrđajući čelici često koriste u uvjetima gdje su u kontaktu s prirodnim vodama i gdje je prisutno strujanje medija (cjevovodi, izmjenjivači topline).

##### 4.4.1. Utjecaj protoka medija na stabilnost zaštitnih filmova na CuNi leguri

Kako bi se utvrdio utjecaj brzine strujanja na stabilnost pripremljenih filmova, netretirani i tretirani uzorci CuNi legura su izloženi djelovanju riječne i morske vode u stacionarnim uvjetima (0 L/min) te pri protocima od 0,8, 1,6 i 2,4 L/min.

###### 4.4.1.1. Rezultati polarizacijskih mjerenja

Ovisnost polarizacijskog otpora o protoku medija za netretirane CuNi te tretirane ODPa/CuNi uzorke prikazana je na slici 4.99.

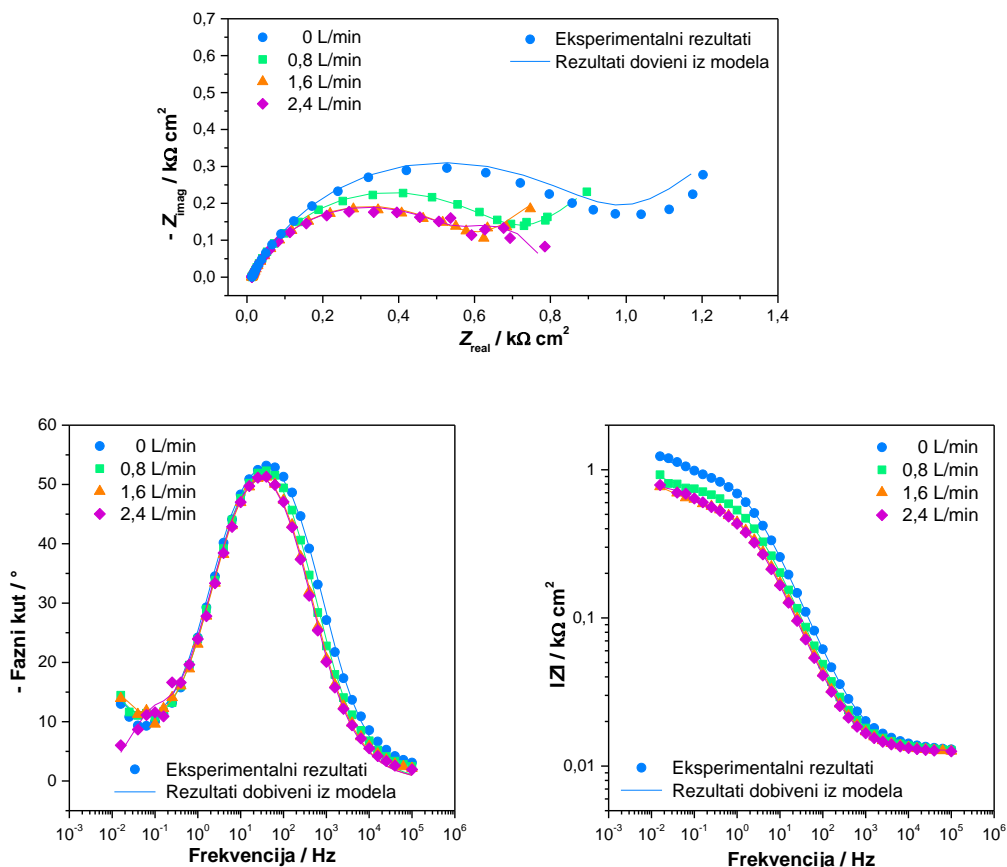


Slika 4.99. Ovisnost polarizacijskog otpora o protoku riječne (a) te morske (b) vode za netretirane CuNi uzorke te uzorke tretirane s ODPa.

Iz grafičkih prikaza vidljivo je da u oba medija ne dolazi do propadanja učinkovitosti zaštitnih filmova na leguri bakra i nikla pri različitim protocima prirodnih voda. Kod netretiranih uzoraka, vrijednosti polarizacijskih otpora opadaju s povećanjem protoka oba medija što se može pripisati značajno većem prijenosu O<sub>2</sub> prema metalnoj površini u protočnim uvjetima, kao i narušavanju zaštitnog oksidnog filma. Kako i zaštitni filmovi ODPA predstavljaju barijeru difuziji kisika do površine, povećana doprema kisika do površine uzorka (vanjskih slojeva filma) u manjoj mjeri utječe na brzinu korozijske reakcije nego kod nezaštićene površine metala. Iako se može zamijetiti i blagi pad vrijednosti polarizacijskih otpora tretiranih uzoraka povećanjem protoka, posebice u morskoj vodi, one ostaju značajno više uspoređujući ih s netretiranim uzorcima u oba medija, čime se može izvesti zaključak da su samoorganizirajući filmovi otporni na strujanje prirodnih medija pri ispitivanim protocima.

#### *4.4.1.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije*

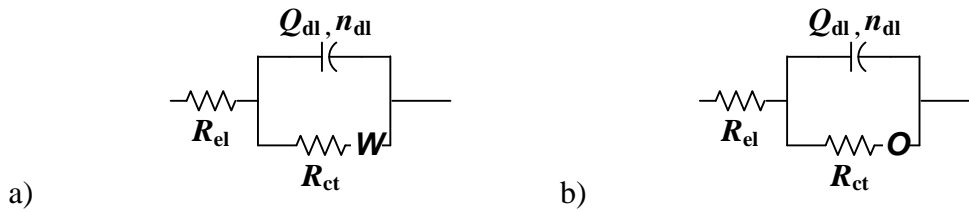
Budući da je polarizacijskim mjerenjima utvrđen veći pad vrijednosti polarizacijskog otpora tretiranih CuNi uzoraka u morskoj vodi, nego u riječnoj, kako bi se dobio bolji uvid u korozijsko ponašanje netretiranih CuNi uzoraka te u zaštitno djelovanje ODPA filmova ovisno o primijenjenom protoku, provedena su i ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Na slici 4.100. prikazane su impedancijske krivulje za netretirani uzorak ovisno o protoku morske vode.



Slika 4.100. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani CuNi uzorak pri različitim protocima morske vode.

Iz impedancijskih prikaza jasno se može vidjeti trend opadanja vrijednosti impedancije porastom protoka morske vode, što je u skladu s prethodnim rezultatima polarizacijskih mjerenja. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, slika 4.100. (b), pri svim protocima mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta pri srednjim te niskim frekvencijama. Maksimum pri srednjim frekvencijama opisuje elektrokemijsku reakciju koja se odvija na međufaznoj površini metal/elektrolit, dok maksimum pri niskim frekvencijama opisuje difuzijski proces. Stoga se impedancijski spektri mogu opisati s ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slici 4.101. u kojima  $R_{ct}$  predstavlja otpor prijenosu naboja,  $Q_{dl}$  konstantno fazni element koji opisuje kapacitet dvosloja, a  $n_{dl}$  koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Kod manjih protoka (prve tri brzine) uveden je Warburgov element ( $W$ ) koji opisuje difuziju reaktanata ili produkata u otopinu jer je difuzijski sloj dovoljne debljine pa se difuzija može dobro opisati  $W$ , a pri najvišoj brzini difuzijski sloj se stanjuje pa ga bolje opisuje kotangentno-hiperbolna difuzijska impedancija ( $O$ ) koja govori o difuziji unutar sloja konačne debljine.<sup>224,270</sup>





Slika 4.101. Ekvivalentni električni krugovi korišteni za usklađivanje EIS spektara netretiranog CuNi uzorka.

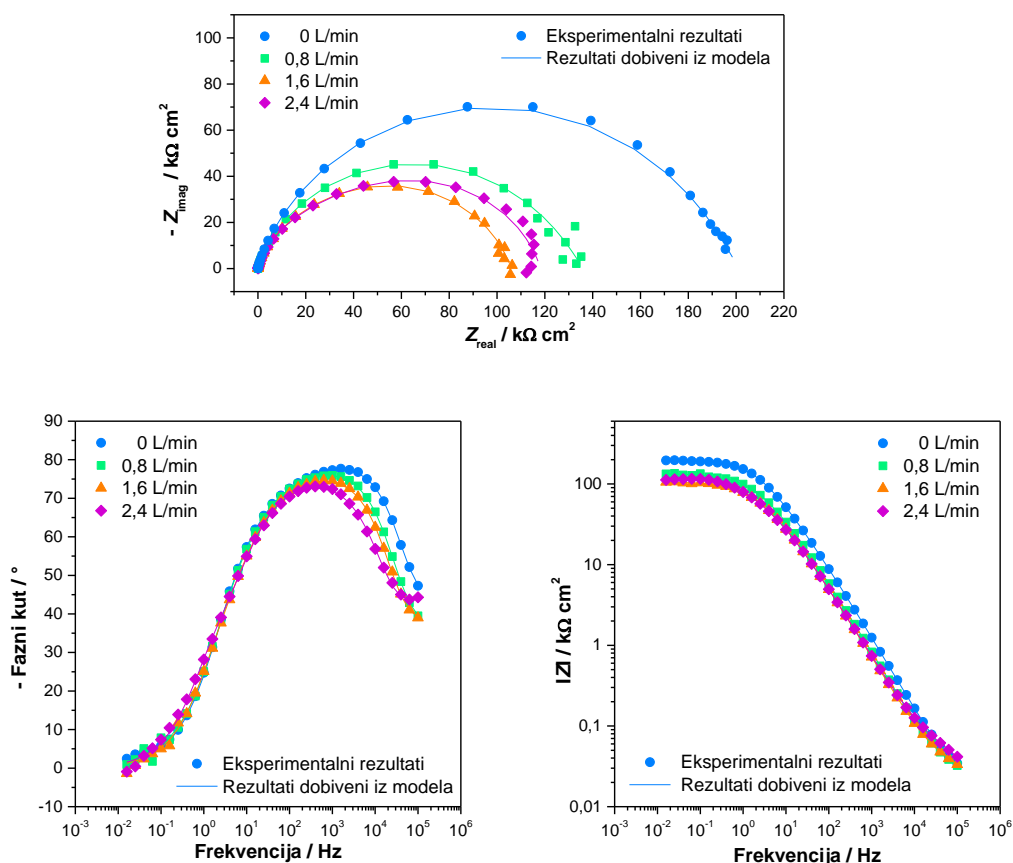
Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima navedenih modela dobiveni su impedancijski parametri prikazani u tablici 4.28.

Tablica 4.28. Impedancijski parametri za netretirane uzorke pri različitom protoku medija.

UZORAK	$Q_{dl} / \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$W / \mu\text{S s}^{0.5} \text{cm}^{-2}$	$Q / \mu\text{S s}^{0.5} \text{cm}^{-2}$	$O / \text{s}^{0.5}$
0 L/min	177,8	0,72	0,90	9017	–	–
0,8 L/min	215,7	0,73	0,69	11620	–	–
1,6 L/min	257,1	0,72	0,58	12870	–	–
2,4 L/min	266,6	0,73	0,56	–	11190	2,42

Iz rezultata danih u tablici može se uočiti da dolazi do promjene svih impedancijskih parametara netretiranog CuNi uzorka s promjenom protoka (osim  $n_{dl}$ ). Budući da je konstantno fazni element, povezan s kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, analizom dobivenih rezultata uočava se trend povećanja kapaciteta elektrokemijskog dvosloja porastom protoka strujanja morske vode. Istovremeno dolazi do pada vrijednosti otpora prijenosu naboja te do opadanja difuzijske impedancije, koja je obrnuto proporcionalna iznosu  $W$  i  $O$ , porastom protoka medija. Tako dobiveni rezultati jasan su dokaz poboljšanja prijenosa mase korozivnih elemenata, kao što su  $\text{O}_2$  i  $\text{Cl}^-$  prema metalnoj površini. Strujanje medija također doprinosi i lakšem otapanju korozivskih produkata, jer je ubrzan transport  $\text{CuCl}_2$  u otopinu. Isto tako povećanjem protoka, povećava se količina mjehurića zraka koji su zaostali u sustavu te pulsno udarajući u metalnu površinu mogu uzrokovati kavitaciju i oštećenje površine metala, posebice oksida.<sup>271</sup>





Slika 4.102. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani ODPa/CuNi uzorak pri različitim brzinama strujanja morske vode.

Iz impedancijskih prikaza za tretirani uzorak, prikazanih na slici 4.102., jasno se može vidjeti isti trend opadanja vrijednosti impedancije porastom brzine strujanja morske vode, kao i kod netretiranog uzorka. Jedini izuzetak je nešto viša vrijednost impedancije pri protoku 2,4 L/min u odnosu na protok od 1,6 L/min. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, pri svim protocima mogu se uočiti tri maksimuma faznog kuta pri visokim, srednjim te niskim frekvencijama pa se ovi spektri dobro opisuju s 3RQ ekvivalentnim električnim krugom, prikazanim na slici 4.9. Maksimum pri visokim frekvencijama opisuju svojstva vanjskog filma ( $Q_{f,v}$  i  $R_{f,v}$ ), maksimum pri srednjim frekvencijama opisuje svojstva unutarnjeg filma ( $Q_{f,u}$  i  $R_{f,u}$ ), dok maksimum pri niskim frekvencijama opisuje elektrokemijsku reakciju koja se odvija na međufaznoj površini metal/elektrolit ( $Q_{dl}$  i  $R_{ct}$ ). Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima 3RQ modela dani su u tablici 4.29.

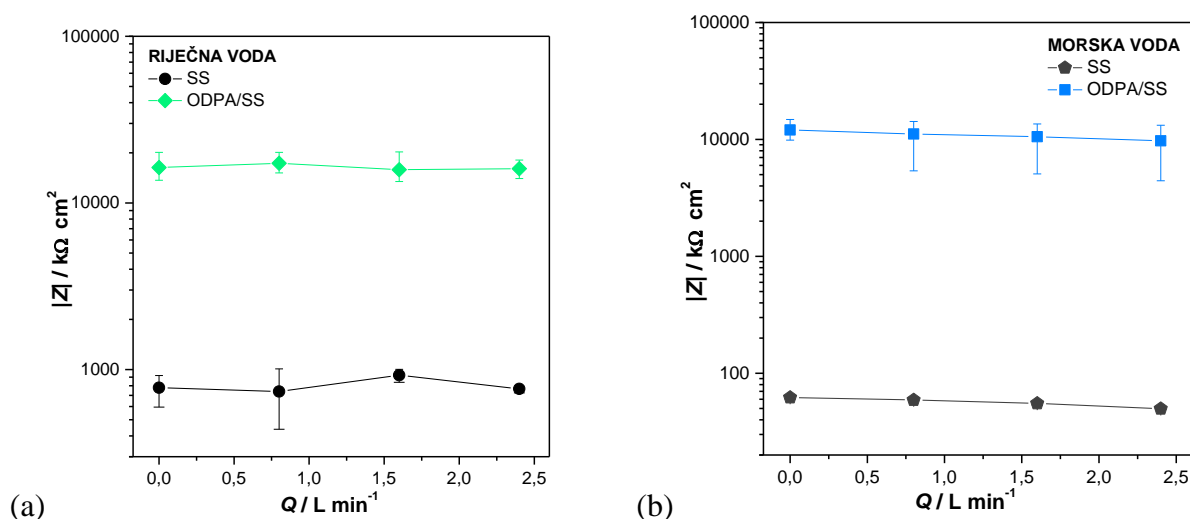
Tablica 4.29. Impedancijski parametri za tretirane uzorke pri različitom protoku medija.

UZORAK	$Q_{f,v} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_{f,v}$	$R_{f,v} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{f,u} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_{f,u}$	$R_{f,u} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} / \mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0 L/min	0,34	0,84	0,07	0,06	0,96	44,35	0,57	0,60	156,70
0,8 L/min	0,38	0,82	0,04	0,25	0,91	38,33	1,28	0,56	97,75
1,6 L/min	0,69	0,79	0,06	0,25	0,91	63,25	2,71	0,74	42,68
2,4 L/min	0,60	0,78	0,09	0,38	0,88	68,01	3,39	0,79	50,17

Iz rezultata danih u tablici može se uočiti da porastom protoka morske vode dolazi do smanjenja debljine i unutarnjeg i vanjskog filma. No, zanimljivo je uočiti da istovremeno dolazi do rasta otpora pora oba filma. Isto tako, dolazi i do povećanja kapaciteta elektrokemijskog dvosloja te otpora prijenosu naboja, a slično ponašanje na međufaznoj površini metal/elektrolit uočeno je i kod netretiranog uzorka i pripisano većoj dopremi korozivnih tvari na površinu metala, ali i bržem otapanju korozivnih produkata. No, potrebno je naglasiti da su i pri najvećem protoku vrijednosti otpora prijenosu naboja značajno veće uspoređujući ih s vrijednostima dobivenim za netretirani uzorak.

#### 4.4.2. Utjecaj protoka medija na stabilnost zaštitnih filmova na nehrđajućem čeliku

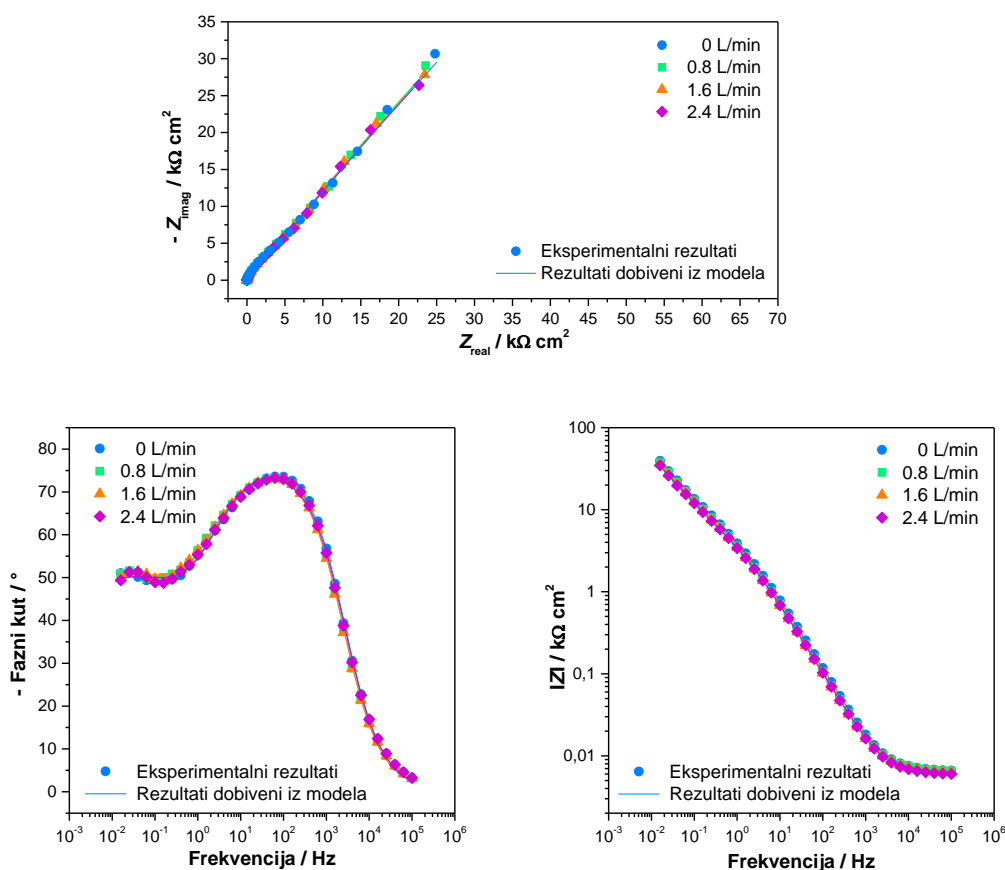
Nakon provedenih ispitivanja na CuNi leguri, ispitivanja stabilnosti uzoraka pri istim protocima medija provedena su i na nezaštićenim i ODPA zaštićenim uzorcima nehrđajućeg čelika metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ovisnost modula impedancije pri frekvenciji 0,01 Hz o protoku riječne i morske vode prikazana je na slici 4.103.



Slika 4.103. Ovisnost modula impedancije o protoku riječne (a) i morske (b) vode za netretirane uzorke čelika te uzorke tretirane s ODPA.

Ispitivanja na netretiranim te tretiranim uzorcima nehrđajućeg čelika daju slične rezultate kao i kod CuNi legure. Iz slike 4.103. može se uočiti da ne dolazi do propadanja ODPa filma pri ispitivanim protocima strujanja oba medija, a vrijednosti impedancije ostaju relativno stabilne i značajno više uspoređujući ih s vrijednostima dobivenim za netretirane uzorke.

Kako bi se dobio bolji uvid u korozijsko ponašanje netretiranih te zaštitno djelovanje ODPa filmova ovisno o primijenjenom protoku, na slikama 4.104. i 4.105. prikazane su impedancijske krivulje za navedene uzorke ovisno o protoku morske vode.



Slika 4.104. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani SS316L uzorak pri različitim protocima morske vode.

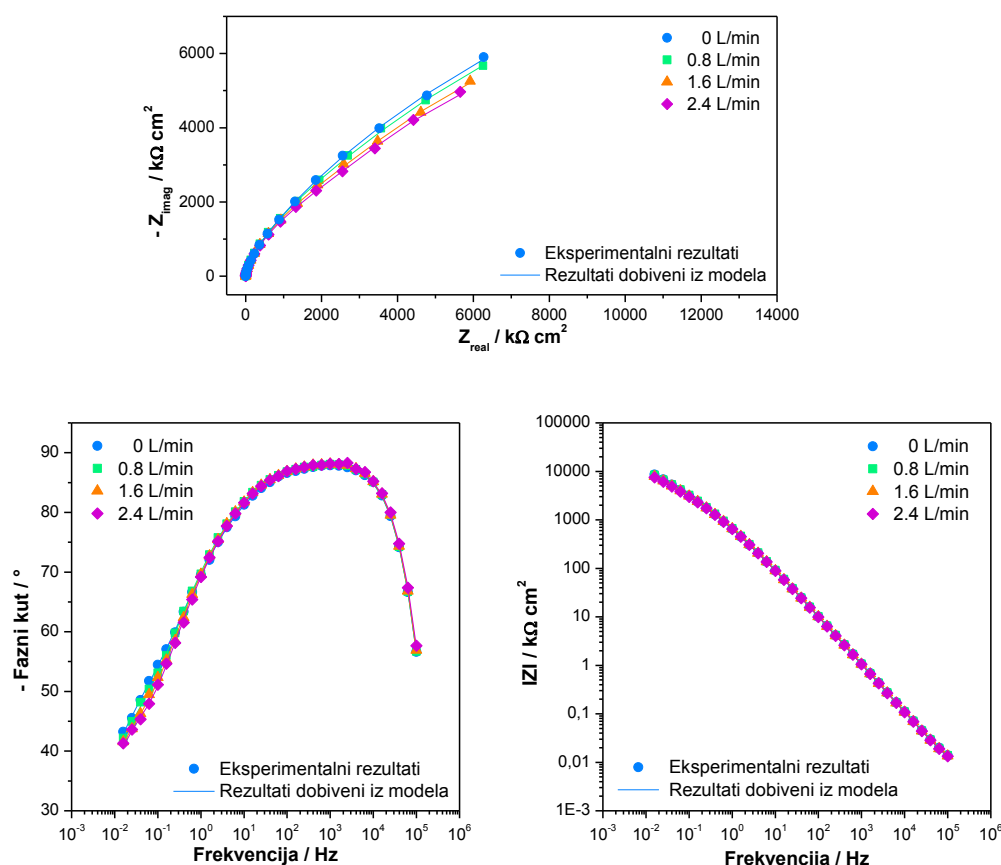
Iz impedancijskih prikaza vidljivo je da gotovo da nema promjena u izgledu krivulja ni u Nyquistovom ni u Bodeovim prikazima porastom protoka strujanja medija. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, slika 4.104. (b), pri svim protocima mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta pri srednjim te niskim frekvencijama. Maksimum pri srednjim frekvencijama opisuje vanjski porozni oksidni film, dok maksimum pri niskim frekvencijama opisuje unutarnji kompaktni oksidni film. Isto tako potrebno je istaknuti da kod netretiranog nehrđajućeg čelika nije vidljiva prisutnost difuzijske impedancije pri niskim

frekvencijama kao kod legure bakra i nikla. Stoga se impedancijski spektri mogu opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom, prikazanim na slici 4.4, čijim su uklađivanjem s eksperimentalnim rezultatima dobiveni impedancijski parametri prikazani u tablici 4.30.

Tablica 4.30. Impedancijski parametri za netretirane uzorke pri različitom protoku medija.

UZORAK	$Q_f / \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{\text{oks}} / \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{\text{oks}}$	$R_{\text{oks}} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
0 L/min	33,98	0,86	5,08	85,61	0,58	566,3
0,8 L/min	38,78	0,86	5,07	88,53	0,58	542,2
1,6 L/min	40,44	0,86	4,85	91,13	0,58	539,1
2,4 L/min	40,21	0,86	4,68	97,10	0,58	493,0

Iz rezultata danih u tablici ipak su vidljive promjene svih impedancijskih parametara netretiranog SS316L uzorka s promjenom protoka (osim  $n_f$  i  $n_{\text{dl}}$ ). Može se jasno uočiti vidljiv trend porasta  $Q_f$  i  $Q_{\text{oks}}$ , odnosno smanjenja debljine vanjskog poroznog i unutarnjeg kompaktnog filma oksida uz smanjenje otpora oba filma s porastom protoka morske vode.



Slika 4.105. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani ODP/SS316L uzorak pri različitim protocima morske vode.

Analizirajući impedancijske krivulje za tretirani uzorak, prikazane na slici 4.105., može se vidjeti blagi trend opadanja vrijednosti impedancije porastom protoka morske vode. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, pri svim protocima mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta pa se i ovi spektri, kao i kod netretiranog uzorka, mogu dobro opisati s 2RQ ekvivalentnim električnim krugom. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima 2RQ modela dani su u tablici 4.31.

Tablica 4.31. Impedancijski parametri za tretirane uzorke pri različitom protoku medija.

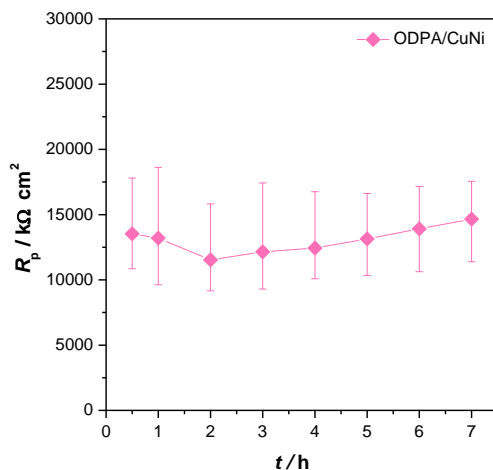
UZORAK	$Q_f / \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_f$	$R_f / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$Q_{\text{oks}} / \mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$	$n_{\text{oks}}$	$R_{\text{oks}} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
0 L/min	0,19	0,98	191,1	0,33	0,50	43360
0,8 L/min	0,20	0,98	294,3	0,33	0,50	35460
1,6 L/min	0,20	0,98	361,8	0,35	0,50	31660
2,4 L/min	0,21	0,98	367,3	0,37	0,50	29010

Iz rezultata danih u tablici može se uočiti da iako porastom protoka morske vode dolazi do rasta otpora pora zaštitnog filma, ne uočavaju se značajne promjene u debljini filma. Isto tako, iako dolazi do smanjenja otpora oksidnog filma porastom protoka, vrijednosti su značajno više nego kod netretiranih uzoraka, čime se može izvesti zaključak da su samoorganizirajući filmovi adsorbirani na oksidnu površinu nehrđajućeg čelika otporni na strujanje prirodnih medija pri ispitivanim protocima.

#### 4.4.3. Utjecaj strujanja medija na trajnost zaštite

##### 4.4.3.1. Rezultati polarizacijskih mjerenja

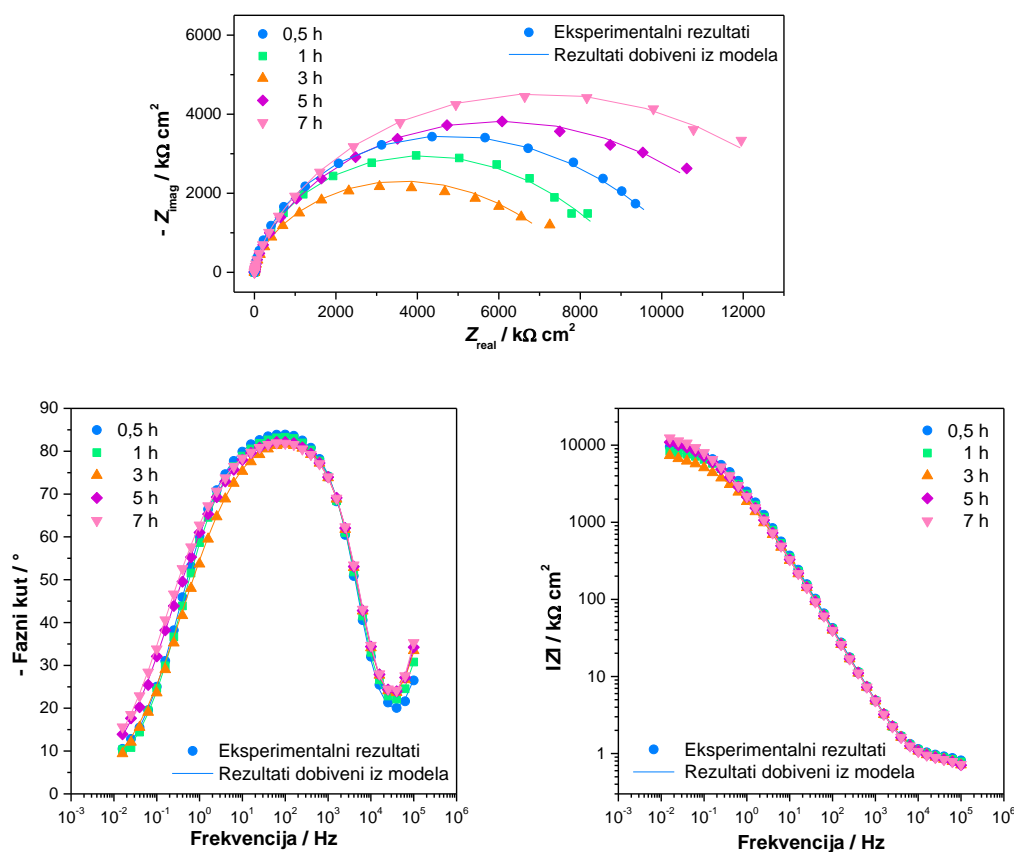
Kako bi se utvrdila trajnost zaštite pri stalnom protoku uzorci su ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, a dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju prikazana je na slici 4.106. Ispitivanja su provedena na leguri bakra i nikla pri najvećem protoku riječne vode (2,4 L/min).



Slika 4.106. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izloženosti ODPa/CuNi uzoraka pri stalnom protoku medija od 2,4 L/min.

Dobiveni rezultati pokazuju da iako dolazi do odstupanja od srednjih vrijednosti, tijekom 7 h ispitivanja pri najvećem protoku, ODPa film pruža postojanu korozivnu zaštitu.

#### 4.4.3.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije



Slika 4.107. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za tretirani ODPa/CuNi uzorak u vremenu pri stalnom protoku riječne vode.

Kako bi se bolje dobio uvid o promjenama koje se događaju unutar filma tijekom izlaganja riječnoj vodi pri stalnom protoku, analizirane su i impedancijske krivulje za sva provedena mjerenja, a na slici 4.107. radi bolje preglednosti prikazane su samo krivulje kod kojih dolazi do većih promjena. Iz grafičkog prikaza impedancijskih krivulja može se vidjeti da dolazi do pada vrijednosti impedancija prvih 3 h provedbe eksperimenta, no nakon toga dolazi do rasta, a isti trend je uočen i polarizacijskim mjerenjima. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, mogu se uočiti tri maksimuma faznog kuta pri visokim, srednjim te niskim frekvencijama. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima 3RQ modela dani su u tablici 4.32.

Tablica 4.32. Impedancijski parametri u vremenu pri stalnom protoku strujanja riječne vode.

UZORAK	$Q_{f,v} / \mu S s^n cm^{-2}$	$n_{f,v}$	$R_{f,v} / k\Omega cm^2$	$Q_{f,u} / \mu S s^n cm^{-2}$	$n_{f,u}$	$R_{f,u} / k\Omega cm^2$	$Q_{dl} / \mu S s^n cm^{-2}$	$n_{dl}$	$R_{ct} / k\Omega cm^2$
0,5 h	0,0046	0,86	0,95	0,046	0,95	3299	0,109	0,50	7920
1 h	0,0047	0,88	0,98	0,051	0,95	2574	0,112	0,50	6990
2 h	0,0060	0,87	0,95	0,054	0,94	1755	0,140	0,51	6614
3 h	0,0052	0,88	0,94	0,056	0,94	1617	0,144	0,53	6523
4 h	0,0041	0,90	0,92	0,058	0,93	1641	0,143	0,52	7980
5 h	0,0044	0,90	0,93	0,057	0,94	2393	0,110	0,54	10860
6 h	0,0021	0,95	0,90	0,060	0,93	2311	0,101	0,50	12920
7 h	0,0019	0,96	0,90	0,061	0,93	2598	0,097	0,53	13070

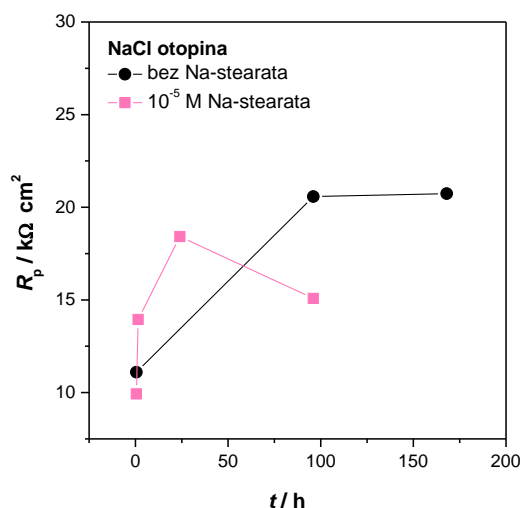
Analizirajući dobivene impedancijske parametre u vremenu, može se jasno vidjeti prisutnost 2 trenda. Do 3 h izlaganja stalnom protoku dolazi do porasta kapaciteta unutarnjeg i vanjskog filma s istovremenim padom otpora pora filmova te otpora prijenosu naboja, što se može pripisati utjecaju prodora vode u film. Nakon toga, dolazi do opadanja kapaciteta vanjskog filma i porasta kapaciteta unutarnjeg filma, što odgovara rastu debljine poroznog vanjskog filma na račun unutarnjeg zaštitnog filma. Pri tome, dolazi i do rasta otpora pora unutarnjeg filma te otpora prijenosu naboja, što se može pripisati reorganizaciji molekula u unutarnjem filmu u kompaktniju strukturu, a takvi rezultati su u skladu s rezultatima polarizacijskih mjerenja u vremenu te potvrđuju prethodnu pretpostavku da je ODPa film postojan i kompaktan te ne dolazi do gubitka njegovih zaštitnih svojstava.

#### 4.5. Mogućnost korozijske zaštite *in-situ* inhibicijom

Nakon svih provedenih ispitivanja zaštitnih svojstava samoorganizirajućih filmova SK i ODPa u simuliranim i realnim uvjetima primjene, u ovom djelu rada nastojat će se ispitati mogu li soli stearinske kiseline dodane u otopinu koja simulira morsku vodu formirati zaštitni film na površini CuNi legure i obnoviti oštećeni zaštitni film stearinske kiseline te tako produljiti korozijsku zaštitu. U tu svrhu provedena su 3 pristupa *in-situ* inhibicije: formiranje zaštitnog filma na površinu oksidirane CuNi legure, zatim na površinu prethodno korodirane CuNi legure te obnova već formiranog zaštitnog filma SK nakon izlaganja korozivnom mediju.

##### 4.5.1. Pristup I: *In-situ* formiranje zaštitnog filma na CuNi leguri

U prvom pristupu uzorci legure bakra i nikla koji su prethodno oksidirani na 80 °C, 24 h uronjeni su u 3 % NaCl otopinu uz dodatak natrijevog stearata koncentracije  $10^{-5}$  M.

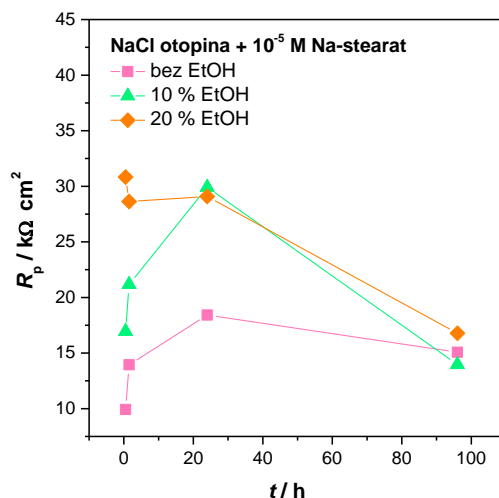


Slika 4.108. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorak uronjen u 3 % NaCl otopinu bez i uz dodatak  $10^{-5}$  M Na-stearata.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti polarizacijskog otpora o vremenu prikazanog na slici 4.108., može se vidjeti porast polarizacijskog otpora za uzorak tretiran u otopini  $10^{-5}$  M unutar 1 dana, a nakon toga vremena otpor se smanjuje. Pretpostavlja se da je porast otpora povezan s adsorpcijom molekula stearata na površinu legure. Za usporedbu, mjerenja su provedena i za netretirani uzorak, odnosno uzorak koji je uronjen samo u 3 % NaCl otopinu bez dodatka Na-stearata. Iz grafičkog prikaza može se vidjeti da polarizacijski otpor unutar 7 dana raste što se povezuje s nastankom zaštitnog filma oksida uslijed korozivnih procesa.



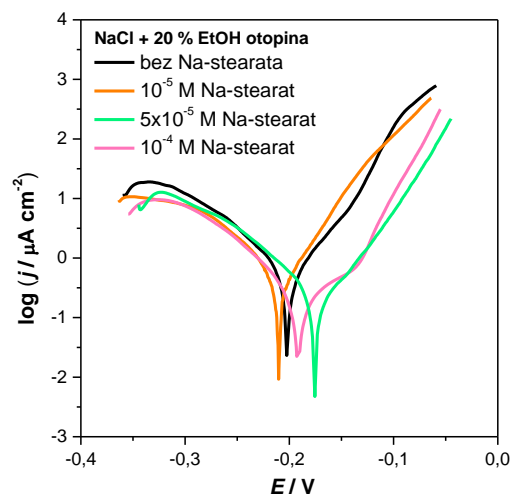
Kako bi se povećala topljivost stearinske soli u vodenoj otopini NaCl-a te time omogućila veća koncentracija molekula dostupna za vezanje na metalnu površinu, u otopinu je dodan etanol i to 10 i 20 % te je otopljena ista koncentracija soli ( $10^{-5}$  M). Utjecaj dodatka stearata praćen je kroz ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu, koja je prikazana na slici 4.109.



Slika 4.109. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorak uronjen u otopinu 3 % NaCl +  $10^{-5}$  M Na-stearata bez i uz dodatak različite koncentracije etanola.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti polarizacijskog otpora o vremenu prikazanog na slici 4.109., može se vidjeti porast polarizacijskog otpora za sve uzorke tretirane u otopini  $10^{-5}$  M bez i s dodatkom EtOH unutar 1 dana, a nakon toga vremena otpor se smanjuje. Najveći porast je vidljiv kod najveće koncentracije etanola jer se dodatkom organskog otapala povećava topljivost Na-stearata.

Stoga, kako bi se povećala koncentracija Na-stearata, a time potencijalno i djelotvornost inhibitorske zaštite, u 3 % otopinu NaCl uz dodatak 20 % etanola uspješno su otopljene veće koncentracije Na-stearata u rasponu od  $10^{-5}$  do  $10^{-4}$  M. Kako bi se ispitala zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka i odredio način inhibitorskog djelovanja, uzorci su ispitani potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala nakon sat vremena stabilizacije. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem inhibitorskog djelovanja različite koncentracije Na-stearata prikazane su na slici 4.110., a parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije dani su u tablici 4.33.



Slika 4.110. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem CuNi uzorka uronjenog u 3 % NaCl + 20 % EtOH otopinu bez i uz dodatak različite koncentracije Na-stearata.

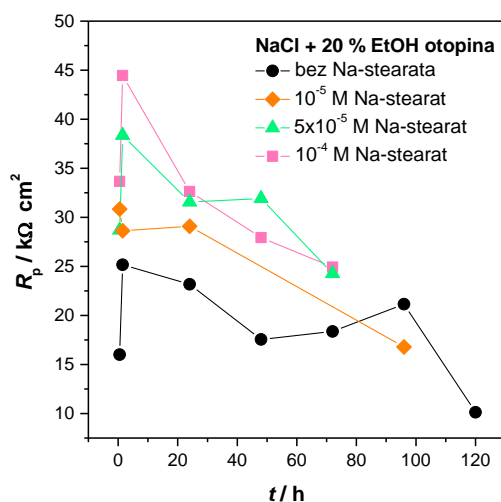
Tablica 4.33. Parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

UZORAK	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$ (mV dek <sup>-1</sup> )	$-b_k$ (mV dek <sup>-1</sup> )	BK (mm god <sup>-1</sup> )	Z (%)
Bez Na-stearata	-202	0,456	52,4	54,2	0,0078	–
$10^{-5}$ M Na-stearat	-210	0,295	41,0	37,9	0,0050	35,3
$5 \times 10^{-5}$ M Na-stearat	-175	0,161	57,3	42,5	0,0027	64,7
$10^{-4}$ M Na-stearat	-185	0,149	72,4	54,9	0,0025	67,3

Iz svih polarizacijskih krivulja dobivenih ispitivanjem inhibitorskog djelovanja otopine s različitim koncentracijama Na-stearata vidljivo je, u usporedbi s netretiranim uzorkom, kako dolazi do smanjenja i katodne i anodne struje, pri čemu je razlika izraženija na anodnoj struji. Iz tog se može zaključiti da natrijev stearat ne formira deblji barijerni film na površini, već se veže na anodna mjesta na površini te sprječava njihovo otapanje. U tablici 4.33. vidljivo je da se s porastom koncentracije natrijevog stearata smanjuje gustoća korozijske struje pa time i brzine korozije, odnosno povećava se djelotvornost zaštite pa je tako najveća dobivena pri najvećoj koncentraciji od  $10^{-4}$  M. Kako bi se omogućilo otapanje još veće koncentracije Na-stearata, bilo bi potrebno dodatno povećati udio etanola u otopini, što nije praktično za primjenu u praksi.

Kako bi se ustanovilo ostaje li zaštita zadovoljavajuća u vremenu, odnosno ispitala dugotrajnost zaštite, uzorci su ispitani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala, a dobivena ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu izloženosti CuNi

uzoraka u 3 % NaCl + 20 % EtOH otopinu bez i uz dodatak različite koncentracije Na-stearata prikazana je na slici 4.111.



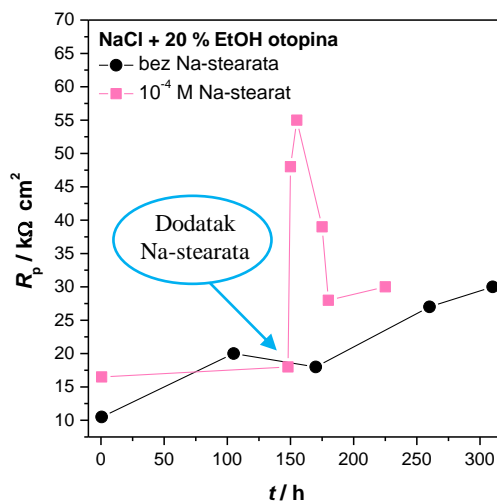
Slika 4.111. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorak uronjen u 3 % NaCl + 20 % EtOH otopinu bez i uz dodatak različite koncentracije Na-stearata.

Iz vrijednosti polarizacijskih otpora u vremenu vidljivo je kako početno dolazi do porasta polarizacijskog otpora za sve koncentracije u usporedbi s netretiranim CuNi uzorkom. Isto tako dobiveni rezultati su u skladu s prethodnim mjerenjima. Dobiven je trend rasta otpora porastom koncentracije otopljenog natrijevog stearata. Međutim, kod svih uzoraka dolazi do smanjenja otpora u vremenu odnosno opadanja korozivne zaštite, a najveći pad vidljiv je kod uzorka s najmanjom koncentracijom Na-stearata.

Stoga, iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se filmovi mogu *in-situ* formirati na CuNi leguri dodatkom Na-stearata u medij, no na taj način se ne može postići dugotrajnija zaštita.

#### 4.5.2. Pristup II: *In-situ* formiranje zaštitnog filma na korodiranoj CuNi leguri

U pristupu II ispitano je može li se zaštitni film Na-stearata formirati i na korodiranoj površini legure. Uzorci su najprije uranjeni u 3 % NaCl otopinu, a nakon što su iskorodirali, dodana je otopina Na-stearata, koncentracije 10<sup>-4</sup> M Na-stearata uz dodatak 20 % etanola.

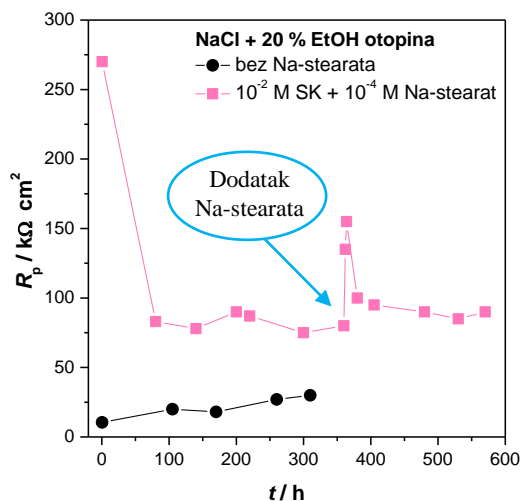


Slika 4.112. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorak uronjen u otopinu 3 % NaCl + 20 % EtOH bez i uz dodatak Na-stearata.

Iz rezultata polarizacijskih mjerenja u vremenu, može se uočiti da dodatkom Na-stearata dolazi do značajnog povećanja polarizacijskog otpora. Budući da isti nije vidljiv kod uzorka uronjenog u korozivni okoliš bez stearata, može se zaključiti da je porast otpora dodatkom inhibitora posljedica nastanka zaštitnog filma na površini legure. No, polarizacijski otpor opada nakon određenog vremena, iz čega se može zaključiti da je postignuta samo kratkotrajna zaštita od korozije.

#### 4.5.3. Pristup III: *In-situ* obnova oštećenog zaštitnog filma

U ovom pristupu samoorganizirajući film formiran je na površini legure metodom uranjanja u otopinu stearinske kiseline koncentracije  $10^{-2}$  M. Potom su s nastalim zaštitnim filmom uranjani u 3 % NaCl otopinu, a nakon što je pala otpornost filma, zaštitni film se pokušao obnoviti dodavanjem otopine Na-stearata, koncentracije  $10^{-4}$  M uz 20 % etanola.



Slika 4.113. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorak uronjen u otopinu 3 % NaCl + 20 % EtOH bez i uz dodatak Na-stearata.

Iz grafičkog prikaza na slici 4.113. vidljiv je porast vrijednosti polarizacijskog otpora filma nakon dodatka Na-stearata pa kako isti nije vidljiv kod netretiranog uzorka, može se zaključiti da je porast otpora dodatkom inhibitora posljedica obnove zaštitnog filma na površini legure. No, kako vremenom dolazi do ponovnog pada polarizacijskog otpora može se zaključiti da je kao i u prethodnim pristupima *in-situ* inhibicije postignuta samo kratkotrajna zaštita od korozije.

Iako je ovim istraživanjima dobivena kratkotrajna obnova zaštitnih filmova, daljnja istraživanja ovog fenomena imaju potencijala omogućiti jednostavnu obnovu zaštitnog filma, što je vrlo važno u potencijalnoj primjeni u realnom sektoru. Primjerice, u industrijskim sustavima, razvoj *in-situ* obnavljanja filma omogućio bi dugotrajniju zaštitu bez prekida rada postrojenja, što je važno iz ekonomskih, ali i sigurnosnih aspekata.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je pronaći najpogodniju metodu formiranja zaštitnih filmova dugolančanih fosfonskih i karboksilnih kiselina na površini nehrđajućeg čelika te legure bakra i nikla koja će biti jednostavna, ekonomski isplativa i ekološki prihvatljiva te koja će osiguravati dugotrajnu korozijsku zaštitu u umjetnoj i prirodnoj morskoj i riječnoj vodi.

U tu svrhu ispitane su tri metode formiranja samoorganizirajućih filmova: metoda uranjanja, prskanja i elektrokemijska metoda. Za svaku od njih utvrđen je utjecaj parametara nanošenja, kao što su temperatura sušenja i adsorpcije, vrijeme sušenja i adsorpcije, potencijal nanošenja i dr., na svojstva dobivenih filmova. Budući da je najvažnije svojstvo nastalih filmova korozijska zaštita koju pružaju metalnoj podlozi, njihova temeljna karakterizacija provedena je elektrokemijskim tehnikama: polarizacijskim mjerenjima i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Izabrani uzorci dodatno su karakterizirani spektroskopskim tehnikama (infracrvena i Ramanova spektroskopija), elektronskom i optičkom mikroskopijom kao i goniometrijom. Na temelju dobivenih rezultata optimiranja svih metoda pripreme filmova stearinske i oktadecil fosfonske kiseline na oba supstrata može se zaključiti da struktura i stabilnost SAM-ova značajno ovisi, ne samo o metodi njegove pripreme, već i o nizu ispitivanih parametara postupka pripreme pojedinom metodom. Pri tome je dobiven najizraženiji utjecaj temperature provođenja koraka adsorpcije te sušenja filma na morfologiju, korozijsku stabilnost i uređenost zaštitnih filmova.

Dobiveni rezultati potvrđuju da su za formiranje filmova stearinske kiseline na leguri bakra i nikla te nehrđajućem čeliku pogodne sve tri ispitivane metode jer se adekvatnim odabirom uvjeta nanošenja filmova postiže visoka učinkovitost korozijske zaštite (veća od 80 %). Jedini izuzetak je metoda uranjanja koja je na nehrđajućem čeliku dala nešto lošije rezultate korozijske zaštite. Također, svim istraživanim metodama dobivaju se hidrofobne modificirane površine, a izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta vode, kao i karakteristike FTIR i Ramanovih adsorpcijskih spektara upućuju na visoki stupanj uređenosti nastalih filmova. Usporedi li se korozijska zaštita koju nastali filmovi pružaju metalnoj podlozi, može se zaključiti da metodom prskanja inicijalno nastaju deblji barijerni filmovi najboljih zaštitnih svojstava s vrlo visokom učinkovitošću korozijske zaštite od čak 99 i 95 % ovisno o primijenjenom supstratu. No, s vremenom dolazi do otkidanja vanjskih slojeva filma i do nastanka velikog broja pora u filmu, a posljedično i do opadanja korozijske zaštite. Trajnija korozijska zaštita filmovima SK može se postići ukoliko se oni pripreme elektrokemijskom

metodom. U slučaju filmova dobivenih elektrokemijskom metodom spektroskopska ispitivanja pokazala su da se oni pretežno sastoje od stearata, soli stearinske kiseline, za razliku od filmova dobivenih metodama prskanja i uranjanja koji se sastoje od uređenih slojeva nedisocirane karboksilne kiseline. Također, osim formiranja površinskih kompleksa između organskih molekula i površine supstrata, elektrokemijskom metodom nastaju filmovi homogenije strukture, uređeniji, korozijski postojaniji u vremenu, posebice kod nehrđajućeg čelika, gdje je utvrđena i mogućnost repasivacije modificirane površine nakon rupičaste korozije. Ovom metodom se i znatno skraćuje vrijeme pripreme uzorka.

Filmovi oktadecil fosfonske kiseline na oba supstrata također se mogu formirati sa sve tri ispitivane metode, a rezultati spektroskopskih ispitivanja upućuju na visoki stupanj uređenosti nastalih filmova. Međutim, korozijska ispitivanja u umjetnoj morskoj vodi pokazuju da nastali filmovi inhibiraju i anodnu i katodnu korozijsku reakciju, ali je inhibicija znatno izraženija kod metode prskanja i uranjanja, nego kod elektrokemijske metode. Ovim dvjema metodama nastaju deblje strukture koje morfološki ostaju gotovo jednake i nakon izlaganja korozivnom mediju, bez vidljivih korozijskih oštećenja i pora u filmu, što potvrđuju i rezultati elektrokemijskih ispitivanja. Iako s obje metode nastaju filmovi vrlo visoke učinkovitosti korozijske zaštite od čak 97 % za CuNi leguru te 99 % za čelik, metodom prskanja dobiveni su najotporniji filmovi na rupičastu koroziju s mogućnošću repasivacije nehrđajućeg čelika, a ona se nameće i zbog jednostavnije primjene. Lošija zaštitna svojstva elektrokemijski dobivenih filmova mogu se povezati s utjecajem soli za poboljšanje vodljivosti medija, koje utječu na adsorpciju fosfonata i ometaju formiranje kompaktnog i uređenog zaštitnog filma.

Usporedbom svojstva jednako pripremljenih filmova na površinama različitih supstrata, bakrenoj leguri i nehrđajućem čeliku, uočavaju se razlike u uređenosti i morfologiji te korozijskoj zaštiti dobivenih filmova zbog različite interakcije adhezijske skupine s površinom. Primjerice, usporede li se dobivene vrijednosti učinkovitosti korozijske zaštite, može se uočiti da se ODPa filmovima dobivenim metodom prskanja postiže zaštita od 97 % na CuNi leguri te 99 % na čeliku ili filmovima SK pripremljenim elektrokemijskom metodom od 81 % na CuNi leguri te 87 % na nehrđajućem čeliku. Također, usporede li se rezultati Ramanove spektroskopije, elektrokemijski dobiveni filmovi stearinske kiseline tvore uređenije strukture na čeliku nego na bakrenoj leguri. Stoga, može se zaključiti da organske kiseline reagiraju stabilnije s reaktivnijim površinama poput željezovih i kromovih oksida, zbog veće izoelektrične točke oksida, nego s niklovim oksidima. Stoga, manja reaktivnost

---

niklovih oksida može biti ograničavajući čimbenik te uzrokovati formiranje manje uređenijih filmova na oksidnoj površini CuNi legure.

Također, usporedbom rezultata dobivenih za filmove stearinske i oktadecil fosfonske kiseline uočeno je da se bolja korozivna zaštita postiže s ODPa filmovima. Mogući razlog tako dobivenih rezultata je taj što fosfonska kiselina pripada jačim kiselinama uspoređujući ju s karboksilnom kiselinom, a budući da je formiranje samoorganizirajućeg filma na oksidnom metalnom supstratu u oba slučaja kiselinsko-bazna kemijska reakcija koja se odvija između kiseline i metalnog oksidnog supstrata, što je niža  $pK_a$  ispitivane kiseline to će biti jača veza između kiseline i metalne površine. To potvrđuje činjenica da filmovi ODPa pokazuju značajniju inhibiciju anodnih korozivnih procesa, veće vrijednosti polarizacijskih otpora tijekom cijelog ispitivanog vremena i manje oštećenje zaštitnog filma uslijed izlaganja korozivnom mediju u odnosu na filmove stearinske kiseline.

Dodatan korak valorizacije primjenjivosti ispitivanih organskih filmova bila su ispitivanja zaštitnih filmova u realnim uvjetima primjene. Iako je u simuliranoj morskoj vodi dokazano da elektrokemijska depozicija SK te metoda prskanja ODPa imaju potencijala zamijeniti konvencionalnu metodu uranjanja jer s obje metode nastaju relativno reproducibilni, stabilni, dobro uređeni, kompaktni filmovi koji supstratu pružaju izvrsnu korozivnu zaštitu, za ispitivanja stabilnosti zaštitnih filmova u realnim uvjetima primjene izabrana je metoda prskanja ODPa zbog veće učinkovitosti korozivne zaštite te zbog jednostavnosti i veće praktičnosti koja je često ograničavajući čimbenik za potencijalnu primjenu u praksi.

Na temelju rezultata dugoročnih istraživanja u prirodnim vodama, morskoj i riječnoj, u stacionarnim i protočnim uvjetima može se zaključiti da filmovi oktadecil fosfonske kiseline pružaju dugotrajnu korozivnu zaštitu na obje ispitivane legure, otporni su na strujanje medija pri svim ispitivanim protocima, a uspješno smanjuju i mogućnost pojave mikrobiološki uvjetovane korozije. Navedena ispitivanja su vrlo bitna za prenošenje rezultata istraživanja u industriju jer se CuNi legure te nehrđajući čelici često koriste u uvjetima gdje su u kontaktu s prirodnim vodama i gdje je prisutno strujanje medija (cjevovodi, izmjenjivači topline).

Na kraju, zadnjim korakom istraživanja utvrđeno je da se filmovi stearinske kiseline mogu spontano formirati *in-situ* dodatkom stearata u korozivni medij te se mogu i obnoviti nakon što s vremenom dođe do oštećenja filma, no postignuta zaštita nije dugotrajna. Daljnja istraživanja ovog fenomena imaju potencijala omogućiti jednostavnu obnovu zaštitnog filma bez prekida rada postrojenja, što je važno iz ekonomskih, ali i sigurnosnih aspekata.



---

## 6. LITERATURA

1. Roberge, P. R., Corrosion by Water, u: Corrosion Engineering, Principle and Practice, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2006, str. 257–328.
2. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007, str. 74–118.
3. <http://impact.nace.org/>, pristupljeno dana: 10.5.2018.
4. Coetser, S. E., Cloete, T. E., Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems, Crit. Rev. Microbiol. **31** (2005) 213–232.
5. TrabANELLI, G., Inhibitors - An Old Remedy for a New Challenge, Corrosion **47** (1991) 410–419.
6. Li, Y., Zhang, Y., Jungwirth, S., Seely, N., Fan, Y., Shi, X., Corrosion inhibitors for metals in maintenance equipment: Introduction and recent developments, Corros. Rev. **32** (2014) 163–181.
7. Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev. **96** (1996) 1533–1554.
8. Whitesides, G. M., Ferguson, G. S., Allara, D., Scherson, D., Ulman, A., Organized Molecular Assemblies, Crit. Rev. Surf. Chem. **3** (1993) 49–65.
9. Kruszewski, K. M., Renk, E. R., Gawalt, E. S., Self-assembly of organic acid molecules on the metal oxide surface of a cupronickel alloy, Thin Solid Films **520** (2012) 4326–4331.
10. Marušić, K., Hajdari, Z., Otmačić Čurković, H., Optimizing the preparation procedure of self-Assembled monolayer of stearic acid for protection of cupronickel alloy, Acta Chim. Slov. **61** (2014) 328–339.
11. Raman, A., Dubey, M., Gouzman, I., Gawalt, E. S., Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L, Langmuir **22** (2006) 6469–6472.
12. Lim, M. S., Smiley, K. J., Gawalt, E. S., Thermally treated octadecylphosphonic acid thin film grown on SS316L and its stability in aqueous environment, ACS Symp. Ser. **1070** (2011) 193–204.
13. Shustak, G., Domb, A. J., Mandler, D., Preparation and characterization of n-alkanoic acid self-assembled monolayers adsorbed on 316L stainless steel, Langmuir **20** (2004) 7499–7506.
14. Raman, A., Quiñones, R., Barriger, L., Eastman, R., Parsi, A., Gawalt, E. S., Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides, Langmuir **26** (2010) 1747–1754.
15. Raman, A., Gawalt, E. S., Self-assembled monolayers of alkanolic acids on the native oxide surface of SS316L by solution deposition, Langmuir **23** (2007) 2284–2288.
16. Clever, M., Jordt, F., Knauf, R., Rübiger, N., Rüdibusch, M., Hilker-Scheibel, R., Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis, Desalination **131** (2000) 325–336.
17. Chopra, G., Bhatnagar, A., Malhotra, P., Limnochemical characteristics of river Yamuna in Yamunanagar, Haryana, India, Int. J. Water Resour. Environ. Eng. **4** (2012)

- 97–104.
18. <http://www.savacommission.org>, pristupljeno dana: 21.6.2018.
  19. Sindelar, R. L., Chandler, G. T., Mickalonis, J. I., Water quality and corrosion: considerations for nuclear reactor systems, *J. South Carolina Acad. Sci.* **9** (2011) 43–46.
  20. Goldberg, E. D., The composition of seawater: Comparative and descriptive oceanography, u: *The Sea: Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas*, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1963, str. 3–25.
  21. Chave, K. E., Chemical Reactions and the Composition of Sea Water, *J. Chem. Educ.* **48** (1971) 148–151.
  22. Ijsseling, F. P., General guidelines for corrosion testing of materials for marine applications: Literature review on sea water as test environment, *Br. Corros. J.* **24** (1989) 53–78.
  23. Cattant, F., Crusset, D., Féron, D., Corrosion issues in nuclear industry today, *Mater. Today* **11** (2008) 32–37.
  24. <https://abduh137.wordpress.com/2008/01/20/corrosion-morphology/>, pristupljeno dana: 27.6.2018.
  25. McCafferty, E., Getting Started on the Basics, u: *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, 2010, str: 13–31.
  26. Lane, R. A., Under the microscope: understanding, detecting and preventing microbiologically influenced corrosion, *Amptiac* **9** (2005) 3–8.
  27. Wolzogen Kuhr, C. A. H., Vlught, L. S., The graphization of cat iron as an electrochemical process in anaerobic solid, *Water* **18** (1934) 147.
  28. Beech, I. B., Gaylarde, C. C., Recent advances in the study of biocorrosion: an overview, *Rev. Microbiol.* **30** (1999) 117–190.
  29. Dinh, H. T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A. W., Stratmann, M., Widdel, F., Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms, *Nature* **427** (2004) 829–832.
  30. Little, B., Wagner, P., Mansfeld, F., An overview of microbiologically influenced corrosion, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2185–2194.
  31. Pope, D. H., Duquette, D. J., Johannes, A. H., Wayner, P. C., Microbiologically Influenced Corrosion of Industrial Alloys, *Mat. Perform.* **23** (1984) 14–18.
  32. Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H. C., Scotto, V., Sand, W., Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion, *Biocorr. Net.* **2** (2000) 5–6.
  33. Jack, T. R., Biological corrosion failures, *Fail. Anal. Prev.* **11** (2002) 881–890.
  34. Lasa, I., Towards the identification of the common features of bacterial biofilm development., *Int. Microbiol.* **9** (2006) 21–8.
  35. Ong, Y.-L., Razatos, A., Georgiou, G., Sharma, M. M., Adhesion Forces between E. coli Bacteria and Biomaterial Surfaces, *Langmuir* **15** (1999) 2716–2715.
  36. Van Oss, C., Good, R., Chaudhury, M., The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **111** (1986) 378–390.

37. Razatos, A., Ong, Y. L., Sharma, M. M., Georgiou, G., Molecular determinants of bacterial adhesion monitored by atomic force microscopy., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **95** (1998) 11059–64.
38. Melo, L. F., Bott, T. R., Biofouling in water systems, *Exp. Therm. Fluid Sci.* **14** (1997) 375–381.
39. DIN EN 10088-1:2005, Stainless steels - Part 1: List of stainless steels.
40. Davis, J. R., Introduction to Stainless Steels, u: Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels, ASM International, Ohio, 2000, str. 1–7.
41. Lo, K. H., Shek, C. H., Lai, J. K. L., Recent developments in stainless steels, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **65** (2009) 39–104.
42. McGuire, M. F., Austenitic Stainless Steel, u: Stainless Steels for Design Engineers, ASM International, Ohio, 2008, str. 69–71.
43. Davis, J. R., Stainless Steels and Heat-Resistant Alloys, u: Alloying: Understanding the Basics, ASM International, Ohio, 2001, str. 257–290.
44. Schmuki, P., From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys, *J. Solid State Electrochem.* **6** (2002) 145–164.
45. Schultze, J. W., Lohrengel, M. M., Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2499–2513.
46. Fredriksson, W., Malmgren, S., Gustafsson, T., Gorgoi, M., Edström, K., Full depth profile of passive films on 316L stainless steel based on high resolution HAXPES in combination with ARXPS, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 5790–5797.
47. Olsson, C.-O.A, Landolt, D., Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1093–1104.
48. Olefjord, I., Wegrelius, L., Surface analysis of passive state, *Corros. Sci.* **31** (1990) 89–98.
49. Costa, D., Marcus, P., Bellon-fontaine, M.N. Rondot, B., Walls, M., Vidal, O., Lejeune, P., Compère, C., Proceeding of the 192nd Electrochemical Society Meeting - Passivity and its breakdown, Paris, Francuska (1997).
50. Liu, C. T., Wu, J. K., Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* **49** (2007) 2198–2209.
51. Vesel, A., Mozetic, M., Drenik, A., Hauptman, N., Balat-Pichelin, M., High temperature oxidation of stainless steel AISI316L in air plasma, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 1759–1765.
52. Bautista, A., Velasco, F., Guzmán, S., Fuente, D., Cayuela, F., Morcillo, M., Corrosion behaviour of powder metallurgical stainless steels after two years of exposure in atmosphere, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **41** (2006) 284–290.
53. Hansen, D. C., Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 31–34.
54. Mudali, U. K., Sridhar, T. M., Raj, B., Corrosion of bio implants, *Sadhana* **18** (2003) 601–637.
55. Frankel, G. S., Pitting Corrosion of Metals, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2186.
56. Hoar, T. P., Jacob, W. R., Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions,

- Nature **216** (1967) 1299–1301.
57. Khalil, W., Haupt, S., Strehblow, H.-H., The thinning of the passive layer of iron by halides, *Mater. Corros. und Korrosion* **36** (1985) 16–21.
  58. Boehni, H., Breakdown of passivity and localized corrosion processes, *Langmuir* **3** (1987) 924–930.
  59. Burstein, G. T., Liu, C., Souto, R. M., Vines, S. P., Origins of pitting corrosion, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **39** (2004) 25–30.
  60. Bačić, I., Poboljšanje korozivne zaštite nehrđajućega čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO<sub>2</sub> filmovima, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016, str.14–27.
  61. Turnbull, A., Corrosion pitting and environmentally assisted small crack growth, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **470** (2014) 20140254–20140254.
  62. Loto, R. T., Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media, *J. Mater. Environ. Sci.* **4** (2013) 448–459.
  63. Malik, A. U., Mayan Kutty, P. C., Siddiqi, N. A., Andijani, I. N., Ahmed, S., The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1809–1827.
  64. Mathiesen, T., Frantsen, J. E., Unusual Corrosion Failures Of Stainless Steel In Low Chloride Waters, NACE – International Corrosion Conference Series, New Orleans, LA, 2008.
  65. Hilbert, L. R., Carpen, L., Moller, P., Fontenay, F., Mathiesen, T., Unexpected corrosion of stainless steel in low chloride waters - Microbial aspects, Eurocorr, Nice, Francuska, 2009.
  66. Birn, J., Skalski, I., Corrosion behaviour of non-ferrous alloys in seawater in the Polish marine industry, u: Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead Publishing, Saeston, UK, 2007, str. 3–18.
  67. Johnsen, R., Experience with the use of copper alloys in seawater systems on the Norwegian Continental Shelf, u: Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead Publishing, Saeston, UK, 2007, str. 62–72.
  68. Klassert, A., Tikana, L., Copper and copper-nickel alloys - an overview, i u: Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead Publishing, Saeston, UK, 2007, str. 47–61.
  69. Martinez, S., Metikoš-Huković, M., The inhibition of copper-nickel alloy corrosion under controlled hydrodynamic condition in seawater, *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 1311–1315.
  70. Le Guyader, H., Grolleau, A. M., Lemieux, E., Lucas, K., Wolejsza, T., 70/30 copper-nickel seawater piping systems - use of descaling agents and their effects on corrosion properties, u: Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead Publishing, Saeston, UK, 2007, str. 95–115.
  71. Powell, C., Webster, P., Copper alloys for marine environments, Copper Development

- Association, Hemel Hempstead, UK, 2011, str. 3–26.
72. Parvizi, M. S., Aladjem, A., Castle, J. E., Behaviour of 90–10 cupronickel in sea water, *Int. Mater. Rev.* **33** (1988) 169–200.
  73. Tuthill, A. H., Todd, B., Oldfield, J., Experience with Copper Alloy Tubing, Waterboxes and Piping in MSF Desalination Plants, Proceedings of the World Congress on Desalination and Water Re-Use, International Desalination Association, Madrid, Spain, 1997, str. 251–270.
  74. Kato, C., Ateya, B. G., Castle, J. E., Pickering, H. W., On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution: II. Composition of the Protective Surface Layer, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1897–1903.
  75. Kato, C., Ateya, B. G., Castle, J. E., Pickering, H. W., On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution: I. Kinetic Investigations, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1890–1896.
  76. Zhu, X., Lei, T., Characteristics and formation of corrosion product films of 70Cu-30Ni alloy in seawater, *Corros. Sci.* **44** (2002) 67–79.
  77. Badawy, W. A., Ismail, K. M., Fathi, A. M., Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3603–3608.
  78. King, F., Technical Report: Corrosion of copper in alkaline chloride environments, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Svedska, 2002, str. 7–61.
  79. Bianchi, G., Fiori, G., Longhi, P., Mazza, F., "Horse shoe" corrosion of copper alloys in flowing sea water: mechanism, and possibility of cathodic protection of condenser tubes in power stations, *Corrosion* **34** (1978) 396–406.
  80. Sequeira, C. A. C., Corrosion of Copper and Copper Alloys, u: Uhlig's Corrosion Handbook, R. Winston Revie, A Wiley-Interscience Publication, New York, 2000, str. 729–745.
  81. Yuan, S. J., Choong, A. M. F., Pehkonen, S. O., The influence of the marine aerobic Pseudomonas strain on the corrosion of 70/30 Cu–Ni alloy, *Corros. Sci.* **49** (2007) 4352–4385.
  82. Little, B., Wagner, P., Mansfeld, F., Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys, *Int. Mater. Rev.* **36** (1991) 253–272.
  83. Javed, M. A., Neil, W. C., Adam, G. M., Wade, S. A., Microbiologically influenced corrosion of copper and its alloys - a review, Proceeding, Corrosion and Prevention, Auckland, New Zealand, 2016, str. 1–13.
  84. Montemor, M. F., Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf. Coatings Technol.* **258** (2014) 17–37.
  85. Patni, N., Agarwal, S., Shah, P., Greener Approach towards Corrosion Inhibition, *Chinese J. Eng.* **2013** (2013) 1–10.
  86. Khaled, K. F., Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* **52** (2010) 3225–3234.
  87. Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C., Wood, R. J. K., Modern approaches to marine antifouling coatings, *Surf. Coatings Technol.* **201** (2006) 3642–3652.

- 
88. Cristiani, P., Solutions to fouling in power station condensers, *Appl. Therm. Eng.* **25** (2005) 2630–2640.
  89. Zhang, Z., Chen, S., Li, Y., Li, S., Wang, L., A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films, *Corros. Sci.* **51** (2009) 291–300.
  90. Kaufmann, C. R., Mani, G., Marton, D., Johnson, D. M., Agrawal, C. M., Long-term stability of self-assembled monolayers on 316L stainless steel, *Biomed. Mater.* **5** (2010) 25008.
  91. Gawalt, E. S., Modified Metal Compositions, Process for Preparing the Same, and Biomaterials Resistant to Surface Cell Adhesion, Patent US20070077440, 2007.
  92. Loehlé, S., Matta, C., Minfray, C., Mogne, T. L., Iovine, R., Obara, Y., Miyamoto, A., Martin, J. M., Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisited. Part I: Toward the formation of carboxylate, *Tribol. Int.* **82** (2015) 218–227.
  93. Allara, D. L., Nuzzo, R. G., Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface, *Langmuir* **1** (1985) 45–52.
  94. Hsieh, S., Liu, Y., Beck, D., Suchan, M., Li, I. T., Temperature Dependence of Molecular Packing in Self- Assembled Monolayer Films, u: *Surfactants in Tribology*, Taylor and Francis Group, LLC, 2011, str. 103–117.
  95. Jadhav, S. A., Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, *Cent. Eur. J. Chem.* **9** (2011) 369–378.
  96. Schreiber, F., Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–256.
  97. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H., Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53** (2014) 6322–6356.
  98. Bhairamadgi, N. S., Pujari, S. P., Trovela, F. G., Debrassi, A., Khamis, A. A., Alonso, J. M., Al Zahrani, A. A., Wennekes, T., Al-Turaif, H. A., Van Rijn, C., Alhamed, Y. A., Zuilhof, H., Hydrolytic and thermal stability of organic monolayers on various inorganic substrates, *Langmuir* **30** (2014) 5829–5839.
  99. Nuzzo, R. G., Allara, D. L., Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481–4483.
  100. Bigelow, W. C., Pickett, D. L., Zisman, W. A., Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, *J. Colloid Sci.* **1** (1946) 513–538.
  101. Sagiv, J., Polymeropoulos, E. E., Adsorbed Monolayers. Molecular Organization and Electrical Properties, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie* **82** (1978) 883–883.
  102. Nozawa, K., Nishihara, H., Aramaki, K., Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion, *Corros. Sci.* **39** (1997) 1625–1639.
  103. Volmer, M., Stratmann, M., Viefhaus, H., Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols, *Surf. Interface Anal.* **16** (1990) 278–282.
  104. Grundmeier, G., Reinartz, C., Rohwerder, M., Stratmann, M., Corrosion properties of chemically modified metal surfaces, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 165–174.
  105. Jennings, G. K., Laibinis, P. E., Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper

- provide corrosion resistance in aqueous environments, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **116** (1996) 105–114.
106. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9022–9028.
  107. Yamamoto, Y., Nishihara, H., Aramaki, K., Self-Assembled Layers of Alkanethiols on Copper for Protection Against Corrosion, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 436.
  108. Flynn, N. T., Tran, T. N. T., Cima, M. J., Langer, R., Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media, *Langmuir* **19** (2003) 10909–10915.
  109. Sung, I.-H., Kim, D.-E., Surface Damage Characteristics of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Metal Surfaces, *Tribol. Lett.* **17** (2004) 835–844.
  110. Willey, T. M., Vance, A. L., van Buuren, T., Bostedt, C., Terminello, L. J., Fadley, C. S., Rapid degradation of alkanethiol-based self-assembled monolayers on gold in ambient laboratory conditions, *Surf. Sci.* **576** (2005) 188–196.
  111. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1170.
  112. Pertays, K. M., Thompson, G. E., Alexander, M. R., Self-assembly of stearic acid on aluminium: the importance of oxide surface chemistry, *Surf. Interface Anal.* **36** (2004) 1361–1366.
  113. Fonder, G., Minet, I., Volcke, C., Devillers, S., Delhalle, J., Mekhalif, Z., Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 6300–6307.
  114. Milošev, I., Metikoš-Huković, M., Petrović, Ž., Influence of preparation methods on the properties of self-assembled films of octadecylphosphonate on Nitinol: XPS and EIS studies, *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 2604–2616.
  115. Öberg, K., Persson, P., Shchukarev, A., Eliasson, B., Comparison of monolayer films of stearic acid and methyl stearate on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface, *Thin Solid Films* **397** (2001) 102–108.
  116. Foster, T. T., Alexander, M. R., Leggett, G. J., McAlpine, E., Friction Force Microscopy of Alkylphosphonic Acid and Carboxylic Acids Adsorbed on the Native Oxide of Aluminum, *Langmuir* **22** (2006) 9254–9259.
  117. Allara, D. L., Nuzzo, R. G., Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface, *Langmuir* **1** (1985) 52–66.
  118. Tao, Y. T., Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4350–4358.
  119. Lushtinetz, R., Oliveira, A. F., Frenzel, J., Joswig, J.-O., Seifert, G., Duarte, H. A., Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces, *Surf. Sci.* **602** (2008) 1347–1359.
  120. Cichomski, M., Kośla, K., Grobelny, J., Kozłowski, W., Szmaja, W., Tribological and stability investigations of alkylphosphonic acids on alumina surface, *Appl. Surf. Sci.* **273** (2013) 570–577.

121. Chen, D., Yin Wu, H. K., Naderi-Gohar, S., Wu, Y., Huang, Y., Nie, H.-Y., An extremely rapid dip-coating method for self-assembly of octadecylphosphonic acid and its thermal stability on an aluminum film, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 9941–9948.
122. Meltzer, C., Dietrich, H., Zahn, D., Peukert, W., Braunschweig, B., Self-Assembled Monolayers Get Their Final Finish via a Quasi-Langmuir–Blodgett Transfer, *Langmuir* **31** (2015) 4678–4685.
123. Folkers, J. P., Gorman, C. B., Laibinis, P. E., Buchholz, S., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G., Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxides of Metals, *Langmuir* **11** (1995) 813–824.
124. Khatri, O. P., Bain, C. D., Biswas, S. K., Effects of chain length and heat treatment on the nanotribology of alkylsilane monolayers self-assembled on a rough aluminum surface, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 23405–23414.
125. Telegdi, J., Otmačić Čurković, H., Marušić, K., Al-Taher, F., Stupnišek Lisac, E., Kalman, E., Inhibition of Copper Corrosion by self Assembled Amphiphile, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21** (2007) 77–82.
126. Telegdi, J., Rigó, T., Kálmán, E., Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition, *J. Electroanal. Chem.* **582** (2005) 191–201.
127. Quiñones, R., Raman, A., Gawalt, E. S., Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers, *Thin Solid Films* **516** (2008) 8774–8781.
128. Kanta, A., Sedev, R., Ralston, J., The formation and stability of self-assembled monolayers of octadecylphosphonic acid on titania, *Physicochem. Eng. Asp.* **291** (2006) 51–58.
129. Gawalt, E. S., Avaltroni, M. J., Koch, N., Schwartz, J., Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium, *Langmuir* **17** (2001) 5736–5738.
130. Ferreira, J. M., Marcinko, S., Sheardy, R., Fadeev, A. Y., Calorimetric study of the reactions of n-alkylphosphonic acids with metal oxide surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (2005) 258–262.
131. Felhősi, I., Telegdi, J., Pálinkás, G., Kálmán, E., Kinetics of self-assembled layer formation on iron, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 2335–2340.
132. Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *J. Electroanal. Chem.* **558** (2003) 131–139.
133. Schwartz, D. K., Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001) 107–137.
134. Shubha, H. N., Venkatesha, T. V., Vathsala, K., Pavitra, M. K., Punith Kumar, M. K., Preparation of self assembled sodium oleate monolayer on mild steel and its corrosion inhibition behavior in saline water, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 10738–10744.
135. Feng, Y., Chen, S., Zhang, H., Li, P., Wu, L., Guo, W., Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2812–2819.
136. Hajdari Gretić, Z., Kristan Mioč, E., Čadež, V., Šegota, S., Otmačić Čurković, H.,



- Hosseinpour, S., The Influence of Thickness of Stearic Acid Self-Assembled Film on Its Protective Properties, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) C937–C944.
137. Hajdari, Z., Otmačić Ćurković, H., Čadež, V., Šegota, S., Corrosion Protection of Cupronickel Alloy by Self-Assembled Films of Fatty Acids, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) C145–C155.
138. Shustak, G., Domb, A. J., Mandler, D., n-Alkanoic acid monolayers on 316L stainless steel promote the adhesion of electropolymerized polypyrrole films, *Langmuir* **22** (2006) 5237–5240.
139. Kosian, M., Smulders, M. M. J., Zuilhof, H., Structure and Long-Term Stability of Alkylphosphonic Acid Monolayers on SS316L Stainless Steel, *Langmuir* **32** (2016) 1047–1057.
140. Kristan Mioč, E., Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance, *Corros. Sci.* **134** (2018) 189–198.
141. Quiñones, R., Gawalt, E. S., Study of the formation of self-assembled monolayers on nitinol, *Langmuir* **23** (2007) 10123–10130.
142. Vanhooland, A., Devillers, S., Issakova, T., Michaux, C., Delhalle, J., Mekhalif, Z., Electroassisted Auto-Assembly of Alkylphosphonic Acids Monolayers on Nitinol, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) G173–G177.
143. Bhure, R., Abdel-Fattah, T. M., Bonner, C., Hall, J. C., Mahapatro, A., Formation of nanosized phosphonic acid self assembled monolayers on cobalt-chromium alloy for potential biomedical applications, *J. Biomed. Nanotechnol.* **6** (2010) 117–128.
144. Bhure, R., Abdel-Fattah, T. M., Bonner, C., Hall, F., Mahapatro, A., Stability of phosphonic self assembled monolayers (SAMs) on cobalt chromium (Co-Cr) alloy under oxidative conditions, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 5605–5612.
145. Bhure, R., Mahapatro, A., Bonner, C., Abdel-Fattah, T. M., In vitro stability study of organophosphonic self assembled monolayers (SAMs) on cobalt chromium (Co-Cr) alloy, *Mater. Sci. Eng. C* **33** (2013) 2050–2058.
146. Buckholtz, G. A., Gawalt, E. S., Effect of Alkyl Chain Length on Carboxylic Acid SAMs on Ti-6Al-4V, *Materials (Basel)*. **5** (2012) 1206–1218.
147. Metoki, N., Liu, L., Beilis, E., Eliaz, N., Mandler, D., Preparation and characterization of alkylphosphonic acid self-assembled monolayers on titanium alloy by chemisorption and electrochemical deposition, *Langmuir* **30** (2014) 6791–6799.
148. Bommarito, G. M., Pocius, A. V., An electrochemical study of the changes in the passivation of an aluminum alloy surface induced by the presence of a self-assembled monolayer, *Thin Solid Films* **327–329** (1998) 481–485.
149. Feng, L., Che, Y., Liu, Y., Qiang, X., Wang, Y., Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method, *Appl. Surf. Sci.* **283** (2013) 367–374.
150. Branch, B., Dubey, M., Anderson, A. S., Artyushkova, K., Baldwin, J. K., Petsev, D., Dattelbaum, A. M., Investigating phosphonate monolayer stability on ALD oxide surfaces, *Appl. Surf. Sci.* **288** (2014) 98–108.
151. Chen, X., Luais, E., Darwish, N., Ciampi, S., Thordarson, P., Gooding, J. J., Studies on the effect of solvents on self-assembled monolayers formed from organophosphonic

- acids on indium tin oxide, *Langmuir* **28** (2012) 9487–9495.
152. Paniagua, S. A., Li, E. L., Marder, S. R., Adsorption studies of a phosphonic acid on ITO: film coverage, purity, and induced electronic structure changes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 2874.
153. Bulusu, A., Paniagua, S. A., Macleod, B. A., Sigdel, A. K., Berry, J. J., Olson, D. C., Marder, S. R., Graham, S., Efficient modification of metal oxide surfaces with phosphonic acids by spray coating, *Langmuir* **29** (2013) 3935–3942.
154. Szillies, S., Thissen, P., Tabatabai, D., Feil, F., Fürbeth, W., Fink, N., Grundmeier, G., Formation and stability of organic acid monolayers on magnesium alloy AZ31: The role of alkyl chain length and head group chemistry, *Appl. Surf. Sci.* **283** (2013) 339–347.
155. Kavipriya, K., Rajendran, S., Sathiyabama, J., Suriya Prabha, A., A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids., *Eur. Chem. Bull.* **1** (2012) 366–374.
156. Lim, M. S., Feng, K., Chen, X., Wu, N., Raman, A., Nightingale, J., Gawalt, E. S., Korakakis, D., Hornak, L. A., Timperman, A. T., Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide, *Langmuir* **23** (2007) 2444–2452.
157. Bauer, T., Schmaltz, T., Lenz, T., Halik, M., Meyer, B., Clark, T., Phosphonate- and carboxylate-based self-assembled monolayers for organic devices: A theoretical study of surface binding on aluminum oxide with experimental support, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 6073–6080.
158. Queffelec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D. A., Bujoli, B., Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters, *Chem. Rev.* **112** (2012) 3777–3807.
159. Jevremović, I., Singer, M., Nešić, S., Mišković-Stanković, V., Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide, *Corros. Sci.* **77** (2013) 265–272.
160. Thissen, P., Valtiner, M., Grundmeier, G., Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution, *Langmuir* **26** (2010) 156–164.
161. Abohalkuma, T., Shawish, F., Telegdi, J., Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib* **3** (2014) 151–159.
162. Simič, R., Kalin, M., Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments, *Appl. Surf. Sci.* **283** (2013) 460–470.
163. Hanson, E. L., Schwartz, J., Nickel, B., Koch, N., Danisman, M. F., Bonding Self-Assembled, Compact Organophosphonate Monolayers to the Native Oxide Surface of Silicon, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 16074–16080.
164. Vega, A., Thissen, P., Chabal, Y. J., Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide, *Langmuir* **28** (2012) 8046–8051.
165. Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **47** (2004) 49–121.
166. Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corros. Sci.* **49** (2007) 939–948.

- 
167. Killian, M. S., Gnichwitz, J.-F., Hirsch, A., Schmuki, P., Kunze, J., ToF-SIMS and XPS Studies of the Adsorption Characteristics of a Zn-Porphyrin on TiO, *Langmuir* **26** (2010) 3531–3538.
  168. Banerjee, I., Pangule, R. C., Kane, R. S., Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms, *Adv. Mater.* **23** (2011) 690–718.
  169. Cheng, G., Zhang, Z., Chen, S., Bryers, J. D., Jiang, S., Inhibition of bacterial adhesion and biofilm formation on zwitterionic surfaces, *Biomaterials* **28** (2007) 4192–4199.
  170. Ploux, L., Beckendorff, S., Nardin, M., Neunlist, S., Quantitative and morphological analysis of biofilm formation on self-assembled monolayers, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **57** (2007) 174–181.
  171. Telegdi, J., Szabó, T., Al-Taher, F., Pfeifer, É., Kuzmann, E., Vértes, A., Coatings against corrosion and microbial adhesion, *Mater. Corros.* **61** (2010) 1000–1007.
  172. Gawalt, E. S., Process for depositing an organic acid on the surface of a metal composition, Patent US8465808, 2013.
  173. Raman, A., Gawalt, E. S., Reduction of 3T3 fibroblast adhesion on SS316L by methyl-terminated SAMs, *Mater. Sci. Eng. C* **30** (2010) 1157–1161.
  174. Nie, H. Y., Walzak, M. J., McIntyre, N. S., Bilayer and odd-numbered multilayers of octadecylphosphonic acid formed on a Si substrate studied by atomic force microscopy, *Langmuir* **18** (2002) 2955–2958.
  175. Fontes, G. N., Malachias, A., Magalhães-Paniago, R., Neves, B. R. A., Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers, *Langmuir* **19** (2003) 3345–3349.
  176. Fontes, G. N., Moreira, R. L., Neves, B. R. A., Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers, *Nanotechnology* **15** (2004) 682–686.
  177. Fontes, G. N., Neves, B. R. A., Effects of substrate polarity and chain length on conformational and thermal properties of phosphonic acid self-assembled bilayers, *Langmuir* **21** (2005) 11113–11118.
  178. Neves, B. R. A., Salmon, M. E., Russell, P. E., Troughton, E. B., Spread coating of OPA on mica: From multilayers to self-assembled monolayers, *Langmuir* **17** (2001) 8193–8198.
  179. Pauli, M., Prado, M. D. C., Matos, M. J. S., Fontes, G. N., Perez, C. A., Mazzoni, M. S. C., Neves, B. R. A., Malachias, A., Thermal stability and ordering study of long- and short-alkyl chain phosphonic acid multilayers, *Langmuir* **28** (2012) 15124–15133.
  180. Pauli, M., Pérez, C. A., Malachias, A., Energy dispersive x-ray reflectivity applied to the study of thermal stability of self-assembled organic multilayers: Results on phosphonic acids, *Synthetic Metals* **161** (2012), 2521–2525.
  181. Huang, Y., Sarkar, D. K., Gallant, D., Chen, X.-G., Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process, *Appl. Surf. Sci.* **282** (2013) 689–694.
  182. Dai, C., Liu, N., Cao, Y., Chen, Y., Lu, F., Feng, L., Fast formation of superhydrophobic octadecylphosphonic acid (ODPA) coating for self-cleaning and oil/water separation, *Soft Matter* **10** (2014) 8116–8121.
-

- 
183. Wang, Q., Zhang, B., Qu, M., Zhang, J., He, D., Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2009–2012.
  184. Liu, T., Chen, S., Cheng, S., Tian, J., Chang, X., Yin, Y., Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 8003–8007.
  185. Liu, T., Yin, Y., Chen, S., Chang, X., Cheng, S., Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3709–3713.
  186. Hajdari, Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
  187. Schädler, S., Burkhardt, C., Kappler, A., Evaluation of Electron Microscopic Sample Preparation Methods and Imaging Techniques for Characterization of Cell-Mineral Aggregates, *Geomicrobiol. J.* **25** (2008) 228–239.
  188. Pathan, A. K., Bond, J., Gaskin, R. E., Sample preparation for SEM of plant surfaces, *Mater. Today* **12** (2010) 32–43.
  189. Kashi, A. M., Tahermanesh, K., Chaichian, S., Joghataei, M. T., Moradi, F., Tavangar, S. M., Najafabadi, A. S. M., Lotfibakhshaiesh, N., Beyranvand, S. P., Anvari-Yazdi, A. F., Abed, S. M., How to Prepare Biological Samples and Live Tissues for Scanning Electron Microscopy (SEM), *Galen Med. J.* **3** (2014) 63–80.
  190. Inesi, A., Instrumental Methods in Electrochemistry., *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **15** (1986) 531.
  191. Bockris, J. O. M., Reddy, A. K. N., Gamboa, M., Modern electrochemistry 2A: Fundamentals of electrochemistry, Kluwer Academic, New York, 2000.
  192. Mansfeld, F., Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion* **29** (1973) 397–402.
  193. Wagner, C., Traud, W., The interpretation of corrosion phenomena by super-imposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 391–402.
  194. Stern, M., Geary, A. L., Soc, J. E., Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56–63.
  195. ASTM Designation: G 102 – 89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 1994, str. 416–422.
  196. Bellezze, T., Giuliani, G., Roventi, G., Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corros. Sci.* **130** (2018) 113–125.
  197. Eckermann, A. L., Feld, D. J., Shaw, J. A., Meade, T. J., Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 1769–1802.
  198. Yang, D.-F., Morin, M., Chronoamperometric study of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers, *J. Electroanal. Chem.* **441** (1998) 173–181.
  199. Application note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Princeton Applied Research.
  200. Orazem, M. E., Tribollet, B., Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2008.
-

- 
201. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1987.
  202. Salinas, M., *Interface engineering with self-assembled monolayers for organic electronics*, doktorski rad, FAU University, Erlangen, 2014.
  203. Yuan, Y., Lee, T. R., *Contact angle and wetting properties*, u: *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, 2013, str. 3–34.
  204. Leskovic, M., *Adhezijski materijali*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
  205. Leskovic, M., *Karakterizacija površine*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
  206. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Philos. Trans. R. Soc. London **95** (1805) 65–87.
  207. Nuzzo, R. G., Dubois, L. H., Allara, D. L., *Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers*, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 558–569.
  208. Tonejc, A., *Metode pripreme i karakterizacije materijala*, interna skripta, Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2011.
  209. Stuart, B. H., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 2004.
  210. Günzler, H., Gremlich, H.U., *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
  211. Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W., *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, SAD, 2003.
  212. Long, D. A., *The Raman Effect - A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002.
  213. Ratkaj, M., *Primjena spektroskopije površinski pojačanog ramanovog raspršenja u istraživanju farmaceutski aktivnih tvari*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
  214. Baranović, G., *Kako osvijetliti intimni svijet molekula? O molekularnim spektroskopijama, a naročito o Ramanovom raspršenju*, 18. Ljetna Škola Mladih Fizičara, Korčula, 2002, str. 1–8.
  215. Singh, R., C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect, Phys. Perspect. **4** (2002) 399–420.
  216. Hu, Z.-S., Hsu, S. M., Wang, P. Sen, *Tribochemical Reaction of Stearic Acid on Copper Surface Studied by Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, Tribol. Trans. **35** (1992) 417–422.
  217. Thompson, W. R., Pemberton, J. E., *Characterization of Octadecylsilane and Stearic acid Layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces by Raman Spectroscopy*, Langmuir **11** (1995) 1720–1725.
  218. Chen, C., Yang, S., Liu, L., Xie, H., Liu, H., Zhu, L., Xu, X., *A green one-step fabrication of superhydrophobic metallic surfaces of aluminum and zinc*, J. Alloys Compd. **711** (2017) 506–513.

- 
219. Egerton, R. F., *The Scanning Electron Microscope, u: Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer US, Boston, 2005, str. 125–137.
  220. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., *The SEM and Its Modes of Operation, u: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, Boston, 2003, str. 21–60.
  221. Jaehne, E., Oberoi, S., Adler, H. P., Ultra thin layers as new concepts for corrosion inhibition and adhesion promotion, *Prog. Org. Coatings* **61** (2008) 211–223.
  222. Van Ingelgem, Y., Hubin, A., Vereecken, J., Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7642–7650.
  223. Petrović, Ž., Katić, J., Metikos-Huković, M., Dadafarin, H., Omanovic, S., Modification of a Nitinol Surface by Phosphonate Self-Assembled Monolayers, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) F159–F165.
  224. Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., Matthews, A., An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1257–1273.
  225. Dubey, M., Weidner, T., Gamble, L. J., Castner, D. G., Structure and order of phosphonic acid-based self-assembled monolayers on Si(100), *Langmuir* **26** (2010) 14747–14754.
  226. Fang, M., Baldelli, S., Grain Structures and Boundaries on Microcrystalline Copper Covered with an Octadecanethiol Monolayer Revealed by Sum Frequency Generation Microscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 1454–1460.
  227. Fontes, G. N., Moreira, R. L., Neves, B. R. a, Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers, *Nanotechnology* **15** (2004) 682–686.
  228. Neves, B. R. A., Salmon, M. E., Russell, P. E., Troughton, E. B., Thermal Stability Study of Self-Assembled Monolayers on Mica, *Langmuir* **16** (2000) 2409–2412.
  229. Zhang, L.-J., Zhang, Y., Zhang, R.-J., Feng, X.-S., In situ AFM investigations on degradation of self-assembled monolayers on mica: Effect of humidity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **293** (2007) 195–200.
  230. Doudevski, I., Schwartz, D. K., Mechanisms of Self-Assembled Monolayer Desorption Determined Using in Situ Atomic Force Microscopy, *Langmuir* **16** (2000) 9381–9384.
  231. Brass, S. G., Ehrlich, G., Activated chemisorption: Internal degrees of freedom and measured activation energies, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 2532–2535.
  232. Zhang, H., Wang, X., Zheng, L., Jiang, X., Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying, *Int. J. Heat Mass Trans.* **44** (2001) 4579–4592.
  233. Charlesworth, D. H., Marshall, W. R., Evaporation from drops containing dissolved solids, *AIChE J.* **6** (1960) 9–23.
  234. Grubač, Z., Škugor Rončević, I., Metikoš-Huković, M., Babić, R., Petravić, M., Peter, R., Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) C253–C258.
-

- 
235. Wang, P., Liang, C., Wu, B., Huang, N., Li, J., Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 878–883.
236. Feng, Y., Teo, W.-K., Siow, K.-Si., Gao, Z., Tan, K.-L., Hsieh, A.-K., Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 55–64.
237. Smith, D. A., Wallwork, M. L., Zhang, J., Kirkham, J., Robinson, C., Marsh, A., Wong, M., The Effect of Electrolyte Concentration on the Chemical Force Titration Behavior of  $\omega$ -Functionalized SAMs: Evidence for the Formation of Strong Ionic Hydrogen Bonds, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8862–8870.
238. Winter, N., Vieceli, J., Benjamin, I., Hydrogen-Bond Structure and Dynamics at the Interface between Water and Carboxylic Acid-Functionalized Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 227–231.
239. Sahoo, R. R., Biswas, S. K., Frictional response of fatty acids on steel, *J. Colloid Interface Sci.* **333** (2009) 707–718.
240. Rajendran, S., Sriharathy, V., Krishnaveni, A., Sathiyabama, J., Kennedy, Z. R., Banu, V. R. N., Brintha, G., Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface, *Thin Film Technol.* **50** (2012) 10509–10513.
241. Otero, V., Sanches, D., Montagner, C., Vilarigues, M., Carlyle, L., Lopes, J. A., Melo, M. J., Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art, *J. Raman Spectrosc.* **45** (2014) 1197–1206.
242. Xu, C., Zhang, Y., Cheng, G., Zhu, W., Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria, *Mater. Charact.* **59** (2008) 245–255.
243. Nagarajan, S., Karthega, M., Rajendran, N., Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 195–201.
244. Sobral, A. V. C., Ristow, W., Azambuja, D. S., Costa, I., Franco, C. V., Potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1019–1030.
245. Smith, E. L., Porter, M. D., Structure of monolayers of short chain n-alkanoic acids ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ,  $n = 0-9$ ) spontaneously adsorbed from the gas phase at silver as probed by infrared reflection spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8032–8038.
246. Sondag, A. H. M., Tol, A. J. W., Touwslager, F. J., Anomalous intensity effects in the IR spectrum of a densely packed monolayer of 4-acetoxybenzoic acid immobilized on oxidized aluminum. Conformational and vibrational analysis with AM1, *Langmuir* **8** (1992) 1127–1135.
247. Usher, K. M., Kaksonen, A. H., Cole, I., Marney, D., Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **93** (2014) 84–106.
248. Liu, H., Frank Cheng, Y., Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X52 pipeline steel in a wet soil containing sulfate-reduced bacteria, *Electrochim. Acta* **253** (2017) 368–378.
-

- 
249. Javed, M. A., Neil, W. C., McAdam, G., Wade, S. A., Effect of sulphate-reducing bacteria on the microbiologically influenced corrosion of ten different metals using constant test conditions, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **125** (2017) 73–85.
250. Pedersen, A., Hermansson, M., Inhibition of metal corrosion by bacteria, *Biofouling* **3** (1991) 1–11.
251. Jayaraman, A., Cheng, E. T., Earthman, J. C., Wood, T. K., Importance of biofilm formation for corrosion inhibition of SAE 1018 steel by axenic aerobic biofilms, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **18** (1997) 396–401.
252. Jayaraman, A., Cheng, E. T., Earthman, J. C., Wood, T. K., Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **48** (1997) 11–17.
253. Jayaraman, A., Ornek, D., Duarte, D. A., Lee, C.-C., Mansfeld, F. B., Wood, T. K., Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **52** (1999) 787–790.
254. Jayaraman, A., Earthman, J. C., Wood, T. K., Corrosion inhibition by aerobic biofilms on SAE 1018 steel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **47** (1997) 62–68.
255. Hernandez, G., Kucera, V., Thierry, D., Pedersen, A., Hermansson, M., Corrosion Inhibition of Steel by Bacteria, *Corrosion* **50** (1994) 603–608.
256. Ismail, K. M., Gehrig, T., Jayaraman, A., Wood, T. K., Trandem, K., Arps, P. J., Earthman, J. C., Corrosion Control of Mild Steel by Aerobic Bacteria under Continuous Flow Conditions, *Corrosion* **58** (2002) 417–423.
257. Mohanan, S., Maruthamuthu, S., Mani, A., Venkatachari, G., Corrosion control by freshwater biofilm formation, *Anti-Corrosion Methods Mater.* **43** (1996) 23–27.
258. Little, B., Ray, R., A perspective on corrosion inhibition by biofilms, *Corrosion* **58** (2002) 424–428.
259. Pavissich, J. P., Vargas, I. T., González, B., Pastén, P. A., Pizarro, G. E., Culture dependent and independent analyses of bacterial communities involved in copper plumbing corrosion, *J. Appl. Microbiol.* **109** (2010) 771–782.
260. Rajala, P., Bomberg, M., Huttunen-Saarivirta, E., Priha, O., Tausa, M., Carpen, L., Influence of chlorination and choice of materials on fouling in cooling water system under brackish seawater conditions, *Materials (Basel)* **9** (2016) 1–21.
261. Dođruöz Güngör, N., Çotuk, A., Ilhan-Sungur, E., Cansever, N., Effect of Mixed-Species Biofilm on Copper Surfaces in Cooling Water System, *J. Mater. Eng. Perform.* **24** (2014) 848–858.
262. Vargas, I. T., Fischer, D. A., Alsina, M. A., Pavissich, J. P., Pablo, P., Pizarro, G. E., Copper corrosion and biocorrosion events in premise plumbing, *Materials (Basel)* **10** (2017) 1–30.
263. Carvalho, M. L., Doma, J., Szytler, M., Beech, I., Cristiani, P., The study of marine corrosion of copper alloys in chlorinated condenser cooling circuits: The role of microbiological components, *Bioelectrochemistry* **97** (2014) 2–6.
264. Vaidya, R. U., Brozik, S. M., Deshpande, A., Hersman, L. E., Effectiveness of a Silane Coating Against Microbiologically Influenced Corrosion of an Alumina-Particle-Reinforced Aluminum 6061-Matrix Composite, *Corrosion* **57** (2001) 905–912.
-



265. Vaidya, R. U., Deshpande, A., Hersman, L., Brozik, S. M., Butt, D., Protection of beryllium metal against microbial influenced corrosion using silane self-assembled monolayers, *Metall. Mater. Trans. A* **30** (1999) 2129–2134.
266. Zeng, R., Liu, L., Li, S., Zou, Y., Zhang, F., Yang, Y., Cui, H., Han, E., Self-assembled silane film and silver nanoparticles coating on magnesium alloys for corrosion resistance and antibacterial applications, *Acta Metall. Sin.* **26** (2013) 681–686.
267. Wang, Y., Zhang, D., Lu, Z., Hydrophobic Mg-Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **474** (2015) 44–51.
268. Newman, R. C., Isaacs, H. S., Alman, B., Effects of Sulfur Compounds on the Pitting Behavior of Type 304 Stainless Steel in Near-Neutral Chloride Solutions, *Corrosion* **38** (1982) 261–265.
269. De Cristóforo, N. B., Acosta, C. A., Salvarezza, R. C., Videla, H. A., The Effect of Sulfides on the Electrochemical Behavior of AISI 304 Stainless Steel in Neutral Buffered Solutions, *Corrosion* **42** (1986) 240–242.
270. Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., Matthews, A., An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1257–1273.
271. Hong, T., Sun, Y. H., Jepson, W. P., Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS, *Corros. Sci.* **44** (2002) 101–112.

## ŽIVOTOPIS

---

Ekatarina Kristan Mioč

Ekatarina Kristan Mioč, [REDACTED] Diplomski studij završila je 2014. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, a iste godine upisuje doktorski studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija te se zapošljava kao HRZZ asistent – stručni suradnik u sustavu znanosti i visokom obrazovanju na projektu „Ekološki prihvatljiva zaštita metalnih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju mora“ na Zavodu za elektrokemiju.

Tijekom studiranja, 2013. nagrađena je *Rektorovom nagradom* za znanstveni rad „Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost konstrukcijskih materijala u morskoj vodi“. Tijekom 2014. sudjelovala je na najvećem studentskom projektu Sveučilišta u Zagrebu „Koncept MemBrain“, kao dio Ekoinženjerskog tima, na projektiranju i izgradnji energetski neovisne, samoodržive, visokotehnološke montažne kuće, za koji je nagrađena s *Posebnom Rektorovom nagradom*. Navedeni projekt predstavljala je na međunarodnom natjecanju „Solar Decathlon Europe 2014“ te na brojnim domaćim skupovima. Nagrađena je i s *tri zlatne medalje za inovaciju*: „Bakar-niklena pseudo-referentna elektroda“ na izložbama inovacija „Mladi@inovacije“, „Inova-mladi“ te „Inova-budi uzor 2014“, a 2015. dobitnica je nagrade za najbolji poster na kongresu XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera. Dobitnica je *stipendije* grada Velike Gorice akademske godine 2013./2014. te Nezavisnog sindikata znanosti i visokog obrazovanja 2012./2013. i 2011./2012. godine.

Aktivno je sudjelovala na dva bilateralna projekta. Ima objavljena dva znanstvena rada u CC časopisima visokih faktora utjecaja, jedan stručni rad te šest radova u zbornicima skupova, a dosad je sudjelovala na 12 domaćih i 6 međunarodnih skupova i kongresa sa sveukupno 23 priopćenja. U svrhu popularizacije znanosti održala je radionicu na Festivalu znanosti 2016. Od 2015. do 2017. godine bila je predstavnik poslijediplomskih studija u Studentskom zboru Fakulteta. Sudjelovala je u izradi velikog broja završnih i diplomskih radova te je vodila vježbe na matičnom zavodu.

## Popis javno objavljenih radova

---

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance, *Corrosion science*, 134 (2018) 189-198 (članak, znanstveni).
2. Hajdari Gretić, Z., **Kristan Mioč, E.**, Čadež, V., Šegota, S., Otmačić Ćurković, H., Hosseinpour, S., The Influence of Thickness of Stearic Acid Self-Assembled Film on Its Protective Properties, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (2016) C937-C944 (članak, znanstveni).

### Ostali radovi u drugim časopisima:

1. Grčić, I., **Kristan, E.**, Švarc, A., Krčelić, M., Stefanović, M., Ježovita, O., Vujević, D., Anić Vučinić, A., Koprivanac, N., Methodology of strategic environmental assessment in Croatian radioactive management sector, *The Holistic Approach to Environment*, 5 (2015) 83-103 (članak, stručni).

### Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. **Kristan Mioč, E.**, Otmačić Ćurković, H., The impact of microorganisms on the corrosion protection by self-assembled layers of phosphonic acids in natural waters, *EuroCorr 2018 Proceedings*, Krakow, Poljska, 2018. (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).
2. **Kristan Mioč, E.**, Riautet, B., Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., The effect of electrolyte flow rate on corrosion inhibition by self-assembled films of long-chain phosphonic acid, *EuroCorr 2018 Proceedings*, Krakow, Poljska, 2018. (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).
3. **Kristan Mioč, E.**, Katić, V., Otmačić Ćurković, H., Corrosion protection by self-assembled films of organic acids, *MTECH 2017 Proceedings*, 187-197, Zadar, Hrvatska, 2017. (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

4. Markusi, M., Otmačić Ćurković, H., Hajdari, Z., **Kristan, E.**, Patinated bronze protection by long chain organic acids, EuroCorr 2015 Proceedings, Graz, Austrija, 2015. (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom:

1. **Kristan Mioč, E.**, Riaudet, B., Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., Korozijska zaštita u protočnim uvjetima primjenom fosfonskih i karboksilnih kiselina, Zbornik radova: 23. Međunarodno savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu KORMAT 2018, 89-101, Zagreb, Hrvatska, 2018. (predavanje, domaća recenzija, objavljeni rad, znanstveni).
2. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari, Z., Plazanić, M., Prodanović, P., Otmačić Ćurković, H., Ovisnost djelotvornosti i trajnosti korozijske zaštite o načinu nanošenja zaštitnog sloja masne kiseline, Zbornik radova: 22. Međunarodno savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu KORMAT 2016, 93-102, Zagreb, Hrvatska, 2016. (predavanje, domaća recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova:

1. Otmačić Ćurković, H., **Kristan Mioč, E.**, Hajdari, Z., Primjena dugolančanih organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, 5. Dan elektrokemije & 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Book of abstracts, str. 2, Zagreb, Hrvatska, 2018. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
2. Petričević, M., **Kristan Mioč, E.**, Otmačić Ćurković, H., Utjecaj hrapavosti površine na svojstva samoorganizirajućih filmova stearinske kiseline, XII. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, str. 103, Zagreb, Hrvatska, 2018. (poster, sažetak, znanstveni).
3. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari Gretić, Z., Otmačić Ćurković, H., Utjecaj metode nanošenja filma fosfonske kiseline na njegovu djelotvornost u korozijskoj zaštiti CuNi legure u morskoj vodi, 25th Croatian meeting of chemists and chemical engineers, Book of abstract, str. 217, Poreč, Hrvatska, 2017. (poster, sažetak, znanstveni).
4. Otmačić Ćurković, H., Hajdari Gretić, Z., **Kristan Mioč, E.**, Primjena samoorganizirajućih filmova dugolančastih organskih kiselina u zaštiti od korozije,

25th Croatian meeting of chemists and chemical engineers, Book of abstract, str. 54, Poreč, Hrvatska, 2017. (pozvano predavanje, sažetak, znanstveni).

5. Kostanjevečki, P., **Kristan Mioč, E.**, Otmačić Ćurković, H., Ekološki prihvatljiva modifikacija površine čelika uz primjenu samoorganizirajućih monoslojeva s ciljem korozijske zaštite u morskoj vodi, 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Book of abstracts, str. 36-37, Zagreb, Hrvatska, 2016. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
6. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari, Z., Otmačić Ćurković, H., Korozijska zaštita Cu70-Ni30 legure primjenom samoorganizirajućih monoslojeva stearinske kiseline formiranih različitim metodama, 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Book of abstracts, str. 34-35, Zagreb, Hrvatska, 2016. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
7. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari, Z., Otmačić Ćurković, H., Hosseinpour, S., The Influence of Solvent on Properties of Self- assembled Monolayers of Stearic Acid, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Book of Abstracts, str. 3, Den Haag, Nizozemska, 2016. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
8. **Kristan Mioč, E.**, Hajdari, Z., Plazanić, M., Prodanović, P., Otmačić Ćurković, H., Corrosion Protection of Cupronickel Alloy by Fatty Acid Film Formed by Various Methods, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Book of Abstracts, str. 285, Den Haag, Nizozemska, 2016. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
9. **Kristan Mioč, E.**, Kostanjevečki, P., Otmačić Ćurković, H., Formiranje samoorganizirajućih monoslojeva na kemijski modificiranim površinama čelika, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, str. 85, Zagreb, Hrvatska, 2016. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
10. Prodanović, P., Plazanić, M., **Kristan Mioč, E.**, Otmačić Ćurković, H., Priprema samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina elektrokemijskom metodom, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, str. 95, Zagreb, Hrvatska, 2016. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
11. **Kristan, E.**, Marušić, K., Hajdari, Z., Otmačić Ćurković, H., Zaštitna svojstva samoorganizirajućih monoslojeva stearinske kiseline dobivenih različitim metodama

formiranja, XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, str. 218, Zagreb, Hrvatska, 2015. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

12. Otmačić Ćurković, H., **Kristan, E.**, Hajdari, Z., Žuljević, D., Novak, D., Application of longchain organic acids in corrosion protection of steel, Environmental resources, sustainable development and food production, Book of Abstracts, str. 24, Tuzla, Bosna i Hercegovina, 2015. (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
13. Huljev, K., **Kristan, E.**, Povećanje djelotvornosti rashladnog sustava sintezne sekcije postrojenja za proizvodnju amonijaka, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, str. 83, Zagreb, Hrvatska, 2014. (poster, sažetak, znanstveni).
14. Kovačić, M., **Kristan, E.**, Huljev, K., Švarc, A., Bakar-niklena pseudo-referentna elektroda, Sajam ideja 2014, Zbornik radova, str. 12, Zagreb, Hrvatska, 2014. (poster, sažetak, znanstveni).
15. **Kristan, E.**, Huljev, K., Utjecaj stvaranja mikrobnog biofilma na stabilnost značajnih konstrukcijskih materijala izloženih djelovanju agresivnog morskog okoliša, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga Sažetaka, str. 156, Zagreb, Hrvatska, 2014. (poster, sažetak, znanstveni).
16. Matijašević, Lj., Dejanović, I., **Kristan, E.**, Huljev, K., Energy improvements of the ammonia refrigeration system of ammonia production, 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Book of abstracts, Barcelona, Španjolska, 2014. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
17. **Kristan, E.**, Huljev, K., Analiza rashladnog sustava sintezne sekcije postrojenja za proizvodnju amonijaka, Sajam ideja 2013, Zbornik radova, str. 218, Zagreb, Hrvatska, 2013. (poster, sažetak, znanstveni).

#### Neobjavljena sudjelovanja na skupovima:

1. Kovačić, M., **Kristan, E.**, Huljev, K., Švarc, A., Analiza postojanosti i izrada prijenosne pseudo-referentne bakar-niklene elektrode u morskoj vodi, Znanstveno-stručni kolokvij AMACIZ, Zagreb, Hrvatska, 2014. (pozvano predavanje, neobjavljeni rad, znanstveni).