

Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije u morskoj vodi

Hajdari, Zana

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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:149:211767>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zana Hajdari

**PRIMJENA SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MONOSLOJEVA ORGANSKIH KISELINA U
ZAŠTITI METALA OD KOROZIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Zana Hajdari

**SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF ORGANIC
ACIDS IN SEAWATER METAL CORROSION
PROTECTION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Zana Hajdari

**SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF ORGANIC
ACIDS IN SEAWATER METAL CORROSION
PROTECTION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Zana Hajdari

**SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF ORGANIC
ACIDS IN SEAWATER METAL CORROSION
PROTECTION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Doc. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Zagreb, 2015.

Bibliografski podaci:

UDK: 620.197:547.46(043.3)

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: temeljne tehničke znanosti

Znanstvena grana: materijali

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

Voditelj rada: doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Broj stranica: 171

Broj slika: 144

Broj tablica: 31

Broj priloga: 0

Broj literaturnih referenci: 122

Datum obrane: 20.11.2015.

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Rad je pohranjen u:

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

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana *24. veljače 2014.* te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu *24. travnja 2014.*

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori provedenih istraživanja u sklopu projekta 9.01/253 "Ekološki prihvatljiva zaštita metalnih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju mora".

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na velikoj pomoći, savjetima, podršci, na prenesenom znanju i na usmjeravanju kroz znanstveni i istraživački rad. Hvala joj na savršenim uvjetima rada, mogućnostima da se usavršavam i vjeri u mene čak i kada istraživanja nisu išla po planu.

Hvala svim sadašnjim i bivšim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na pomoći, podršci i savjetima, posebice Ekatarini Kristan Mioč na pažljivom čitanju teksta i svoj pruženoj pomoći i prijateljstvu.

Veliko hvala svima koji su svojim zalaganjem i nesebičnim radom pomogli u obuci i izradi eksperimentalnog dijela rada, prof. dr. sc. Mireli Leskovic, dr.sc. Katarini Marušić, doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula, dr.sc. Suzani Šegota i dr.sc. Franji Ivušiću.

Hvala studentima, koji su svojim vrijednim radom pomogli u istraživanjima, Karli Huljev, Bernardi Damianić, Franu Jazbecu i Petri Kostanjevečki.

Svim mojim prijateljima koje sam ignorirala posljednjih mjeseci ogromno hvala što nisu odustali od mene i što su mi bili velika podrška.

Najposebnije i najveće zahvale idu mojim roditeljima Marini i Nexhipu, što su me naučili da budem vrijedna, uporna i da nikad u životu ne odustajem te bratu Nerminu i sestri Editi, na najvećoj podršci prilikom izrade doktorata i u svemu što radim. Hvala vam što ste ponosni na mene!

Hvala ostatku moje obitelji na potpori.

Na kraju, riječima ne mogu iskazati zahvalnost svom zaručniku Matiji na beskonačnom strpljenju, podršci u najtežim trenucima, pomoći u radu i vjeri u mene. Ti si moja mirna luka.

Imeru, Milanu i Tereziji!

Otisci što ih ostavljaju čovjek na čovjeku vječni su...

SAŽETAK

Morska voda je korozivan medij koji agresivno djeluje na izložene površine brojnih metalnih konstrukcija. Zbog toga se one štite različitim tehnikama zaštite od korozije. Pri tome je važno da postupci i tvari koje se koriste ne djeluju štetno na morski ekosustav. Jedna od mogućnosti je modifikacija metalne površine tankim filmom organskih molekula takozvanim samoorganizirajućim monoslojem.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite legure bakra i nikla samoorganizirajućim monoslojevima dugolančanih organskih kiselina. Ispitane su dvije zasićene karboksilne kiseline – stearinska i palmitinska, dvije nezasićene karboksilne kiseline – oleinska i linoleinska te tri fosfonske kiseline – oktadecil, heksadecil i (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadekafluorodec-1-il) fosfonska kiselina. Ovisnost uređenosti i zaštitnog djelovanja monosloja o duljini alkilnog lanca te vrsti adhezijske i završne funkcionalne skupine organske kiseline određena je elektrokemijskim metodama (polarizacijskim metodama u uskom i širokom području potencijala te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije) i različitim metodama analize površine, mikroskopskim i spektroskopskim tehnikama (Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom, mikroskopijom atomskih sila, goniometrijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom). Istražena je i ovisnost svojstava filma stearinske kiseline o parametrima postupka priprema. Nakon odabira optimalnog postupka, ispitane su ostale kiseline, a stabilnost monoslojeva koji su pokazali najbolja svojstva u umjetnoj morskoj vodi ispitana je i u prirodnoj morskoj vodi. Dobiveni rezultati pokazuju da se efikasnija zaštita od korozije postiže ukoliko nastaju uređene višeslojne strukture te da između ispitivanih kiselina oktadecil fosfonska kiselina daje površinski film najboljih zaštitnih svojstava.

KLJUČNE RIJEČI: Morska voda, bakar nikal legura, samoorganizirajući monoslojevi, korozija u morskoj vodi.

ABSTRACT

Seawater is very corrosive towards metallic structures exposed to it. Therefore, corrosion protection is often necessary. However, it is important that techniques and compounds used in corrosion protection are not harmful to marine ecosystem. One of the environmentally friendly techniques is modification of metallic surface by thin film of organic compounds so called self-assembled monolayer.

The aim of this work was to examine possibility of protection of copper-nickel alloy with self-assembled monolayers of long chain organic acids, two saturated carboxylic acids – stearic and palmitic, two unsaturated carboxylic acids – oleic and linoleic and three phosphonic acids – octadecylphosphonic acid, hexadecylphosphonic acid and (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadecafluorodec-1-yl) phosphonic acid. To study dependence of structure and protective efficiency of monolayer on organic acid alkyl chain length, head group and end group properties, various electrochemical techniques – polarization techniques in wide and narrow potential range and electrochemical impedance spectroscopy, and surface analysis techniques – Fourier transform infrared spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and goniometry were used. The influence of monolayer preparation technique on its properties was examined for stearic acid films. After optimization of preparation method, protective films of other organic acids were formed. Performance of the most protective organic monolayer was also followed in time in natural and sterilized seawater. The results obtained, show that the most efficient and durable corrosion protection is exhibited by films of octadecylphosphonic acid.

KEYWORDS: Seawater, copper nickel alloy, self-assembled monolayers, seawater corrosion

Sadržaj:

| | |
|---|-----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKE OSNOVE..... | 3 |
| 2.1. Morska voda..... | 3 |
| 2.2. Bakar nikal legure | 5 |
| 2.2.1. Upotreba legura bakra i nikla | 7 |
| 2.2.2. Korozijsko ponašanje CuNi legure u morskom okolišu..... | 8 |
| 2.2.3. Zaštita legura bakra i nikla u morskoj vodi..... | 12 |
| 2.3. Samoorganizirajući monoslojevi..... | 12 |
| 2.4. Samoorganizirajuće strukture..... | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 22 |
| 3.1. Provedba eksperimenta | 22 |
| 3.1.1. Priprema radnih elektroda | 22 |
| 3.1.2. Priprema otopina | 23 |
| 3.1.3. Postupak formiranja monosloja..... | 24 |
| 3.1.4. Uvjeti provedbe korozijskih ispitivanja | 26 |
| 3.1.5. Priprema uzoraka ispitivanih u morskoj vodi za elektronsku mikroskopiju..... | 27 |
| 3.2. Elektrokemijska mjerenja..... | 28 |
| 3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 29 |
| 3.2.2. Linearna polarizacija | 37 |
| 3.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije | 38 |
| 3.2.4. Određivanje djelotvornosti zaštite samoorganizirajućeg monosloja..... | 40 |
| 3.2.5. Određivanje brzine korozije | 41 |
| 3.3. Analiza površinskih karakteristika | 42 |
| 3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR)..... | 43 |
| 3.3.2. Goniometrija..... | 45 |
| 3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) i spektroskopija karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX) | 48 |
| 3.3.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)..... | 50 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 51 |
| 4.1. Optimiranje postupka pripreme..... | 51 |
| 4.1.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 51 |
| 4.1.2. Analiza površinskih karakteristika | 82 |
| 4.2. Zasićene masne kiseline - usporedba stearinske i palmitinske kiseline | 92 |
| 4.2.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 92 |
| 4.2.2. Analiza površinskih karakteristika | 107 |
| 4.3. Nezasićene masne kiseline – usporedba oleinske i linoleinske kiseline | 113 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 113 |
| 4.3.2. Analiza površinskih karakteristika..... | 119 |
| 4.4. Fosfonske kiseline..... | 124 |
| 4.4.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 124 |
| 4.4.2. Analiza površinskih karakteristika..... | 135 |
| 4.5. Ispitivanja na obrisanim uzorcima..... | 140 |
| 4.5.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 140 |
| 4.5.2. Analiza površinskih karakteristika..... | 144 |
| 4.6. Ispitivanja u prirodnoj morskoj i steriliziranoj morskoj vodi..... | 146 |
| 4.6.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 146 |
| 4.6.2. Analiza površinskih karakteristika..... | 147 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 157 |
| 6. LITERATURA..... | 159 |
| 7. POPIS SIMBOLA..... | 169 |
| ŽIVOTOPIS..... | 171 |

1. UVOD

Korozija metalnih struktura uzrokuje gubitak njihove funkcionalnosti, a time nanosi i znatne štete gospodarstvu te uzrokuje onečišćenje okoliša i ugrožavanje ljudskih života. Brojne metalne konstrukcije su izložene agresivnom djelovanju različitih korozivnih medija kao što su kiseline, lužine ili morska voda. Među najčešće korištenim metalnim materijalima koji dolaze u doticaj s morskom vodom su legure bakra s niklom. Ovi materijali se koriste u postrojenjima za desalinaciju kao i za brodske i lučke konstrukcije, a kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija koriste se različite metode zaštite od korozije. Između ostalog, često se upotrebljavaju inhibitori korozije, posebice kod zatvorenih sustava, kao što su rashladni sustavi. U literaturi se mogu pronaći brojna istraživanja na različitim inhibitorima korozije bakra i njegovih legura u morskoj vodi.¹⁻⁴ Zbog osjetljivosti morskog ekosustava, važno je da inhibitori koji se koriste nisu štetni za morske organizme. Zbog toga se i danas intenzivno radi na pronalasku novih, ekološki prihvatljivih inhibitora korozije za primjenu u morskoj vodi.

U novije vrijeme, sve više se istražuje zaštitno djelovanje organskih spojeva koji na metalnoj površini tvore tanke, uređene zaštitne filmove, tzv. samoorganizirajuće monoslojeve (SAM). Brojne su prednosti primjene samoorganizirajućih monoslojeva organskih molekula u odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina: nastaju spontano kemisorpcijom organskih molekula na površinu supstrata, imaju vrlo nizak stupanj defekata u filmu, svojstva SAM-ova se mogu mijenjati promjenom molekulskih supstituenata, a već male količine dovoljne su za prekrivanje velike površine. SAM-ovi na metalnim površinama mogu se pripremiti depozicijom iz parne faze, elektrodepozicijom ili jednostavnim postupkom uranjanja u otopinu. Zbog svih navedenih prednosti i jednostavne pripreme imaju široku primjenu: u zaštiti od korozije, biomedicini, katalizi, optici i brojnim drugim područjima.

U ovom radu istraživana je mogućnost formiranja SAM-ova karboksilnih i fosfonskih kiselina na površini legure bakra i nikla s ciljem dobivanja djelotvorne i dugotrajne zaštite od korozije. Svojstva dobivenih filmova ispitana su elektrokemijskim, spektroskopskim i mikroskopskim tehnikama te korelirana sa strukturom i sastavom ispitivane organske kiseline. Istraživanja su provedena s dvije zasićene (stearinska i palmitinska) i dvije nezasićene (oleinska i linoleinska) karboksilne kiseline te tri fosfonske kiseline (oktadecil fosfonska, heksadecil fosfonska i (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-heptadekafluorodec-1-il) fosfonska kiselina). Važno je napomenuti da su ispitivane organske kiseline netoksične za ljude, organizme s kojima su u

doticaju i cjelokupni morski ekosustav, posebice karboksilne kiseline koje su u različitim oblicima prisutne u svakodnevnom životu te su biorazgradive.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Morska voda ^{5,6}

Morska voda prekriva oko 2/3 površine Zemlje, što ju čini najzastupljenijim medijem u kojem se upotrebljavaju metalne konstrukcije. Osim što se u moru ili uz more nalaze brojne konstrukcije u različitim industrijama, morska voda ima veliku ulogu u nekim industrijskim procesima pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi. Osnovne karakteristike morske vode su visoka koncentracija soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, koja ovisi o koncentraciji klorida i temperaturi, prisutnost otopljenog kisika (tablica 2.1.) te relativno visok i stalan pH.

Tablica 2.1. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode, pri uobičajenom salinitetu (35‰) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom ⁶

| Temperatura (°C) | -2 | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Otopljeni kisik (mL/L) | 8,25 | 8,08 | 7,16 | 6,44 | 5,86 | 5,38 |

Osim toga, morska voda sadrži velik broj organizama i mikroorganizama koji uzrokuju obrastanje i mogu izazvati mikrobiološki uzrokovanu koroziju. Također, onečišćena morska voda sadrži sulfidne i amonijeve ione koji imaju utjecaja na različite oblike korozijskih oštećenja.

Morska voda je mješavina 96,5% čiste vode i 3,5% drugih sastojaka kao što su soli, otopljene soli i organske supstance. Od soli najviše ima natrijevog klorida, čak 85%. Uz natrijeve ione najzastupljeniji su kalcijevi, kalijevi i magnezijevi ioni, koji čine jake lužine, te sulfati i bikarbonati, koji čine slabe kiseline, što daje morskoj vodi lužnate pH vrijednosti oko 8.⁷

La Que⁷ je podijelio morski okoliš u pet zona: zona atmosferske korozije, prskanja, plimnog sloja, kontinuirane uronjenosti i zona dubljih slojeva (zona mulja), kao što je prikazano na slici 2.1.



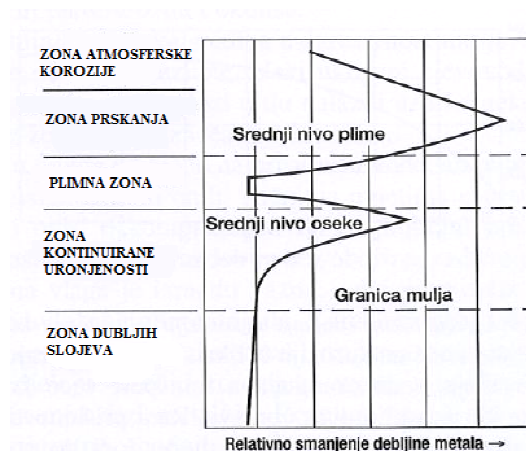
Slika 2.1. Podjela morskog okoliša u pet zona⁹

Korozija u atmosferskoj zoni ovisi o čimbenicima kao što su vlažnost zraka, udio soli u zraku, temperatura i onečišćenja u zraku. U zoni prskanja najveće su brzine korozije zbog stalnog zapljuskivanja i isparavanja morske vode pri čemu na metalu zaostaju agresivni kloridni ioni. U plimnoj zoni najveće su brzine korozije u liniji vode, na prijelazu iz vode u zrak, zbog razlike u koncentraciji kisika i zbog utjecaja čimbenika iz zraka i vode.

Glavni čimbenici koji utječu na formiranje korozijskih produkata na metalu u zoni kontinuirane uronjenosti su otopljeni kisik, onečišćenja, salinitet, protok i odgovarajuća biološka aktivnost.

U zoni dubljih slojeva brzine korozije su najmanje jer ima najmanje otopljenog kisika i početni sloj korozijskih produkata se u nedostatku kisika pretvara u zaštitni sloj koji usporava korozijske procese.¹⁰

Na slici 2.2. prikazana je brzina korozije ovisno o položaju metalnih konstrukcija u morskom okolišu.



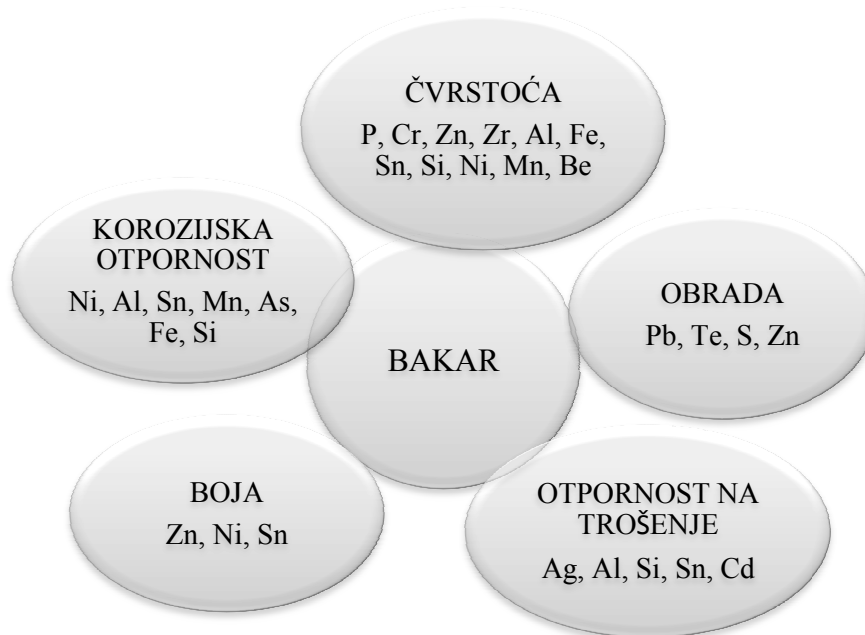
Slika 2.2. Ovisnost brzine korozije metala o zoni u morskom okolišu⁶

Morska voda je izrazito korozivan medij za većinu konstrukcijskih materijala, a legure bakra i nikla se, uz nehrđajući čelik, ubrajaju među rijetke metalne materijale koji pokazuju dobru otpornost prema agresivnim uvjetima morskog okoliša. Osim njih, koriste se aluminijske bronce, mjedi i legure bakra i berilija. Prednost se daje legurama bakra i nikla i aluminijskoj bronci, međutim i ostale legure nalaze primjenu u morskoj vodi gdje su izražene njihove specifične prednosti.

2.2. Bakar nikal legure^{5,11}

Bakar je metal sjajne crvenkaste boje, poznat po svojoj izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti. Treći je metal po upotrebi u svijetu, nakon željeza i aluminija. Bakar se upotrebljava u različitim područjima kao što su elektronika, električna, vodoopskrba, graditeljstvo i arhitektura, transport i slično. Osim toga, pokazuje dobru otpornost prema koroziji u brojnim korozivnim sredinama.

Bakar pokazuje dobru sposobnost legiranja s drugim elementima (slika 2.3.) i trenutno je poznato više od 400 vrsta bakrenih legura, od kojih svaka ima jedinstvenu kombinaciju svojstava kako bi zadovoljila potrebe u različitim uvjetima primjene. Sve bakrene legure označavaju se slovom C kojeg prati odgovarajući broj, ovisno o vrsti legure, a koji dodjeljuje „Copper Development Association“ za ASTM norme.



Slika 2.3. Legirajući elementi koji se dodaju bakru radi poboljšanja određenih svojstava

Svojstva bakra poboljšavaju se legiranjem, odnosno dodatkom odgovarajućih legirajućih elemenata. Bakru se dodaje nikal radi poboljšanja čvrstoće, korozijske otpornosti i povećanja tendencije prema pasivnosti. Osim toga, omogućava rad kod većih protoka u vodenim sustavima. 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 legirajući elementi poput mangana, željeza i kositra. Mangan se dodaje u taline u svrhu uklanjanja kisika i sumpora iz smjese, povećava vlačnu čvrstoću, a osim toga povećava i korozijsku otpornost u morskoj vodi. Željezo se dodaje 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.

Neka od tipičnih fizikalnih svojstava legura bakra i nikla prikazana su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Fizikalna svojstva CuNi legura¹¹

| FIZIKALNA SVOJSTVA | MJERNE JEDINICE | CuNi 90/10 | CuNi 70/30 |
|--|---------------------|-------------|-------------|
| Gustoća | kg/dm ³ | 8,90 | 8,95 |
| Raspon tališta | °C | 1100 – 1145 | 1170 – 1240 |
| Specifična toplina | J/kg K | 377 | 377 |
| Toplinska vodljivost | W/m K | 40 | 29 |
| Linearni koeficijent toplinskog širenja 10 – 300°C | 10 ⁻⁶ /K | 17 | 16 |
| Električna otpornost pri 20°C | μΩ/cm | 19 | 34 |
| Modul elastičnosti | GPa | 135 | 152 |
| Modul čvrstoće | GPa | 50 | 56 |

2.2.1. Upotreba legura bakra i nikla¹²

Najčešće upotrebljavane, 90/10 i 70/30 legure bakra i nikla imaju široku primjenu u morskom okolišu. CuNi legure upotrebljavaju se za izradu izmjenjivača topline i kondenzatora, cjevovoda za morsku vodu, pumpi i dijelova ventila, propelera, osovina, obloga za brodska korita i slično. Zbog dobre korozijske i erozijske otpornosti upotrebljavaju se kada je potrebna veća otpornost u protočnim uvjetima. Iako su legure s 10% nikla ekonomski prihvatljivije i češće korištene, legure s većim udjelom nikla su čvršće i mogu podnijeti veće brzine protoka.



Slika 2.4. Različite primjene CuNi legure u morskoj vodi¹²

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, međutim zahtjeva se deblja stjenka u uvjetima visokih tlakova, ukoliko se ovaj materijal upotrebljava u ovom obliku.

Kako CuNi legure ne formiraju zaštitne slojeve u sulfidnom mediju, izlaganje morskoj vodi onečišćenoj 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.

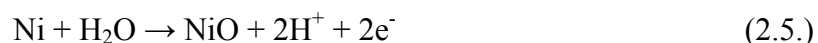
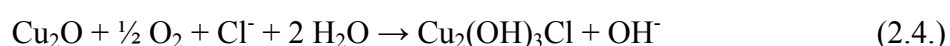
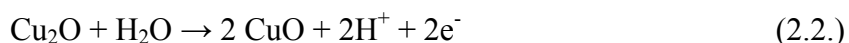
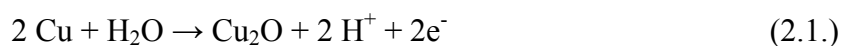
Pri temperaturama većim od 150°C može doći do pojave deniklacije, a u mediju bogatom amonijakom, ovaj fenomen se može pojaviti već pri sobnoj temperaturi.

2.2.2. Korozijsko ponašanje CuNi legure u morskom okolišu^{3, 13-15}

CuNi legure ubrajaju se među materijalima najotpornijim na koroziju. Otporne su na vlagu, neoksidirajuće kiseline, slane otopine, organske kiseline, suhe plinove, kao što su kisik, sumpor dioksid, ugljični dioksid i slično. 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. Uglavnom se brzine korozije za ove legure kreću od 0,02 do 0,002 mm/god, a kada se na površini stvori kvalitetan pasivni film može doći do smanjenja brzine korozije.

Dobro je poznato da korozijska otpornost CuNi legura u vodenim otopinama ovisi uglavnom o formiranju zaštitnog Cu₂O filma.

Iako mehanizam još nije sasvim poznat, oksidni sloj CuNi legura sastoji se od vanjskog sloja bakar hidroksi klorida (Cu₂(OH)₃Cl), koji se nalazi na kompaktnom unutarnjem sloju Cu₂O. Ukoliko je legura homogenog sastava u unutarnjem sloju se, uz Cu₂O, nalazi i NiO, a slučaju nehomogene površine ioni nikla se ne nalaze u unutarnjem sloju.¹⁶ Unutarnji sloj je sloj koji je odgovoran za dobru korozijsku otpornost ovih legura. Reakcije koje se odvijaju na površini metala mogu se definirati sljedećim jednadžbama:



Na sposobnost formiranja zaštitnog filma u morskoj vodi utječu razni parametri od kojih najviše utjecaja imaju: svojstva legure (mikrostruktura, kemijski sastav i sl.), svojstva morske vode (kisik, kloridi, udio onečišćenja) i fizikalna svojstva (izvedba, temperatura, protok).

X. Zhu i T. Lei¹⁶ ispitivali su karakteristike i formiranje korozijskih produkata na 70Cu-30Ni leguri dviju različitih mikrostruktura, homogene i strukture s defektima. Uzorci su uronjeni u 3,5% NaCl otopinu i u prirodnu morsku vodu. Nakon izlaganja 3,5% NaCl otopini, na leguri s homogenom mikrostrukturom došlo je do formiranja zaštitnog filma, dok je kod legure s defektima u strukturi formiran manje stabilan film, loših zaštitnih svojstava. U prirodnoj

morskoj vodi uzorci su izloženi na dubine od 1,5 do 5 m u vremenskom periodu od 3, 6, 12 i 48 mjeseci. Na leguri homogene strukture nakon tri i šest mjeseci izlaganja morskoj vodi zaštitni film bio je bogat Ni i Fe uz sadržaj Cl, S, Al, Mg i K iz morske vode. Film formiran nakon 12 mjeseci okarakteriziran je kao smeđ, jednolik i kompaktan. Na leguri s defektima, nakon određenog vremena (3 i 6 mjeseci), došlo je do pojave deniklacije, dok nakon duljeg vremena (12 mjeseci) izlaganja dolazi do pojave intergranularne korozije.

Kako je rekristalizirana legura sastavljena od homogenih zrna niske energije, korozijski potencijal na cijeloj površini je isti u morskoj vodi. Anodna reakcija otapanja CuNi legure je spora, npr. $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$, a u međuvremenu, Cu^+ reagira s adsorbiranim kisikom na površini kako bi se formirao oksid, $2 \text{Cu}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, pa dolazi do pasivacije.

Oksidni film na površini formiran na ovaj način je homogen i prijanja uz površinu metala.

Kod legura s nepotpunom rekristalizacijom mogu nastati korozijski mikročlanci jer postoji razlika potencijala između pojedinih faza. Može doći do pojave intergranularne korozije na granici faza, a $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ film je porozan sa slabim zaštitnim svojstvima. Kroz porozni film prolaze ioni Ni i dolazi do pojave deniklacije. Osim toga, u unutarnjem sloju Cu_2O prisutni su značajni udjeli Cl, O i C uz male udjele S.

W. A. Badawy i suradnici¹⁷ ispitali su utjecaj udjela nikla u CuNi leguri na njenu korozijsku otpornost, pri čemu su ispitane legure sa 5, 10, 30 i 65 mas% Ni. Istraživanja pokazuju da porast udjela nikla smanjuje brzinu korozije u neutralnoj kloridnoj otopini. Također, povećanje koncentracije klorida do $0,3 \text{ mol/dm}^3$ uzrokuje porast brzine korozije, dok se pri koncentracijama klorida većim od $0,3 \text{ mol/dm}^3$ brzina korozije smanjuje, što se pripisuje hidrolizi Cu(I) klorida kako bi formirali pasivni Cu(I) oksidni film. Potencijal proboja oksidnog filma ovisi o koncentraciji kloridnih iona i o udjelu nikla u leguri.

S. A. Al-Fozan i suradnici¹⁰ ispitali su utjecaj položaja različitih legura u morskoj vodi na brzinu korozije. Uzorci su postavljeni na tri lokacije – iznad površine morske vode, u zoni prskanja i u zonu potpune uronjenosti u morsku vodu. Nakon 5 godina izlaganja, utvrđeno je da je brzina korozijskog napada u zoni prskanja veća nego u atmosferskoj i uronjenoj zoni. U zoni prskanja, najveća oštećenja se pojavljuju u zoni linije vode, što se povezuje s razlikom u koncentraciji kisika u vodi i iznad nje. U zoni potpune uronjenosti, došlo je do smanjenja brzine korozije duljim izlaganjem legura. Otopljeni kisik, biološka aktivnost, onečišćenje, temperatura, salinitet i protok su neki od glavnih čimbenika koji utječu na korozijsko ponašanje materijala u toj zoni. Razlog ovog fenomena može varirati od legure do legure, ali uglavnom se povezuje s kemijskim sastavom izložene legure. Porastom udjela nikla u CuNi leguri, otpornost na koroziju u zoni linije vode se povećava.

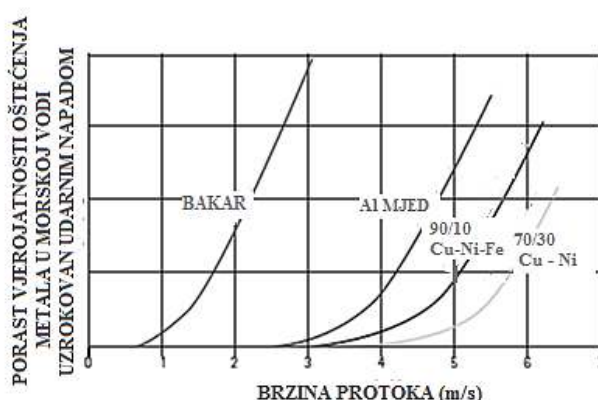
Otpornost legura bakra prema različitim oblicima korozije:

- Napetosna korozija (*engl. stres corrosion cracking, SCC*):

Kod bakrenih legura 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 bakar nikal legure otporne na napetosnu koroziju.

- Erozijska korozija:

Javlja se kod visokih protoka, kada se prijeđe vrijednost kritičnog protoka. Do erozijskog trošenja dolazi prilikom trenja čvrstog tijela i pokretnog fluida i što je veća brzina strujanja fluida, to su veća korozijska oštećenja. Na slici 2.5. prikazano je povećanje mogućnosti prijevremenog propadanja metala uzrokovano udarnim napadom pod utjecajem protoka fluida. Uspoređen je čisti bakar i njegove tri legure, a vidljivo je da bakar nikal legura s 30% nikla može podnijeti najveće protoke uz najmanju mogućnost oštećenja od erozijske korozije.



Slika 2.5. Povezanost udarnog napada i brzine protoka za bakar i njegove legure⁵

- Korozija u procjepu (*eng. crevice corrosion, CC*):

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. 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.

- Jamičasta korozija:

Sve bakrene legure osjetljive su na onečišćene uvjete u primjeni. Razlog tome je nastanak sulfidnog površinskog filma koji ima lošija zaštitna svojstva i u prisutnosti kisika u vodi može dovesti do pojave jamičaste korozije, kao i do većih brzina korozije materijala.

- Mikrobiološka korozija:

Ovaj oblik korozijskog napada javlja se uslijed aktivnosti različitih mikroorganizama i njihovih metaboličkih produkata. Prilikom izlaganja CuNi legura mirujućoj morskoj vodi u dužem vremenskom periodu dolazi do obrastanja, ali ta pojava nema značajan utjecaj kod ovih legura. Naime, otapanjem legura dolazi do otpuštanja bakrenih iona koji djeluju toksično na morske organizme, a s druge strane, na njihovoj površini se stvara pasivni film koji se sastoji od nekoliko različitih slojeva. Do pojave obrastanja i mikrobiološki uzrokovane korozije može doći u slučaju kada na leguri nije formiran čvrsti zaštitni sloj.



Slika 2.6. Usporedba cijevi zaštićenih premazom (lijeva strana) i cijevi izrađenih od legura bakra i nikla¹⁸

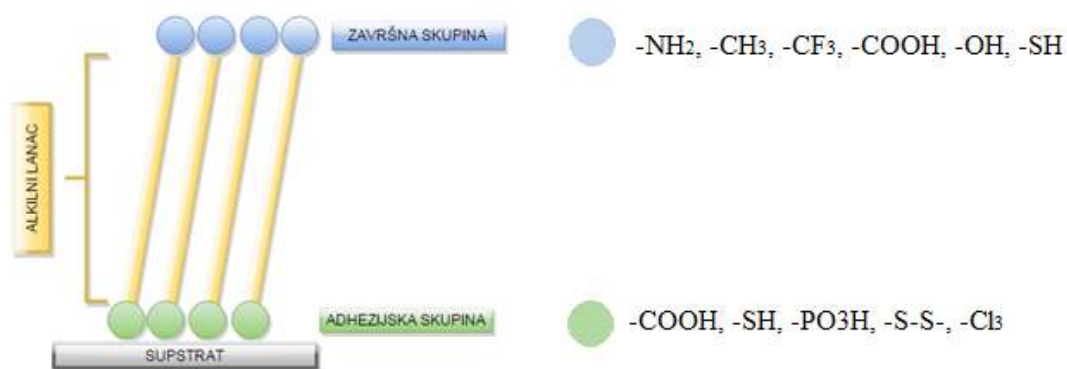
Izvrсна kombinacija parametara, korozijske otpornosti, erozijske otpornosti i otpornosti na obrastanje s kombinacijom visoke čvrstoće i dugogodišnjim iskustvom u mnogim aplikacijama, čini CuNi legure materijalom koji se može koristiti za gotove sve primjene na moru.

2.2.3. Zaštita legura bakra i nikla u morskoj vodi¹⁹

Iako legure bakra i nikla pokazuju dobru korozijsku otpornost u morskoj vodi, njihov vijek trajanja moguće je produljiti različitim metodama zaštite od korozije. Za zaštitu bakra i njegovih legura najčešće se koriste ili premazi ili inhibitori korozije koji ne utječu na izgled površine štice metal. CuNi legure najčešće se štite inhibitorima korozije¹⁻⁴, a u današnje vrijeme se zbog osjetljivosti morskog ekosustava teži upotrebi ekološki prihvatljivih inhibitora. U novije vrijeme sve više se istražuje djelovanje organskih spojeva koji na površini metala tvore tanke, uređene zaštitne filmove, tzv. samoorganizirajuće monoslojeve organskih molekula.

2.3. Samoorganizirajući monoslojevi²⁰⁻²⁷

Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula ili kraće SAM (*engl. Self – Assembled Monolayers*) su organizirane molekulske strukture formirane adsorpcijom, najčešće kemisorpcijom, organskih molekula na površinu čvrstog supstrata. Ubrajaju se u skupinu organiziranih molekularnih skupina, zajedno sa Langmuir – Blodgett-ovim filmovima, vezikulama i lipidnim dvoslojima. Organska molekula sposobna za formiranje SAM-ova sastoji se od tri dijela, dvije funkcionalne skupine i lanca koji ih povezuje, pri čemu je jedna od funkcionalnih skupina odgovorna za adsorpciju na površinu metala i naziva se adhezijska skupina ili glava molekule. U odabiru organskih molekula za formiranje SAM-ova, od izuzetne je važnosti odabir adhezijske skupine kako bi se formirali što stabilniji zaštitni slojevi. Druga funkcionalna skupina je završna skupina i ona definira karakteristike modificirane površine, između ostalog da li će površina biti hidrofilna ili hidrofobna. Ove dvije skupine povezane su najčešće dugim alkilnim lancem koji je odgovoran za uređene, usko pakirane strukture, koje su u međusobnoj interakciji uslijed djelovanja van der Waalsovih sila, vodikovih veza ili elektrostatskih veza. Na slici 2.7. prikazane su različite organske skupine koje mogu imati ulogu ili adhezijske ili završne skupine.



Slika 2.7. Shematski prikaz molekula koje imaju sposobnost formiranja SAM-a

Formiranje SAM-ova na površini supstrata najčešće se provodi vrlo jednostavnom metodom, kao što je adsorpcija na supstrat na međufaznoj površini čvrsto/kapljevito i čvrsto/plinovito (slika 2.8.).²³ Adsorpcija iz kapljevite faze je brz i jednostavan proces, dok adsorpcija iz parne faze zahtjeva posebno dizajniranu aparaturu i rad u vakuumu. Međutim, kod depozicije iz kapljevite faze mogu se pojaviti problemi, koji su kod parne faze izbjegnuti, a to su poteškoće u dopremi organskih molekula, nejednolika raspodjela molekula na površini te nepotpuno prekrivanje površine. Treba napomenuti da su navedene prednosti kod parne faze ograničene samo na hlapive molekule male molekularne mase.

Prvi korak u formiranju SAM-a je difuzija molekula adsorbata do površine supstrata. Ovaj proces može uključivati kombinaciju difuzijskog i konvekcijskog transporta, a praćen je adsorpcijom na površinu supstrata. Cjelokupna dinamika adsorpcije može biti kontrolirana difuzijski, brzinom adsorpcije ili može biti pod miješanim kinetičkim režimom. U vrlo ranim fazama adsorpcije na površini se nalazi nekoliko nasumično adsorbiranih molekula, a tijekom kemisorpcije, osim ako nema nekih posrednih faktora, dolazi do maksimalnog povećanja broja adsorbiranih molekula na površini supstrata i stvaranja usko pakiranih i uređenih monoslojeva.

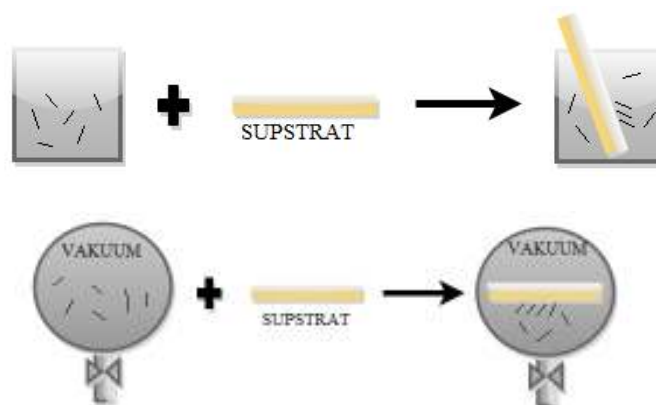
Prema Schwartzu²² ovaj proces odvija se u nekoliko faza:

- faza male pokrivenosti – u kojoj su izolirane molekule adsorbata nasumično smještene na površinu,
- faza srednje pokrivenosti – uključuje konformacijski neuređene molekule i molekule polegnute na površinu,

- c) završna faza velike prekrivenosti – molekule su konformacijski uređene, usko posložene i orijentirane okomito na površinu s maksimalnim otklonom od 30° od vertikale.

Kemisorpcijom se formira stabilni sloj koji ostaje vezan čak i nakon što supstrat više nije u kontaktu s otopinom, a zbog specifičnih interakcija između molekule i supstrata, adsorpcija se može provesti iz polarnih i nepolarnih otapala. Na brzinu formiranja SAM-ova utječe temperatura, vrijeme izlaganja, okolišni uvjeti, otapalo, duljina lanca molekule i dr.

Adsorpcija dugolančanih organskih kiselina je kiselo – bazna reakcija, a pokretačka sila je formiranje površinske soli između kiselinskog aniona i površinskog metalnog kationa.²⁷



Slika 2.8. Metode pripreme samoorganizirajućih monoslojeva

Glavni razlozi zanimanja za ove spojeve su jednostavnost pripreme, zatim sposobnost formiranja na hrapavim i nepravilnim površinama, za prekrivanje velikih površina dovoljne su male količine materijala te sposobnost *in-situ* regeneracije oštećenih SAM-ova.

Zbog navedenih prednosti i jednostavnosti pripreme, koriste se u raznim područjima, kao što su zaštita od korozije, optika, kataliza, elektronika, biologija i drugo.^{20,21} U zaštiti od korozije SAM-ovi su zanimljivo područje istraživanja zbog brojnih prednosti, a između ostalog formiraju filmove debljine sloja manje od 10 nm. Naime, SAM-ovi na površini formiraju uređeni sloj – nanopremaz koji se ponaša kao efikasna barijera između metala i agresivnog medija, ali se primjenjuju kao inhibitori te ograničavaju kontakt metala s agresivnim medijem. Čisti metali i metali prekriveni stabilnim slojem oksida predstavljaju idealne sustave za formiranje ovakvih slojeva. Naime, problem se javlja kod površina prekrivenih nestabilnim, poroznim slojem oksida jer na taj način nehomogenost i nestabilnost površine dovodi do neuređenosti adsorbiranih slojeva.

Neki od primjera su alkantioli koji su istraživani u svrhu inhibicije redukcije kisika stvaranjem difuzijskih prepreka prijenosu kisika.^{34, 36-37} Ispitivanjem ponašanja alkantiola na niklu pokazan je utjecaj koncentracije inhibitora i vrste otapala na učinkovitost zaštite.³⁸

Za zaštitu bakra od korozije učinkoviti su se pokazali silani³⁹, točnije 3-merkaptopropiltrimetoksi silan i propilmetoksi silan te amin⁴⁰, točnije 3-metil-5-oktadecilsulfanil-1,2,4-triazol-4-il amin i to u vodenoj otopini KCl, odnosno u 0,02 M HCl i 0,02 M NaCl.

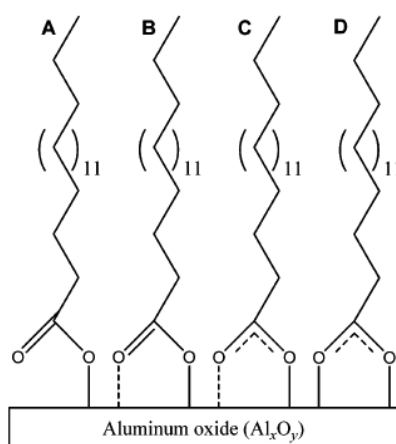
Nakon početnih ispitivanja na čistim metalima, istraživanja su usmjerena i na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva na površinama metalnih oksida. Neplemeniti metali u kontaktu s okolišem u vrlo kratkom vremenu se oksidiraju te je zbog toga za praktičnu primjenu značajna mogućnost stvaranja SAM-ova na oksidnim površinama. Utvrđeno je da se i na površinama metalnih oksida (Al, Cu, Ni, Ti, Ag, nehrđajućeg čelika i dr.) mogu formirati SAM-ovi različitih organskih spojeva, što je prikazano u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Različiti ispitivani sustavi na čistim metalima, metalnim oksidima i legurama

| ČISTE METALNE POVRŠINE | | |
|--------------------------|--|---------------------|
| METAL | ADSORBAT | REFERENCA |
| Au | R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-NC | 41,42 - 45 |
| Cu | R-SH | 46,32 - 35 |
| Ag | R-COOH, R-SH | 47,48 |
| Pt | R-NC, R-SH | 49 - 51 |
| POVRŠINE METALNIH OKSIDA | | |
| METAL | ADSORBAT | REFERENCA |
| Al | R-COOH | 49,50,52 |
| Cu | R-PO ₃ H, R-COOH R-CONHOH | 53,54,55, 56, 57 |
| Ni | R-PO ₃ H | 41 |
| Ti | R-COOH, R-PO ₃ H | 54,58,59 |
| Ag | R-COOH | 20,53,54 |
| POVRŠINE METALNIH LEGURA | | |
| METAL | ADSORBAT | REFERENCA |
| CuNi | R – COOH, R-PO ₃ H | 67, 68 |
| Nitinol | R-PO ₃ H | 62 |
| SS316L | R-PO ₃ H, R-COOH | 63, 64 |
| Ti-6Al-4V | R-COOH | 65 |

Karboksilne i fosfonske kiseline su nakon tiola i silana najistraživanije organske kiseline koje imaju sposobnost formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metala i metalnih legura.

Karboksilne kiseline zauzimaju važno mjesto, posebice zbog ekološkog aspekta jer se radi o spojevima koji su neškodljivi za okoliš. Kako karboksilna skupina, kao adhezijska skupina, ima dva kisikova atoma, tako se ove vrste kiselina mogu na površinu metala vezati preko jednog ili preko oba kisikova atoma. Na slici 2.10. prikazani su mogući načini vezanja karboksilnih kiselina na površinu Al oksida, pri čemu je na slici A prikazan monodentatni, a na slikama od B do D bidentatni način vezanja. Do kojeg će načina vezanja doći ovisi o više čimbenika, kao što su svojstva metalnog oksida, način pripreme monosloja i dr. Tako je primjerice istraživanje o vezanju stearinske kiseline na površinu Al_2O_3 pokazalo da dolazi do bidentatnog vezanja na površinu monokristala, dok u slučaju amorfne strukture Al_2O_3 dolazi do kombinacije mono- i bidentatnog vezanja.⁶⁶



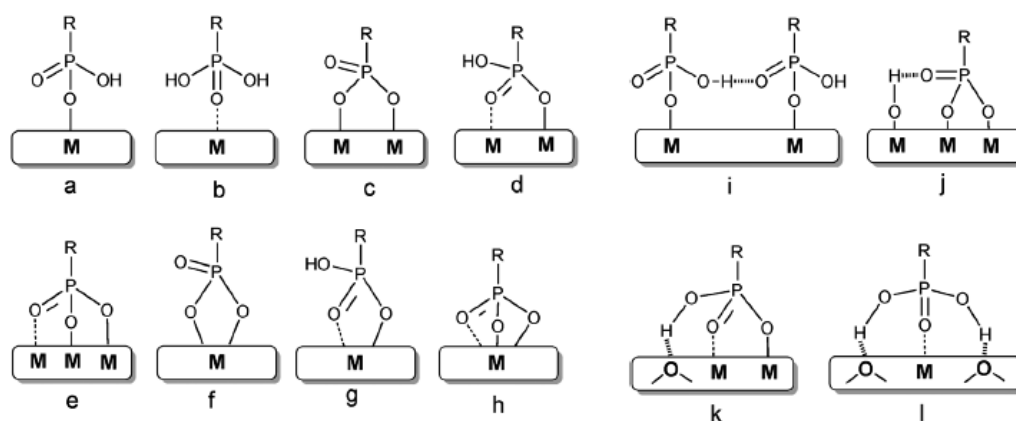
Slika 2.10. Mono- i bidentatni način vezanja karboksilne kiseline na površinu Al oksida⁶⁶

Veza između karboksilnog iona i metalnih oksida najčešće nije izrazito jaka zbog čega je i slabije otporna na hidrolizu u vodenom mediju. Ipak istraživanja su pokazala da sušenje kod povišenih temperatura može poboljšati stabilnost monosloja.⁶⁷

Ispitivanjem utjecaja duljine lanca na djelotvornost zaštite utvrđeno je da stearinska i miristinska kiselina pružaju bolju zaštitu od dekanske i heksadekanske kiseline.⁶⁸ Palmitinska kiselina ispitivana je na željezu u kloridnom mediju, pri čemu je pokazano da ukoliko se palmitinska kiselina primjeni na površinu željeza koja je prethodno pasivirana, sprječava difuziju klorida kroz sloj do površine i onemogućava akumulaciju istih u pukotinama.⁶⁹

Usporedbom djelotvornosti zaštite miristinske kiseline na bakru i bronci dobivena je značajno djelotvornija zaštita bakra (97%) nego bronce (68%) u otopini koja simulira kiselu kišu.

Fosfonske kiseline također spadaju u skupinu ekološki prihvatljivih organskih kiselina koje mogu stvarati samoorganizirajuće monoslojeve na površini metalnih oksida. Na mehanizam kemisorpcije fosfonskih kiselina na metalne okside uvelike utječu reakcijski uvjeti, kao što su temperatura, pH vrijednost, koncentracija i vrsta otapala, vrsta metalnog oksida i slično. Prisutnost tri kisikova atoma u adhezijskoj skupini omogućava fosfonskim kiselinama 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.⁷⁰ Različite mogućnosti vezanja fosfonskih kiselina na površinu metalnog oksida prikazane su na slici 2.11.



Slika 2.11. Načini vezanja fosfonskih kiselina na površinu oksida metala 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, i) – l) interakcije vodikovim vezama^{71 - 73}

Na djelotvornost fosfonskih kiselina kao inhibitora korozije ukazuje velik broj istraživanja. Oktadecil fosfonska kiselina i 16-fosfonoheksadekanska kiselina na površini Cu55-Ni45 legure upotrebljene su kao zaštita od mikrobiološki uzrokovane korozije i prevencija obrastanja.⁶⁰ Oktadecil fosfonska kiselina ispitana je i na površini nikal oksida, pri čemu je uspoređena s dvije fosfonske kiseline kraćeg lanca. Osim ispitivanja utjecaja duljine lanca, uspoređivana su dva načina pripreme monosloja te utjecaj koncentracije, temperature i vremena adsorpcije. Utvrđeno je da se najdjelotvorniji slojevi dobivaju s kiselinom najduljeg

lanca (oktadecil fosfonskom), s najvećom koncentracijom, s duljim vremenom izlaganja te da je od ključne važnosti korak sušenja pri povišenoj temperaturi nakon adsorpcije kako bi se sloj održao na tretiranoj površini prilikom izlaganja agresivnom mediju.⁶⁵ Osim na površini nikal oksida, oktadecil fosfonska kiselina pokazala je izvrsnu zaštitu na leguri bakra i nikla, titanu, nehrđajućem čeliku i drugim metalima.^{60, 74, 75}

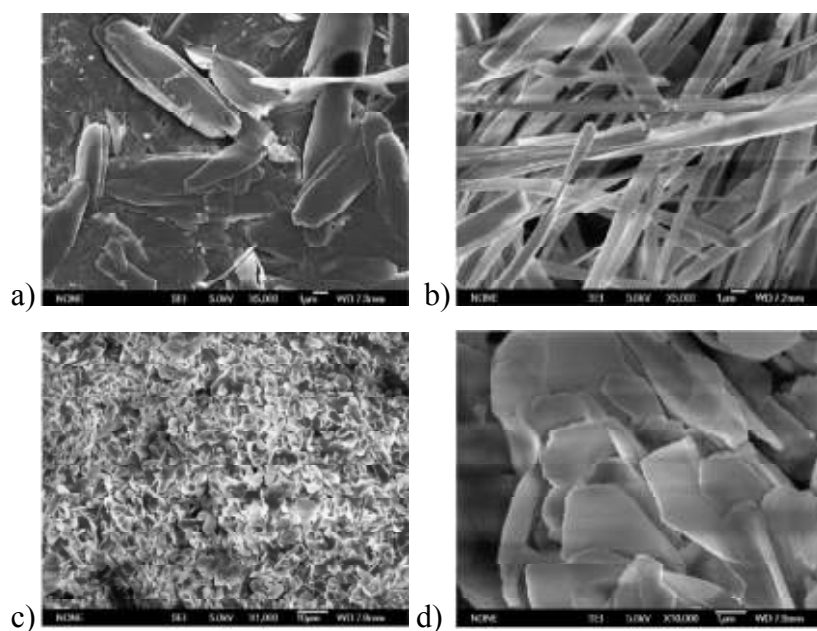
Iako je napravljeno mnogo ispitivanja s različitim organskim spojevima na raznim metalnim oksidima, u pravilu je teško predvidjeti koja adhezijska skupina i koja kiselina će rezultirati uređenim monoslojem na površini metala.⁷⁴ Još veći problem predstavljaju oksidom prevučene površine legura, na kojima je u zadnjih 30-ak godina napravljeno malo istraživanja. Kod ovih sustava, prisutnost legirajućih elemenata može predstavljati dodatni problem ako oni ne pokazuju afinitet prema organskom spoju. Na modificiranje površina organskim molekulama, može utjecati i prisutnost elemenata koji ne reagiraju s tim organskim spojem.

S obzirom na vrlo male dimenzije (nanometarske veličine) i mnogobrojna svojstva organskih molekula koje formiraju organizirane monoslojeve na supstratima, detaljna karakterizacija SAM-ova ostaje izazov današnjice jer je često otežana zbog nedostatka lokalne i lateralne rezolucije pojedine tehnike karakterizacije. Stoga se vrlo često u literaturnim radovima elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa kombiniraju sa različitim tehnikama karakterizacije, uključujući mjerenja fizikalnih svojstava (mjerenje kontaktnog kuta i hidrofobnosti/hidrofilnosti površine), spektroskopskih tehnika (elipsometrija i infracrvena spektroskopija (IR)) i mikroskopskim tehnikama (AFM i STM), itd. Rezultati mjerenja daju informacije o površinskom stanju, karakteristikama, strukturi i uređenosti sloja, njegovoj debljini dugotrajnosti, zaštitnim svojstvima i slično.

2.4. Samoorganizirajuće strukture^{76, 77}

Organske molekule koje imaju sposobnost samoorganiziranja mogu, osim monoslojeva, tvoriti i trodimenzionalne strukture u obliku listića ili latica. U slučaju kada organske molekule završavaju s hidrofobnim skupinama kao što je $-\text{CH}_3$ površina na kojoj je formirana trodimenzionalna struktura postaje hidrofobna ili čak superhidrofobna. Superhidrofobna površina definira se kao ona kojoj je vrijednost kontaktnog kuta veća od 150° . Ideja izrade superhidrofobnih površina proizašla je proučavanjem materijala iz prirode, kao što je lotusov list koji pokazuje svojstvo samočišćenja. Naime površina lotusovog lista je toliko superhidrofobna da kapljice vode ne zaostaju na površini nego se kotrljaju noseći sa sobom sve nečistoće. Umjetne superhidrofobne površine stvorene su kontroliranjem hrapavosti površina i odabirom metala niske površinske energije. Materijali na kojima su formirane superhidrofobne površine variraju od ugljikovih nanocijevi, nanočestica i nanovlakana, preko polimera do metala i metalnih legura. Kako se metalni materijali upotrebljavaju u raznim industrijama, razvoj superhidrofobnih površina omogućava proširenje mogućnosti primjene uz veću otpornost prema pojavi korozije. Prednost superhidrofobnih materijala je upotreba u gotovo cijelom području pH vrijednosti, što omogućava primjenu čak i u izrazito korozivnim sredinama.

Superhidrofobne površine mogu se pripremati raznim tehnikama kao što su sol – gel postupak, kemijsko nagrivanje, organizacija sloj po sloj, kemijska depozicija iz parne faze i slično.^{76,77} U ispitivanjima superhidrofobnih površina najčešće se prilikom pripreme upotrebljavaju jednostavniji postupci prilikom čega se koriste organske kiseline koje imaju sposobnost samoorganizacije.^{78 - 82} Uzorak metala prethodno nagriven kiselinom uranja se u otopinu koja sadrži organske molekule, a glavni čimbenici koji utječu na dobivanje superhidrofobnih površina su koncentracija i vrijeme uronjenosti. T. Liu i suradnici⁸² ispitivali su različite koncentracije i vrijeme adsorpcije n–tetradekanske kiseline na prethodno kemijski nagrivenu površinu bakra. Ukoliko se uzorak izloži nižim koncentracijama, čak i uz duže vrijeme izlaganja, na površini se neće formirati strukture koje čine superhidrofobnu površinu (slika 2.12. a)). Također, izlaganjem uzorka koncentracijama većim od optimalne dolazi do stvaranja tankih, igličastih struktura koje imaju superhidrofobna svojstva (slika 2.12. b)), međutim izlaganjem agresivnom mediju dolazi do otpadanja struktura s površine metala. Iako je s optimalnom koncentracijom postignuta stabilna superhidrofobna površina (slika 2.12. c) i d)), vrijednost polarizacijskog otpora u odnosu na netretirani uzorak je samo 10 puta veći.



Slika 2.12. FE-SEM slika superhidrofobne površine bakra⁸²

Žerjav i Milošev⁶⁹ pokazali su da stearinska i miristinska kiselina tvore zaštitne samoorganizirajuće strukture na površini bakra i mjedi, no da zaštitno djelovanje opada s povećanjem udjela cinka u mjedi. Za karboksilne kiseline s kraćim alkilnim lancem dobiveno je slabije zaštitno djelovanje, a u slučaju heksanske kiseline zamijećeno je čak i ubrzanje korozijskog procesa.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Provedba eksperimenta

3.1.1. Priprema radnih elektroda

Istraživanja su provedena na leguri bakra i nikla (CuNi) proizvođača Goodfellow čiji se točan sastav nalazi u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav legure u masenim udjelima

| ELEMENT | Cu | Ni | Mn | Fe |
|----------------|------|------|-----|-----|
| MASENI UDIO, % | 67,3 | 31,0 | 1,0 | 0,7 |

Iz šipke legure bakra i nikla izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na koje je zalemljena bakrena žica. Tako pripremljeni uzorci zaliveni su u dvokomponentnu epoksidnu smolu kako bi se mogla provoditi elektrokemijska mjerenja, pri čemu je izložena površina legure 1,33 cm² (slika 3.1). Za provedbu analize površine korišteni su uzorci CuNi legure izrezani iz šipke ili pločice istog sastava bez prethodnog zalijeivanja u smolu.



Slika 3.1. Izrada radnih elektroda – zalijeivanje CuNi elektroda u epoksidnu smolu

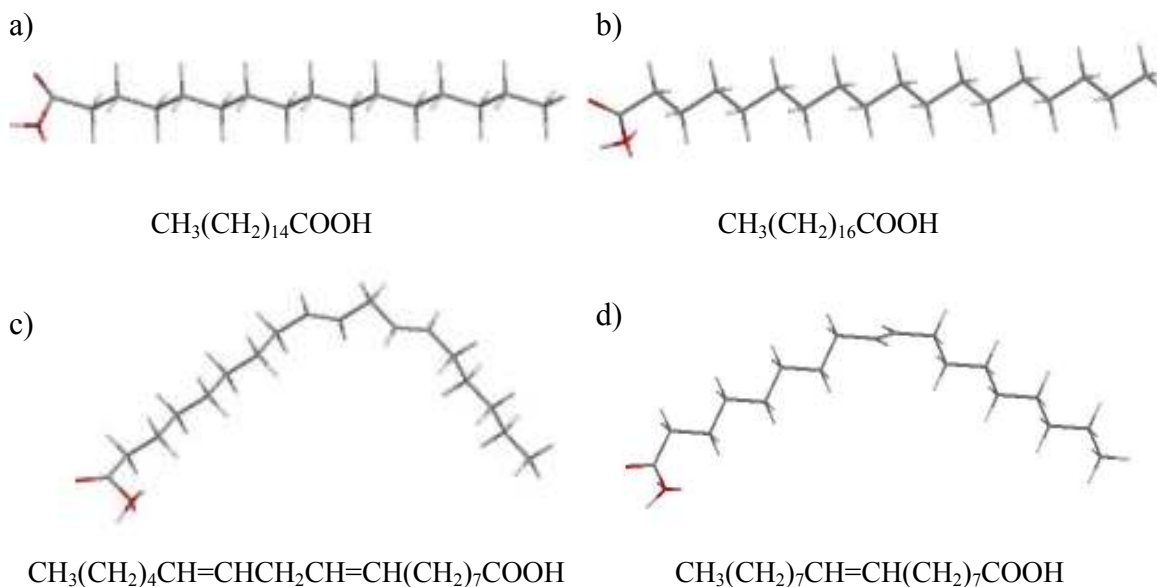
Uzorci su prije svakog nanošenja monosloja mehanički obrađeni brušenjem i poliranjem na uređaju Buehler MetaServ 250 (slika 3.2.), brusnim papirima gradacije od 80 do 2500 te s α -Al₂O₃ (glinicom), veličine čestica 0.1 μ m. Nakon mehaničke pripreme uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji, isprani vodovodnom vodom i zatim redestiliranom vodom.



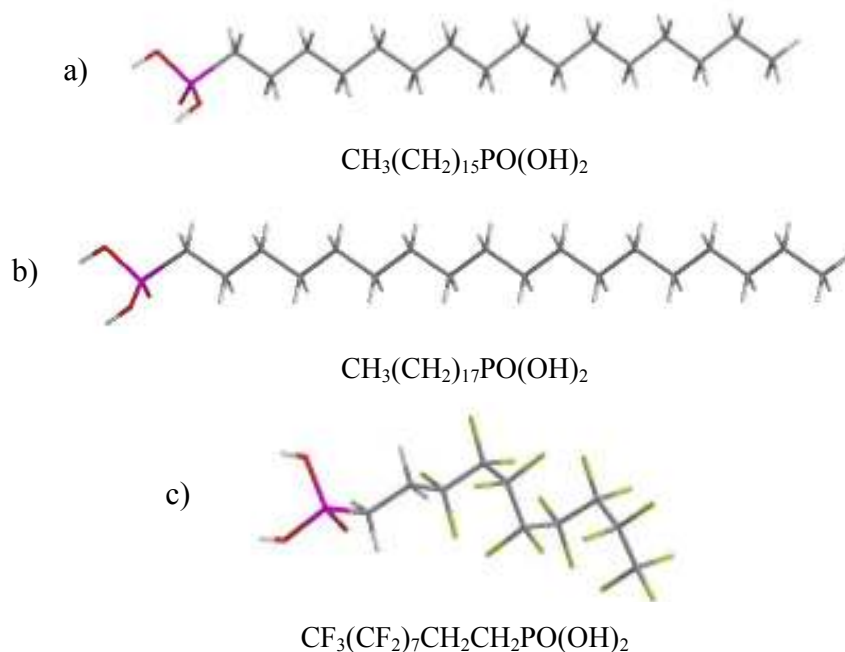
Slika 3.2. Uređaj za poliranje

3.1.2. Priprema otopina

U radu je ispitivano zaštitno djelovanje dugolančanih karboksilnih i fosfonskih kiselina koje imaju sposobnost samoorganiziranja na površini metala i legura. Ispitane su dvije zasićene karboksilne kiseline, stearinska i palmitinska, dvije nezasićene karboksilne kiseline, oleinska i linoleinska te tri fosfonske kiseline, oktadecil fosfonska, heksadecil fosfonska i (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadekafluorodec-1-il) fosfonska kiselina, čije su strukture prikazane na slikama 3.3. i 3.4.



Slika 3.3. Strukture zasićenih i nezasićenih karboksilnih kiselina: a) palmitinska kiselina, b) stearinska kiselina, c) linoleinska kiselina, d) oleinska kiselina



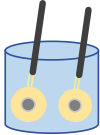
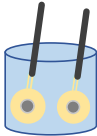
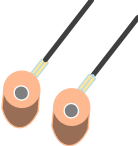
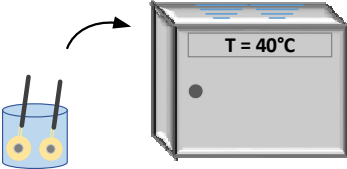
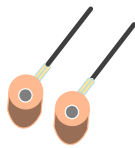
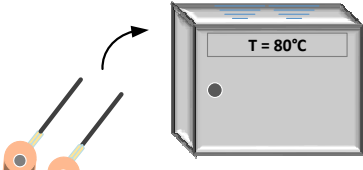
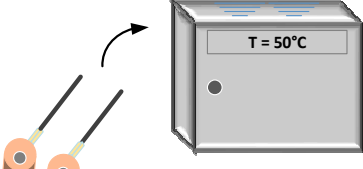
Slika 3.4. Strukture dugolančanih fosfonskih kiselina: a) heksadecil fosfonska kiselina, b) oktadecil fosfonska kiselina, c) (1H,1H,2H,2H – heptadekafluorodec–1–il) fosfonska kiselina

Stearinska (čistoće $\geq 98,5\%$), heksadecil fosfonska (čistoće 97%) i oktadecil fosfonska kiselina (čistoće 97%) su proizvodi tvrtke Sigma Aldrich, oleinska (čistoće 97%), linoleinska (čistoće $\geq 99\%$) i palmitinska kiselina (čistoće 98%) su proizvodi tvrtke Acrōs organics, dok je (1H, 1H, 2H, 2H – heptadekafluorodec-1-il) fosfonska kiselina proizvod tvrtke Apollo Scientific Limited. Etanol, 96%, korišten u pripremi otopina je proizvod tvrtke Kefo. Testna otopina pripremljena je iz redestilirane vode i NaCl, p.a. (TTT d.o.o.).

3.1.3. Postupak formiranja monosloja

Kako bi se odabrao optimalni postupak pripreme monosloja koji će imati dobra zaštitna svojstva i stabilnost u vremenu, pripremljen je spektar različitih uzoraka sa slojem stearinske kiseline. Postupak pripreme monosloja može se podijeliti u tri faze, pri čemu je prva faza oksidacija površine legure, druga faza adsorpcija organske kiseline iz etanolne otopine na površinu i treća faza je sušenje uzoraka. Nakon sušenja uzorci su isprani etanolom. U tablici 3.2. prikazane su pojedine faze pripreme, koje se razlikuju od uzorka do uzorka, a kod sve tri faze mijenjani su parametri, kao što su temperatura i vrijeme. SAM-ovi su nakon oksidacije formirani metodom uranjanja, gdje se stvaraju na granici faza tekuće/kruto. Detaljni opis pripreme monosloja za pojedine uzorke dani su u poglavlju Rezultati, tablica 4.1.

Tablica 3.2. Postupci pripreme monosloja.

| 1. FAZA - OKSIDACIJA | 2. FAZA – ADSORPCIJA | 3. FAZA - SUŠENJE |
|---|--|--|
| <p>a)</p>  <p>- bez oksidacije – uklanjanje oksida s površine nagrizanjem u kiselini</p> | <p>a)</p>  <p>- adsorpcija pri sobnoj temperaturi</p> | <p>a)</p> <p>- formiranje monosloja bez sušenja nakon adsorpcije</p> |
| <p>ILI</p> | <p>ILI</p> | <p>ILI</p> |
| <p>b)</p>  <p>- oksidacija pri sobnoj temperaturi</p> | <p>b)</p>  <p>- adsorpcija pri povišenoj temperaturi</p> | <p>b)</p>  <p>- sušenje pri sobnoj temperaturi</p> |
| <p>ILI</p> | <p>ILI</p> | <p>ILI</p> |
| <p>c)</p>  <p>- oksidacija pri povišenoj temperaturi</p> | <p>- vrijeme adsorpcije: t = 1h, 8h, 20h</p> | <p>c)</p>  <p>- sušenje pri povišenoj temperaturi</p> |
| <p>- vrijeme sušenja: t = 3h, 5h, 24h</p> | | <p>- vrijeme sušenja: t = 3h, 5h, 24h</p> |

3.1.4. Uvjeti provedbe korozijskih ispitivanja

Nakon pripreme zaštitnog sloja pojedine organske kiseline uzorci su izlagani korozivnom mediju kako bi se ispitalo njihovo zaštitno djelovanje. Ispitivanja su uglavnom provedena u 3% otopini NaCl, koja simulira morsku vodu. Kako je sastav morske vode ipak znatno kompleksniji, dio ispitivanja proveden je i u prirodnoj morskoj vodi. Voda je uzorkovana iz Jadranskog mora kod Dubrovnika, s 2 metra dubine, kako bi se izbjegla površinska onečišćenja i gornji slojevi vode na koje djeluju UV zrake. Nakon uzorkovanja, dio vode je kao takav upotrijebljen za mjerenja, dok je dio neposredno prije primjene uvjetno steriliziran postupkom membranske filtracije (slika 3.5.).



Slika 3.5. Postupak membranske filtracije prirodne morske vode

Ovakav način obrade morske vode omogućava uklanjanje prisutnih mikroorganizama, kako bi se utvrdilo ima li razlike u ponašanju metala u uvjetima sa i bez mikroorganizama, odnosno da li u prirodnoj morskoj mikroorganizmi utječu na pojavu korozije. Princip rada membranske filtracije vrlo je jednostavan, naime morska voda dovodi se pomoću peristaltičke pumpe do membranskog kućišta u kojem se nalazi membranski filter. Kroz filter prolazi pročišćena morska voda, filtrat, dok na membranskom filtru zaostaju otpadne tvari, ratenat, koji se po završetku filtracije odstranjuje.

Za postupak membranske filtracije upotrebljavana je peristaltička pumpa – Masterflex C/L, Cole – Parmer i membranski filter od nitroceluloze, promjera 47 mm i veličina pora 0,2 μm , proizvođača GVS.

3.1.5. Priprema uzoraka ispitivanih u morskoj vodi za elektronsku mikroskopiju

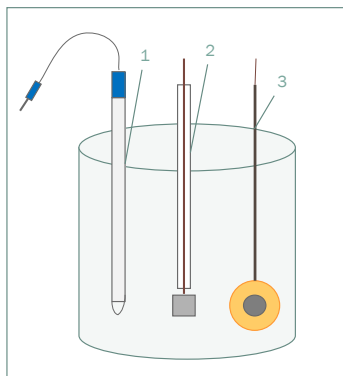
Neposredno prije analize uzoraka izloženih morskoj vodi pretražnim elektronskim mikroskopom izvršen je postupak fiksiranja i dehidriranja eventualno prisutnih mikroorganizama na površini uzoraka, to je neophodno zbog nemogućnosti preživljavanja mikroorganizama u uvjetima rada elektronskog mikroskopa.⁸³ U postupku fiksiranja i dehidriranja upotrebljavana je 2,5% otopina glutaraldehida u 0,1 M fosfatnom puferu, čisti pufer (pH = 6.8) i etanol. Sušenje i fiksiranje odvijalo se prema sljedećem postupku:

1. 30 minuta u 2,5% otopini glutaraldehida u 0,1 M fosfatnom puferu
2. 2x ispiranje čistim 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.

Čisti fosfatni pufer je smjesa kalij hidrogen fosfata HPO_4^{2-} i kalij dihidrogen fosfata H_2PO_4^- 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 pH = 6,8.

3.2. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji (slika 3.6.) sa zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom elektrodom, platinskom elektrodom kao protuelektrodom i CuNi legurom kao radnom elektrodom.

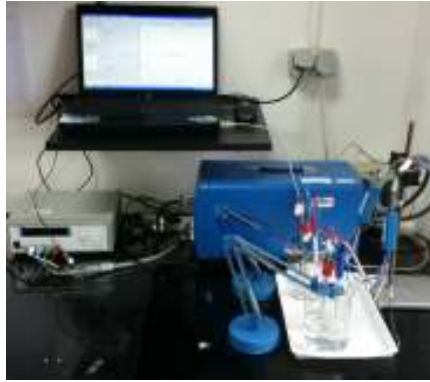


Slika 3.6. Shematski prikaz troelektrodne ćelije: 1 – referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda), 2 – platinska protuelektroda i 3 – radna CuNi elektroda

Prije svakog elektrokemijskog mjerenja uzorci su uronjeni u otopinu NaCl-a pri čemu je praćen potencijal otvorenog kruga, koji je poprimao konstantne vrijednosti unutar 1h izloženosti, te su iz tog razloga mjerenja uvijek rađena nakon sat vremena stabilizacije pri potencijalu otvorenog kruga. Mjerenja su provedena tehnikama s izmjeničnom strujom (AC tehnike, eng. *Alternate current*), od kojih je rađena elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i tehnikama s istosmjernom strujom (DC tehnike, eng. *Dirrect curent*), polarizacijom u uskom i širokom području potencijala.

Ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri korozijskom potencijalu, E_{kor} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude ± 10 mV. Brzina polarizacije kod DC tehnika iznosila je 0.16 mV/s, dok se područje potencijala kretalo, ovisno o metodi: ± 20 mV, odnosno ± 150 mV od potencijala otvorenog kruga.

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu BioLogic SP-300, prikazanom na slici 3.7.



Slika 3.7. Aparatura za provođenje korozivskih ispitivanja

3.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ^{84 - 87}

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijska tehnika koja se temelji na mjerenju odziva elektrokemijskog sustava (promjena struje ili potencijala na pobudu u obliku izmjeničnog napona ili struje).

U teoriji istosmjernih struja, koje možemo smatrati posebnim slučajem AC teorije, potencijal ne ovisi o vremenu (slika 3.8.) i frekvencija je jednaka nuli, a otpor je definiran Ohmovim zakonom:

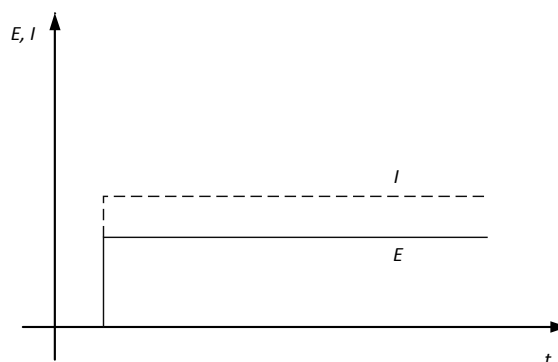
$$E = I \cdot R \quad (3.1.)$$

gdje je:

E – potencijal, V

I – struja, A

R – otpor, Ω .

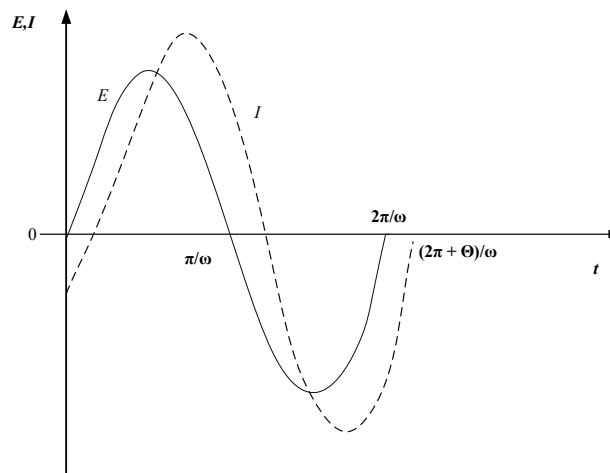


Slika 3.8. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u DC teoriji

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

$$E = I \cdot Z \quad (3.2.)$$

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



Slika 3.9. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u AC teoriji

Na slici 3.9. 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:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.3.)$$

gdje je:

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

E_0 – amplituda, V

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

f – frekvencija, Hz.

Dok se rezultirajuća struja, koja je također sinusnog oblika, može opisati jednačinom:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3.4.)$$

gdje je:

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

I_0 – amplituda, A

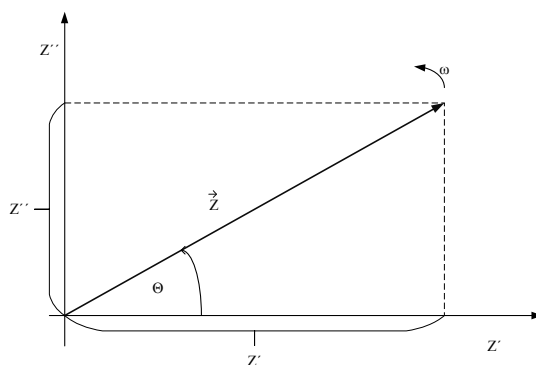
θ – fazni kut, °.

Pomak struje za potencijalom, tj. fazni kut ovisi o prisutnosti induktivnih, odnosno kapacitivnih elemenata u sustavu.

Izraz analogan Ohmovom zakonu omogućava izračun impedancije sustava, prema jednačini 3.5., pri čemu je impedancija izražena preko veličine, Z_0 , i faznog pomaka, θ .

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (3.6.)$$

Numeričkom analizom impedancija se prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću realne (Z') i imaginarne (Z'') komponente, što je prikazano na slici 3.10.



Slika 3.10. Vektor impedancije opisan realnim i imaginarnim koordinatama

Ako se uvede imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$, realna i imaginarna komponenta impedancije opisuju se jednačinom:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3.6.)$$

Prema slici 3.10. se apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora Z) i fazni kut, θ , mogu opisati sljedećim izrazima:

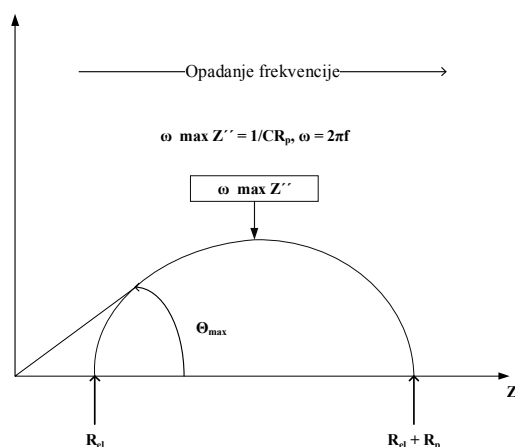
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.7.)$$

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.8.)$$

Eksperimentalni rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati različitim grafičkim prikazima. Svaki oblik prikaza 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 dijagram⁸⁵

Ovaj dijagram daje ovisnost imaginarne komponente impedancije prema realnoj komponenti za svaku pobudnu frekvenciju, a na slici 3.11. prikazan je dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

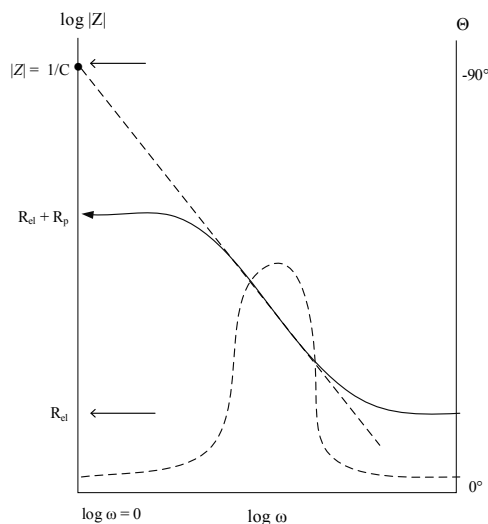


Slika 3.11. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav⁸⁷

Pri višim frekvencijama impedancija je uvjetovana isključivo otporom elektrolita (ohmski otpor), R_{el} , dok je pri nižim frekvencijama uvjetovana otporom koji ima vrijednost $(R_{el} + R_p)$, pri čemu je R_p polarizacijski otpor.

Bodeov dijagram⁸⁵

Prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$ i faznog kuta, θ o logaritmu frekvencije, f .



Slika 3.12. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav⁸⁵

Iz ovog dijagrama se lako izračunavaju vrijednosti polarizacijskog otpora i otpora elektrolita, R_p i R_{el} , što je vidljivo iz grafičkog prikaza (slika 3.12.). Pri najvišim frekvencijama dominantan je otpor elektrolita, R_{el} i on se može očitati iz višeg frekvencijskog platoa kao $\log R_{el}$, dok pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, R_p , koji se očitava iz nižeg frekvencijskog platoa kao $\log (R_{el} + R_p)$. Pri srednjim vrijednostima frekvencija krivulja je linearnog oblika, s nagibom pravca -1 te dominira impedancija kapacitivnog elementa. Ekstrapolacijom tog pravca na os $\log |Z|$, pri vrijednosti $\omega = 1$ (tj. $\log \omega = 0$), može se izračunati vrijednost kapaciteta dvosloja, C_{dl} , preko izraza:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.9.)$$




Pri visokim i niskim frekvencijama prevladava otporna komponenta i fazni kut teži nuli, dok se pri srednjim vrijednostima povećava, kao i imaginarna komponenta impedancije (slika 3.11). Na grafičkom prikazu vidljivo je da se maksimum postiže pri $\omega_{(\theta=\max)}$, a kapacitet dvosloja, C_{dl} , se može izračunati prema jednadžbi:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{dl} R_p}\right) (1 + R_p R_{el})} \quad (3.10.)$$

Analiza impedancijskih odziva

Impedancijski spektar koji se dobije za određeni elektrokemijski sustav može se opisati s jednim ili više električnih ekvivalentnih krugova. Potrebno je odabrati onaj model – električni ekvivalentni krug koji najbolje odgovara stvarnoj fizikalnoj slici elektrokemijskog sustava. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom moguće je odrediti numeričke vrijednosti pojedinih elemenata kruga.

Tablica 3.3. Osnovni elementi ekvivalentnog električnog kruga i njihove impedancijske relacije

| Element kruga | Odnos struja - potencijal | Impedancijska jednačba |
|---|---------------------------|---------------------------|
| <p><i>R</i> – otpornik</p>  | $E = IR$ | $Z = R$ |
| <p><i>C</i> – kondenzator</p>  | $E = L \frac{di}{dt}$ | $Z = i\omega L$ |
| <p><i>L</i> – zavojnica</p>  | $I = C \frac{dE}{dt}$ | $Z = \frac{1}{i\omega C}$ |

Iz relacija prikazanih u tablici 3.3. vidljivo je da impedancija kod otpornika ne ovisi o frekvenciji i stoga ne sadrži imaginarnu komponentu. Sa samo realnom komponentom impedancije, struja kroz otpornik u fazi je s naponom. Kod kondenzatora se impedancija smanjuje porastom frekvencije i sadrži samo imaginarnu komponentu. Struja ima pomak faze 90° u odnosu na napon. Kada je zavojnica dio ekvivalentnog kruga, njeno ponašanje je suprotno od kondenzatora, odnosno impedancija se povećava porastom frekvencije. Kao i kondenzator sadrži samo imaginarnu komponentu impedancije, a struja kroz zavojnicu ima pomak faze od – 90° u odnosu na napon.

U slučaju kada se impedancijski spektar ne može aproksimirati idealnim kondenzatorima s kapacitetom, *C*, uvodi se konstantno fazni element, *CPE*, čija je impedancija funkcija frekvencije prema jednačbi 3.11.:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y(i\omega)^n} \quad (3.11.)$$

gdje je:

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

Vrijednost parametra n kreće se od -1 do 1, a za neke specifične vrijednosti jednadžba 3.11. opisuje pasivne elemente prikazane u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Specifične vrijednosti parametra n i odgovarajući element kojeg opisuje

| VRIJEDNOST KOEFICIJENTA n | ELEMENT |
|-----------------------------|---------|
| $n = 0$ | R |
| $n = 0,5$ | W |
| $n = 1$ | C |
| $n = -1$ | L |

Kada je vrijednost koeficijenta n bliska 1, tada on opisuje kapacitivno ponašanje pri čemu do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja može doći zbog nehomogenosti, odnosno hrapavosti površine, raspodjele brzine elektrokemijske reakcije ili razlike u debljini i sastavu prevlake po površini.

Pri vrijednosti parametra $n = 0,5$ konstantno fazni element predstavlja zapravo Warburgov difuzijski element koji ukazuje na to da elektrokemijsko ponašanje ovisi o difuziji prijenosnika naboja.

Difuzija se može odvijati ili na kompletno homogenom materijalu, čija su fizikalna svojstva ista bilo gdje na površini ili na materijalu koji na mikroskopskom nivou nije jednolik, nego sadrži velik broj površinskih defekata. Warburgova impedancija ovisi o frekvenciji i pri visokim frekvencijama ima malu vrijednost jer se difundirajuća vrsta (reaktant ili produkt) ne mora kretati daleko, dok se pri niskim frekvencijama Warburgova impedancija povećava jer se povećava i difuzijski put.⁸⁴

Ako je difuzijski sloj beskonačne debljine, odnosno ako je površina nehomogena i sadrži velik broj površinskih defekata i ukoliko su pore nepravilnog oblika, Warburgova impedancija opisuje se izrazom:

$$Z_W = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - i) \quad (3.8.)$$

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^{*O} \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C^{*R} \sqrt{D_R}} \right) \quad (3.9.)$$

gdje je:

σ – Warburgov koeficijent, $\Omega \text{ s}^{-1/2}$

D_O – difuzijski koeficijent oksidansa, m^2/s

D_R – difuzijski koeficijent reducensa, m^2/s

A – površina elektrode, cm^2

z – broj izmijenjenih elektrona.

Drugi slučaj, koji se češće susreće, je tanki difuzijski sloj određene debljine, a impedancija se u tom slučaju opisuje jednadžbom:

$$Z_0 = \sigma \omega^{-1/2} (1 - i) \tan \left(\delta \left(\frac{i\omega}{D} \right)^{1/2} \right) \quad (3.10.)$$

gdje je:

δ – debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

D – prosječna vrijednost difuzijskog koeficijenta difundirajuće specije, m^2/s .

Ova jednadžba opisuje konačni Warburgov element. Pri visokim frekvencijama, gdje $\omega \rightarrow \infty$ ili za beskonačnu debljinu difuzijskog sloja, gdje $\delta \rightarrow \infty$ i $\tan(\delta(i\omega/D)^{1/2}) \rightarrow 1$, gornja jednadžba se pojednostavljuje do jednadžbe za beskonačnu Warburgovu impedanciju (jednažba 3.12.).

Kod difuzijski kontroliranih elektrokemijskih reakcija, odziv struje je 45° van faze s narinutim potencijalom.

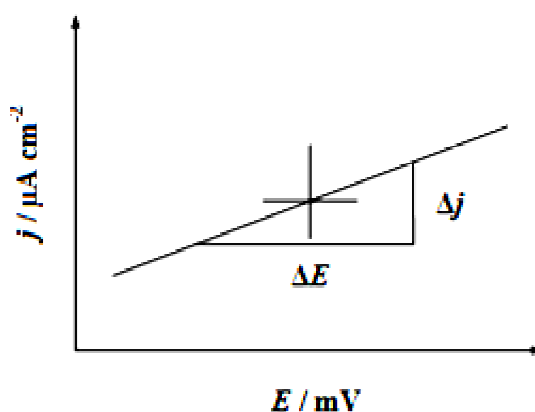
Svaki element elektrokemijskog kruga opisuje dio sustava koji se analizira, a njihova kombinacija daje nam informaciju o cjelokupnom sustavu.

Jedna od osnovnih pretpostavki kod provođenja eksperimenta elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom je linearnost, odnosno, da je odnos između pobude i odziva neovisan o veličini pobude. U korozivskim 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 vrati u početno stanje. Ovo također omogućava da se EIS mjerenja mogu koristiti za praćenje nekog sustava u vremenu.

3.2.2. Linearna polarizacija ^{88,89}

Metoda linearne polarizacije koristi najuže područje potencijala od svih DC tehnika. Najčešće se mjerenja provode u području ± 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 (R_p) koji se definira kao mjera otpora metala prema koroziji.



Slika 3.13. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje

Prema Mansfeldu⁹⁰ odnos struje i potencijala je linearan u navedenom području te se vrijednost polarizacijskog otpora može odrediti iz nagiba pravca (slika 3.13):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (3.15.)$$

gdje je:

R_p – polarizacijski otpor, $\Omega \text{ cm}^2$

ΔE – razlika potencijala, V

Δj – razlika gustoća struje, A/cm^2 .

Wagner – Traudova⁹¹ jednadžba elektrodnog potencijala, koja za korozijske (mješovite elektrokemijske) sustave daje ovisnost struje o polarizaciji, polazište je ove metode:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (3.16.)$$

gdje je:

I – jakost struje, A

I_{kor} – jakost korozijske struje, A

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca, V/dek.

Na temelju ove jednadžbe Stern i Geary⁹² su postavili jednadžbu kojom se može izračunati korozijska struja iz polarizacijskog otpora:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.17.)$$

3.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije^{88,89}

Ova metoda se temelji na osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike, Butler – Volmerovoj jednadžbi:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.18.)$$

gdje je:

j – gustoća struje, A/cm²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/cm²

η – prenapon, $\eta = E - E_{rev}$

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/K mol

T – termodinamička temperatura, K

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

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 polarizira u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije, odnosno usporava se reakcija redukcije te je ukupna gustoća struje jednaka anodnoj gustoći struje:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.19.)$$

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:

$$j = -j_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.11.)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobije se:

$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_A \quad (3.12.)$$

odnosno:

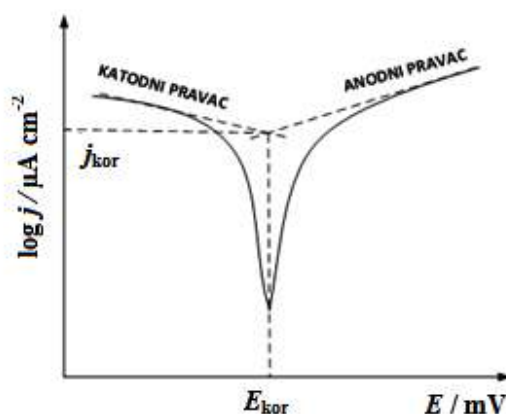
$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log j_0 - \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log j_K \quad (3.13.)$$

Izrazi 3.21. i 3.22. predstavljaju jednadžbe tzv. Tafelovih pravaca, pri čemu su nagibi anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca opisani izrazima:

$$b_a = \frac{2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \quad (3.14.)$$

$$b_k = -\frac{2,303 RT}{zF\alpha} \quad (3.15.)$$

Rezultati anodne i katodne polarizacije u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 150$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$), a ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti korozijskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozijske struje (j_{kor}), što se može vidjeti na slici 3.14.



Slika 3.14. Određivanje korozijskih parametara iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije

3.2.4. Određivanje djelotvornosti zaštite samoorganizirajućeg monosloja

Kako se kod elektrokemijskih mjerenja brzina korozije izražava kao gustoća korozijske struje, tako se iz vrijednosti gustoće korozijske struje za netretirani uzorak i gustoće korozijske struje za uzorak tretiran samoorganizirajućim monoslojem može izračunati djelotvornost zaštite preko izraza:

$$Z = \frac{j_{kor,0} - j_{kor,SAM}}{j_{kor,0}} \quad (3.25.)$$

gdje je:

Z – djelotvornost zaštite, %

$j_{kor,0}$ – gustoća korozijske struje za netretirani uzorak, A/cm²

$j_{kor, SAM}$ – gustoća korozijske struje uzorka tretiranog SAM-om, A/cm²

3.2.5. Određivanje brzine korozije

Prema normi ASTM G102 – 89⁹³ brzina korozije metala izračunava se prema izrazu:

$$BK = K_1 \frac{j_{kor}}{\rho} EM \quad (3.26.)$$

gdje je:

BK – brzina korozije (*eng.* corrosion rate), mm/god

K_1 – konstanta, $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3}$ mm g/ μ A cm god

ρ – gustoća metala, g/cm³, $\rho(\text{CuNi}) = 8,94$ g/cm³

EM – ekvivalentna masa.

Kod čistih tvari ekvivalentna masa jednaka je omjeru atomske mase elementa i njegove valencije, dok se ekvivalentna masa legure računa prema formuli 3.27.

$$EM = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (3.27.)$$

gdje je:

n_i – valencija i-tog elementa u leguri

f_i – maseni udio i-tog elementa u leguri

W_i – atomska masa i-tog elementa u leguri.

3.3. Analiza površinskih karakteristika

Površina uzoraka CuNi legure analizirana je različitim tehnikama: goniometrijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom (*eng. Scanning electron microscopy*, SEM) uz spektroskopiju karakterističnog rendgenskog zračenja (*eng. Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) i mikroskopijom atomskih sila (*eng. Atomic force microscope*, AFM).

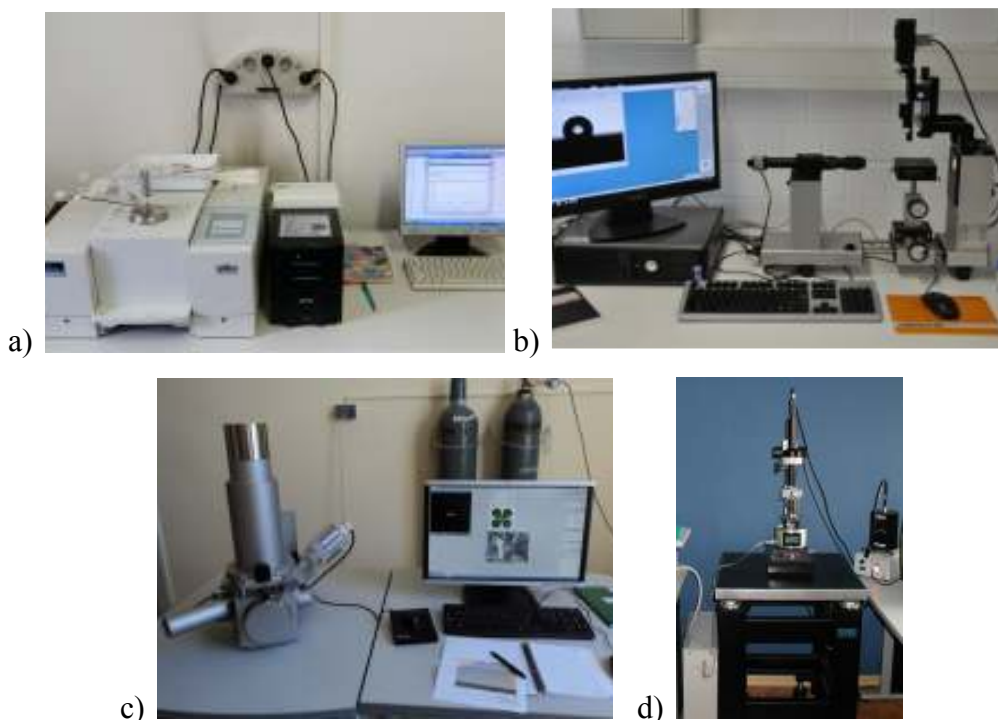
Goniometrijska mjerenja provedena su na netretiranim uzorcima, kao i na uzorcima tretiranim ispitivanim organskim kiselinama koje imaju sposobnost samoorganiziranja, na goniometru DataPhysics Contact Angle System OCA 20. Mjerenja su provedena pri atmosferskim uvjetima, na sobnoj temperaturi, a kao testna kapljevina za mjerenja kontaknog kuta, upotrebljavana je deionizirana voda HPLC stupnja čistoće, vodljivosti $4.8 \mu\text{S}/\text{cm}$, veličine kapi $2 \mu\text{L}$.

Morfologija netretiranog i tretiranih uzoraka ispitivana je pretražnim elektronskim mikroskopom Vega 3 SEM TESCAN pri naponu ubrzanja od 20 kV, kod različitih povećanja, prije i nakon izlaganja uzoraka otopini NaCl-a.

FTIR-ATR mjerenja provedena su na uređaju Perkin-Elmer Spectrum One i to na netretiranim uzorcima kao i na tretiranim uzorcima. Također su snimljeni uzorci čistih kiselina kako bi se njihovi spektri mogli usporediti s onima vezanima za površinu metala. Područje mjerenja iznosilo je od 4000 do 650 cm^{-1} , sa rezolucijom od 0.5 cm^{-1} , uz 15 skeniranja po uzorku.

Mikroskopija atomskih sila provedena je pri sobnoj temperaturi, na netretiranim i tretiranim uzorcima, na mikroskopu atomskih sila, Multimode Nanoscope IIIa, Bruker. Rezolucija je iznosila 512×512 po slici, a brzina rada podešena je između 1.0 i 2.0 Hz radi optimalnog oslikavanja pri kutu od 0° u odnosu na sporu os oslikavanja, uz tapkajući režim rada.

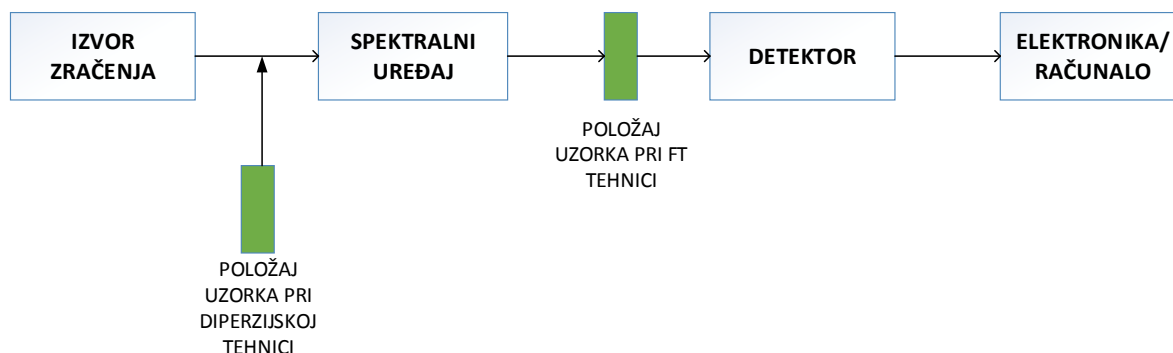
Na slici 3.15. prikazana su sva 4 uređaja na kojima su rađene analize površinskih karakteristika.



Slika 3.15. a) ATR - FTIR, b) Goniometar, c) SEM, d) AFM

3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR) ^{94 - 96}

Kod infracrvene spektroskopije, infracrveno 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, koji predstavlja apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala. Osnovna karakteristika FTIR-a 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 skupina. U literaturi se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine. Više funkcionalnih skupina može apsorbirati zračenje pojedine frekvencije, no obično svaka skupina ima više karakterističnih apsorpcijskih područja. Stoga je za zaključak o kojoj se funkcionalnoj skupini radi potrebno analizirati cijeli spektar a ne samo jedan ili dva apsorpcijska vrha.

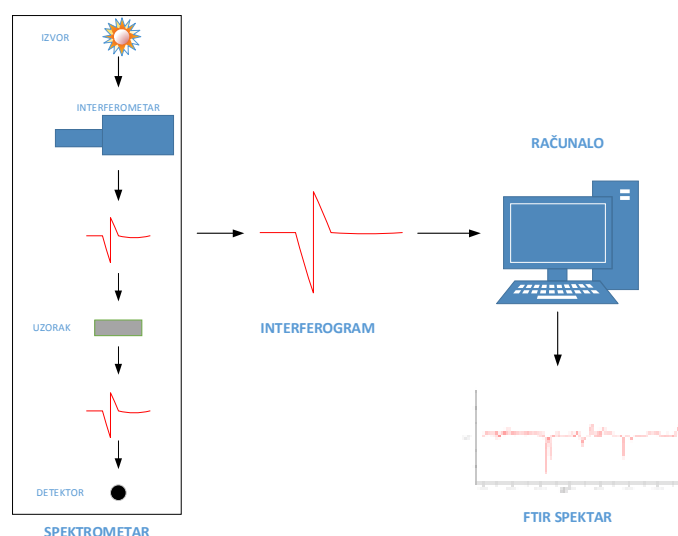


Slika 3.16. Shematski prikaz konstrukcije spektrometra s osnovnim elementima⁹⁶

Osnovna podjela infracrvenih spektrometara je na nedisperzijske, disperzijske i Fourier – transformacijske (FT) spektrometre. Razlika između disperzijskih i FT spektrometara je u položaju uzorka, što se može vidjeti iz shematskog prikaza na slici 3.16.

FTIR je nedestruktivan i prikladan za snimanje u širokom spektralnom području. Osim toga, prednost mu je položaj uzorka jer sve frekvencije koje dolaze iz IR izvora padaju istovremeno na detektor i cijelo područje pridonosi signalu za vrijeme mjerenja.

Kod klasičnog FTIR-a, infracrveno zračenje koje emitira izvor, fokusira se na interferometar koji se sastoji od nekoliko dijelova: razlagača zraka i dva zrcala, od kojih je jedno pomično, a jedno fiksno. Kada zraka prođe kroz uzorak, on apsorbira neke frekvencije, a signal ulazi u detektor. Kao rezultat ponavljanja dobije se interferogram koji ide na obradu algoritmom Fourierove transformacije i kao krajnji rezultat dobije se FTIR spektar.



Slika 3.17. Shematski prikaz dijelova Fourier transformacijskog infracrvenog spektrometra⁹⁵

Prigušena totalna refleksija (*Attenuated total reflection – ATR*)⁹⁶

Prigušena totalna refleksija je nedestruktivna metoda koja daje IR spektar gornje 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. IR zračenje se 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, koji se definira kao:

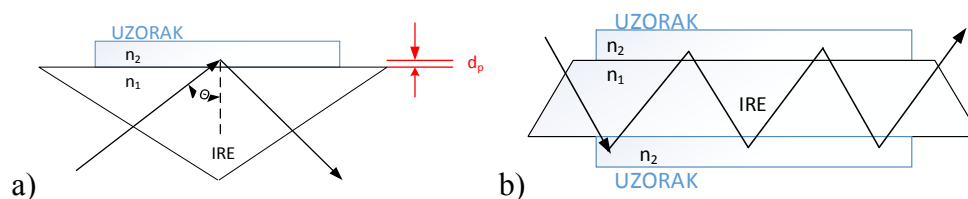
$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (3.28.)$$

gdje je:

θ_c – kritični kut, °

n_2 – indeks loma uzorka,

n_1 – indeks loma internog refleksijskog elementa.



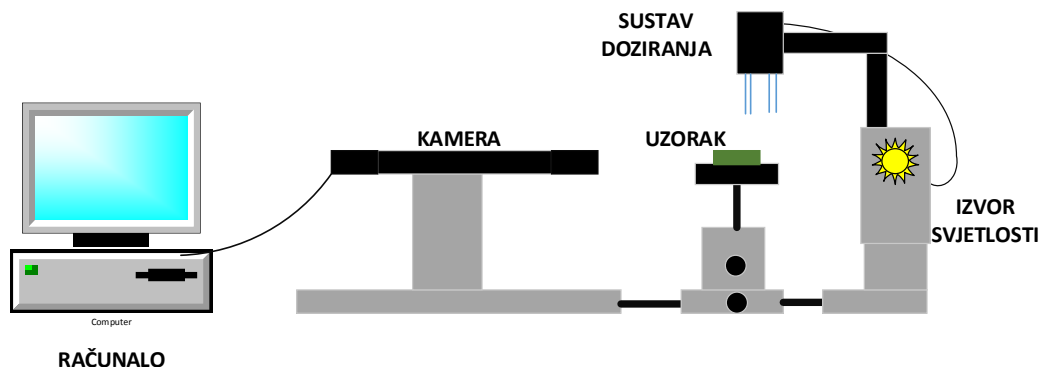
Slika 3.18. Shematski prikaz prigušene totalne refleksije, a) s jednostrukom refleksijom i b) višekratnom refleksijom (IRE – interni refleksijski element, θ – upadni kut, d_p – dubina prodora)⁹⁶

ATR je vrlo osjetljiva metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina, izuzetno je djelotvorna i ne ovisi o debljini uzorka. ATR i transmisijski spektri su veoma slični za isti uzorak, a razlike se javljaju zbog ovisnosti dubine prodora o valnoj duljini i u ATR spektru su vrpce pri većim valnim duljinama intenzivnije jer zračenje veće valne duljine prodire dublje u uzorak.

3.3.2. Goniometrija⁹⁷

Goniometar je uređaj koji služi za određivanje površinskih karakteristika ispitivanih uzoraka, pri čemu se mjeri kontaktni kut testnih kapljevina, koje mogu biti polarne ili nepolarne, na uzorku. Pojednostavljeni shematski prikaz goniometra vidljiv je na slici 3.19. Prednost ove metode je mala količina potrebne testne kapljevine i mala površina uzorka na kojoj se provodi

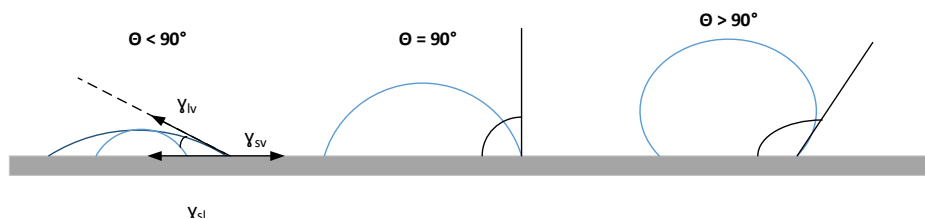
mjerenje. Iz dobivenih rezultata je moguće, uz pomoć odgovarajućih programa, prema teorijskim modelima, osim vrijednosti kontaktnog kuta, odrediti i druge površinske karakteristike uzorka.



Slika 3.19. Pojednostavljeni shematski prikaz dijelova goniometra

Kontaktni kut^{97,98}

Kontaktni kut je mjera koja opisuje interakcije između krute i kapljevite faze, odnosno ona opisuje stupanj vlaženja neke čvrste površine u interakciji sa kapljevnom i proračun se temelji na napetosti površine krutine, koja određuje karakteristike vlaženja čvrstog materijala.



Slika 3.20. Ilustracija kontaktnih kutova kapljevine formiranih na ravnoj homogenoj čvrstoj površini⁹⁸

Ako se promatra kap kapljevine na idealnoj (ravnoj, horizontalnoj i kemijski homogenoj) površini, onda se kontakti kut može definirati kao kut koji zatvara tangenta povučena iz trojne točke kontakta triju faza, kapljevite, plinovite i krute, što se može vidjeti na slici 3.20.

Vlaženje je posljedica sila međudjelovanja između kapljevine i krutine. Niske vrijednosti kontaktnih kutova ($< 90^\circ$) upućuju na bolje vlaženje i veću pokrivenost površine kapljevnom. Ako je ispitivana kapljevina voda, tada govorimo da je površina hidrofilna. Kada vrijednosti kontaktnih kutova priđu 90° , površina postaje hidrofobna i smanjuje se kontakt između

kapljevine i krutine. Kod superhidrofobnih površina, kutovi su veći od 150° i gotovo da ne postoji kontakt između ove dvije faze.

Young⁹⁹ je 1805. godine definirao kontaktni kut, nazvan Youngov kontaktni kut, preko izraza 3.29., koji predstavlja Youngovu jednadžbu, a opisuje termodinamičko vlaženje idealne površine. U tom izrazu kontaktni kut povezan je sa slobodnom površinskom energijom, površinskom napetosti kapljevine i međupovršinskom napetosti između krutine i kapljevine. Slobodna površinska energija je višak energije sustava po jedinici površine, odnosno suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti te iste tvari.

$$\cos\theta_Y = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (3.29.)$$

gdje je:

θ_Y – Youngov kontaktni kut, $^\circ$

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

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

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

Kontaktni kutovi za realne, neravne i nehomogene površine mogu se opisati Wenzelovom¹⁰⁰ (jednadžba 3.30.) ili Cassie – Baxerovom¹⁰¹ jednadžbom (jednadžba 3.31.), koje su korekcija Youngove jednadžbe za idealne sustave. U Wenzelovom modelu postavlja se pretpostavka da kod neravne površine kapljevina ispunjava žljebove, što je vidljivo na slici 3.21. a), dok se kod Cassie – Baxerovog modela pretpostavlja da kapljevina ne prodire u žljebove neravne površine, slika 3.21. b).

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_Y \quad (3.16.)$$

gdje je:

θ_w – Wenzelov kontaktni kut, $^\circ$

r – faktor hrapavosti.

$$\cos\theta_c = \varphi_1 \cos\theta_{Y,1} + \varphi_2 \cos\theta_{Y,2} \quad (3.17.)$$

gdje je:

θ_C – Cassie – Baxterov kontaktni kut, °

φ_1 – udio površine 1 (površina krutine),

φ_2 – udio površine 2 (dio površine ispunjen zrakom),

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

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

Kao što je vidljivo iz jednadžbi, Wenzel uvodi faktor hrapavosti, r koji predstavlja omjer ukupne i geometrijske površine.

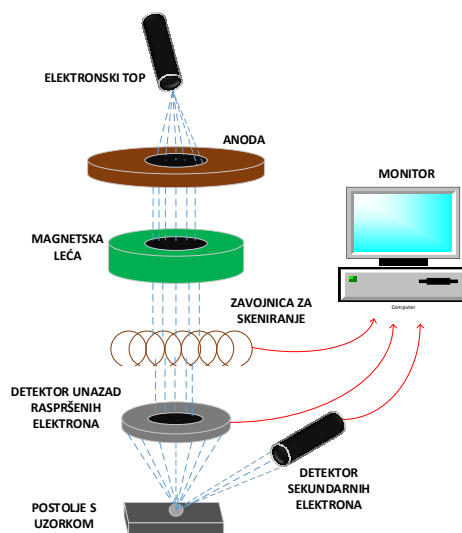


Slika 3.21. a) Wenzelov, b) Cassie – Baxterov kontaktni kut za neravnu, nehomogenu površinu⁹⁸

3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) i spektroskopija karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX)^{102,103}

Pretražni elektronski mikroskop je uređaj za karakterizaciju površine uzorka kojim se kao rezultat dobivaju slike visoke rezolucije, a povećanje kod ove vrste mikroskopa može biti i veće od 100 000x. Jednostavni shematski prikaz dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa prikazan je na slici 3.22. 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, u elektronskom topu proizvodi se snop elektrona najčešće promjera oko 5 nm, a uz pomoć magnetskih leća snop elektrona usmjerava se do ispitivanog uzorka. Interakcijom snopa elektrona i površine uzorka dolazi do odbijanja upadnih elektrona i oni se vraćaju ili kao primarno raspršeni prema natrag na detektor povratno raspršenih elektrona, ili kao sekundarno raspršeni elektroni na detektor sekundarnih elektrona, i na taj način se stvara slika na monitoru. Raspršeni elektroni posjeduju veliku energiju, reda veličine energije upadnih elektrona. Energija sekundarnih elektrona je mala, do 50 eV pa se detektiraju samo oni koji su stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka i koji uspiju izaći iz uzorka. Oni se

najlakše detektiraju jer su vrlo brojni i malih energija. 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. Neki od čimbenika koji utječu na razlučivanje i dubinu prodiranja elektronskog snopa u uzorak su napon, materijal uzorka te veličina presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom.



Slika 3.22. Shematski prikaz dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa¹⁰⁴

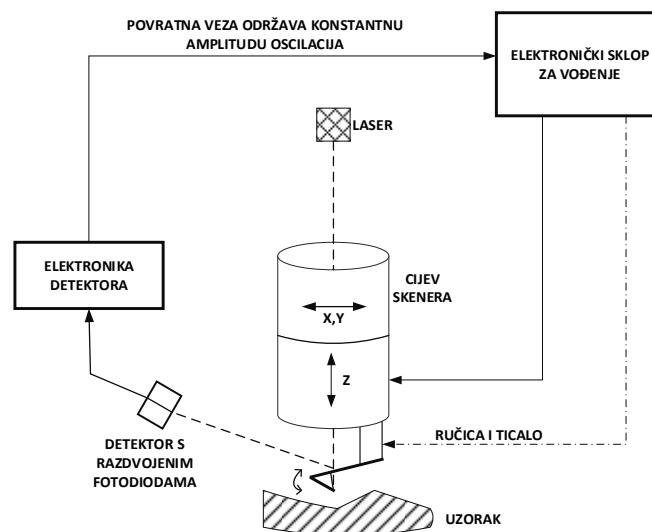
Još jedna od prednosti ove metode u karakterizaciji površine je mikroanaliza, odnosno mogućnost kvantitativne i kvalitativne kemijske analize uzorka spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX).

Prilikom ispitivanja pretražnim elektronskim mikroskopom dolazi do emisije sekundarnih elektrona iz uzorka. Do emisije X – zraka dolazi kada se nastale elektronske šupljine popunjavaju elektronima višeg energetskog nivoa te je njihova energija jednaka razlici energija višeg i nižeg elektronskog nivoa i karakteristična je za svaki element. Kada zraka padne na detektor na njemu se stvara naboj koji se onda pretvara u naponski signal iz kojeg se određuje energija X – zraka, a detektor mjeri relativnu količinu emitiranih zraka ovisno o njihovoj energiji. Nakon informacije o dobivenoj energiji, ona se uspoređuje s pojedinim elementima poznatih vrijednosti karakterističnih energija.

Osim kvalitativne informacije, moguće je dobiti kvantitativne informacije o količinskom udjelu pojedinog elementa na površini ispitivanog uzorka.

3.3.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM) ¹⁰³

Mikroskopija atomskih sila (AFM) je metoda koja omogućuje trodimenzionalno snimanje topografije raznih vrsta materijala. Karakteristika metode je visoka rezolucija, od 2 – 10 nm u x – y smjeru i 0,1 nm u smjeru okomitom na uzorak (z smjer), a određuje se širinom vrha ticala instrumenta. Princip rada ove metode temelji se na mjerenju odbojnih, odnosno privlačnih sila, između ticala i instrumenta uzorka. Shematski prikaz dijelova AFM uređaja prikazan je na slici 3.23.



Slika 3.23.. Shematski prikaz dijelova AFM instrumenta ¹⁰³

Postoji nekoliko načina rada AFM uređaja, a to su kontaktni, beskontaktni i tapkajući način mjerenja. Sam naziv govori o osnovnim karakteristikama načina rada, iz čega se može zaključiti da kod kontaktnog načina rada dolazi do kontakta između ticala i uzorka, odnosno ticalo se pomiče po površini uzorka uz konstantni otklon ručice, a kod beskontaktnog načina rada ticalo je postavljeno na određenu visinu od uzorka. Kod beskontaktnog načina rada izmjerene odbojne sile su manje nego kod kontaktnog i iz tog razloga ticalo oscilira nad površinom uzorka kako bi se povećala rezolucija. Tapkajući način rada osmišljen je kako bi se uklonili nedostaci kod prethodnih metoda. U ovom načinu rada ticalo se izmjenično podiže i spušta na površinu uzorka i na taj način se postiže veća rezolucija i izbjegava se kontakt s površinom uzorka i njegovo oštećenje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Optimiranje postupka pripreme

4.1.1. Elektrokemijska mjerenja

Samoorganizirajući monoslojevi kao zaštita od korozije ispitivani su uglavnom na neoksidiranim ili oksidiranim površinama različitih metala, što je prikazano u poglavlju Teorijski dio u tablici 2.3. Karboksilne kiseline različitih dužina lanaca, među kojima se nalazi i stearinska kiselina ispitivane su uglavnom na bakru, dok podataka za bakar nikal leguru ima veoma malo (tablica 2.3.).

Samoorganizirajući monoslojevi se mogu formirati na dva načina, kao što je ranije objašnjeno, a u ovom radu formirani su jednostavnom metodom uranjanja. Kako bi postupak zaštite bio ekološki prihvatljiv korišten je etanol kao otapalo.

Brojna istraživanja pokazala su da struktura i stabilnost SAM-ova značajno ovisi o postupku njegove pripreme te se rezultati dobiveni za SAM istog organskog spoja na istom metalu mogu značajno razlikovati zbog razlika u načinu dobivanja SAM-a.^{27, 105} Da bi se odabrao postupak pripreme pri kojem će nastali SAM pružati najbolju korozijsku zaštitu, koja će ujedno biti i postojana u vremenu, ispitan je niz različitih metoda pripreme kao što je prikazano u tablici 4.1.

Optimiranje postupka pripreme provedeno je sa stearinskom kiselinom, koncentracije 0,01 mol/dm³, a postupak formiranja zaštitnog filma proveden je u tri faze: oksidacija, adsorpcija i sušenje, kao što je detaljno objašnjeno u eksperimentalnom dijelu rada, tablica 3.2.

Uzorci S0 – K uspoređeni su s netretiranim uzorkom, koji je oksidiran na 25°C, odnosno na sobnoj temperaturi, a P uzorak uspoređen je sa CuNi 80 uzorkom koji je oksidiran pri povišenoj temperaturi od 80°C. Dva netretirana uzorka korištena su kako bi se utvrdilo nastaje li kod oksidacije pri povišenoj temperaturi bolji oksidni sloj koji pridonosi zaštitnim svojstvima.

Tablica 4.1. Uzorci ispitani prilikom optimiranja postupka pripreme

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|-----------------------|----------------|-------------|
| | OKSIDACIJA (O) | ADSORPCIJA (A) | SUŠENJE (S) |
| CuNi 25 | 24 h, 25°C | - | - |
| CuNI 80 | 24h, 80°C | - | - |
| S0 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | - |
| S1 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | 24h, 25°C |
| S2 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | 3h, 50°C |
| A | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 3h, 50°C |
| A1h | 24h, 25°C | 1h, 40°C | 5h, 50°C |
| A8h | 24h, 25°C | 8h, 40°C | 5h, 50°C |
| A20h | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |
| K | 30s, HNO ₃ | 20h, 40°C | 5h, 50°C |
| P | 24h, 80°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |

Kao što je vidljivo iz tablice, uzorci su složeni od jednostavnijih postupaka pripreme, gdje npr. nije prisutna treća faza sušenja (uzorak S0), preko uzoraka koji su sušeni pri povišenoj temperaturi sve do P uzorka kod kojeg su sve tri faze pripreme sloja provedene pri povišenoj temperaturi. Na ovaj način bilo je moguće procijeniti utjecaj pojedine faze pripreme monosloja na njegova svojstva:

- a) utjecaj faze sušenja,
- b) utjecaj temperature adsorpcije,
- c) utjecaj vremena sušenja,
- d) utjecaj vremena adsorpcije,
- e) utjecaj stanja površine.

4.1.1.1. Elektrokemijska ispitivanja polarizacijskim metodama

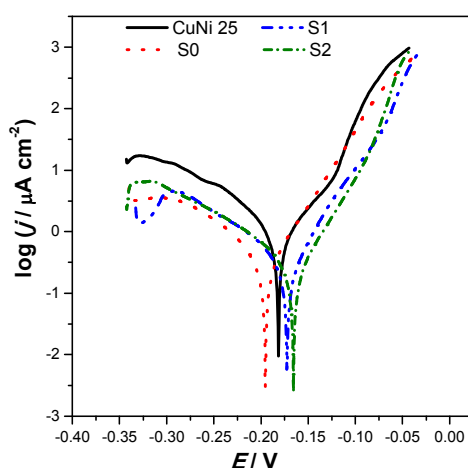
a) UTJECAJ FAZA SUŠENJA:

Prvi parametar koji je ispitan je utjecaj faze sušenja. U tu svrhu priređene su tri vrste uzoraka kod kojih su prva i druga faza formiranja filma u potpunosti iste, dok se razlikuje treća faza sušenja. Uzorak S0 nije sušen, odnosno nije prošao treći korak formiranja filma, dok su uzorci S1 i S2 sušeni, ali pri različitim temperaturama (tablica 4.2.).

Tablica 4.2. Uzorci kod kojih je ispitan utjecaj faze sušenja

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|----------------------|------------|-----------|
| | OKSIDACIJA | ADSORPCIJA | SUŠENJE |
| CuNi 25 | 24h, 25°C | - | - |
| S0 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | - |
| S1 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | 24h, 25°C |
| S2 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | 3h, 50°C |

Zaštitna svojstva tako pripremljenih uzoraka ispitana su potenciodinamičkom polarizacijom u širokom području potencijala (± 150 mV prema potencijalu otvorenog kruga) u 3% NaCl-u nakon sat vremena stabilizacije. Polarizacijske krivulje dobivene za uzorke tretirane SK (S0, S1 i S2), kao i za netretirani uzorak prikazane su na slici 4.1.



Slika 4.1. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja faze sušenja

Kod sva tri tretirana uzorka katodne struje pomaknute su prema nižim vrijednostima u odnosu na netretirani uzorak, a isto ponašanje pokazuju i anodne struje S1 i S2 uzorka, dok je anodna struja S0 uzorka preklapljena s anodnom strujom netretiranog uzorka CuNi 25. Smanjenje katodnih struja može se pripisati formiranom filmu stearinske kiseline koji ima barijerna svojstva pa usporava difuziju O₂ do površine legure. Ovaj učinak uočen je u većini radova koji istražuju primjenu samoorganizirajućih monoslojeva u zaštiti od korozije.^{34, 106, 107} Kod uzorka S0 nema pomaka anodnih gustoća struje, za razliku od uzoraka S1 i S2. Iz ovog se može zaključiti da je korak sušenja nužan da bi došlo do vezanja stearinske kiseline na anodne dijelove površine i time usporavanja anodnog korozijskog procesa. U tablici 4.3. prikazani su korozijski parametri za netretirane i tretirane uzorke dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije iz polarizacijskih krivulja.

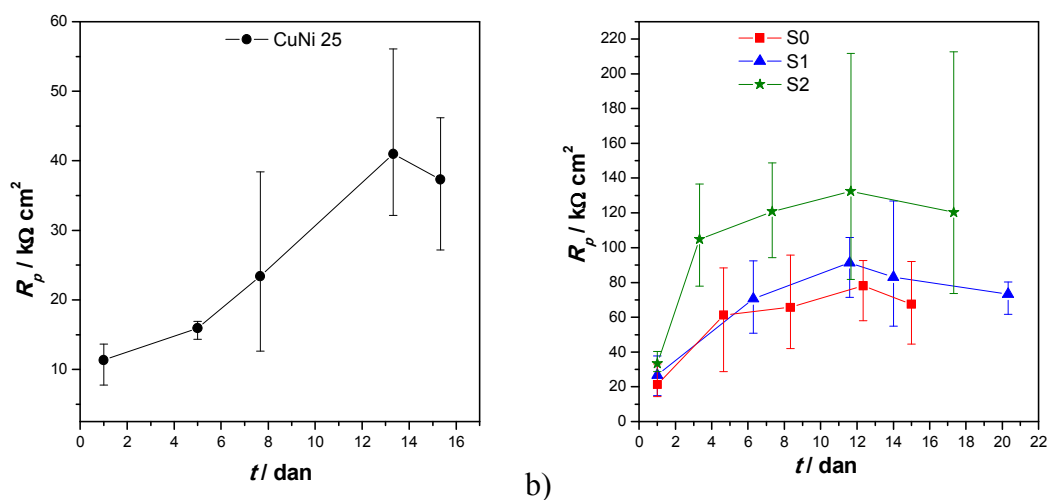
Tablica 4.3. Korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

| UZORAK | E_{kor} (mV) | j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | b_a (mV dek ⁻¹) | $-b_k$ (mV dek ⁻¹) | Z (%) | BK (mm god ⁻¹) |
|---------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | 0,0208 |
| S0 | -195,2 | 0,308 | 46,7 | 75,7 | 74,8 | 0,0053 |
| S1 | -171,8 | 0,294 | 45,7 | 84,7 | 75,9 | 0,0050 |
| S2 | -158,4 | 0,256 | 40,4 | 96,4 | 79,0 | 0,0044 |

Gustoće korozijskih struja S0, S1 i S2 uzoraka pokazuju znatno manje vrijednosti u usporedbi s CuNi 25 uzorkom. Usporedbom tretiranih uzoraka S2 uzorak pokazuje najveću djelotvornost, pa se može zaključiti da sušenje pri povišenoj temperaturi povoljno utječe na zaštitna svojstva dobivenog filma. Ovi rezultati su u skladu s istraživanjima drugih autora¹⁰⁸, koji primjerice navode da, ako se primjenjuje sušenje pri povišenoj temperaturi, na površini titana (prekrivenoj slojem oksida) nastaju stabilni filmovi oktadecil fosfonske kiseline dobre prionjivosti i neosjetljivi na ispiranje organskim otapalom ali kad se preskoči korak sušenja nastali monosloj se može ukloniti kratkim ispiranjem s organskim otapalom.

Kako bi se utvrdila dugotrajnost zaštite pojedinog postupka, uzorci su ispitivani u vremenu polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala (metoda linearne polarizacije), a iz dobivenih polarizacijskih krivulja određen je polarizacijski otpor pojedinog uzorka. Na slici 4.2. prikazana je ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu izloženosti korozivnom mediju.

Sva ispitivanja provedena su na minimalno tri uzorka iste vrste kako bi se odredila reproducibilnost rezultata.



Slika 4.2. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% NaCl-u za a) netretirani uzorak i b) S0, S1 i S2 uzorke tretirane stearinskom kiselinom

Vrijednost polarizacijskog otpora za netretirani uzorak prvi dan mjerenja iznosi oko 12 $k\Omega cm^2$, a s vremenom raste zbog nastajanja zaštitnih korozivskih produkata na površini ispitivane legure i nakon 10 dana doseže vrijednosti od oko 30 $k\Omega cm^2$.

Početne vrijednosti polarizacijskog otpora S0, S1 i S2 uzoraka kreću se u rasponu od 20 do 40 $k\Omega cm^2$, a duljim vremenom izlaganja dolazi do porasta vrijednosti kod sva tri uzorka. Uzorak S2 i u vremenu pokazuje bolju zaštitu, odnosno veće vrijednosti polarizacijskih otpora u odnosu na druga dva tretirana uzorka.

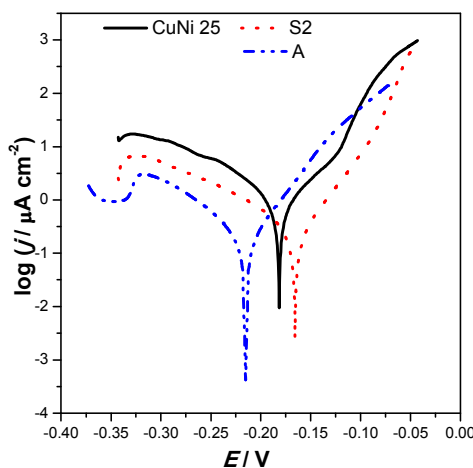
b) UTJECAJ TEMPERATURE ADSORPCIJE:

Kako je u ispitivanjima utjecaja faze sušenja uzorak S2, koji je sušen pri povišenoj temperaturi, pokazao najbolja svojstva, ispitano je kako temperatura adsorpcije utječe na svojstva dobivenog filma stearinske kiseline. Iz tog razloga uspoređeni su rezultati za uzorak S2 s uzorkom A. Kod oba uzorka korak sušenja, kao i korak oksidacije su u potpunosti isti, a jedina razlika je ta što se kod A uzorka korak adsorpcije odvijao pri temperaturi od 40°C (tablica 4.4.).

Tablica 4.4. Uzorci kod kojih je ispitivan utjecaj temperature adsorpcije

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|----------------------|------------|----------|
| | OKSIDACIJA | ADSORPCIJA | SUŠENJE |
| CuNi 25 | 24h, 25°C | - | - |
| S2 | 24h, 25°C | 20h, 25°C | 3h, 50°C |
| A | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 3h, 50°C |

Na slici 4.3. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjem u širokom području potencijala, za netretirani te za S2 i A uzorke.



Slika 4.3. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja temperature adsorpcije

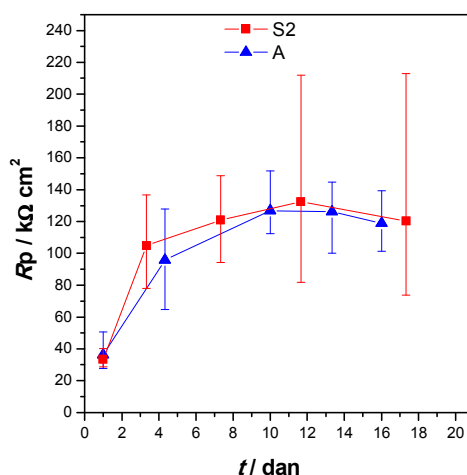
Kod oba uzorka vidljiv je pomak polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja. Kod uzorka A uočavaju se još manje gustoće katodnih struja nego kod uzorka S2 što ukazuje da adsorpcijom pri povišenoj temperaturi nastaje film stearinske kiseline nešto boljih barijernih svojstava. Moguće objašnjenje za ovu pojavu je da pri višim temperaturama

adsorpcije dolazi do brže difuzije stearinske kiseline do površine metala što utječe na bolju prekrivenost površine. Korozijski potencijal uzorka A pomaknut je u katodnom smjeru u odnosu na korozijski potencijal netretiranog uzorka što upućuje na zaključak da nastali zaštitni sloj stearinske kiseline djelotvornije usporava katodni korozijski proces u odnosu na anodni proces. U tablici 4.5. prikazani su korozijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za ova dva uzorka.

Tablica 4.5. Korozijski parametri za S2 i A uzorke 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) | Z (%) | BK (mm god ⁻¹) |
|---------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | 0,0208 |
| S2 | -158,4 | 0,256 | 40,4 | 96,4 | 79,0 | 0,0044 |
| A | -216,5 | 0,228 | 47,0 | 76,0 | 81,3 | 0,0039 |

Vrijednost gustoće korozijske struje A uzorka nešto je niža nego vrijednost S2 uzorka, odnosno, djelotvornost zaštite je nešto veća. U usporedbi s netretiranim uzorcima, kao i u prethodnom ispitivanju, znatno su usporene brzine korozije.



Slika 4.4. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% NaCl-u za S2 i A uzorke

Usporedbom polarizacijskih otpora u vremenu za S2 i A uzorak vidljivo je da nema značajnije razlike u ponašanju ovih uzoraka u 3% NaCl-u. Slične vrijednosti polarizacijskih otpora

dobivene su za prvi dan mjerenja, a slični trend ponašanja vidljiv je i nakon duljeg vremena izloženosti korozivnom mediju.

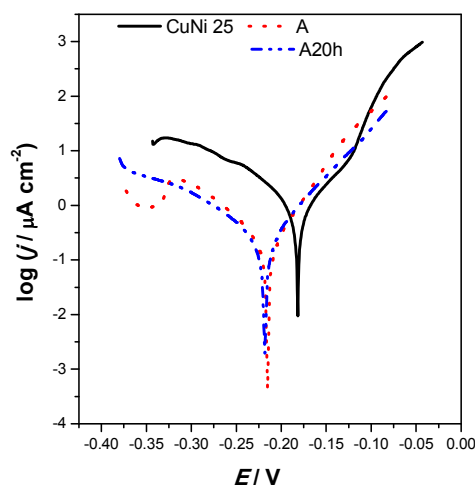
c) UTJECAJ VREMENA SUŠENJA:

Kako je A uzorak pokazao nešto bolje rezultate od uzorka S2 (djelotvornost zaštite), za korak adsorpcije odabrana je povišena temperatura od 40°C. U ovom dijelu rada ispitan je utjecaj vremena sušenja uzoraka. Oba uzorka, A i A20h, sušeni su na temperaturi od 50°C, pri čemu je A uzorak sušen 3h, a A20h uzorak 5h. Cijeli postupak pripreme oba uzorka prikazan je u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Uzorci kod kojih je ispitan utjecaj vremena sušenja

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|----------------------|------------|----------|
| | OKSIDACIJA | ADSORPCIJA | SUŠENJE |
| CuNi 25 | 24h, 25°C | - | - |
| A | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 3h, 50°C |
| A20h | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |

Na slici 4.5. prikazane su polarizacijske krivulje A i A20h uzoraka u usporedbi s netretiranim uzorkom.



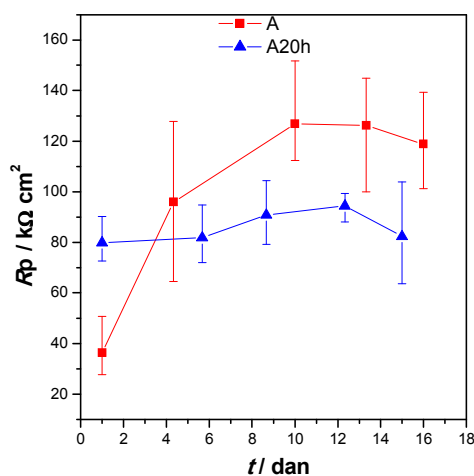
Slika 4.5. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja vremena sušenja

Iz polarizacijskih krivulja vidljivo je da uzorci A i A20h pokazuju slično ponašanje. U tablici 4.7. prikazane su vrijednosti korozijskih parametara dobiveni iz prikazanih polarizacijskih krivulja.

Tablica 4.7. Korozijski parametri za A i A20h uzorke 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) | Z (%) | BK (mm god ⁻¹) |
|---------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | 0,0331 |
| A | -216,5 | 0,228 | 47,0 | 76,0 | 81,3 | 0,0039 |
| A20h | -216,9 | 0,207 | 54,2 | 86,3 | 83,0 | 0,0035 |

Iz prikazanih vrijednosti korozijskih parametara vidljivo je da uzorak A20h ima nešto niže vrijednosti gustoće korozijske struje nego A uzorak. I djelotvornosti i brzine korozije su slične kod oba uzorka. Na slici 4.6. prikazana je ovisnost polarizacijskog otpora u vremenu.



Slika 4.6. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima izlaganjem 3% NaCl-u za A i A20h uzorke

Usporedbom uzoraka A i A20h zapažaju se nešto više vrijednosti polarizacijskog otpora nakon 4. dana izloženosti kod A uzorka, međutim vrijednost polarizacijskog otpora prvog dana mjerenja pokazuje duplo veće vrijednosti kod A20h uzorka. Također, kod A20h uzorka manje je rasipanje rezultata i vrijednost otpora manje varira u vremenu.

Kako je i prema literaturi¹⁰⁹ za kemisorpciju samoorganizirajućih slojeva važan korak sušenja nakon adsorpcije, uzorak A20h odabran je kao bolji način pripreme od A uzorka jer njegovo sušenje traje 2 sata duže.

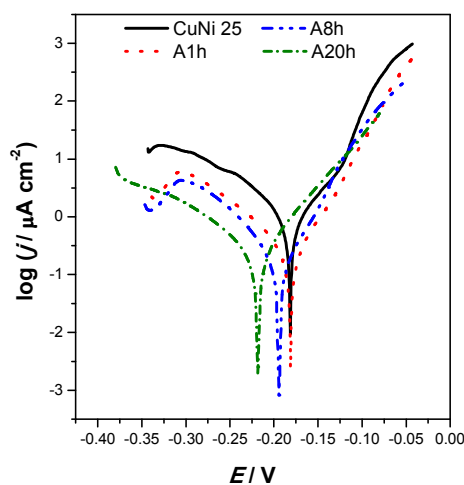
d) UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE:

Nakon što je odabrano vrijeme sušenja od 5h, ispitan je utjecaj vremena adsorpcije na formiranje samoorganizirajućeg sloja. Budući da se u literaturi može pronaći da je proces adsorpcije relativno brz, pripremljena su i ispitana tri uzorka kod kojih se korak adsorpcije odvijao u vremenu od 1, 8 i 20 sati.^{22,24} U tablici 4.8. prikazana su sva tri koraka formiranja sloja za A1h, A8h i A20h uzorke.

Tablica 4.8. Uzorci kod kojih je ispitan utjecaj vremena adsorpcije

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|----------------------|------------|----------|
| | OKSIDACIJA | ADSORPCIJA | SUŠENJE |
| CuNi 25 | 24h, 25°C | - | - |
| A1h | 24h, 25°C | 1h, 40°C | 5h, 50°C |
| A8h | 24h, 25°C | 8h, 40°C | 5h, 50°C |
| A20h | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |

Na slici 4.7. prikazane su polarizacijske krivulje za uzorke pripremljene kod različitih vremena adsorpcije.



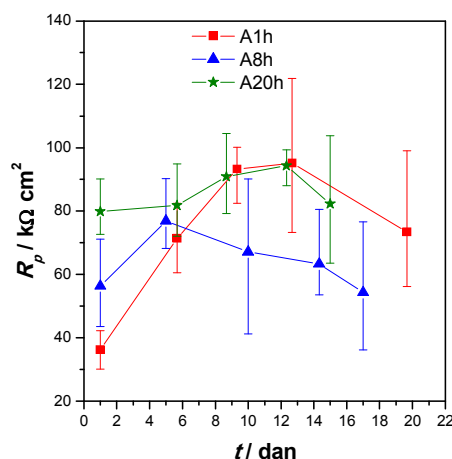
Slika 4.7. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije

Kao i kod prethodnih uzoraka, vidi se pomak polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja koji je to izraženiji što je dulje vrijeme adsorpcije. S porastom vremena adsorpcije smanjuju se i katodne i anodne gustoće struja pri čemu je smanjenje katodnih struja izraženije pa dolazi do pomaka korozijskog potencijala u katodnom smjeru. U tablici 4.9. su prikazani rezultati za ova tri uzorka dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije.

Tablica 4.9. Korozijski parametri za A1h, A8h i A20h uzorke 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) | Z (%) | BK (mm god ⁻¹) |
|---------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | 0,0208 |
| A1h | -174,5 | 0,239 | 43,9 | 83,9 | 80,4 | 0,0041 |
| A8h | -194,1 | 0,224 | 43,5 | 72,1 | 81,6 | 0,0038 |
| A20h | -216,9 | 0,207 | 54,2 | 86,3 | 83,0 | 0,0035 |

Tablični prikaz rezultata potvrđuje da su najmanje vrijednosti gustoće korozijske struje za A20h uzorak, odnosno da se s produljenjem vremena adsorpcije povećava djelotvornost zaštite te ona za A20h uzorak iznosi 83% u usporedbi s netretiranim uzorkom CuNi 25. Na slici 4.8. prikazano je ponašanje ispitivanih uzoraka u vremenu.



Slika 4.8. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% NaCl-u za A1h, A8h i A20h uzorke

A20h uzorak pokazuje najveće vrijednosti polarizacijskog otpora prvi dan mjerenja i tijekom perioda od 16 dana vrijednosti ne variraju značajno. Kod A8h uzorka s vremenom dolazi do smanjenja polarizacijskog otpora, dok je kod uzorka s najkraćim vremenom adsorpcije prisutan suprotan trend ponašanja i s vremenom dolazi do porasta otpora. Međutim, ovaj uzorak ima značajno niže vrijednosti otpora prvi dan mjerenja u odnosu na druga dva uzorka i povećanje otpora u ovom slučaju može se povezati i s nastankom korozivskih produkata na površini uzorka. Usporedbom sva tri uzorka zaključeno je da je ipak potrebno duže vrijeme adsorpcije kako bi se postigla bolja zaštitna svojstva.

e) UTJECAJ STANJA POVRŠINE

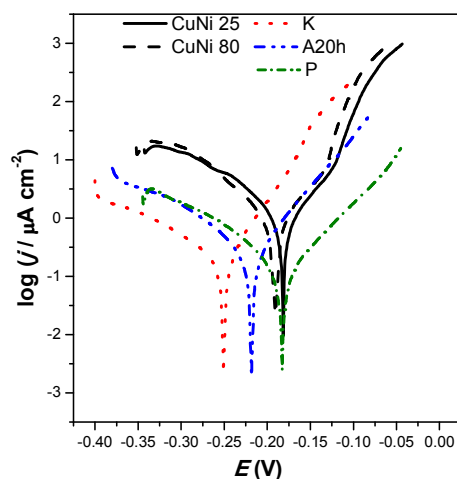
Nakon ispitanih parametara u koracima adsorpcije i sušenja, određivan je utjecaj stanja površine na kvalitetu dobivenog monosloja. Kako su u samim počecima ispitivanja SAMovi formirani na čistim metalima³⁰⁻³⁷, u ovom dijelu, između ostalog, ispitano je i formiranje samoorganizirajućih slojeva na čistoj površini bakar nikal legure, odnosno pripremljen je K uzorak kod kojeg je površina nagrižena s $7 \text{ mol} / \text{dm}^3 \text{ HNO}_3$ kako bi se uklonio površinski sloj oksida neposredno prije uranjanja u otopinu stearinske kiseline. K uzorak uspoređen je s već prikazanim A20h uzorkom (oksidni sloj formiran na sobnoj temperaturi) i P uzorkom kod kojeg je postupak formiranja oksida proveden pri temperaturi od 80°C . Da bi se utvrdio da li postupak oksidacije pri povišenoj temperaturi značajno utječe na korozivsku otpornost legure bakar nikla, odnosno da li oksidni sloj nastao pri 80°C ima bolja svojstva od onog koji nastaje pri 25°C , ispitan je i uzorak CuNi 80.

U tablici 4.10. prikazane su osnovne razlike K, A20h i P uzoraka.

Tablica 4.10. Uzorci kod kojih je ispitan utjecaj stanja površine

| UZORAK | FORMIRANJE MONOSLOJA | | |
|---------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | OKSIDACIJA | ADSORPCIJA | SUŠENJE |
| CuNi 25 | 24h, 25°C | - | - |
| CuNi 80 | 24h, 80°C | - | - |
| K | 30s, HNO_3 | 20h, 40°C | 5h, 50°C |
| A20h | 24h, 25°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |
| P | 24h, 80°C | 20h, 40°C | 5h, 50°C |

Na slici 4.9. prikazane su polarizacijske krivulje uzoraka kod kojih je ispitan utjecaj koraka oksidacije na formiranje samoorganizirajućeg sloja.



Slika 4.9. Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem utjecaja oksidacije uzoraka

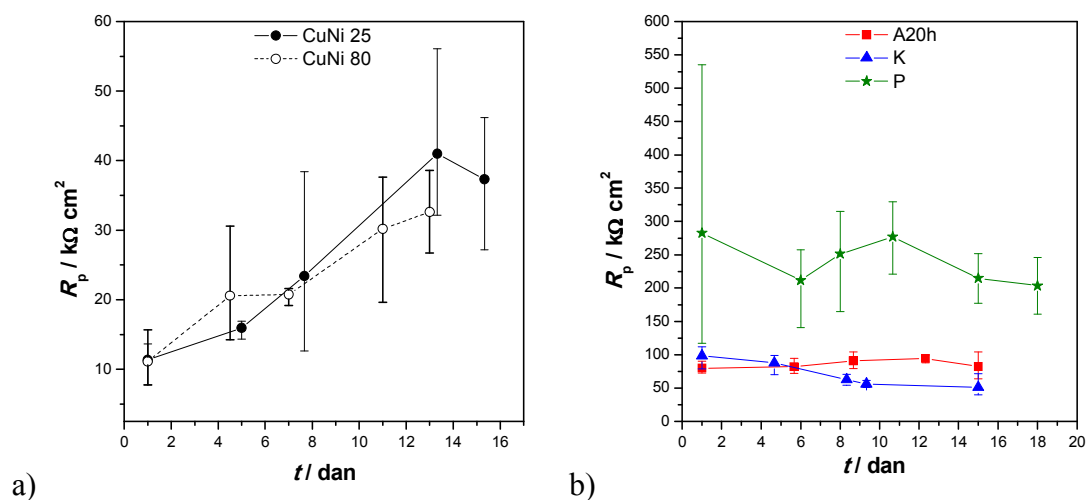
Od sva tri ispitana uzorka dolazi do pomaka polarizacijskih krivulja prema nižim vrijednostima gustoća struja, pri čemu su kod P uzorka i katodna i anodna struja podjednako smanjene. Kod A20h uzorka, kao što je već spomenuto, izraženije je smanjenje katodne struje u odnosu na anodnu, a K uzorak pokazuje najveći pomak katodne struje u odnosu na netretirane uzorke, ali gotovo da ne dolazi do inhibicije anodnog korozivskog procesa.

U tablici 4.11. su prikazani parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije iz polarizacijskih krivulja.

Tablica 4.11. Korozivski parametri za K, A20h i P uzorke 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) | Z (%) | | BK (mm god ⁻¹) |
|---------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | | | | CuNi 25 | CuNi 80 | |
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | - | 0,0208 |
| CuNi 80 | -180,1 | 1,150 | 61,2 | 101,2 | - | - | 0,0196 |
| K | -246,9 | 0,210 | 48,5 | 129,9 | 82,8 | - | 0,0036 |
| A20h | -216,9 | 0,207 | 54,2 | 86,3 | 83,0 | - | 0,0035 |
| P | -180,0 | 0,133 | 70,0 | 94,0 | - | 88,4 | 0,0023 |

Kod P uzorka gustoća korozivne struje ima najmanju vrijednost od svih ispitanih uzoraka u prvom dijelu te je u skladu s time postignut i najveći stupanj zaštite od korozije. Iz dobivenih polarizacijskih krivulja, slika 4.9., i korozivskih parametara danih u tablici 4.11. vidljivo je da nema značajne razlike između dva netretirana uzorka, odnosno da temperatura oksidacije nema značajnog utjecaja na korozivsku stabilnost bakar niklene legure.



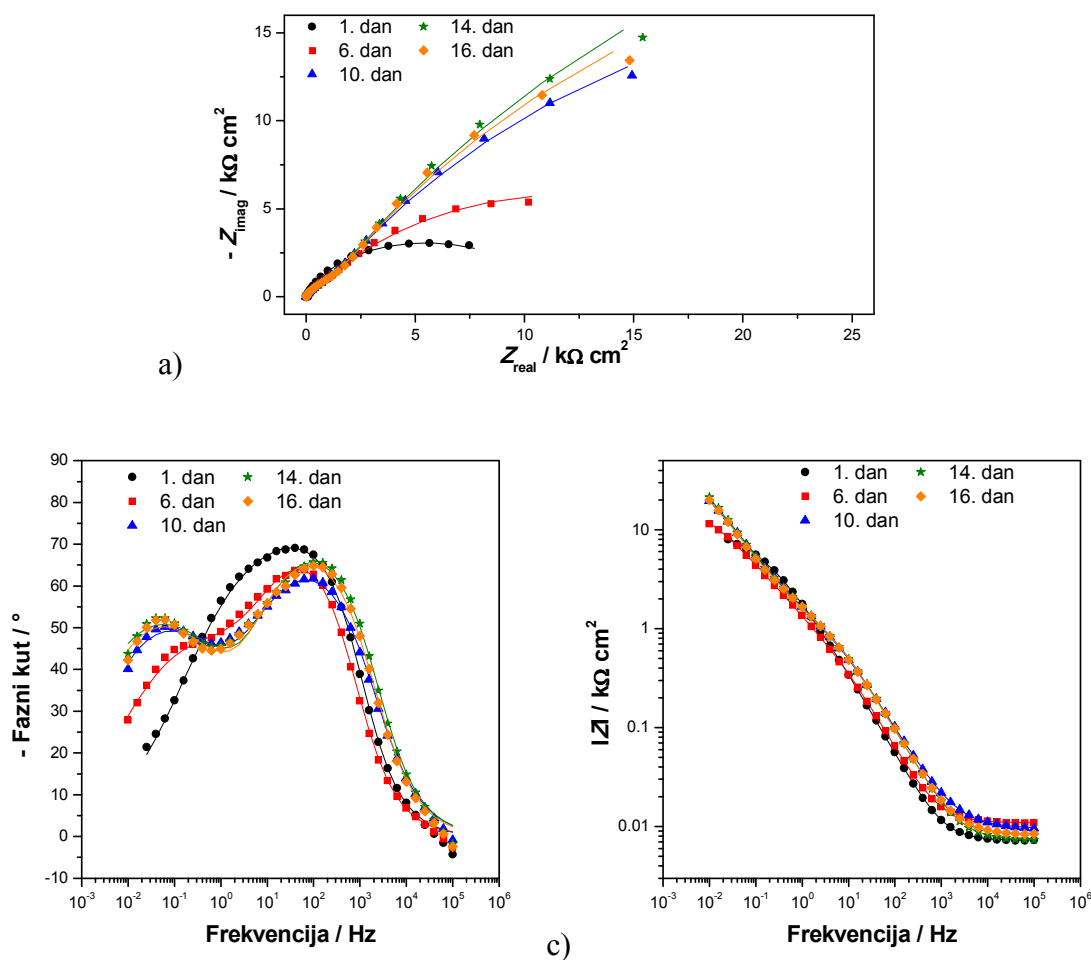
Slika 4.10. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima u 3% NaCl-u za a) netretirane uzorke i b) A20h, K i P uzorke

Iz slike 4.10. vidi se da, iako kod prvog mjerenja za P uzorak postoji značajno rasipanje u vrijednostima polarizacijskih otpora, s vremenom izlaganja NaCl-u ovo rasipanje se smanjuje, a vrijednosti polarizacijskih otpora i nakon 18 dana pokazuju vrijednosti veće od $200\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$, što je četiri puta više nego vrijednost kod netretiranih uzoraka. Kod K uzorka polarizacijski otpor opada u vremenu i nakon 10 dana postaje sličan onome koji pokazuju netretirani uzorci.

Iako kod netretiranih uzoraka nije primijećen značajan utjecaj temperature oksidacije, kod tretiranih uzoraka oksidacija pri povišenoj temperaturi ima značajan utjecaj na kvalitetu nastalog filma. Kod uzorka K, koji je nagrizan u HNO_3 , površina je najhrapavija te na njoj praktički nema oksidnog sloja što su očito nepovoljni uvjeti za nastajanje SAM-a dobrih zaštitnih svojstava.

4.1.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

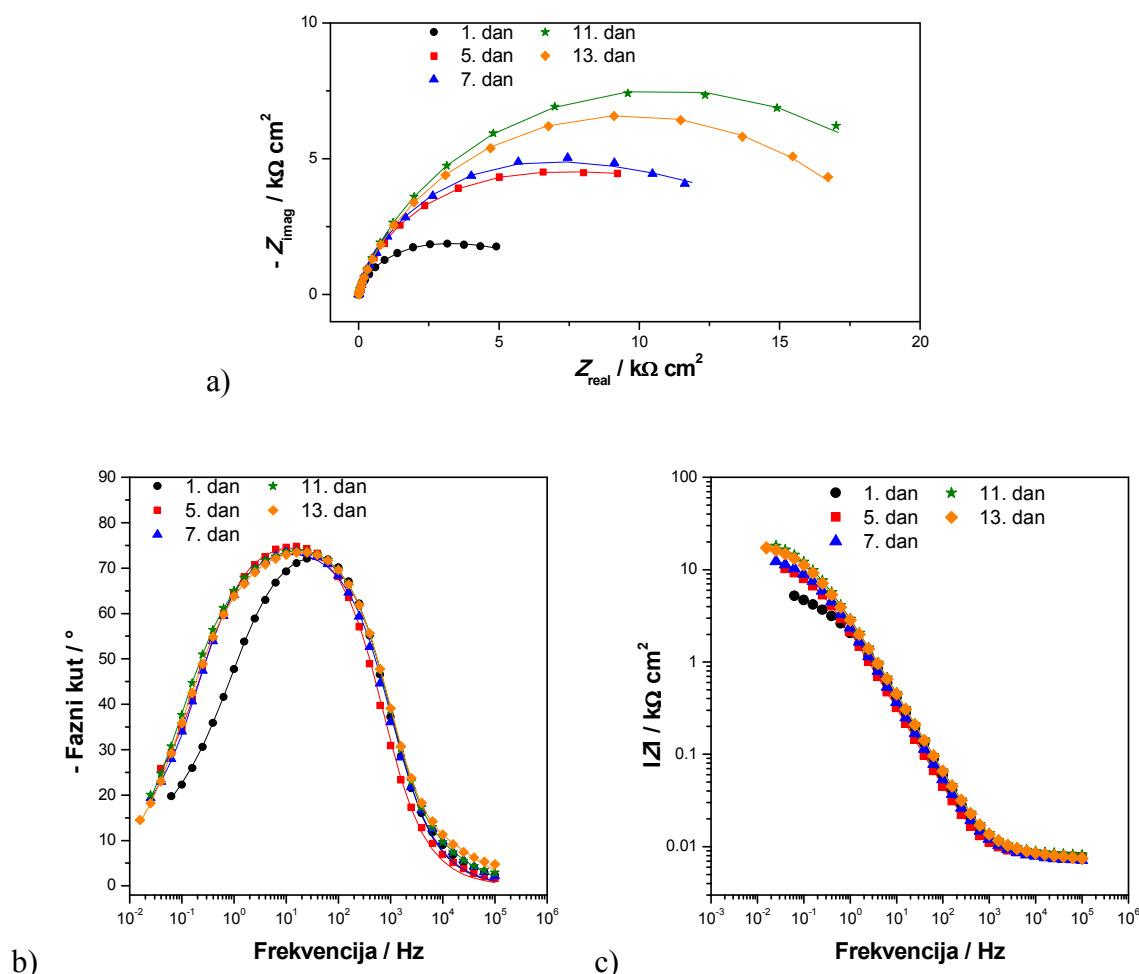
Kako bi se dobio bolji uvid u zaštitno djelovanje nastalih tankih filmova stearinske kiseline, osim polarizacijskih mjerenja napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na netretiranim i svim tretiranim uzorcima. Na slikama 4.11. i 4.12. prikazane su impedancijske krivulje za oba netretirana uzorka, CuNi 25 i CuNi 80.



Slika 4.11. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak CuNi 25, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

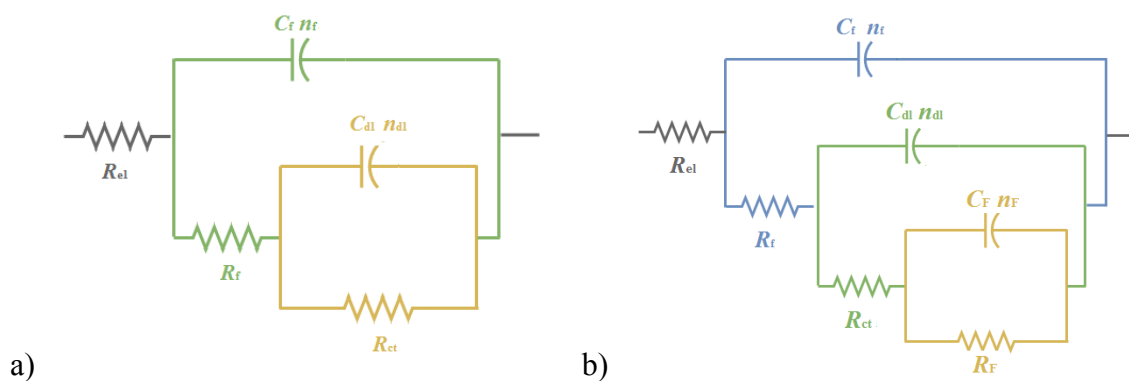
Iz grafičkog prikaza na slici 4.11. a), vidljivo je da se kod netretiranog uzorka CuNi 25 vrijednost impedancije povećava s vremenom izlaganja uzorka otopini NaCl-a, što je u skladu s porastom polarizacijskog otpora u vremenu dobivenog metodom linearne polarizacije. Na Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji mogu se uočiti dva maksimuma faznog kuta, no modeliranjem procesa pomoću električnih ekvivalentnih krugova utvrđeno je da se

mjerenja od šestog dana nadalje mogu bolje opisati modelom koji uključuje tri vremenska procesa.



Slika 4.12. Impedancijske krivulje za netretirani uzorak CuNi 80, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da vrijednost impedancije raste do 11. dana nakon čega 13. dan dolazi do blagog smanjenja vrijednosti. Iako se polarizacijskim metodama ne uočava velika razlika između uzoraka CuNi 25 i CuNi 80, u impedancijskim spektrima se ipak vide određene razlike. Na drugom netretiranom uzorku, kao i na prvom, detektira se odvijanje dva procesa koji imaju vrlo bliske vremenske konstante, no kod CuNi 80 ne dolazi do pojave trećeg faznog maksimuma. Spektri za oba netretirana uzorka mogu se dobro opisati s ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slici 4.13.



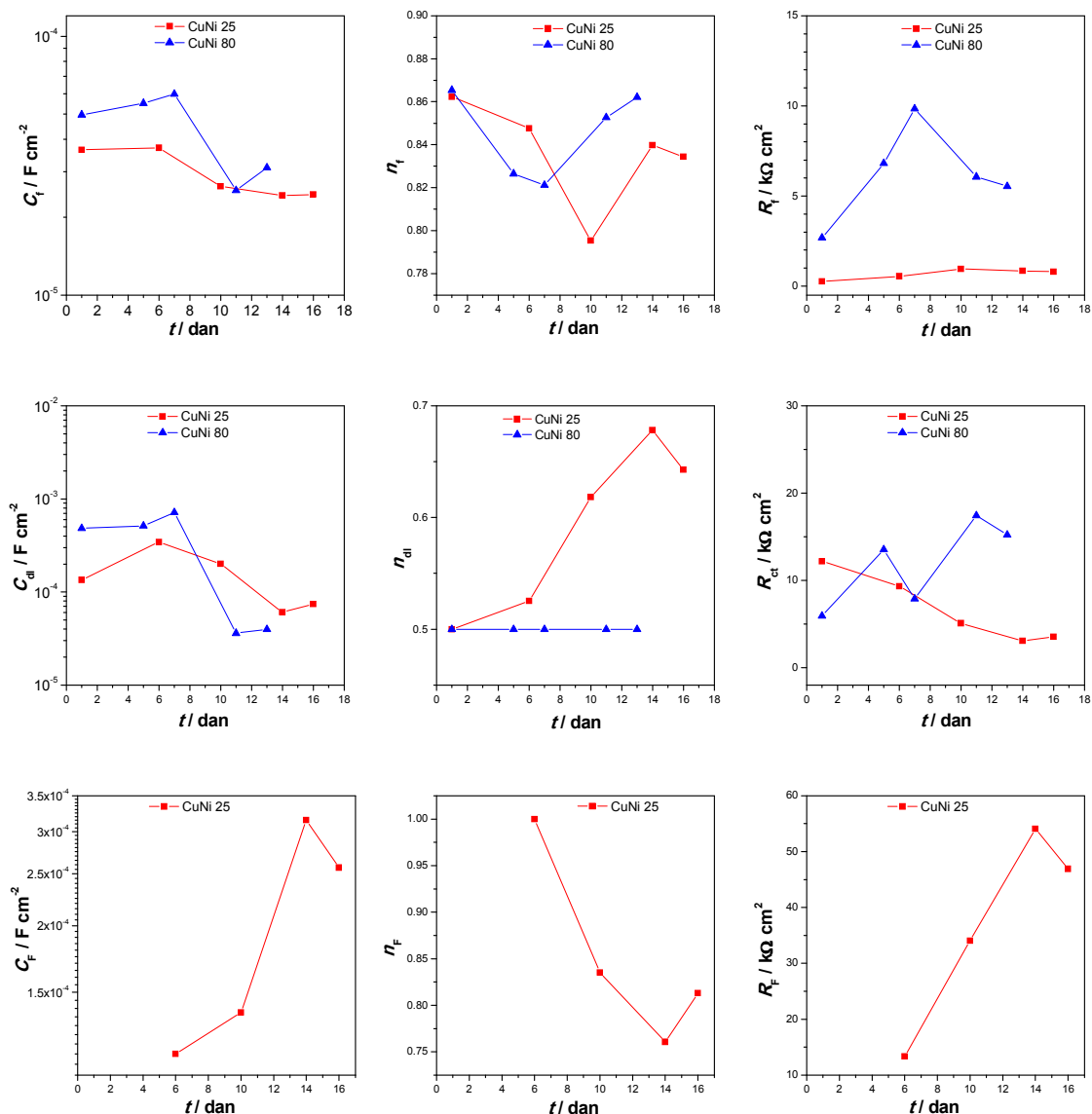
Slika 4.13. a) 2RC električni krug, b) 3RC električni krug

Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini opisuju se električnim modelom koji je analogan električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Kod modeliranja je korišten CPE, objašnjen u teorijskom dijelu, a prema Brugovoj jednadžbi¹¹⁰ (jednadžba 4.1.) izračunata je vrijednost kapaciteta C .

$$C = (QR_b^{1-n})^{1/n} \quad (4.1.)$$

Ponašanje CuNi 25 i CuNi 80 u morskoj vodi može se opisati s 2RC modelom koji se sastoji od otpora elektrolita R_{el} te od dva RC kruga. Prvi krug opisuje ponašanje oksidnog filma na površini legure, a sastoji se od $C_f - R_f$ para elemenata, pri čemu je C_f – kapacitet oksidnog filma, n_f – koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja, a R_f – otpor oksidnog filma prema prolasku iona. Drugi krug električnog modela opisuje korozijski proces, a sastoji se od $C_{dl} - R_{ct}$ para, gdje je C_{dl} kapacitet elektrokemijskog dvosloja na kontaktu metala i elektrolita, n_{dl} – koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja, a R_{ct} otpor prijenosu naboja. Kao posljedica korozijskog procesa kod CuNi25 nastaju korozijski produkti koji se mogu reducirati/oksidirati pod utjecajem izmjenične struje što se povezuje s pojavom maksimuma krivulje faznog kuta kod nižih frekvencija. Zbog toga je za opisivanje EIS spektra CuNi 25 od 6 dana nadalje korišten 3RC model kod kojeg pojave kod najnižih frekvencija opisuje $R_F - C_F$ krug gdje R_F predstavlja faradayski otpor korozijskih produkata, C_F – faradayski kapacitet, a n_F je koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja.¹¹¹

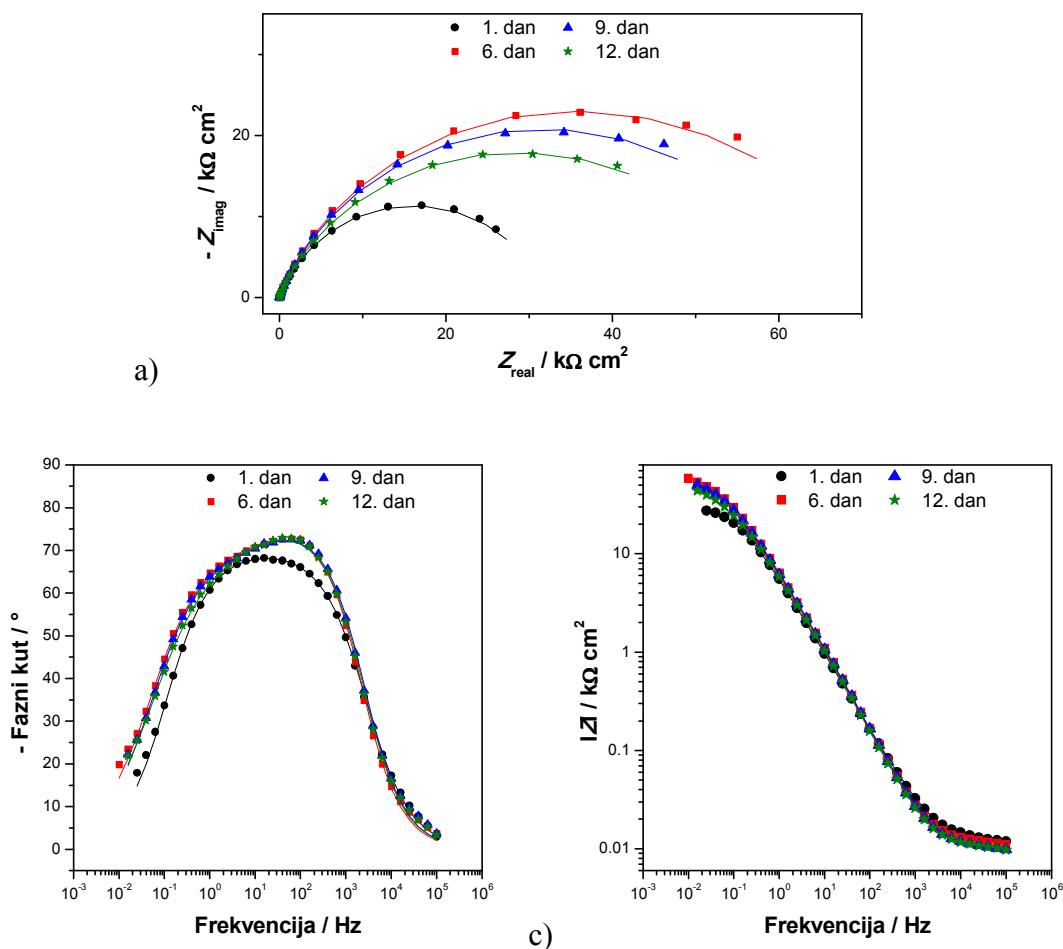
Usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s parametrima prikazanog modela dobiveni su impedancijski parametri za uzorke CuNi 25 i CuNi 80 prikazani na slici 4.14.



Slika 4.14. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za netretirane uzorke

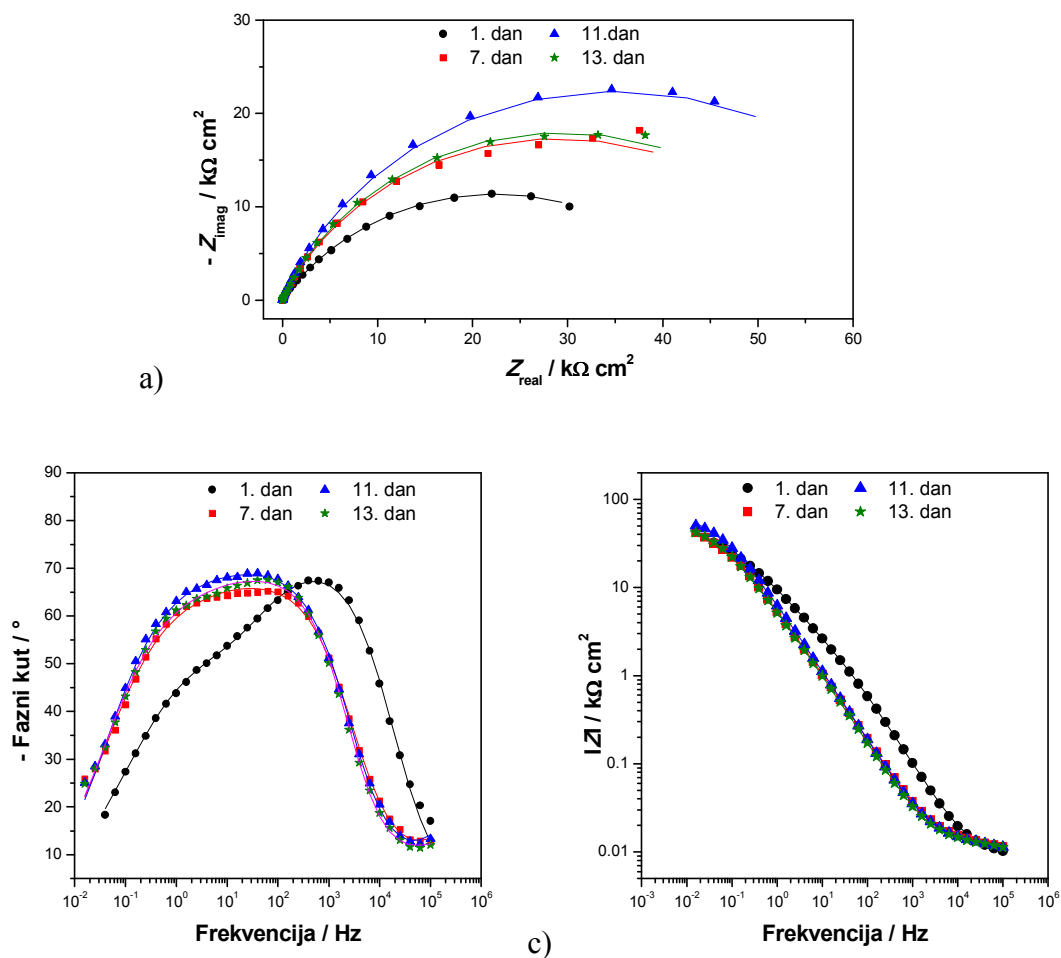
Iz grafičkog prikaza vidljivo je da otpor oksidnog filma kod CuNi 80 uzorka poprima veće vrijednosti nego otpor oksidnog filma CuNi 25 uzorka uz istovremeno niže vrijednosti kapaciteta filma za CuNi 25 pa se može pretpostaviti da grijanjem legure na 80°C nastaje tanji, ali kompaktniji sloj oksida nego u slučaju oksidacije pri 25°C. Kod uzorka CuNi 25 vidljiv je blagi porast debljine i otpora oksidnog filma u vremenu, dok je kod uzorka CuNi 80 do 7. dana vidljiv intenzivan porast otpora oksida, a nakon sedmog dana se smanjuje. S druge strane, kod uzorka CuNi 25 dolazi do nastanka sve veće količine korozivskih produkata koji podliježu redoks reakciji (za pretpostaviti je da se radi o CuCl ili $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) zbog čega rastu C_F i R_F u vremenu.

Na slikama 4.15. – 4.17. prikazane su impedancijske krivulje za S0, S1 i S2 uzorke. Kao što je vidljivo iz tablice 4.2. razlika kod ovih uzoraka je samo u trećem koraku pripreme – sušenju.



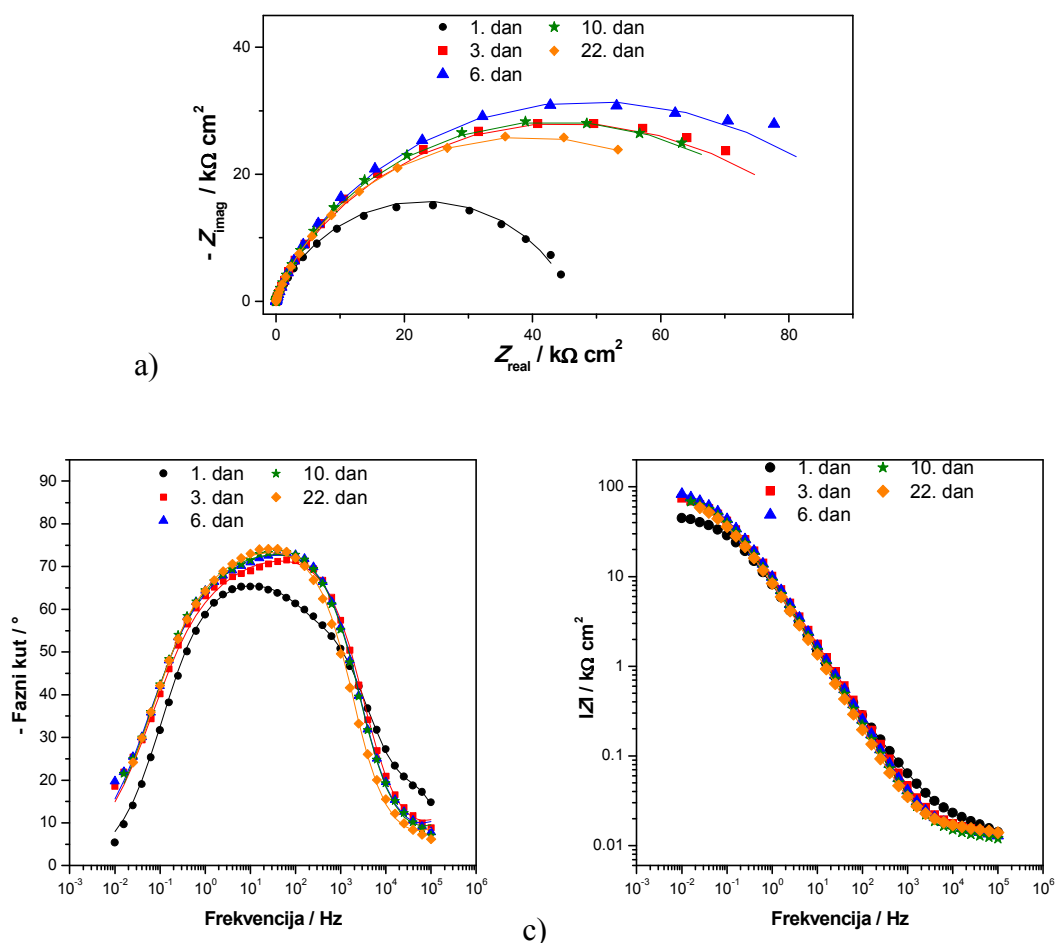
Slika 4.15. Impedancijske krivulje za uzorak S0, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Ukoliko usporedimo vrijednosti impedancija s netretiranim uzorcima, vidljivo je da je vrijednost prvi dan nešto veća nego kod netretiranog uzorka, a nakon šest dana uronjenosti, vrijednosti impedancije se počinju smanjivati, da bi dvanaesti dan izloženosti NaCl-u poprimile slične vrijednosti kao netretirani uzorak CuNi 25. Osvrtom na postupak pripreme, može se uočiti da ovaj uzorak nije prošao fazu sušenja i da je nakon adsorpcije izložen umjetnoj morskoj vodi, što se može povezati sa slabijim zaštitnim svojstvima, također vidljivim iz rezultata dobivenih polarizacijskim mjerenjima (tablica 4.3.).



Slika 4.16. Impedancijske krivulje za uzorak S1, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

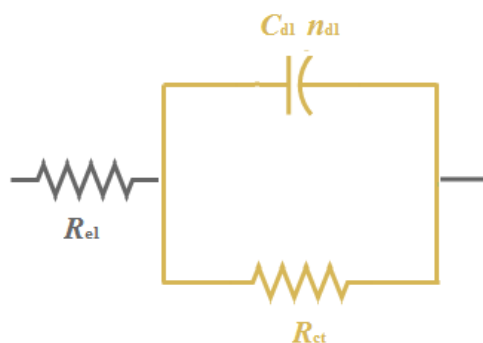
Vrijednost impedancije prvi dan mjerenja poprima veće vrijednosti nego kod netretiranih uzoraka, a trend porasta vrijednosti impedancije vidljiv je do 11. dana izlaganja NaCl-u, nakon čega dolazi do malog pada vrijednosti. Maksimum krivulje faznog kuta pomaknut je prema višim vrijednostima frekvencija u odnosu na prethodno navedene uzorke. Međutim, već 7. dan dolazi do pomaka maksimuma krivulje prema nižim vrijednostima frekvencija, uz slično ponašanje sve do zadnjeg dana mjerenja.



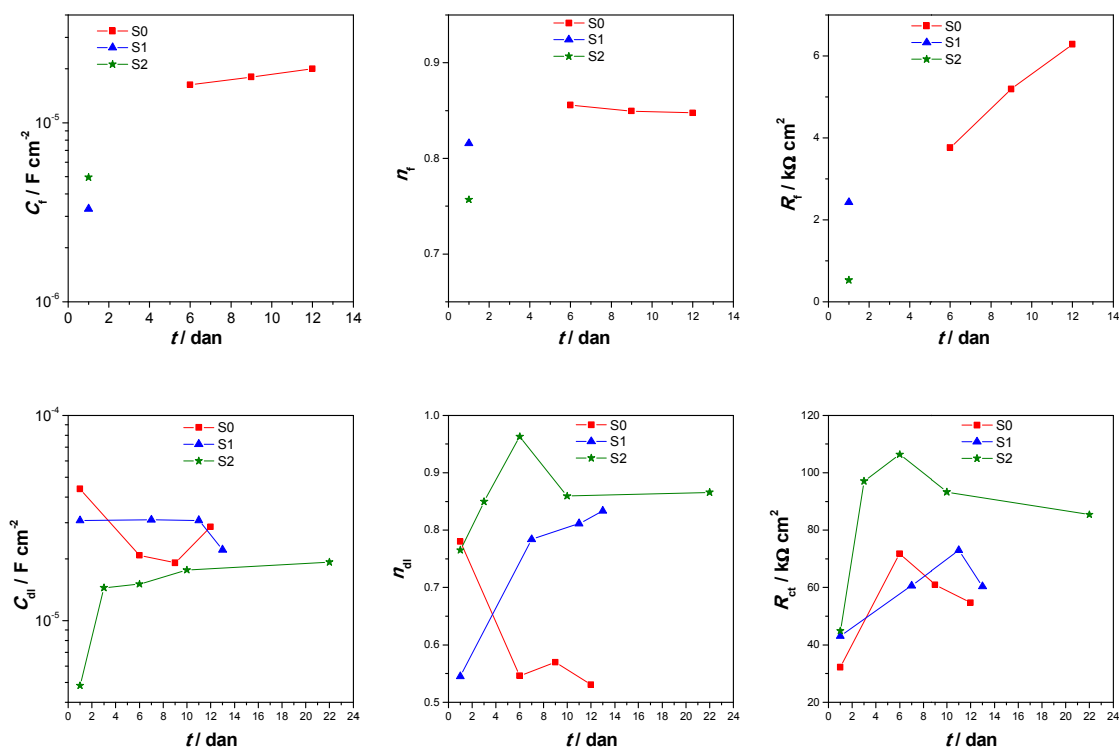
Slika 4.17. Impedancijske krivulje za uzorak S2, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

S2 uzorak pokazuje najviše vrijednosti impedancije prvi dan mjerenja u odnosu na prethodno prikazane uzorke, što se može povezati s pozitivnim utjecajem sušenja uzorka na povišenoj temperaturi. S vremenom je, kao i kod ostalih uzoraka, prisutan porast vrijednosti impedancije, do 6. dana, nakon čega dolazi do blagog opadanja u vremenu. Vrijednosti impedancija u skladu su s vrijednostima polarizacijskih otpora dobivenih polarizacijskim mjerenjima.

S1 i S2 uzorci mogu se opisati 2RC električnim modelom koji je korišten za opisivanje netretiranih uzoraka (slika 4.13. a)), međutim kod tretiranih uzoraka prvi krug opisuje transport iona kroz film stearinske kiseline. Sličan krug primijenjen je i u literaturi za analizu impedancijskih krivulja.¹¹² Kod uzorka S0 prvi dan mjerenja opisan je električnim modelom sa samo jednim krugom koji se sastoji od $C_{dl} - R_{ct}$ para (slika 4.18.), dok je za ostale dane opisan 2RC krugom kao i S1 i S2 uzorci.



Slika 4.18. 1RC električni krug



Slika 4.19. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za S0, S1 i S2 uzorke

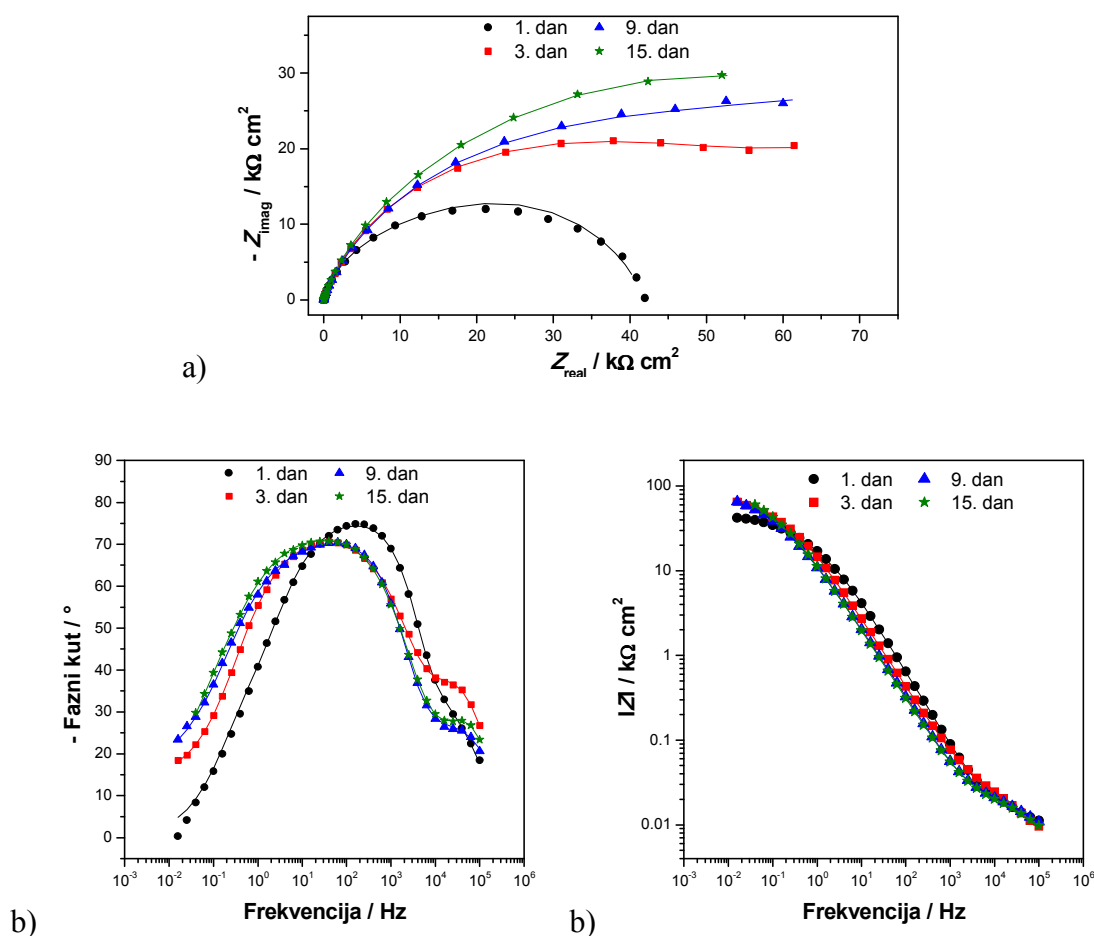
Kod S0 uzorka prvi dan uočava se samo jedna vremenska konstanta u impedancijskom dijagramu koja se može povezati s odvijanjem korozivne reakcije odnosno može se pretpostaviti da ne nastaje čvrsto vezani SAM dobrih barijernih svojstava. S duljim vremenom izlaganja u EIS spektru uočava se još jedna vremenska konstanta. Za pretpostaviti je da se ovdje ne radi o procesima prijenosa iona kroz organski film već da na slabo zaštićenoj površini zapravo nastaje oksidni sloj uz istovremenu desorpciju stearinske kiseline.

Kod S1 i S2 se proces kod viših frekvencija može pripisati postojanju zaštitnog filma stearinske kiseline, no već nakon jednog dana izloženosti NaCl-u otpor filma drastično pada na nekoliko ohma te iz tog razloga niti nije prikazan. Ovakvi rezultati upućuju na to da samo

kratak period nakon izlaganja agresivnom mediju na uzorku postoji barijerni zaštitni sloj. Ipak dobivene vrijednosti kapaciteta dvosloja koje su niže nego kod netretiranih uzoraka te veći polarizacijski otpor (koji odgovara sumi svih otpora u sustavu), posebice kod S2 ukazuju na mogućnost da se na površini legure nalaze molekule stearinske kiseline koje iako ne tvore uređeni film (barijerno djelovanje) djeluju kao inhibitori korozije vezani za aktivna mjesta na površini. Rezultati impedancijskih mjerenja u skladu su sa polarizacijskim mjerenjima te se iz njih može zaključiti da sušenje pri povišenoj temperaturi povoljno utječe na formiranje zaštitnog filma, ali da nakon izlaganja uzorka korozivnom mediju dolazi do njegovog razaranja.

U nastavku rada prikazani su EIS spektri za uzorke kod kojih su i faza adsorpcije i faza sušenja provedene pri povišenoj temperaturi, uz različito vrijeme adsorpcije.

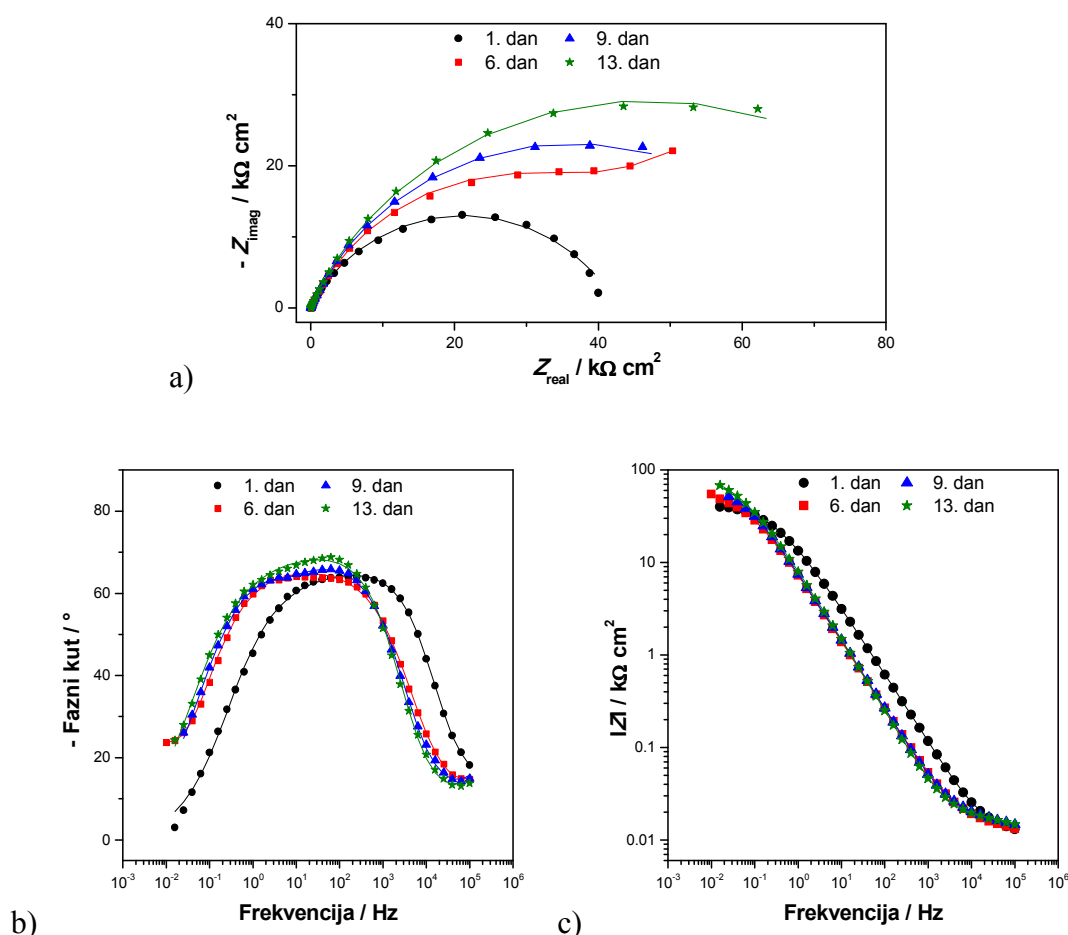
Na slici 4.20. prikazane su impedancijske krivulje A uzorka, koji se od S2 uzorka razlikuje samo u temperaturi adsorpcije.



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

Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da impedancija raste s vremenom. Kod ovog uzorka na visokim frekvencijama uočava se pojava još jednog maksimuma faznog kuta koji se nije javljao kod prethodno opisanih uzoraka.

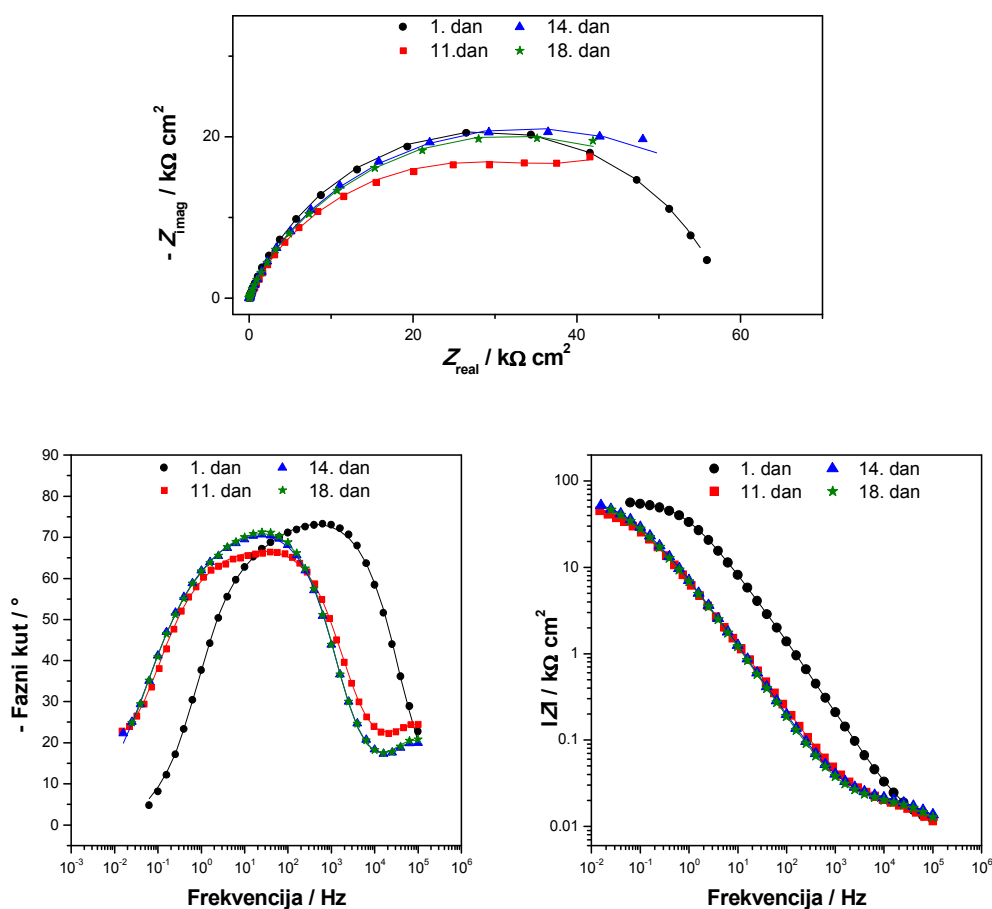
Na slici 4.21. prikazane su impedancijske krivulje za A1h kod kojeg je faza adsorpcije trajala samo 1h pri povišenoj temperaturi.



Slika 4.21. Impedancijske krivulje za uzorak A1h, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Kao i kod prethodnog uzorka iz Nyquistovog prikaza vidljiv je porast impedancije u vremenu. Krivulja faznog kuta sastoji se iz dva dijela koja su vrlo bliska i spojena u jedan maksimum faznog kuta. Nakon prvog dana vidljiv je pomak maksimuma krivulje prema nešto nižim vrijednostima frekvencija.

Na slici 4.21. prikazane su impedancijske krivulje A8h, kod kojeg se adsorpcija odvijala u trajanju od 8h, u uvjetima povišene temperature.

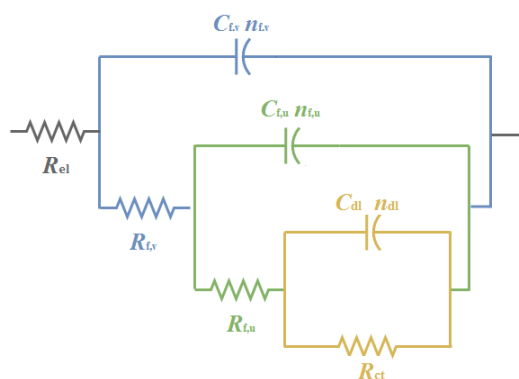


Slika 4.21. Impedancijske krivulje za uzorak A8h, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Nyquistov prikaz upućuje na to da su vrijednosti impedancija slične u vremenu, odnosno da je vrijednost najveća prvi dan mjerenja. Maksimum krivulje faznog kuta prvi dan nalazi se kod viših vrijednosti frekvencija nego kod uzorka A1, ali se kasnije maksimum pomiče prema nižim frekvencijama, dok se na višim frekvencijama pojavljuje dodatni maksimum kao i kod uzorka A.

Na slici 4.22. prikazan je ekvivalentni krug (3RC model) preko kojeg su analizirani eksperimentalni podaci uzorka A i A8h i A1h. Kod EIS spektra za uzorak A1 tek se modeliranjem uočava pojava faznog maksimuma kod najviših frekvencija jer on praktički izlazi iz mjernog područja, zbog toga i rezultate dobivene za prvi krug treba uzeti s određenom rezervom. Predloženi ekvivalentni električni krug opisuje odvijanje tri procesa.

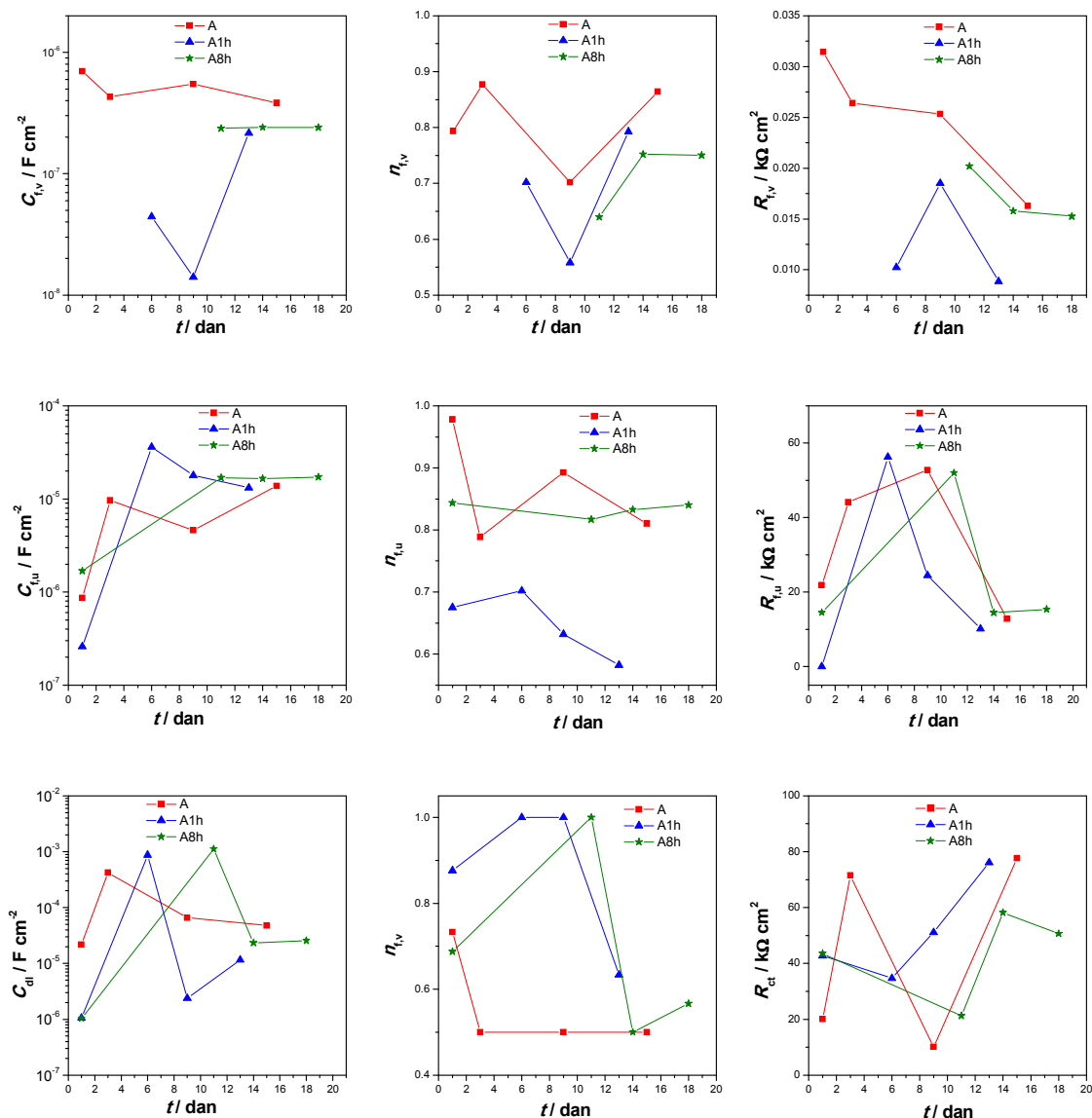
Prvi krug, koji opisuje proces koji se javlja kod visokih frekvencija nakon duljeg izlaganja korozivnom mediju, opisan je $R_{f,v} - C_{f,v}$ parom koji predstavlja otpor pora vanjskog filma i kapacitet vanjskog filma. Pretpostavka je da kod uzoraka s duljim vremenom adsorpcije može doći i do nastanka ne samo monosloja već i višeslojnog filma stearinske 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 u strukture micelnog tipa te djelomične adsorpcije s površine. Drugi krug sastoji od $C_{f,u} - R_{f,u}$ para, a opisuje svojstva unutarnjeg kompaktnog filma stearinske kiseline. Treći krug električnog modela opisuje korozijski proces, a sastoji se od $C_{dl} - R_{ct}$ para, gdje je C_{dl} kapacitet elektrokemijskog dvosloja na metalnoj površini, n_{dl} – koeficijent odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja, a R_{ct} otpor prijenosu naboja.



Slika 4.22. 3RC ekvivalentni krug

Na slici 4.23. prikazani su impedancijski parametri dobiveni usporedbom eksperimentalnih rezultata s električnim modelima. Uzorak A analiziran je preko 3RC kruga, a uzorci A8h i A1h prvi dan preko 2RC te ostale dane preko 3RC kruga.

Dobivene vrijednosti parametara $R_{f,v} - C_{f,v}$ dobro koreliraju s pretpostavkom da se radi o vanjskom, debljem, ali poroznom sloju stearinske kiseline. Naime dobivene vrijednosti kapaciteta $C_{f,v}$ su relativno malene što odgovara prisutnosti debljih struktura, a također i male vrijednosti $R_{f,v}$ koje se dodatno smanjuju s vremenom izlaganja NaCl-u mogu dobro opisivati pore u strukturi nastalih aglomerata. Druga mogućnost za pojavu faznog vrha pri visokim frekvencijama bila bi da nastaje sloj oksida, no u tom slučaju bi bilo za očekivati da $R_{f,v}$ raste u vremenu, a ne da se smanjuje.



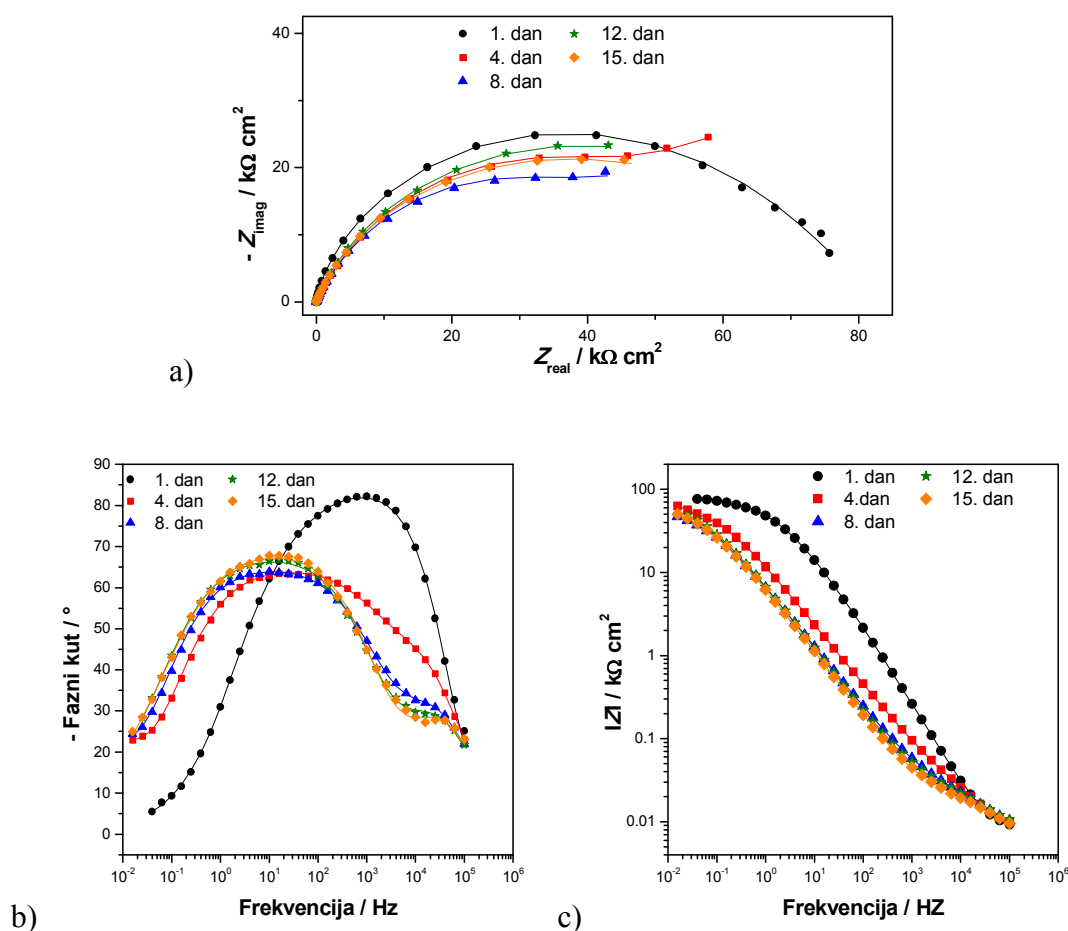
Slika 4.23. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za A, A1h i A8h uzorke

Kapacitet filma obrnuto je proporcionalan debljini filma pa tako možemo zaključiti da kod svih uzorka s vremenom dolazi do smanjenja debljine unutarnjeg filma (moguć razlog kako je gore opisano bio bi pregrupiranje vanjskih slojeva filma u aglomerate), ali isto tako sigurno dolazi do ulaska vode u pore filma zbog čega dolazi do porasta kapaciteta filma. Oko 12. dana vrijednosti otpora i kapaciteta filma za sva tri uzorka postaju vrlo slične. Otpor filma A1h uzorka pokazuje niže vrijednosti nego druga dva uzorka, ali je u odnosu na njih gotovo konstantan. Kapacitet dvosloja za sve uzorke najprije raste što se može povezati s prodorom kloridnih iona do površine metala i pojavom defekata u barijernom filmu, no kasnije dolazi do smanjenja vrijednosti C_{dl} pa se može pretpostaviti da dolazi do reorganizacije molekula u

monosloju i „popravka“ defekata. Isto tako kod svih uzoraka nakon 9 dana dolazi do porasta otpora prijenosu naboja.

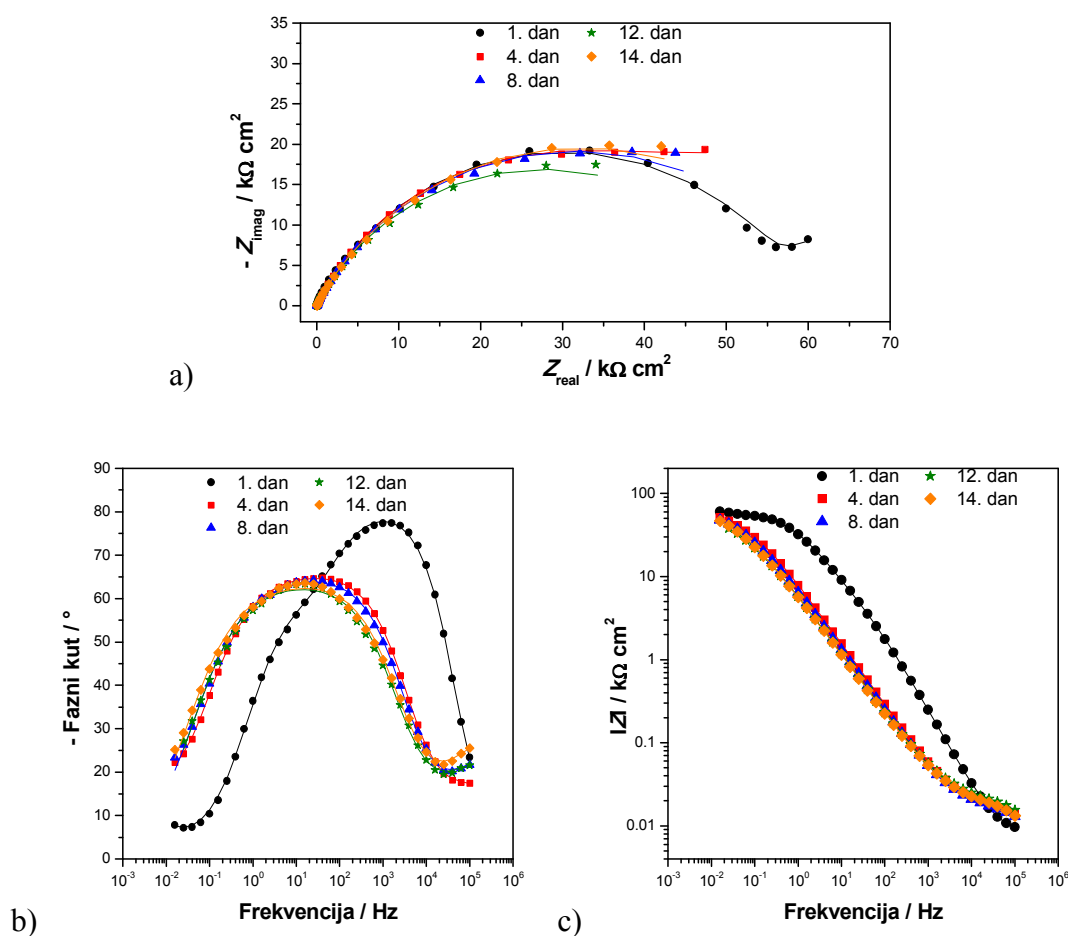
Iz ovdje prikazanih rezultata proizlazi da s porastom vremena adsorpcije dolazi do nastanka filmova stearinske kiseline većeg otpora pora, odnosno boljih barijernih svojstava. Međutim, pod djelovanjem vodenog medija dolazi do transformacija unutar filma zbog kojih nakon 10-tak dana zaštitna svojstva filmova na svim uzorcima postaju vrlo slična.

Na slikama 4.24. – 4.26. prikazane su impedancijske krivulje za uzorke A20h, K i P. Razlika između ova tri uzorka je u načinu provedba prve faze, oksidacije. Naime, uzorak A20h oksidiran je na sobnoj temperaturi, K uzorak nije prošao postupak oksidacije odnosno oksidni sloj se nastojalo ukloniti nagrizanjem, dok je P uzorak oksidiran pri povišenoj temperaturi.



Slika 4.24. Impedancijske krivulje za uzorak A20h, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

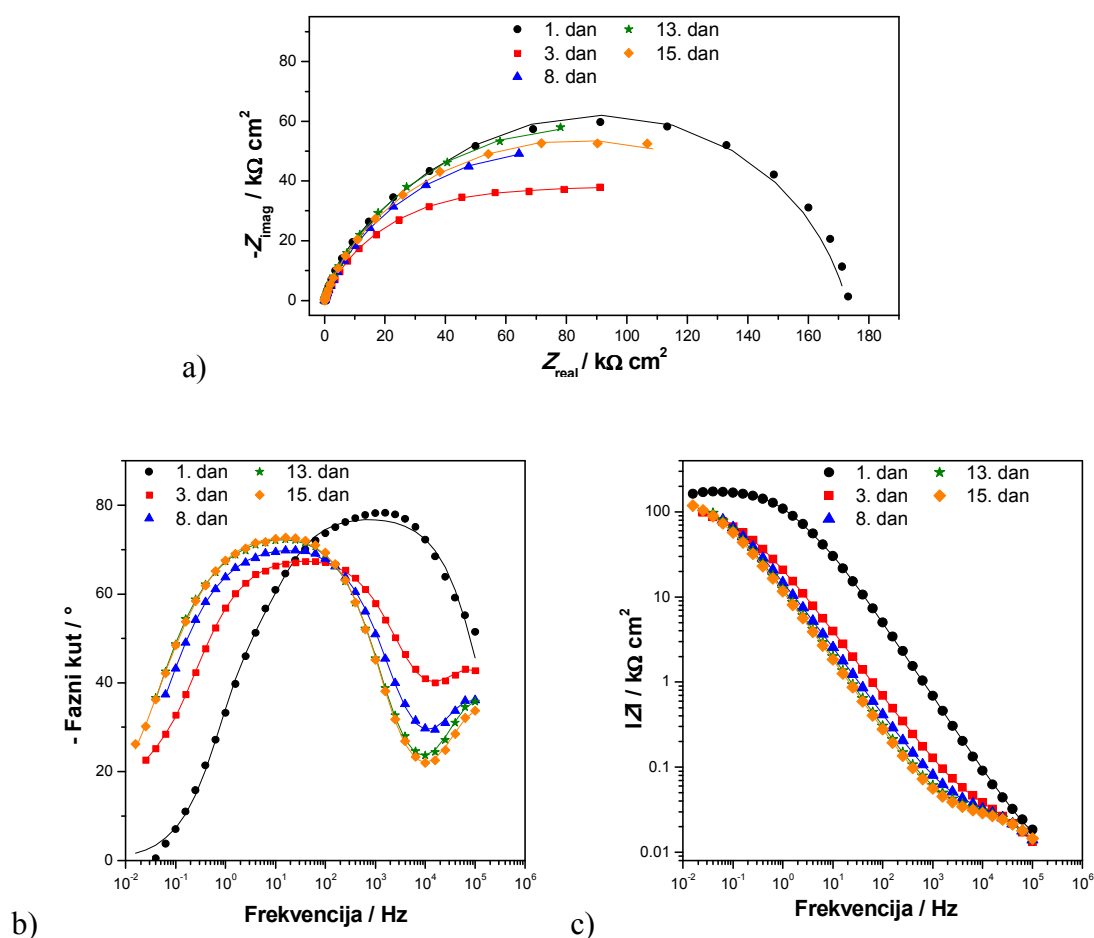
Kod A20h uzorka vrijednost polumjera impedancijskog polukruga je najveća prvi dan, dok se s vremenom blago smanjuje. Usporedbom s vrijednostima polarizacijskih otpora u vremenu vidljivo je slično ponašanje, gdje nakon prvog dana nema značajnih promjena u vrijednostima. Maksimalna krivulje faznog kuta prvi dan pomaknut je prema višim vrijednostima frekvencija i može se opisati s 2RC modelom, dok se kod ostalih mjerenja na visokim frekvencijama javlja dodatni pik koji se povezuje s vanjskim poroznim filmom, a maksimum krivulje je pomaknut prema nižim vrijednostima frekvencija.



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

Vrijednost impedancije K uzorka nešto je niža nego kod A20h uzorka, ali ukupni trend ponašanja sličan je kao kod A20h uzorka, uz najveću vrijednost impedancije prvog dana mjerenja. Međutim, kod ovog uzorka za opisivanje procesa pri srednjim frekvencijama dovoljan je 1RC krug. Na spektrima za prvi i četvrti dan uočava se još jedan proces. Zbog malog broja točaka nije bilo moguće utvrditi da li se radi o difuzijskoj impedanciji ili nekom

drugom procesu. Kao i kod drugih uzoraka i ovdje se kod visokih frekvencija vidi fazni vrh povezan s postojanjem filma inhibitora.

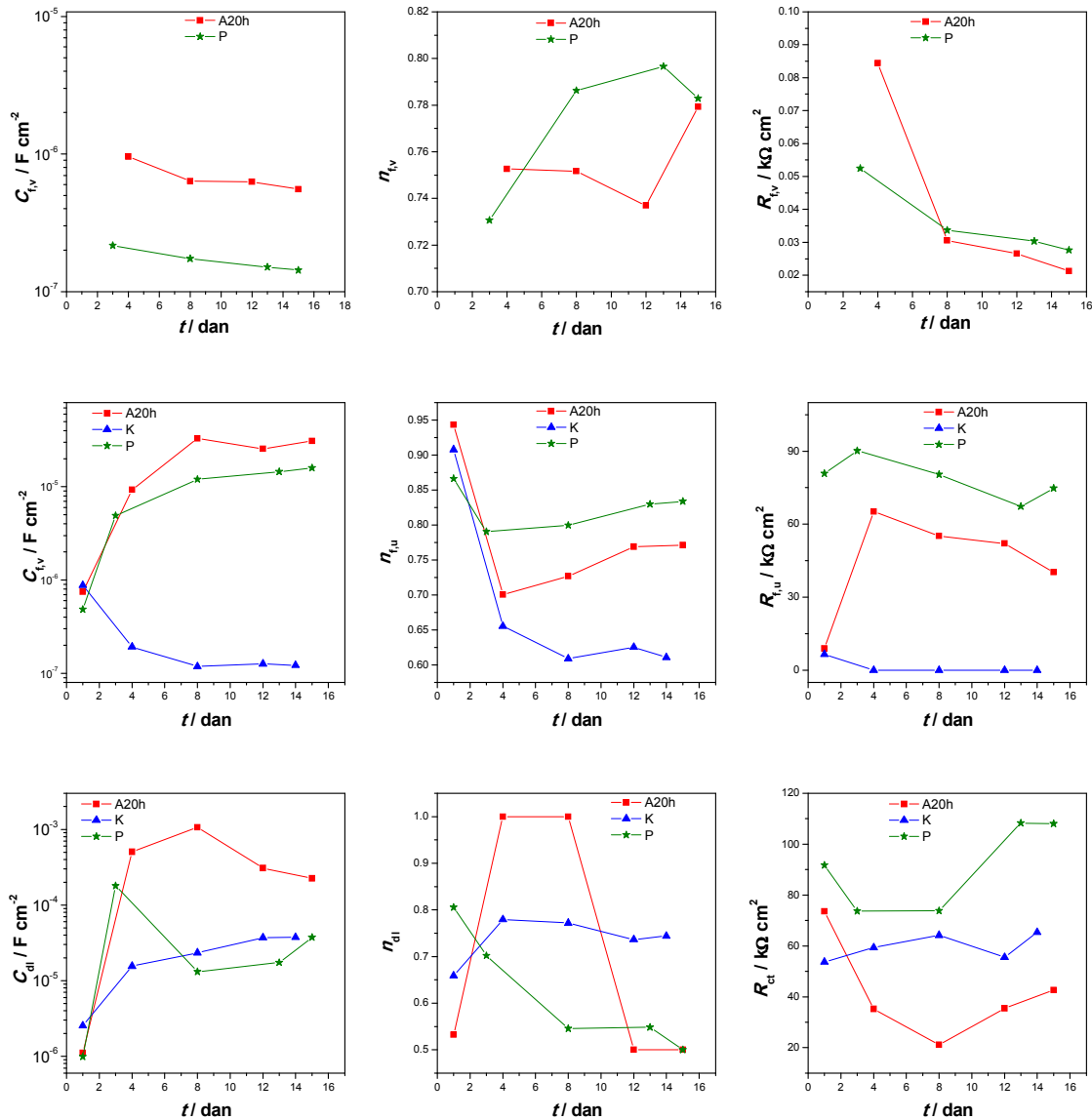


Slika 4.26. Impedancijske krivulje za uzorak P, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da su prvi dan dobivene najveće vrijednosti impedancije u odnosu na sve ispitane uzorke, usporedbom s A20h uzorkom vidljivo je da je vrijednost veća za oko $100 \text{ k}\Omega$, dok je u odnosu na netretirane uzorke veća oko 18 puta.

Iz Bodeovog prikaza vidljivo je da je prvi dan maksimum krivulje na višim vrijednostima frekvencija, dok se za ostale dane maksimum krivulje pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija, a na visokim frekvencijama je vidljiv još jedan fazni vrh koji kako je ranije rečeno opisuje vanjski, porozni film na površini legure. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti kako povišena temperatura povoljno utječe na formiranje zaštitnog filma na leguri te da P uzorak pruža najbolju zaštitu u ispitivanim uvjetima.

Impedancijski parametri A20h, K i P uzoraka prikazani su na slici 4.27. Prvi dan mjerenja A20h i P uzorka te sva mjerenja K uzorka analizirani su preko 2RC modela (slika 4.13. a)), dok su ostala mjerenja A20h i P uzorka analizirana modelom s 3RC kruga (slika 4.22.).



Slika 4.27. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za A20h, K i P uzorke

Prvog dana izlaganja korozivnom mediju kod sva tri uzorka utvrđeno je postojanje zaštitnog filma koji pokazuje najbolja zaštitna svojstva kada je pripremljen metodom P. Kod uzorka P i A20h s vremenom dolazi do razlaganja filma u vanjski deblji, ali porozan film te tanji (viši C_f) ali kompaktniji unutarnji film. U slučaju uzorka K dolazi do izraženog pada otpora filma, ali i kapaciteta pa se može zaključiti da nastaje samo deblji porozni film. P uzorak ima najveće vrijednosti otpora unutarnjeg filma, kao i otpora prijenosu naboja pa se može

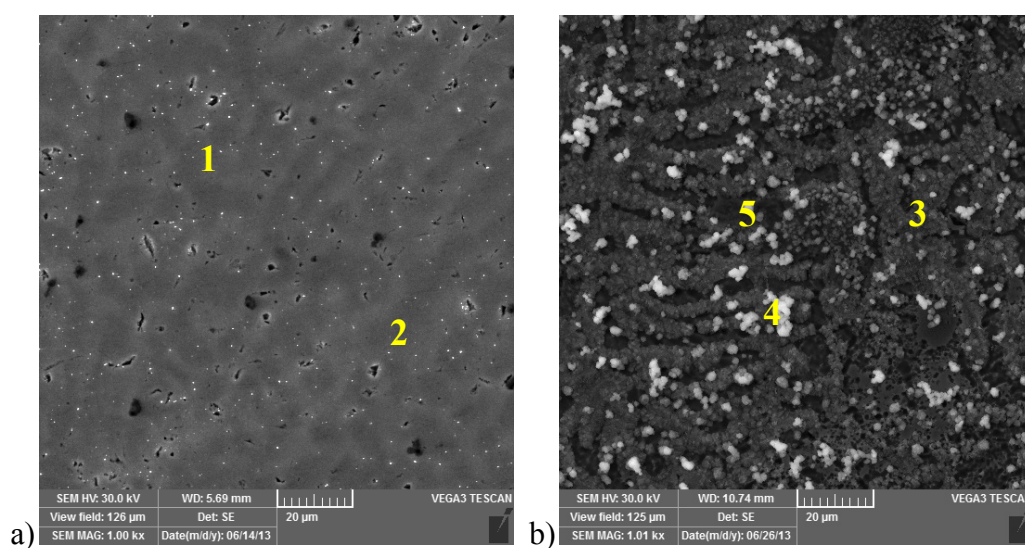
zaključiti da je nastao film dobrih barijernih svojstava te da je unutarnji film stearinske kiseline (najvjerojatnije monosloj) čvrsto vezan na površinu bakar niklene legure. Za uzorak K može se pretpostaviti da nedostatak debljeg oksidnog sloja kao i veća hrapavost površine zbog postupka nagrizanja negativno utječu na kompaktnost nastalog sloja stearinske kiseline zbog čega se on pod djelovanjem korozivnog vodenog medija razlaže u aglomerate koji pružaju slabu zaštitu. Ipak relativno visoke vrijednosti R_{ct} i vrijednosti C_{dl} nešto niže nego kod netretiranog uzorka upućuju da su na površinu legure vezane pojedinačne molekule stearinske kiseline koje inhibiraju korozijski proces.

4.1.2 Analiza površinskih karakteristika

Osim elektrokemijskih mjerenja napravljena je i analiza površina ispitivanih uzorka kako bi se povezao izgled i karakteristike površina s prethodno dobivenim rezultatima. Zbog toga su izabrani karakteristični uzorci za pojedini način pripreme te su istražena svojstva nastalih filmova stearinske kiseline.

Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražnim elektronskim mikroskopom analiziran je izgled pojedinih svježe pripremljenih uzoraka i uzoraka nakon 10 dana izlaganja NaCl-u. Na slici 4.28. prikazan je CuNi 25 uzorak prije i nakon izlaganja NaCl-u. Prilikom analize nisu primijećene značajnije razlike u površini CuNi 25 i CuNi 80 uzoraka te je iz tog razloga prikazan samo CuNi 25 uzorak.



Slika 4.28. CuNi 25 uzorak a) prije i b) nakon stajanja u NaCl-u, povećanje 1000x

Analizom SEM slika uočava se da je površina uzorka koji nije bio izložen korozivnom mediju relativno glatka ali da na pojedinim mjestima javljaju pukotine u oksidnom sloju. Nakon izlaganja NaCl-u na površini CuNi 25 uzorka vidi se da je došlo do oštećenja površine i nastanka značajne količine korozivnih produkata što je i u skladu s rezultatima dobivenim metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

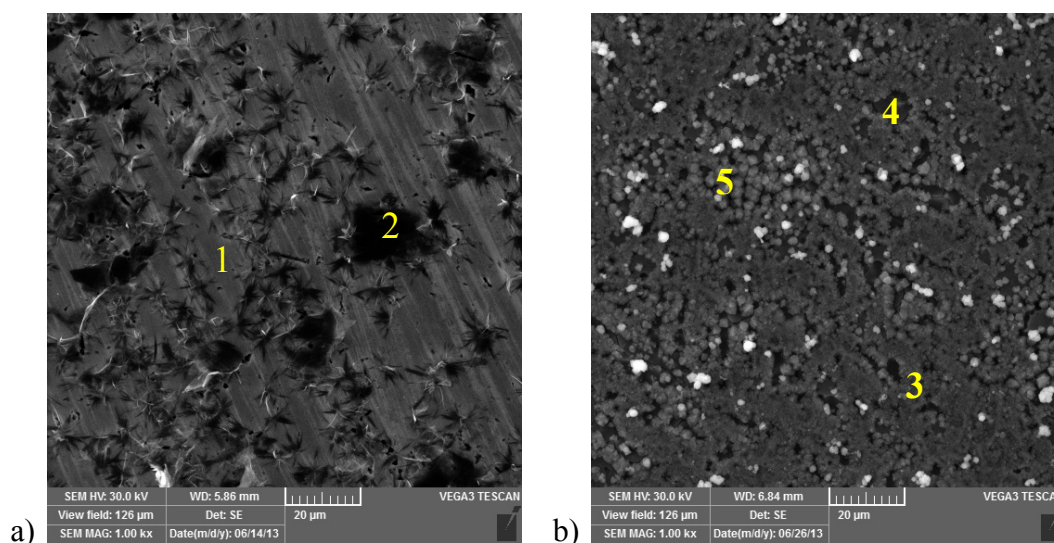
U tablici 4.12. prikazana je analiza dijelova površine spektroskopijom karakterističnog rentgenskog zračenja (EDX) također na uzorcima prije i nakon izlaganja NaCl-u.

Tablica 4.12. EDX analiza dijelova površine CuNi 25 uzorka

| TOČKA | SASTAV, mas % |
|-------|--|
| #1 | Cu 63.5 Ni 24.0 C 10.6 O 1.4 Mn 0.6 |
| #2 | Cu 69.0 Ni 18.1 C 10.2 O 2.0 Mn 0.7 |
| #3 | Cu 55.1 O 19.9 Ni 13.5 Cl 6.1 C 5.4 |
| #4 | Cu 38.9 O 32.9 Cl 10.5 C 9.6 Ni 8.1 |
| #5 | Cu 43.1 Ni 31.4 O 14.4 C 6.5 Cl 3.4 Fe 1.2 |

Analiza uzorka prije izlaganja potvrđuje da je u točki #1 i #2 sličan sastav, s nešto više nikla u prvoj, a manje u drugoj točki. Analiza sastava površine uzorka koji je bio u 3% NaCl – u također potvrđuje da su na površini nastali oksidi i kloridi bakra (i nikla).

SEM i EDX analiza površine S1 uzorka prije i nakon izlaganja prikazana je na slici 4.29. te u tablici 4.13.



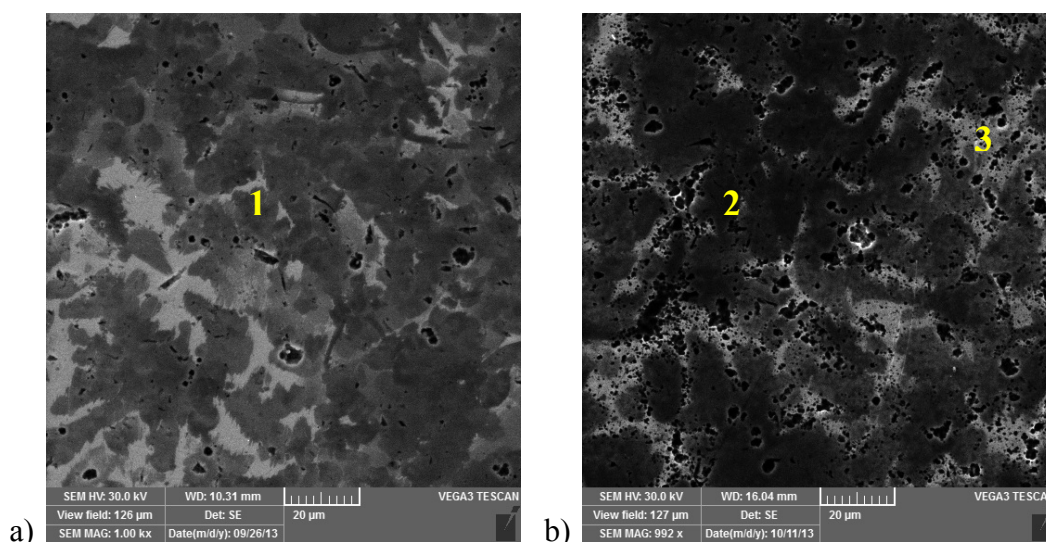
Slika 4.29. S1 uzorak prije i nakon 10 dana u NaCl – u

Tablica 4.13. EDX analiza dijelova površine S1 uzorka

| TOČKA | SASTAV, mas % |
|-------|--|
| #1 | Cu 59.3 Ni 31.7 C 6.4 Fe 1.4 Mn 1.2 |
| #2 | Cu 55.0 Ni 23.7 C 19.9 Fe 0.7 Mn 0.7 |
| #3 | Cu 56.9 Ni 16.8 O 15.2 C 6.5 Cl 4.7 |
| #4 | Cu 51.8 Ni 36.2 O 8.5 Cl 1.5 Fe 1.4 Mn 0.6 |
| #5 | Cu 41.6 O 28.4 Ni 11.9 C 9.9 Cl 8.3 |

Na SEM slici uzorka prije izlaganja vidjivi su glatki dijelovi površine (može se pretpostaviti jer su vidljive linije nastale poliranjem) za koje se može pretpostaviti da su područja s izrazito tankim slojem (monoslojem) stearinske kiseline, te područja prekrivena nakupinama stearinske kiseline, koje tvore strukture slične cvijetu. Ovakve strukture tipične su za samoorganizirajuće trodimenzionalne strukture koje karakterizira visoka hidrofobnost.^{80 – 82} Nakon izlaganja agresivnom mediju, površina S1 uzorka izgleda veoma slično kao i površina CuNi 25 uzorka, a EDS analiza potvrđuje postojanje korozivskih produkata.

Na slici 4.30. prikazan je površina A20h uzorka uz označena mjesta EDX analize, a rezultati su prikazani u tablici 4.14.



Slika 4.30. A20h uzorak a) prije i b) nakon 10 dana u NaCl-u, povećanje 1000x

SEM snimka površine uzorka A20h (slika 4.30.) pokazuje sasvim drugačiji izgled od površine S1 uzorka. Strukturom je sličnija površini netretiranog uzorka, odnosno ne vide se lističaste strukture. Razlog tome vjerojatno leži u činjenici da je ovaj uzorak prošao korak sušenja pri povišenoj temperaturi koja je tek nešto niža od temperature tališta stearinske kiseline

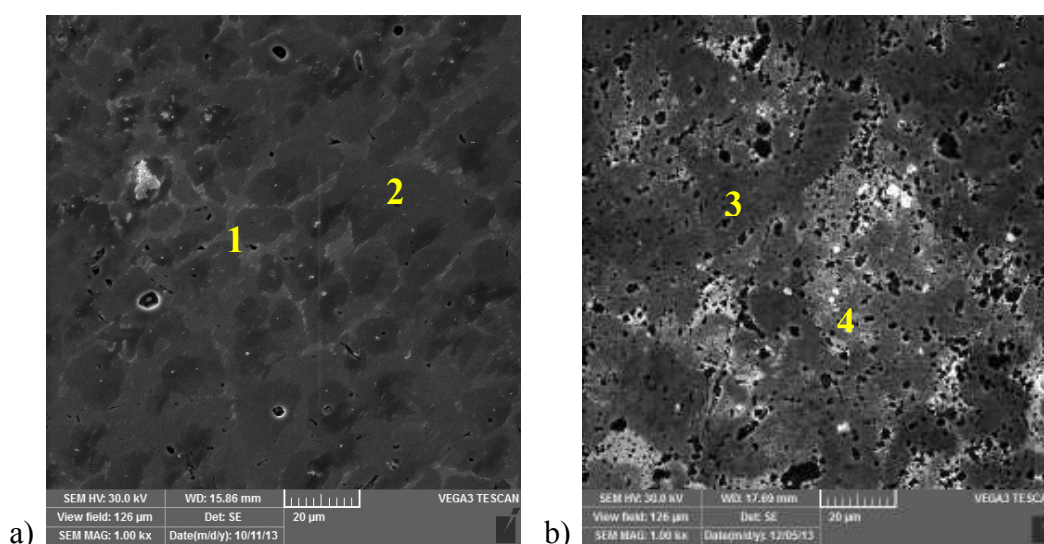
($T_t = 69,3^\circ\text{C}$) zbog čega je olakšana površinska difuzija adsorbiranih molekula i formiranje homogenijih struktura. Na površini se uočavaju i tamnija mjesta koja se mogu pripisati defektima u filmu, ali defektima u oksidnom sloju na kojem je formiran sloj stearinske kiseline. Nakon izlaganja NaCl-u povećava se broj takvih tamnijih područja pa se može pretpostaviti da se povećao broj defekata u zaštitnom filmu.

Tablica 4.14. EDX analiza dijelova površine A20h uzorka

| TOČKA | SASTAV, mas % |
|-------|--|
| #1 | Cu 69.6 Ni 21.5 C 7.7 Mn 0.7 Fe 0.5 |
| #2 | Cu 56.3 Ni 25.3 C 15.3 O 1.7 Fe 0.8 Mn 0.6 |
| #3 | Cu 61.9 Ni 28.1 C 8.1 Mn 1.0 Fe 0.9 |

EDX analiza pak daje signal samo za kisik, ali ne i za klor kao kod prethodnih uzoraka. Takvi rezultati su u skladu s rezultatima EIS-a koji pretpostavljaju nastanak poroznog vanjskog filma i zaštitnog unutarnjeg filma koji dobro štiti površinu CuNi legure.

Najujednačenija površina, s vrlo malim brojem pukotina u sloju dobivena je kada su sve tri faze pripreme provedene pri povišenoj temperaturi, kod P uzorka, što je vidljivo na slici 4.31. a).



Slika 4.31. P uzorak a) prije i b) nakon izlaganja NaCl – u, povećanje 1000x

Međutim, nakon 10 dana izlaganja NaCl-u, vidljive su pukotine u sloju, koje se mogu povezati sa prisutnošću vanjskog poroznog filma, prikazanog u rezultatima elektrokemijske

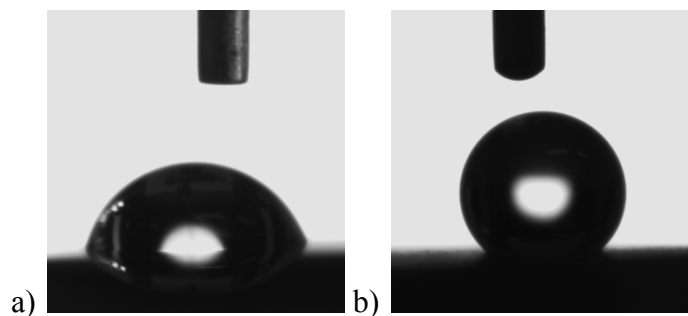
impedancijske spektroskopije. Iako je vanjski sloj porozan vidi se još manje pukotina nego na prethodnom uzorku, a također je u samo jednoj točki EDX analize (tablica 4.15.) uočen signal za klor, odnosno utvrđeno je nastajanje korozivskih produkata.

Tablica 4.15. EDX analiza dijelova površine A20h uzorka

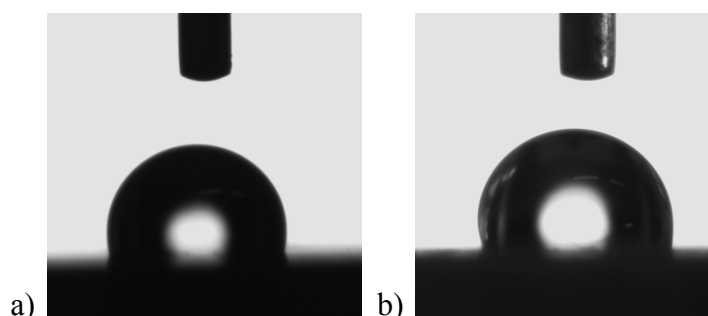
| TOČKA | SASTAV, mas % |
|-------|---|
| #1 | Cu 55,2 Ni 32,8 C 10,4 Fe 1,0 Mn 0,6 |
| #2 | Cu 61,8 Ni 23,8 C 13,0 Fe 0,7 Mn 0,7 |
| #3 | Cu 55,5 Ni 18,8 O 12,0 C 7,6 Cl 4,6 Fe 0,7 Mn 0,6 |
| #4 | Cu 61,7 Ni 20,8 C 16,2 Mn 0,7 Fe 0,6 |

Kontaktni kut

Kontaktni kut napravljen je za S1 uzorak, kod kojeg niti jedna faza pripreme nije provedena pri povišenoj temperaturi te za A20h i P uzorak, koji se razlikuju samo u prvom koraku oksidacije. Na slikama 4.32. i 4.33. prikazane su slike kontaktnog kuta s deioniziranom vodom za netretirani i tretirane uzorke.



Slika 4.32. Kontaktni kut a) CuNi 25 uzorak, c) S1 uzorak



Slika 4.33. Kontaktni kut a) A20h uzorak i b) P uzorak

Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta uzoraka prikazanih na slikama 4.32. i 4.33. dani su u tablici 4.16. pri čemu su navedene srednje vrijednosti uz najveće odstupanje.

Tablica 4.16. Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta na uzorcima ispitivanim u optimiranju postupka pripreme

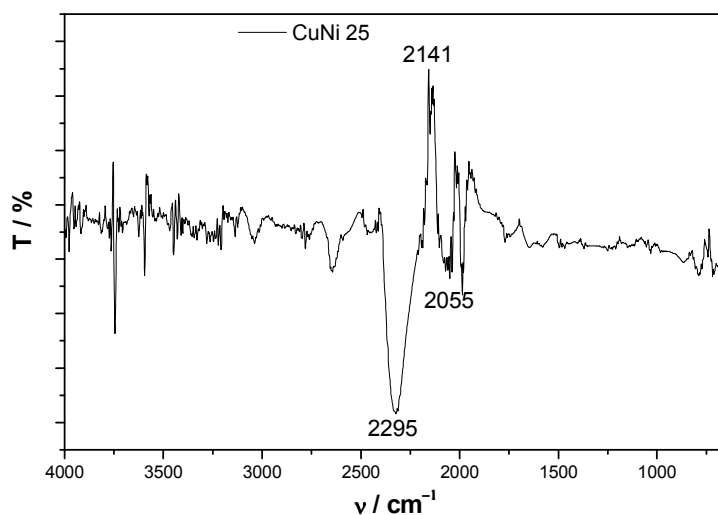
| UZORAK | VRIJEDNOST KONTAKTNOG KUTA / ° |
|---------|--------------------------------|
| CuNi 25 | 60 ± 3 |
| CuNi 80 | 62 ± 3 |
| S1 | 125 ± 17 |
| A20h | 101 ± 2 |
| P | 105 ± 1 |

Vrijednosti kontaktnog kuta vode kod netretiranih uzoraka upućuju na to da su oksidirane površine CuNi legure hidrofilne i sličnih vrijednosti, neovisno o tome da li je oksid stvaran pri temperaturi od 25 ili 80 °C. Kod uzorka S1 vrijednost kontaktnog kuta je dosta visoka što se može povezati s nastankom laticastih trodimenzionalnih struktura. Također, ukoliko se promotre odstupanja od srednjih vrijednosti vidi se da je kod S1 uzorka znatno veće odstupanje nego kod ostalih uzoraka, zbog postojanja glatkih i laticastih dijelova površine kao što je uočeno SEM-om. Razlike u izgledu površine bilo je moguće uočiti i vizualnom analizom bez primjene mikroskopa. No kao što se može vidjeti iz svih prethodno prikazanih rezultata, izrazita hidrofobnost ne vodi nužno visokoj i postojanoj zaštiti od korozije.

Kod uzoraka A20h i P dobivaju se nešto niže vrijednosti kontaktnog kut, ali još uvijek se radi o hidrofobnim površinam što je bilo i očekivano ako se pretpostavi nastanak uređenog sloja s CH₃ skupinom usmjerenom prema vanjskom okolišu. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim navodima, tako su primjerice Raman i Gawalt⁶⁷ dobili kontaktni kut vode od 104° za površinu nehrđajućeg čelika prekrivenu monoslojem oktadecil karboksilne kiseline.

Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (FTIR-ATR)

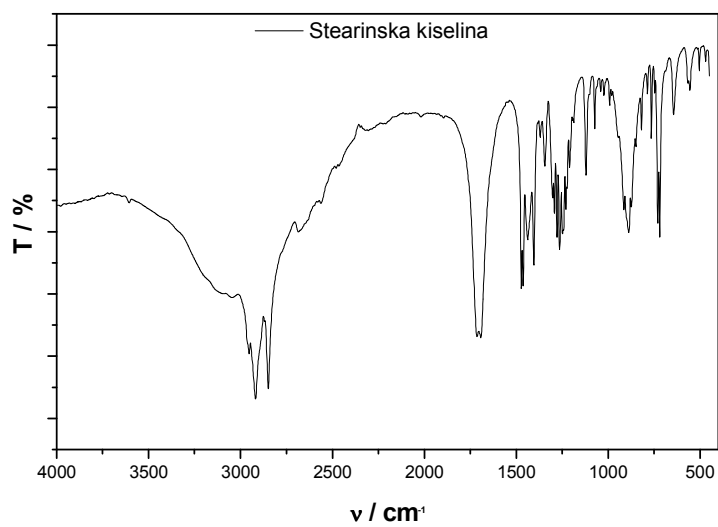
FTIR-ATR analiza napravljena je na netretiranom uzorku CuNi 25, te na tretiranom uzorku A20h, slika 4.34. i 4.35. Osim toga, snimljen je i FTIR-ATR spektar P uzorka tretiranog SK 0,01 M prije i nakon 14 dana u NaCl-u.



Slika 4.34. FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka CuNi 25

FTIR-ATR spektar netretiranog uzorka pokazuje apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva od 2055 – 2295 cm^{-1} . FTIR-ATR spektar je snimljen radi usporedbe s tretiranim uzorcima te se na daljnjim spektrima uočavaju vrpce dobivene kao kod netretiranog uzorka.

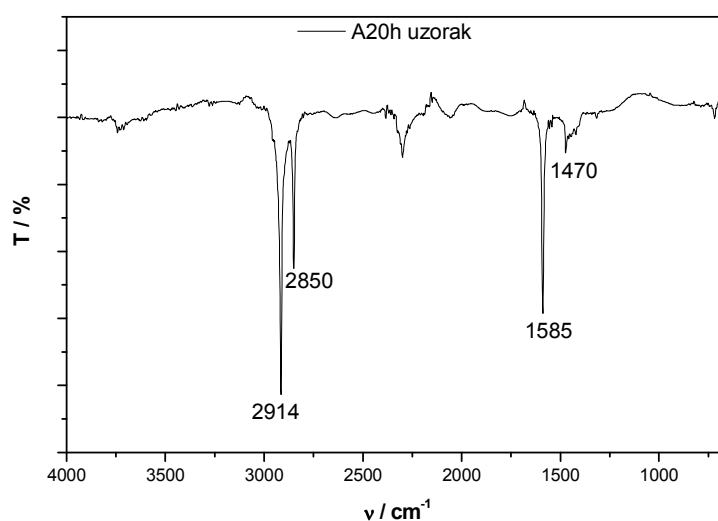
Na slici 4.35. prikazan spektar čiste stearinske kiseline, dok su u tablici 4.17. prikazana apsorpcijska područja karakteristična za skupine karboksilne kiseline.



Slika 4.35. FTIR spektar čiste stearinske kiseline

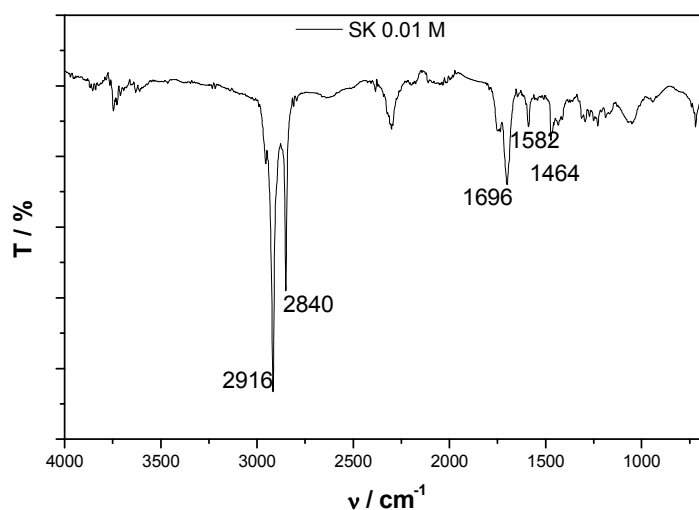
Tablica 4.17. Apsorpcijska područja skupina karboksilnih kiselina⁹⁶

| SKUPINA | VALNI BROJ / cm^{-1} |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| C–O | 1315 – 1200 |
| COH | 1440 – 1390 |
| C=O | 1670 - 1820 |
| COO ⁻ (simetrična) | 1470 - 1360 |
| COO ⁻ (antisimetrična) | 1650 - 1550 |
| O–H | 3600 - 3200 |
| CH ₂ | 3000 - 2750 |



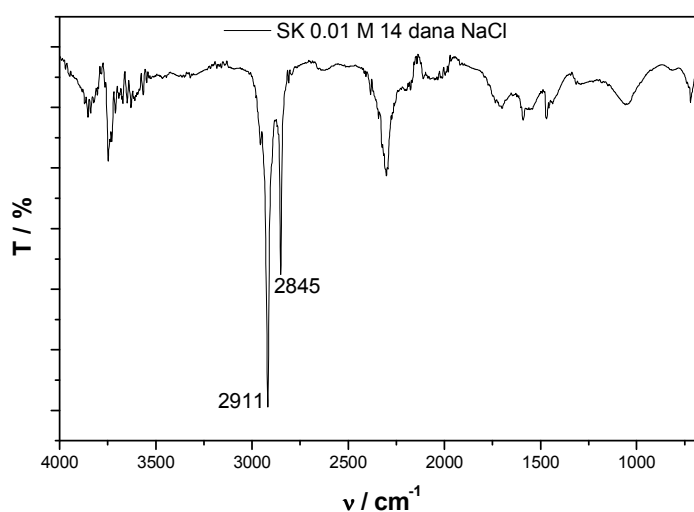
Slika 4.36. FTIR-ATR spektar A20h uzorka

FTIR-ATR spektar A20h uzorka pokazuje apsorpcijske vrpce pri vrijednostima 2914 i 2850 cm^{-1} koje su karakteristične za simetrične i antisimetrične vibracije CH_2 skupine. Istraživanja su pokazala da ukoliko su vrijednosti $\text{CH}_2(\text{sim}) \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$ i $\text{CH}_2(\text{antisim.}) \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ na površini je vezan dobro uređen sloj okarakteriziran alkilnim lancima u trans konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom.^{64,106,113} Kao što se vidi iz prikazanih rezultata, vrijednosti vibracijskih istežanja CH_2 skupine su 2850 i 2914 cm^{-1} što kod uzorka A20h ukazuje na dobro uređen sloj. Odsutnost vrpce na 1700 cm^{-1} te prisutnost vrpce karakterističnih za COO^- simetrične i antisimetrične vibracije pri vrijednostima 1470 i 1585 cm^{-1} upućuju na to da je došlo do disocijacije karboksilne adhezijske skupine te da je ona vezana na površinu bakar niklene legure preko dva kisikova atoma, odnosno bidentatno.^{64, 96, 106}



Slika 4.37. FTIR-ATR spektar P uzorka tretiranog SK 0.01 M

Vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR-ATR spektru P uzorka upućuju na kombinaciju mono- i bidentatnog vezanja na površinu CuNi legure. Naime, prisutnost vrpce pri 1464 cm^{-1} karakterizira simetrični način vezanja karboksilatne skupine, primjer vezanja prikazan je u teorijskom dijelu, slika 2.9., način vezanja D, dok prisutnost vrpce pri 1582 cm^{-1} predstavlja antisimetričnu vibraciju COO^- skupine i monodentatni način vezanja. Vrpca pri vrijednosti 1696 predstavlja $\text{C}=\text{O}$ skupinu. Iz analiziranih vrpca može se zaključiti da je stearinska kiselina vezana kombinirano, preko jednog i preko dva kisikova atoma na površinu. Također, vrijednosti vrpca karakterističnih za vibracije CH_2 skupine ukazuju da uređeni sloj prekriva površinu CuNi legure.



Slika 4.38. P uzorak nakon 14 dana u 3% NaCl-u

FTIR-ATR spektar dan na slici 4.38. pokazuje da i nakon 14 dana izlaganja NaCl-u na površini legure i dalje postoji uređeni sloj kao i na tretiranoj leguri neposredno prije izlaganja što potvrđuje zaključke prethodnih ispitivanja.

4.2. Zasićene masne kiseline - usporedba stearinske i palmitinske kiseline

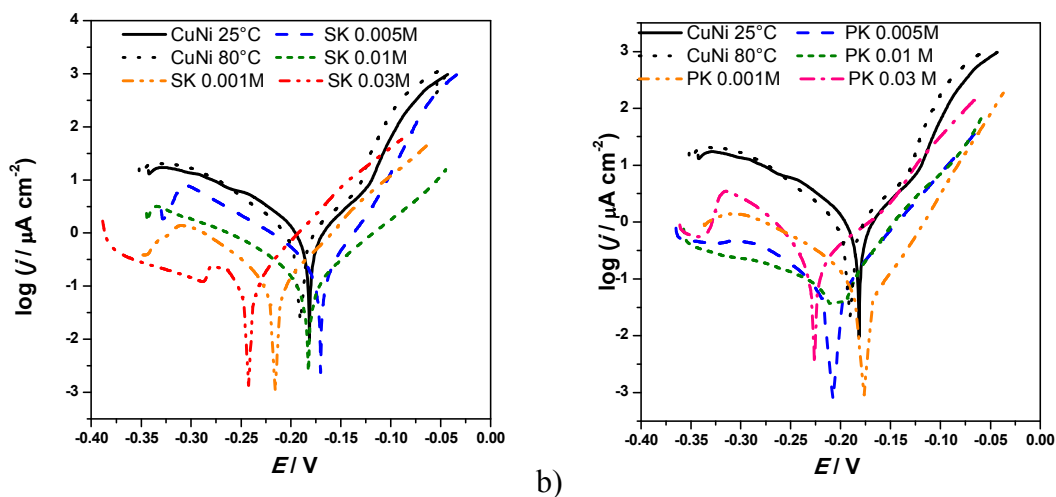
U prethodnom poglavlju pokazano je da način pripreme monosloja značajno utječe na njegovu strukturu, a time i na stupanj zaštite od korozije koji nastali organski film pruža CuNi leguri. Kako je postupak kod kojeg se sva tri koraka pripreme odvijaju pri povišenoj temperaturi dao najbolje rezultate (P uzorak) on će se koristiti u daljnjim ispitivanjima.

U ovom poglavlju istraživana je utjecaj duljine alkilnog lanca i koncentracije karboksilne kiseline na svojstva nastalog sloja. Poznato je da je nastajanje uređene strukture monosloja, između ostalog, posljedica privlačnih van der Waalsovih sila između molekula alkilnog lanca zbog kojih dolazi do uspravljanja lanca i nastanka gusto pakiranih kristaliničnih struktura. Jačina van der Waalsovih interakcija raste s dužinom alkilnog lanca pa SAM-ovi molekula s kraćim lancem imaju neuređeniju strukturu.⁵³

Utjecaj koncentracije organskog spoja u otopini uglavnom se dovodi u vezu s vremenom trajanja adsorpcije²², tj. za postizanje potpune pokrivenosti površine monoslojem organskih molekula trebat će dulje vrijeme ako se adsorpcija odvija u razrijeđenijoj otopini odnosno kraće vrijeme ako se koriste koncentrirane otopine. Ipak, radovi nekih autora pokazuju da koncentracija ima utjecaj na zaštitna svojstva nastalih monoslojeva.³⁴

4.2.1. Elektrokemijska mjerenja

U ovom poglavlju ispitivano je formiranje SAM-ova palmitinske i stearinske kiseline koje se razlikuju samo u duljini alkilnog lanca (slika 3.3. a) i b)). Ispitane su četiri koncentracije ovih kiselina 0,001 M, 0,005 M, 0,01 M i 0,03 M. Polarizacijske krivulje na netretiranim i tretiranim uzorcima snimane su nakon sat vremena stabilizacije u 3% otopini NaCl-a. Na slici 4.39. prikazane su polarizacijske krivulje snimljene na uzorcima tretiranim s po 4 koncentracije stearinske i palmitinske kiseline. Na oba grafa tretirani uzorci uspoređeni su s dva netretirana uzorka, CuNi 25 i CuNi 80.



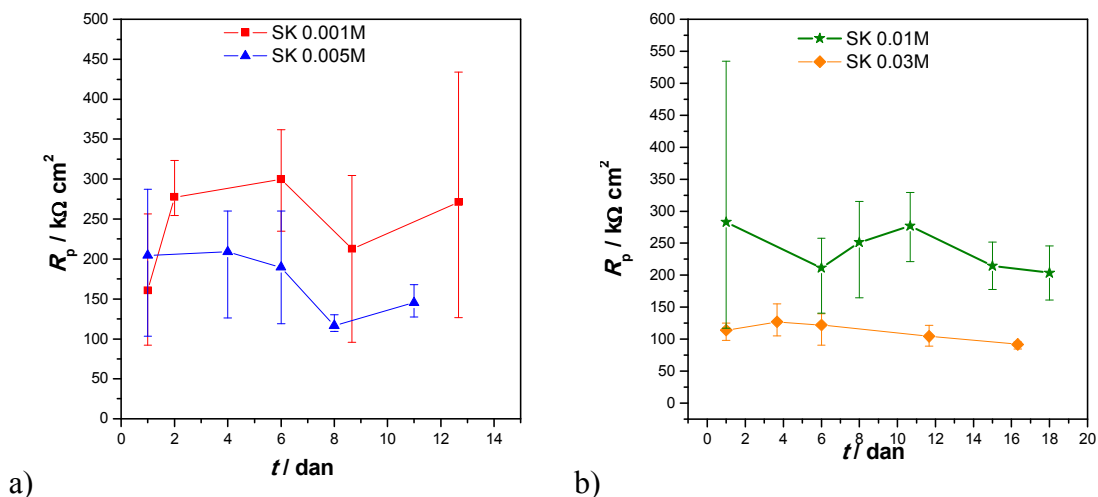
Slika 4.39. Polarizacijske krivulje CuNi dobivene ispitivanjem uzoraka tretiranim različitim koncentracijama a) stearinske i b) palmitinske kiseline

Iz grafičkih prikaza na slici 4.39. vidljivo je da sve polarizacijske krivulje, neovisno o kiselini i koncentraciji, pokazuju manje vrijednosti gustoće korozijske struje u odnosu na netretirane uzorke. Gustoće katodnih struja smanjene su kod svih koncentracija, a kod palmitinske kiseline je kod prve tri koncentracije vidljiv trend smanjenja gustoće katodne struje porastom koncentracije. Ovakav rezultat ukazuje da je formirana učinkovita barijera difuziji kisika prema površini metala. Uzorci tretirani stearinskom kiselinom ne pokazuju jasnu povezanost smanjenja gustoće katodne struje s koncentracijom iako je najveće smanjenje katodne struje na uzorku pripremljenom s najvećom koncentracijom SK. Kod uzoraka prekrivenih SAM-ovima palmitinske kiseline uočava se pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima s porastom koncentracije PK što može povezati sa sve izraženijom katodnom inhibicijom (zbog nastanka sloja s manje defekata i pora ili čak višeslojne strukture) u odnosu na anodnu inhibiciju. U tablici 4.18. prikazani su korozijski parametri za netretirane uzorke i uzorke tretirane palmitinskom i stearinskom kiselinom, dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

Tablica 4.18. Korozijski parametri za različite koncentracije palmitinske i stearinske kiseline dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

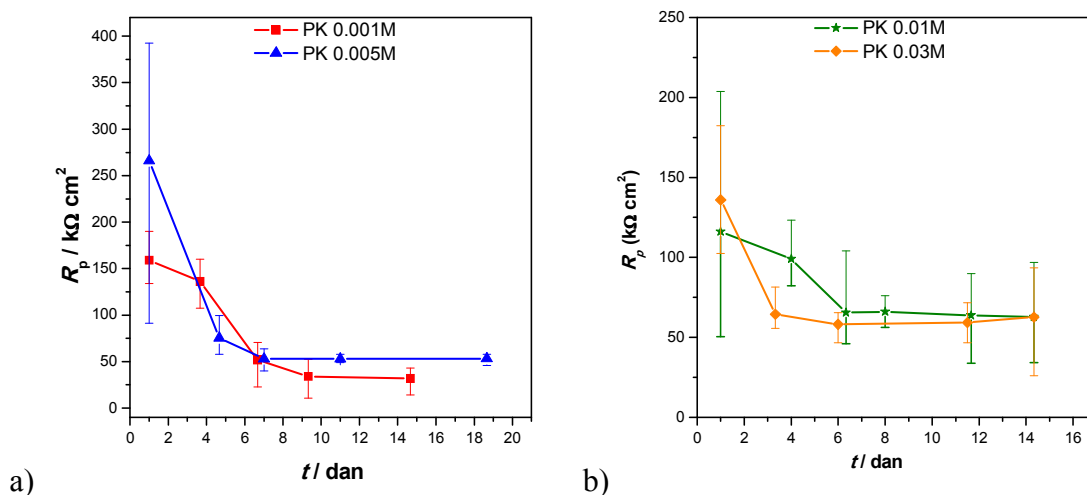
| UZORAK | E_{kor} (mV) | j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | b_a (mV dek ⁻¹) | $-b_k$ (mV dek ⁻¹) | Z (%) | | BK (mm god ⁻¹) |
|------------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | | | | CuNi 25 | CuNi 80 | |
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | - | 0,0208 |
| CuNi 80 | -180,1 | 1,150 | 61,2 | 101,2 | - | - | 0,0196 |
| SK 0,001 M | -212,6 | 0,099 | 51,5 | 77,9 | 91,9 | 91,4 | 0,0017 |
| SK 0,005 M | -168,2 | 0,168 | 40,1 | 62,4 | 86,2 | 85,4 | 0,0029 |
| SK 0,01 M | -180,0 | 0,133 | 70,0 | 94,0 | 89,1 | 88,4 | 0,0023 |
| SK 0,03 M | -242,2 | 0,137 | 48,2 | 89,2 | 88,8 | 91,0 | 0,0023 |
| PK 0,001 M | -168,1 | 0,045 | 40,8 | 66,1 | 96,3 | 96,1 | 0,0008 |
| PK 0,005 M | -203,4 | 0,064 | 50,7 | 100,1 | 94,8 | 94,4 | 0,0011 |
| PK 0,01 M | -204,8 | 0,084 | 54,0 | 227,0 | 93,1 | 92,7 | 0,0014 |
| PK 0,03 M | -225,8 | 0,184 | 73,1 | 55,0 | 84,9 | 84,0 | 0,0031 |

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su gustoće korozijskih struja značajno manje u odnosu na oba netretirana uzorka. Djelotvornost zaštite kod palmitinske kiseline smanjuje se porastom koncentracije i najveća vrijednost je gotovo 96%. Ukoliko usporedimo palmitinsku kiselinu sa stearinskom, vidimo da su djelotvornosti kod stearinske nešto niže. Također treba primijetiti da je veza između djelotvornosti i koncentracije kod ove dvije kiseline različita. Naime, kod palmitinske kiseline je, kao što je već navedeno, najveća koncentracija pokazala najmanju djelotvornost, dok je kod stearinske koncentracija 0,005 M ona s najmanjom djelotvornosti, a najveća koncentracija pokazuje vrijednosti gotovo identične onima najmanje koncentracije. Osim djelotvornosti, prikazane su i brzine korozije za netretirane kao i za sve tretirane uzorke te se iz izračunatih vrijednosti vidi da je brzina korozije značajno usporena i smanjena kod svih tretiranih uzoraka. Osim ispitivanja djelotvornosti nakon sat vremena stabilizacije, provedena su mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu (slike 4.40. i 4.41.).



Slika 4.40. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za stearinsku kiselinu, dobivena polarizacijskim mjerenjima izlaganjem 3% NaCl-u

Kod uzoraka tretiranih stearinskom kiselinom najveće vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su za 0,001 M SK i 0,01 M SK dok su kod druge dvije koncentracije dobivene nešto niže vrijednosti. Ipak kroz cijelo vrijeme ispitivanja polarizacijski otpori ovih uzoraka veći su nego kod netretiranih uzoraka (slika 4.10. a)). Usporedbom rezultata polarizacijskih mjerenja u širokom i uskom području potencijala možemo zaključiti da uzorak tretiran SK 0,005 M u vremenu pokazuje bolja svojstva nego uzorak tretiran najvećom koncentracijom (0,03 M), iako je kod mjerenja u širokom području potencijala bilo obrnuto.



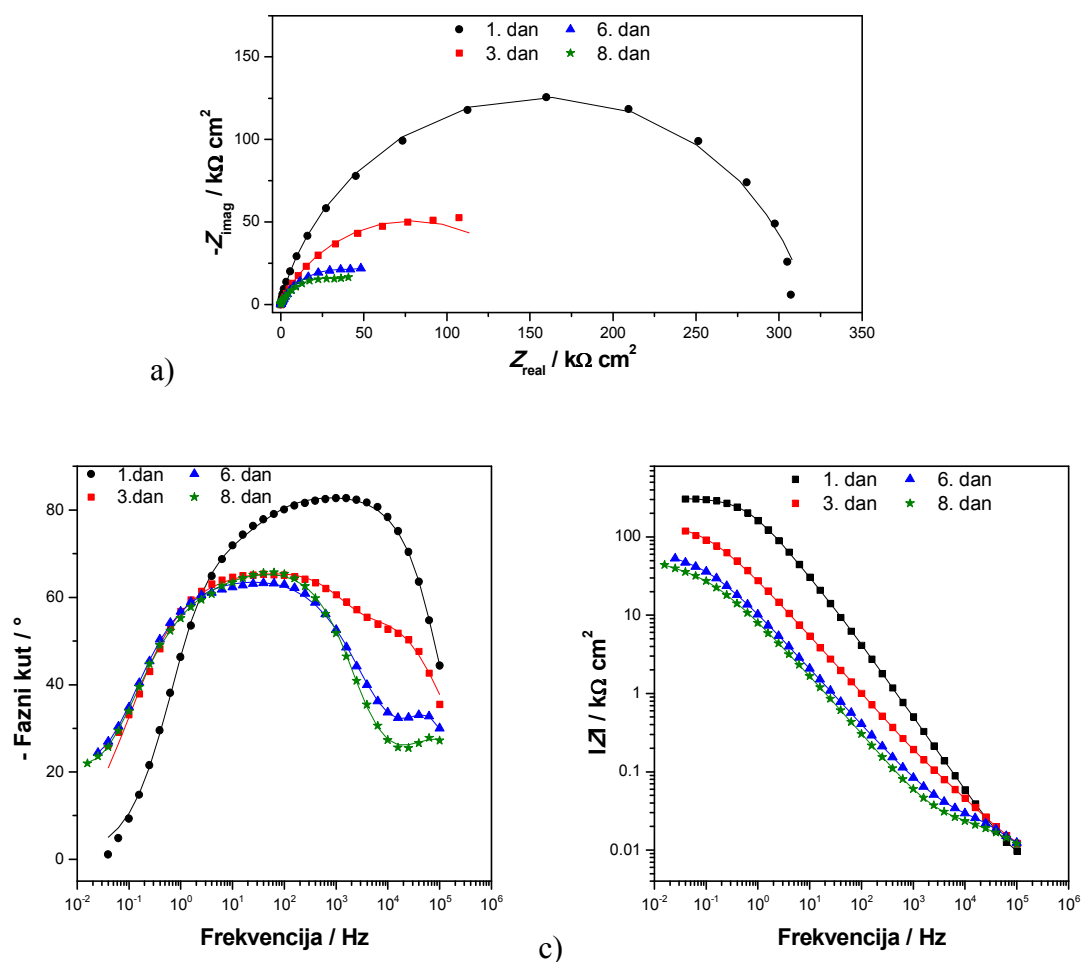
Slika 4.41. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za palmitinsku kiselinu, dobivena polarizacijskim mjerenjima izlaganjem 3% NaCl-u

Dobivene vrijednosti polarizacijskih otpora uzoraka tretiranih palmitinskom kiselinom kreću u rasponu od 100 do 250 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ za prvi dan mjerenja (mjerenje nakon sat vremena stabilizacije) i u skladu su s rezultatima danim u tablici 4.18. Iz grafičkih prikaza vidljivo je da već nakon četvrtog dana dolazi do smanjenja vrijednosti polarizacijskih otpora te da one nakon desetog dana mjerenja poprimaju vrijednosti od oko 50 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, što je slično vrijednostima netretiranih uzoraka nakon istog vremena uronjenosti.

Iako su rezultati polarizacijskih mjerenja u širokom području potencijala prednost dali zaštitnim filmovima palmitinske kiseline, polarizacijskim mjerenjem u uskom području potencijala u određenom vremenskom periodu vidljivo je da stearinska kiselina ipak pruža bolju i dugotrajniju zaštitu bakar nikal leguri.

Osim polarizacijskih mjerenja napravljena su i mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kako bi se dobio bolji uvid o korozijskom ponašanju tretiranih uzoraka ovisno o ispitivanoj koncentraciji i kiseline.

Na slici 4.42. prikazani su impedancijski spektri dobiveni za uzorak tretiran najmanjom koncentracijom stearinske kiseline.



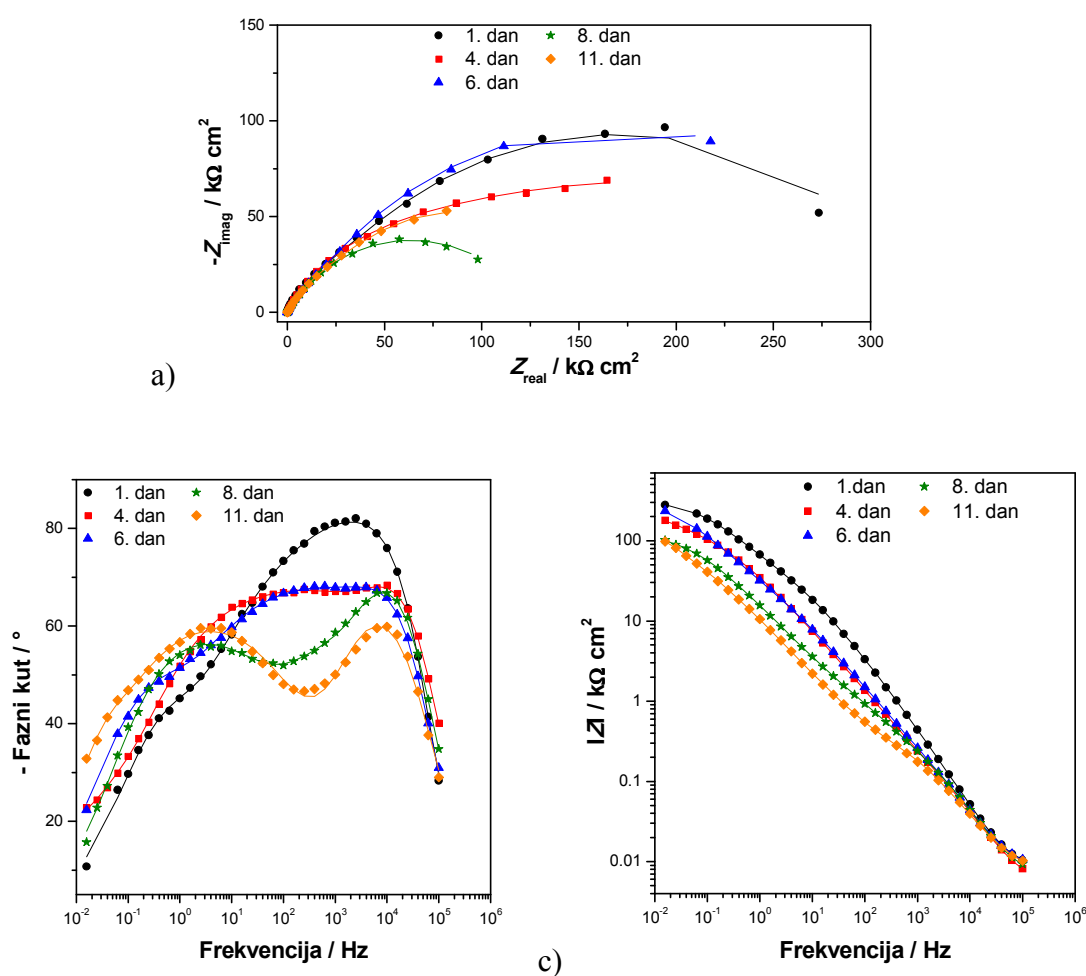
Slika 4.42. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,001 M SK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Analizom impedancijskih krivulja vidljivih na Nyquistovom grafičkom prikazu vidljivo je da vrijednost impedancije prvi dan iznosi oko $300 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, nakon čega vrijednost impedancije opada u vremenu, ali i dalje pokazuje veće vrijednosti nego netretirani uzorak. Usporedbom s rezultatima polarizacijskih mjerenja uočava se mala razlika u trendu, koja je posljedica dosta velikog rasipanja rezultata (slika 4.40.a)).

Krivulja faznog kuta prvi dan mjerenja pokazuje široki maksimum u rasponu srednjih i visokih frekvencija i može se opisati preko dvije vremenske konstante, isto kao i P uzorak kod

optimiranja procesa pripreme. Treći dan mjerenja vidljivo je proširenje maksimuma krivulje faznog kuta, uz pojavu još jednog vrha pri najvišim frekvencijama. Kao i kod P uzorka dobiveni spektar se može opisati električnim ekvivalentnim krugom koji pretpostavlja odvijanje tri procesa – transport iona kroz vanjski porozni film, unutarnji film i odvijanje korozijskog procesa.

Slika 4.43. prikazuje impedancijske spektre dobivene za uzorak tretiran 0.005 M SK.

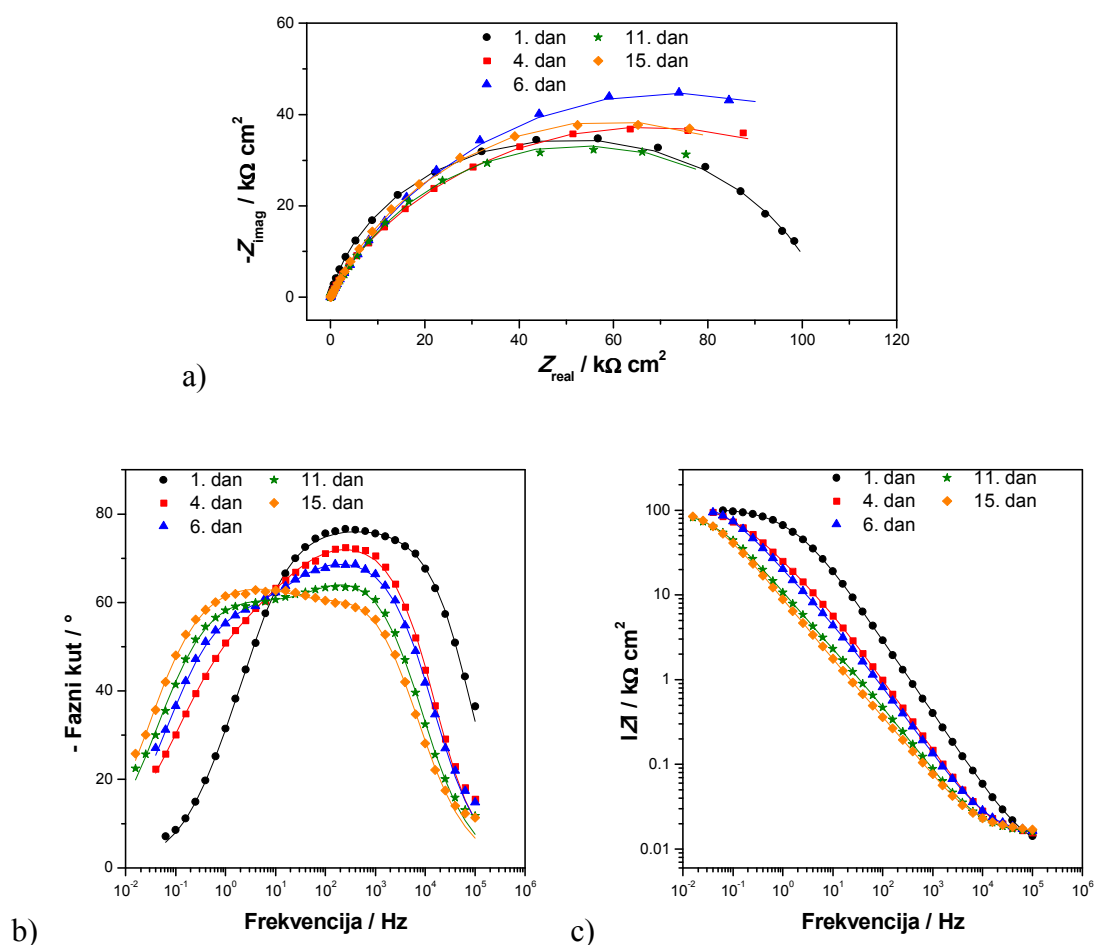


Slika 4.43. Impedancijske krivulje za P uzorak tretiran s 0,005 M SK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Iako je kod rezultata dobivenih iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije, prikazanih u tablici 4.18., koncentracija 0,005 M pokazala najmanju djelotvornost zaštite, iz polarizacijskih i impedancijskih mjerenja u vremenu vidljivo je da su vrijednosti znatno veće nego kod netretiranih uzoraka. Vrijednost impedancije najveća je prvi dan mjerenja i ima slične vrijednosti kao i najmanja ispitana koncentracija, nakon čega dolazi do variranja

vrijednosti duljim vremenom izloženosti, da bi 11. dan vrijednost impedancije iznosila oko $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Na krivulji faznog kuta jasno se vidi jedan maksimum kod visokih frekvencija te dva djelomično spojena vrha kod nižih frekvencija zbog čega se i ovi spektri mogu opisati s predloženim 3RC modelom kao i kod prethodne koncentracije. Zanimljivo je uočiti da maksimum faznog kuta pri najvišim frekvencijama postaje sve manji s vremenom izlaganja što se obično povezuje s većom poroznošću filma.

Impedancijske krivulje za koncentraciju $0,01 \text{ M}$ prikazane su na slici 4.26., pri optimiranju postupka pripreme.

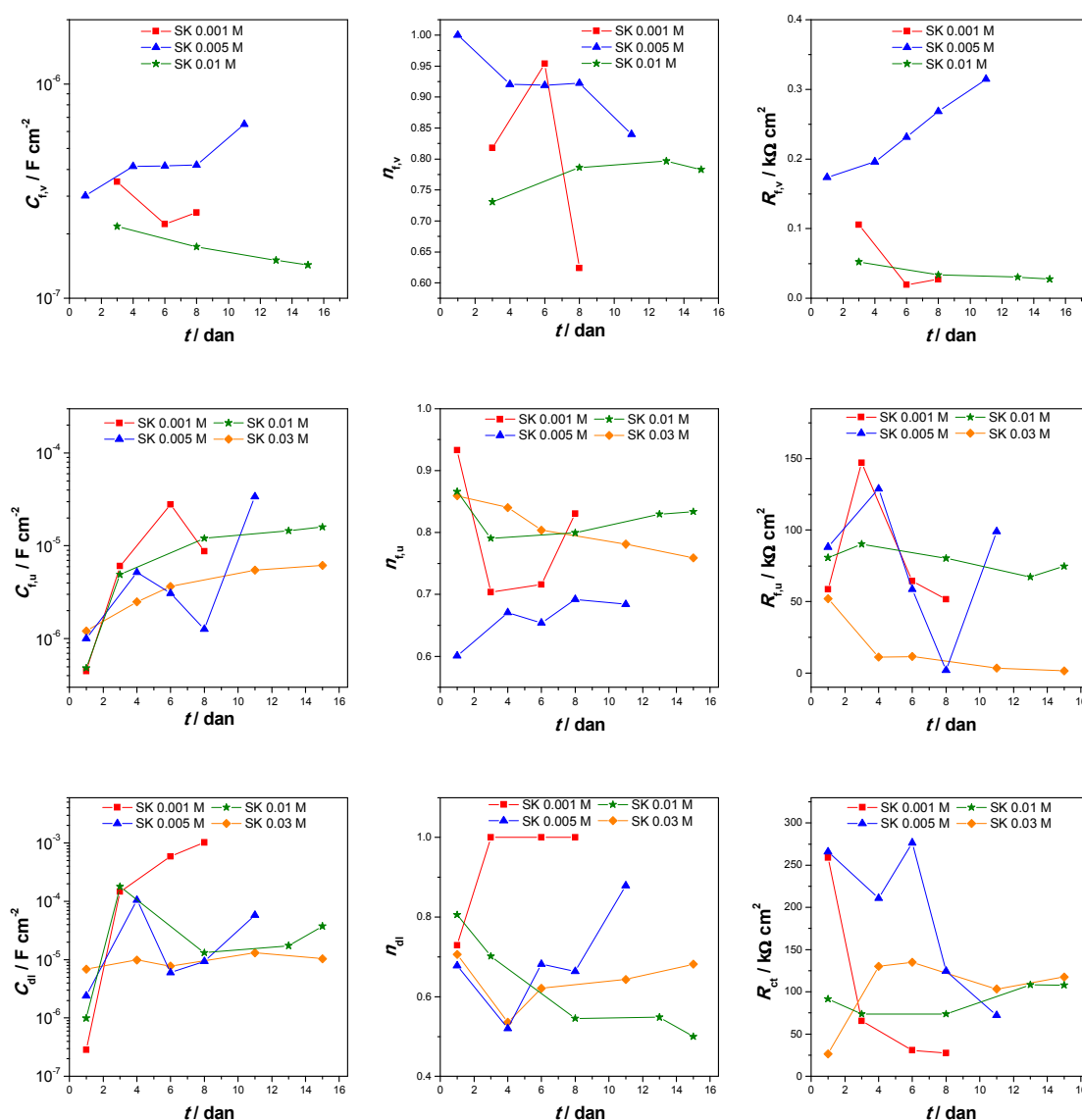


Slika 4.44. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s $0,03 \text{ M SK}$, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Kod uzorka tretiranog s $0,03 \text{ M SK}$ vrijednost impedancije je prvi dan najmanja u odnosu na prethodno ispitane koncentracije, što je u skladu s rezultatima dobivenim polarizacijskim mjerenjima u vremenu. Polumjer impedancijskog polukruga blago raste do 6. dana izloženosti, nakon čega se vrijednost ne mijenja značajnije. Kod Bodeovog prikaza faznog

kuta u vremenu vidljivo je proširenje krivulje i pomak maksimuma s viših prema nižim vrijednostima frekvencija. Kod ovog uzorka ne uočava se maksimum faznog kuta kod najviših frekvencija kao što je to bio slučaj kod prethodnih uzoraka.

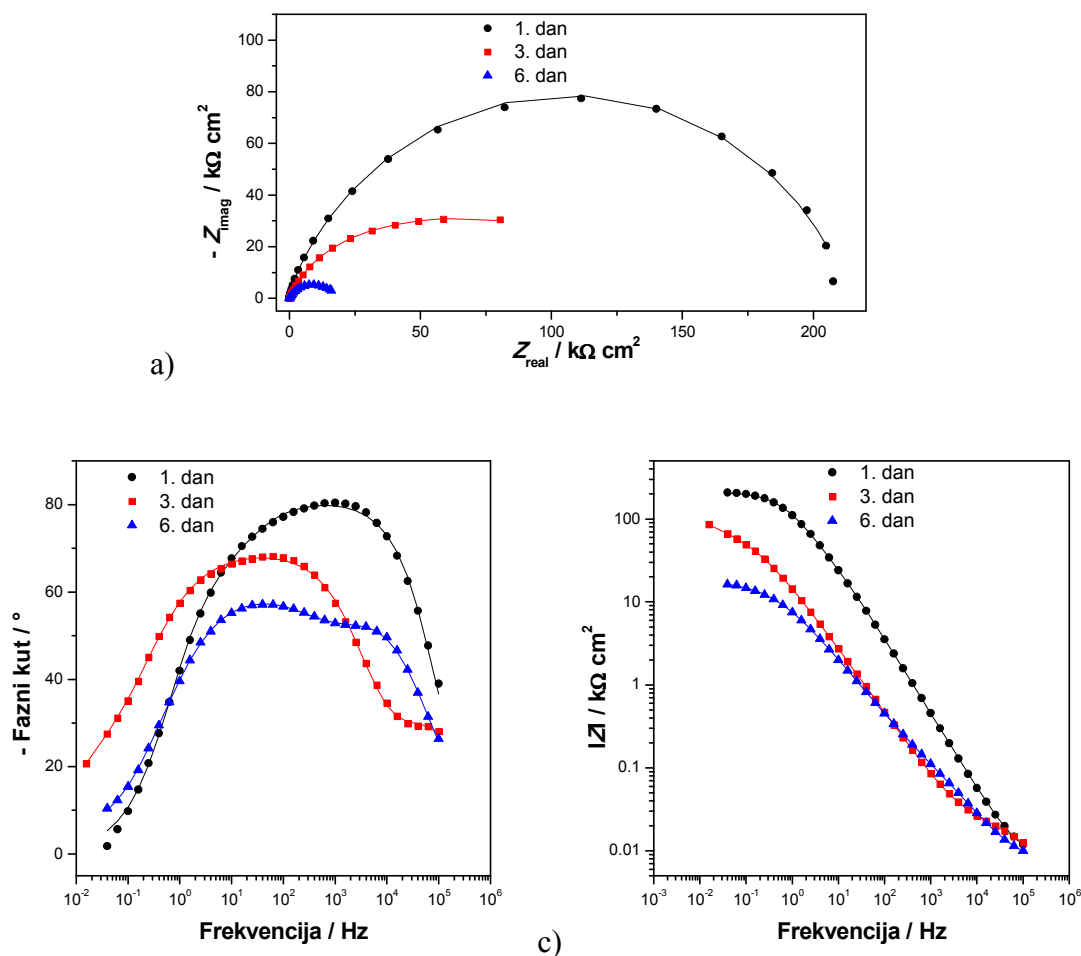
Na slici 4.45. prikazana je ovisnost impedancijskih parametara u vremenu za uzorke tretirane sa sve četiri koncentracije stearinske kiseline. Električni krugovi preko kojih su analizirani eksperimentalni rezultati prikazani su na slici 4.13.a) (2RC krug) i 4.22. (3RC krug). Spektri uzoraka tretiranih SK 0,001 i 0,01 M za prvi dan mjerenja opisani su 2RC modelom, dok su ostale dane, kao i uzorak SK 0,005 M, opisani 3RC krugom. Uzorak tretiran najvećom koncentracijom 0,03 M opisan je 2RC krugom.



Slika 4.45. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za uzorke tretirane SK različitih koncentracija

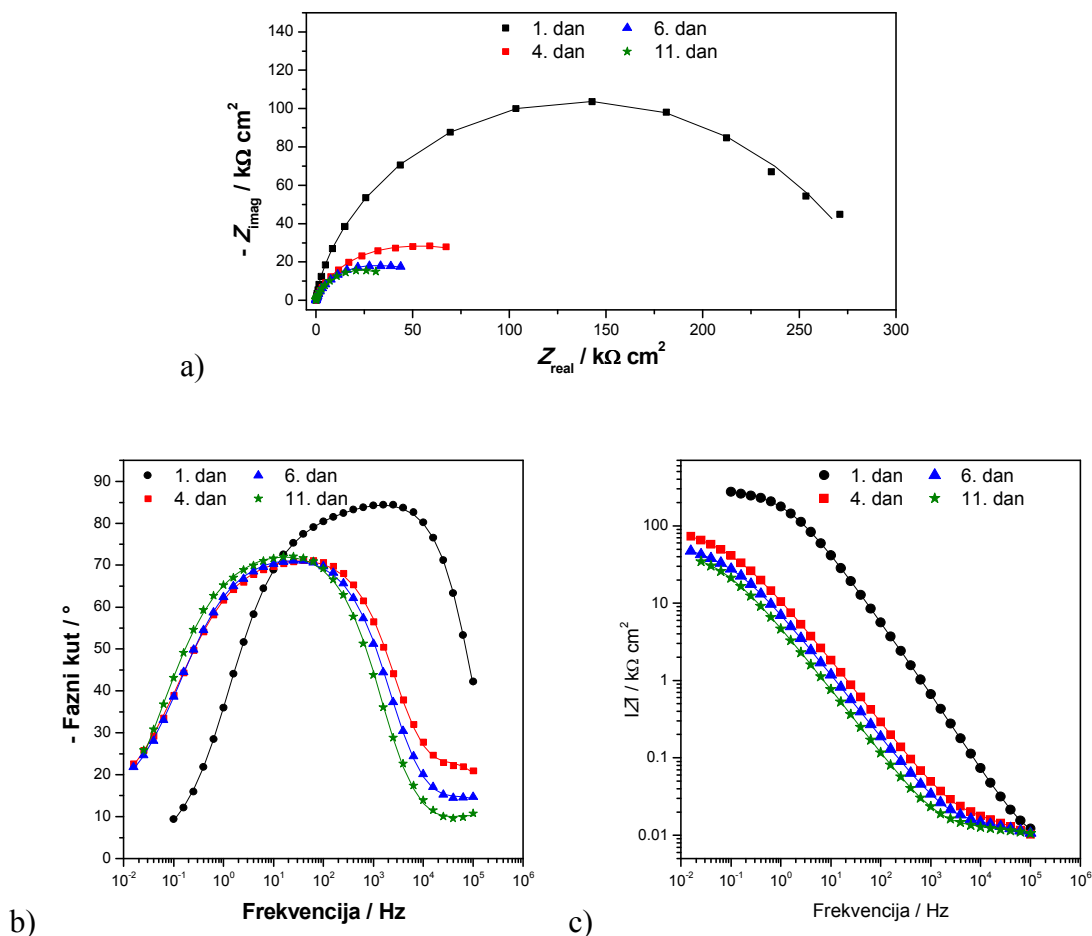
Parametri koji opisuju vanjski porozni film pokazuju niske vrijednosti otpora pora filma njegovo smanjenje u vremenu za uzorke 0,001 i 0,01 M SK uz istovremeno povećanje debljine filma. Kod uzorka SK 0,005 M javlja se obrnuti trend, tj. debljina filma se smanjuje, a otpor raste. Ako se promatraju parametri koji opisuju unutarnji film kod svih uzoraka dolazi do porasta vrijednosti kapaciteta filma što se može povezati s ulaskom vode u pore filma, što je u skladu s opadanjem vrijednosti otpora filma u vremenu. Ovaj pad je najmanje izražen kod koncentracije 0,01 M, dok kod uzorka za koncentraciju 0,03 M, SK otpor značajno opada u vremenu. Vrijednosti otpora prijenosu naboja za pojedine uzorke osciliraju u vremenu no treba naglasiti da cijelo vrijeme (osim u slučaju SK 0,001 M) pokazuju vrijednosti veće nego kod netretiranih uzoraka. Svi dobiveni rezultati pokazuju da priprema zaštitnog monosloja stearinske kiseline s 0,01 M otopinom rezultira nastankom zaštitnog sloja s najboljim zaštitnim učinkom te da je ta zaštita postojana u vremenu, odnosno da ne dolazi do razaranja filma tijekom izlaganja korozivnom mediju.

Impedancijska mjerenja u vremenu, provedena su i za uzorke tretirane različitim koncentracijama palmitinske kiseline, koja ima kraći lanac od stearinske kiseline (slike 4.46. – 4.49.).



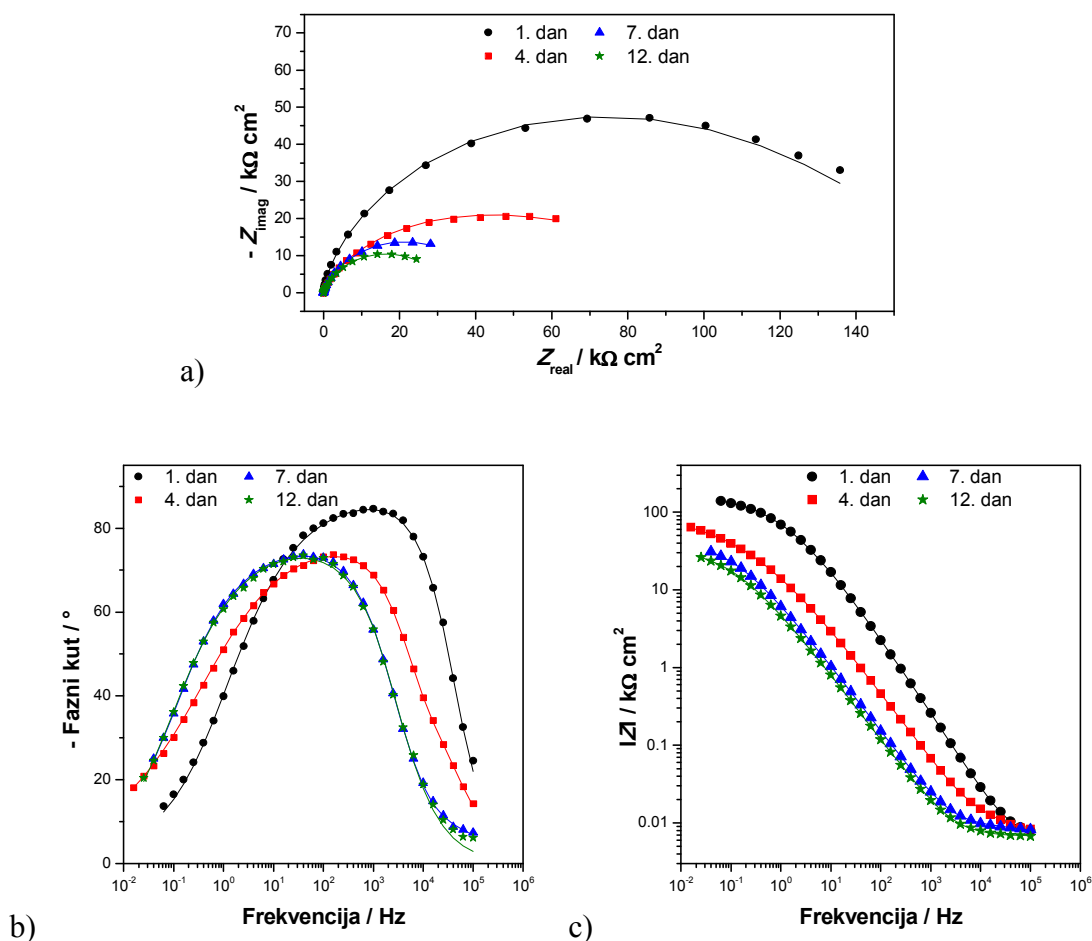
Slika 4.46. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s PK 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Kod uzorka tretiranog najmanjom koncentracijom 0,001 M nakon šest dana ispitivanja dolazi do intenzivnog smanjenja vrijednosti impedancije te su iz tog razloga prikazane samo tri krivulje. Već iz polarizacijskih mjerenja vidljivo je da nakon prvog dana mjerenja dolazi do smanjenja polarizacijskih otpora koji nakon nekog vremena poprimaju vrijednosti slične netretiranim uzorcima. Zanimljivo je to da je isto ponašanje prisutno kod sve četiri ispitane koncentracije. Promjena izgleda krivulje faznog kuta u vremenu upućuje na to da je prvi dan površina elektrode prekrivena filmom palmitinske kiseline koji se postepeno desorbira, a na slobodnim površinama nastaje oksidni sloj (kao u slučaju CuNi 80).



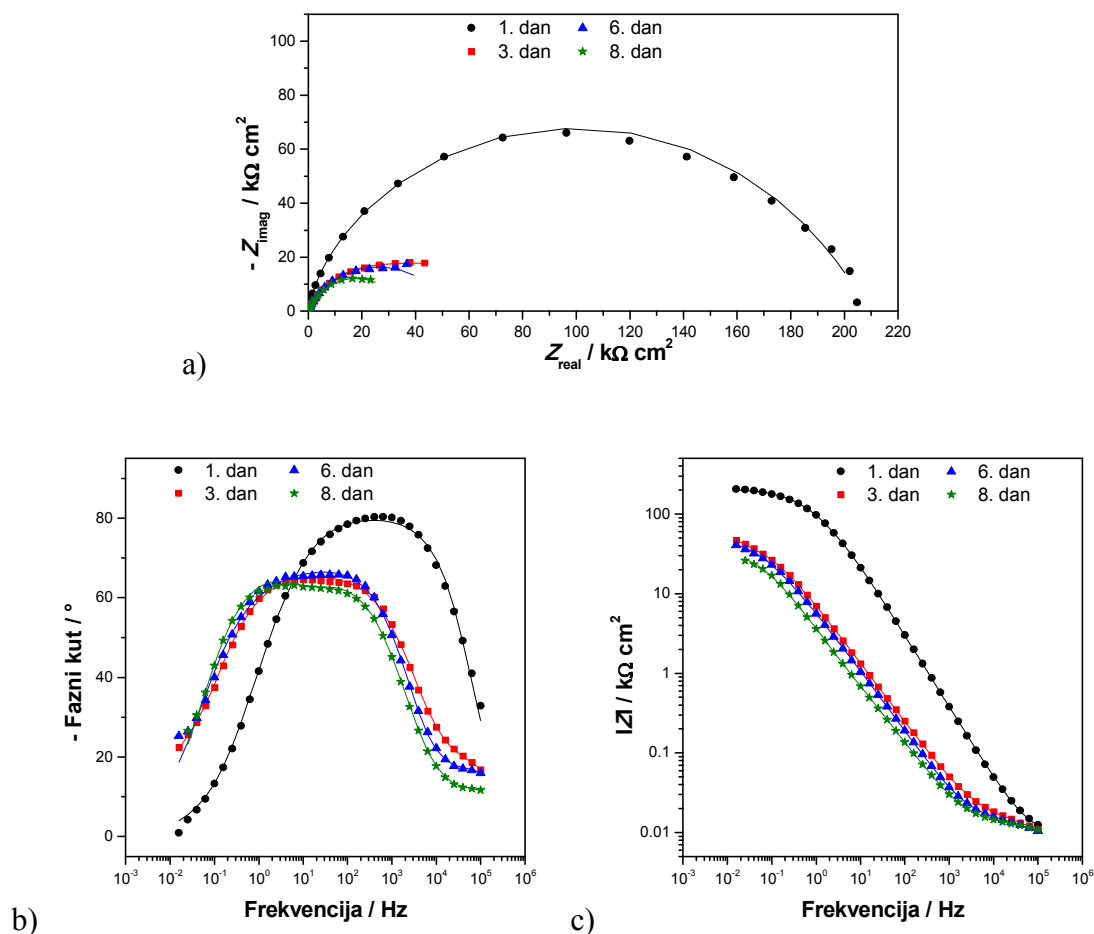
Slika 4.47. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,005 M PK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Analizom impedancijskih spektara za uzorak tretiran s 0,005 M PK dobivena je vrijednost impedancije od oko $250 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ za prvi dan mjerenja, nakon čega dolazi do smanjenja vrijednosti impedancije za gotovo pet puta. Maksimum krivulje faznog kuta prvi dan mjerenja nalazi se na višim vrijednostima frekvencija, a s vremenom se pomiče prema nižim vrijednostima, a pri visokim frekvencijama se pojavljuje dodatni, slabo izražen vrh čiji intenzitet slabi s porastom vremena izlaganja otopini NaCl-a.



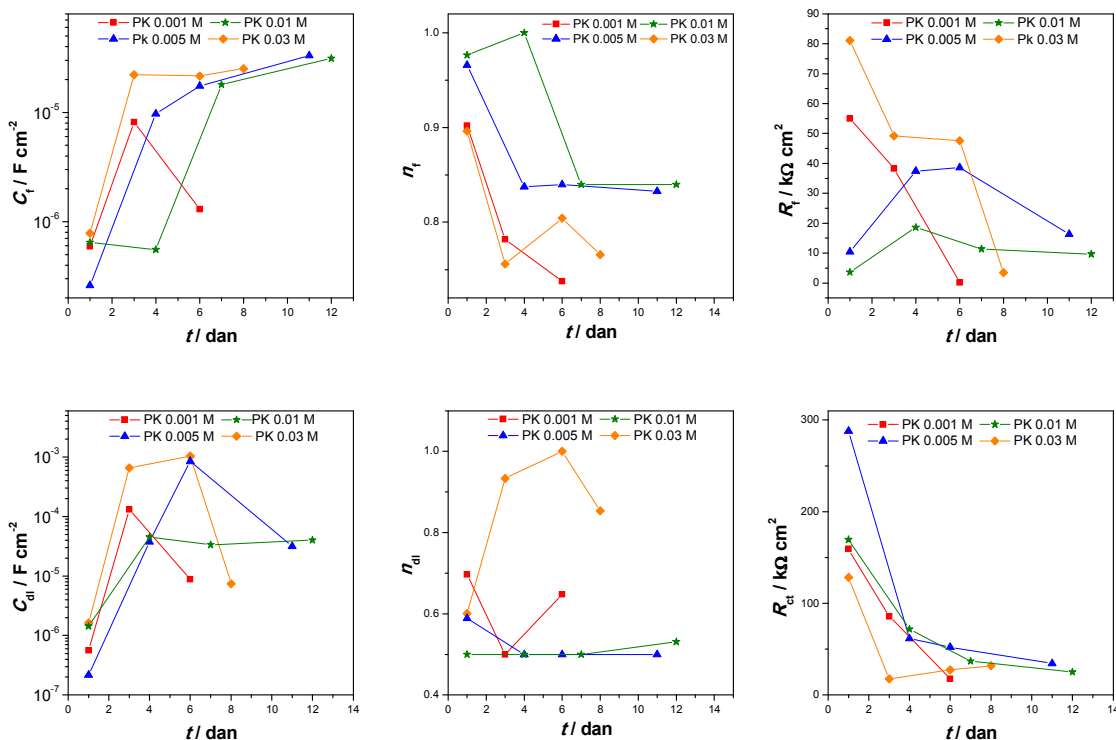
Slika 4.48. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,01 M PK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Prvi dan izlaganja vrijednost dijametra impedancijskog polukruga kod uzorka PK 0,01 M najmanja u odnosu na ostale uzorke; četvrti dan mjerenja vrijednost je duplo manja da bi već sedmi dan mjerenja dostigla iste vrijednosti kao i kod netretiranih uzoraka. Prvi i zadnji dan mjerenja eksperimentalni rezultati analizirani su preko 2RC kruga, dok su dva srednja mjerenja analizirana preko 3RC kruga koji pretpostavlja postojanje vanjskog poroznog filma.



Slika 4.49. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,03 M PK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Iz Nyquistovog prikaza impedancijskog spektra za uzorak tretiran s 0,03 M PK uočava se vrijednost impedancije od oko 200 kΩ cm² za prvi dan mjerenja, dok već 3. dan dolazi do pada vrijednosti impedancije na 40 kΩ cm². Kod ove koncentracije, isto kao i kod ostalih, vidljiv je gubitak djelotvorne zaštite već nakon prvog dana uronjenosti u NaCl. Krivulja faznog kuta kao i kod ostalih uzoraka prvi dan ima maksimum pri višim vrijednostima frekvencija, dok su preostale dane veoma sličnog oblika i pomaknute prema nižim vrijednostima frekvencija.



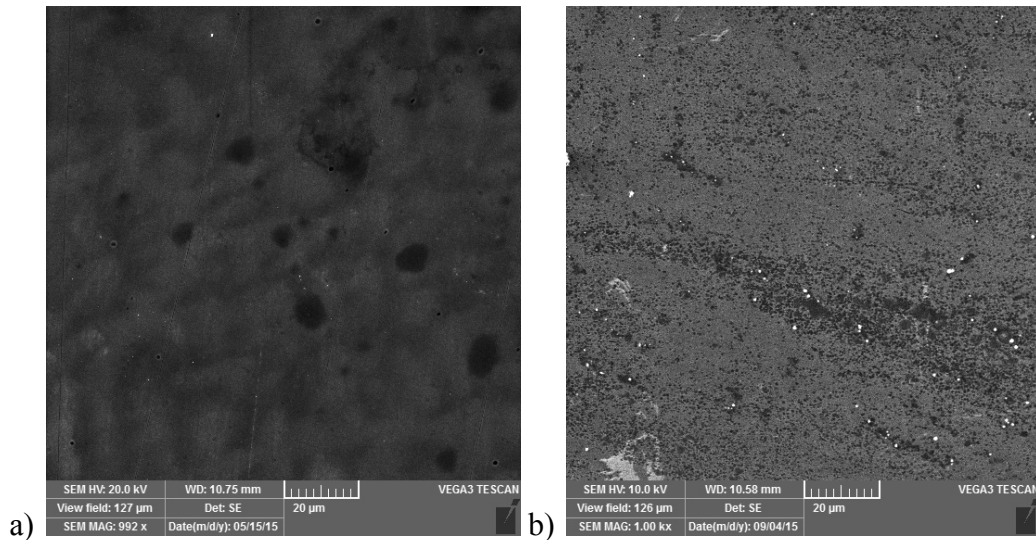
Slika 4.50. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za uzorke tretirane PK različitih koncentracija

Kapacitet filma kod svih koncentracija pokazuje porast u vremenu dok otpor filma opada, što odgovara ulasku vode u pore filma. Samo kod najmanje koncentracije PK treći dan se primjećuje obrnuti trend, kako je već primijećeno ovdje se najvjerojatnije radi o nastanku oksida. Otpor prijenosu naboja nakon prvog dana mjerenja pada kod svih uzoraka te već nakon 8 dana poprima vrijednosti slične onima kod netretiranog CuNi 80 uzorka, kapacitet dvosloja analogno se mijenja te najprije poraste u vremenu, a zatim poprima slične vrijednosti kao kod CuNi 80.

4.2.2. Analiza površinskih karakteristika

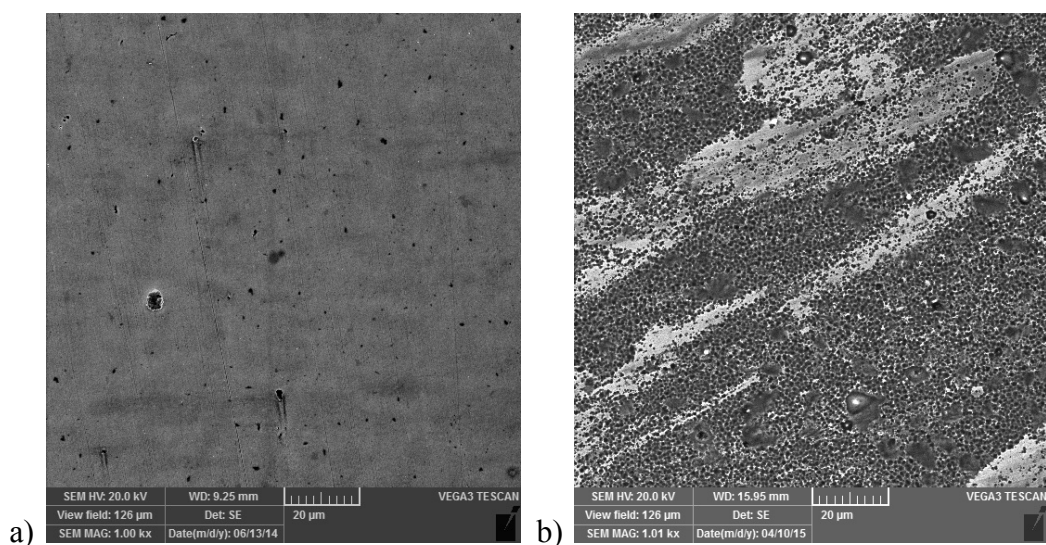
Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražnom elektronskom mikroskopijom snimljeni su uzorci tretirani stearinskom i palmitinskom kiselinom najmanje koncentracije, prije i nakon 10 dana uronjenosti u NaCl-u, pri povećanju 1000x, a mikroskopske slike prikazane su na slikama 4.51. i 4.52.



Slika 4.51. SK 0,001 M povećanje 1000x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u

Uzorak tretiran SK nakon pripreme pokazuje veoma mali broj pukotina u sloju, uz zaostale tragove sušenja na uzorku. U odnosu na netretirani uzorak, površina nakon tretiranja SK ima manji broj pukotina. Međutim, nakon 10 dana u NaCl-u vidljive su pukotine u sloju i nastanak manje količine korozivskih produkata, ali i dalje površina izgleda značajno bolje nego kod netretiranog uzorka. Kod 0,001 M SK neposredno prije desetog dana izloženosti polarizacijski otpor smanjuje i ako se pretpostavi da je slično ponašanje kod uzorka analiziranog na SEM-u tu pojavu može se povezati sa smanjenjem djelotvornosti uslijed prodora vode, kisika ili klorida u sloj pri čemu dolazi do stvaranja korozivskih produkata.

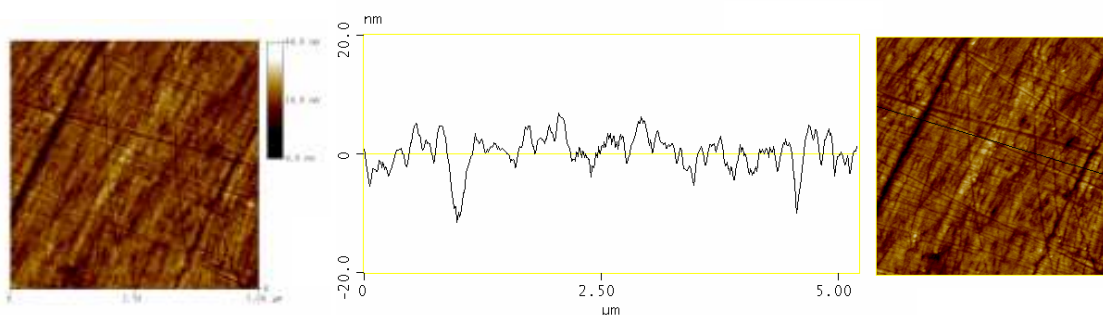


Slika 4.52. PK 0,001 M povećanje 1000x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u

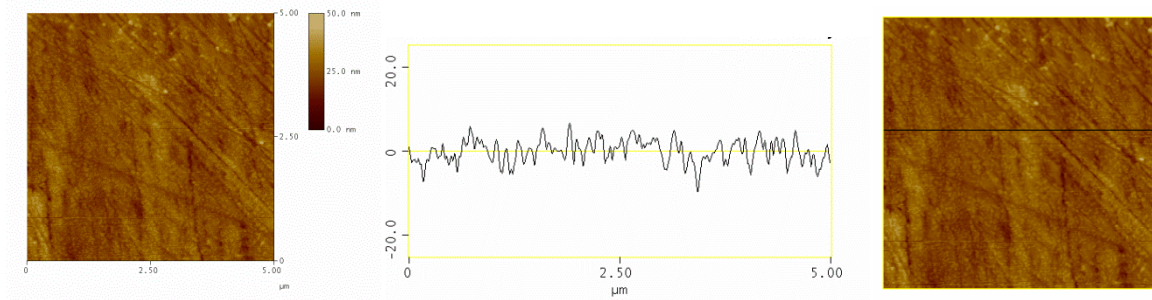
Uzorak tretiran palmitinskom kiselinom najmanje koncentracije neposredno nakon procesa formiranja sloja pokazuje postojanje pukotina u sloju, dok su nakon 10 dana izlaganja vidljivi korozijski produkti i brojna korozijska oštećenja na površini uzorka. Za palmitinsku kiselinu je i kod elektrokemijskih ispitivanja uočeno da dolazi do propadanja zaštitnog sloja i stvaranja korozijskih produkata na površini.

Mikroskopija atomskih sila

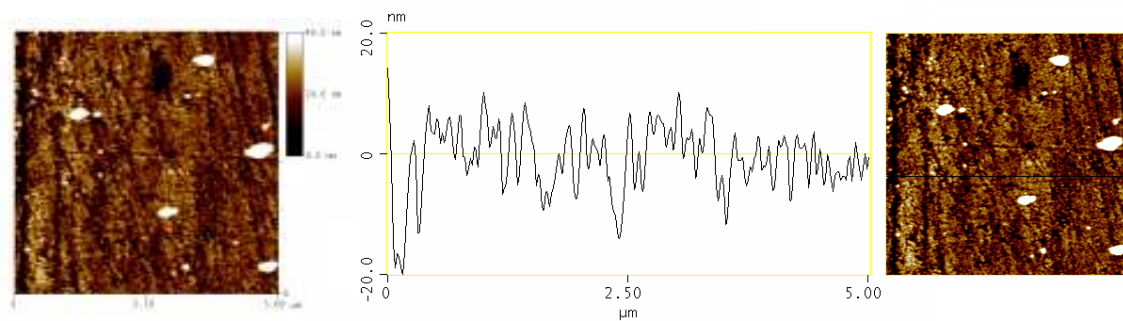
Mikroskopija atomskih sila napravljena je na CuNi 25 te na uzorcima tretiranim stearinskom kiselinom kod tri različite koncentracije. Na slikama 4.53. – 4.56. prikazani su dobiveni rezultati, a područje skeniranja iznosilo je 5 x 5 µm.



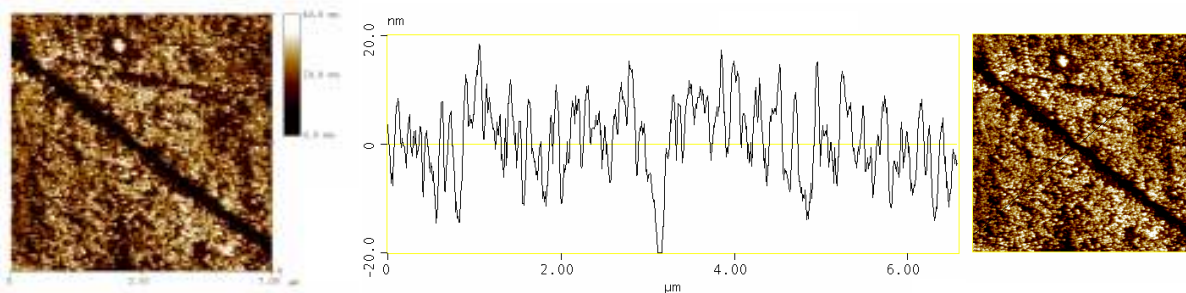
Slika 4.53. AFM slika uzorka CuNi 25



Slika 4.54. AFM slika uzorka tretiranog SK 0,001 M



Slika 4.55. AFM slika uzorka tretiranog SK 0,005 M



Slika 4.56. AFM slika uzorka tretiranog SK 0,03 M

Na AFM slikama za netretirani uzorak jasno se uočavaju brazde nastale poliranjem, kao i manji broj pukotina u oksidnom sloju. Ako se zanemare dublje brazde nastale poliranjem, razlika između najviših i najnižih točaka na ispitivanoj liniji iznosi oko 10 nm. Na uzorku tretiranom SK 0,001 M također su vidljive linije zaostale nakon poliranja, a hrapavost uzorka je slična kao kod netretiranog uzorka, što upućuje da je na površini najvjerojatnije formiran monosloj. Kod uzorka tretiranog s 0,005 M SK uočava se da je površina znatno hrapavija nego kod prethodnih uzoraka, a to je još izraženije kod najveće ispitivane koncentracije. Iz ovog proizlazi da kod veće koncentracije nastaje deblji sloj, tzv. multisloj te da površina nije homogena.

Zanimljivo je primijetiti da dubina brazda nastalih poliranjem raste s porastom koncentracije stearinske kiseline iz čega može pretpostaviti da nije došlo do vezanja kiseline na tom dijelu površine.

Kontaktni kut

Mjerenja kontaktnog kuta na uzorcima tretiranim zasićenim masnim kiselinama prikazani su u tablici 4.18.

Tablica 4.18. Vrijednosti kontaktnih kutova vode za uzorke tretirane stearinskom i palmitinskom kiselinom različitih koncentracija

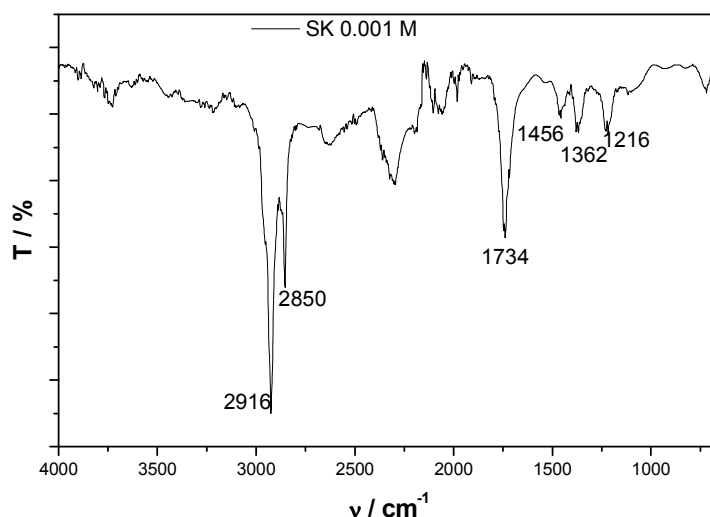
| KISELINA | UZORAK | VRIJEDNOST KONTAKTNOG KUTA / ° |
|----------------------|------------|--------------------------------|
| STEARINSKA KISELINA | SK 0,001 M | 103 ± 1 |
| | SK 0,005 M | 102 ± 2 |
| | SK 0,01 M | 105 ± 1 |
| | SK 0,03 M | 103 ± 2 |
| PALMITINSKA KISELINA | PK 0,001 M | 109 ± 1 |
| | PK 0,005 M | 105 ± 1 |
| | PK 0,01 M | 111 ± 2 |
| | PK 0,03 M | 105 ± 1 |

Kada površinu CuNi legure tretiramo stearinskom ili palmitinskom kiselinom, površina postaje hidrofobna, a sve izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta su veće od 100° i u skladu su s literaturnim podacima za dobro uređene monoslojeve karboksinih kiselina.^{66,114,115} Kod stearinske kiseline ne postoje značajne razlike između ispitivanih koncentracija, najveća vrijednost dobivena je kod uzorka tretiranog 0,01 M SK za koji elektrokemijska mjerenja daju najbolje rezultate. Kod palmitinske kiseline, najveće vrijednosti kontaktnog kuta dobivene su za koncentracije 0,001 M i 0,01 M, ali ako se ti rezultati usporede s elektrokemijskim mjerenjima dolazi se do zaključka da čak ni hidrofobniji sloj sa većim vrijednostima kontaktnog kuta ne znači najbolju i dugotrajnu zaštitu od korozije.

Na kraju se ipak može reći da kod tretiranih uzoraka ne postoji značajna razlika između rezultata dobivenih za različite koncentracije i različite kiseline.

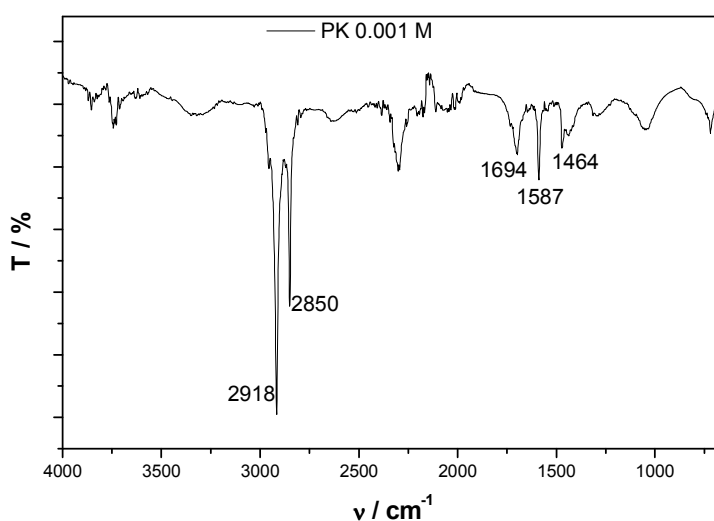
Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

FTIR-ATR spektri snimljeni su na uzorcima tretiranim stearinskom kiselinom koncentracije 0,001 M, a dobiveni spektar prikazan je na slici 4.57.



Slika 4.57. FTIR-ATR spektar za uzorak tretiran SK 0,001 M

Kao što je pojašnjeno u poglavlju 4.1. vrijednost apsorpcijske vrpce kod 1734 cm^{-1} predstavlja vibraciju C=O veze u $-\text{COOH}$ skupini, a ukazuje na to da karboksilna skupina podliježe djelomičnoj disocijaciji kako bi formirala površinski karboksilat. Osim toga, prisutnost simetričnih vibracija COO^- skupine pri 1456 cm^{-1} i 1362 cm^{-1} ukazuju na vezanje karboksilne kiseline preko dva kisikova atoma. Uz bidentatni način vezanja, molekule tvore uređeni sloj jer dobivene vrijednosti odgovaraju vrijednostima karakterističnim za uređeni sloj $\nu_{\text{CH}_2(\text{sim})} \leq 2850$ i $\nu_{\text{CH}_2(\text{antisim.})} \leq 2918$.



Slika 4.58. FTIR-ATR spektar uzorka tretiranog PK 0,001 M

Kod uzorka tretiranog palmitinskom kiselinom, kao i kod uzorka tretiranog stearinskom, vidljive su apsorpcijske vrpce čije vrijednosti upućuju na dobro uređeni sloj (2918 cm^{-1} i 2850 cm^{-1}). Međutim, način vezanja kod PK je kombinacija mono- i bidentatnog načina vezanja, kao što upućuju vrijednosti apsorpcijskih vrpce pri 1694 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1587 cm^{-1} (antisim COO^-) i 1464 cm^{-1} (sim. COO^-).

Rezultati dobiveni u ovom poglavlju upućuju na zaključak da u 0,001 M otopini stearinske kiseline nastaje uređeni monosloj s vrlo malim udjelom defekata. S povećanjem koncentracije stearinske kiseline dolazi do nastanka debljih – višeslojnih struktura što objašnjava činjenicu zašto je kod tih uzoraka izraženija inhibicija katodne reakcije. U kontaktu s vodenim medijem vjerojatno dolazi do odvajanja vanjskih dijelova sloja (vrhova) kao i preslagivanja molekula na površini u povoljnije konformacije. Iako vanjski film ne pokazuje veliki otpor para, moguće je da on ipak djeluje povoljno na zaštitna svojstva cijelog sloja jer smanjuje kontakt monosloja vezanog uz površinu legure s vodenom otopinom i tako smanjuje njegovu disocijaciju s površine. Ovaj sloj nije kemijski vezan za površinu kao unutrašnji monosloj, ali i između molekula u vanjskom sloju postoje izražene privlačne sile zbog čega je on otporan na ispiranje etanolom. Iz elektrokemijskih ispitivanja nije dobivena definirana ovisnost zaštitnih svojstava filma stearinske kiseline o koncentraciji. Može se pretpostaviti da je broj defekata u tako nastalom višeslojnom zaštitnom filmu jedan od glavnih čimbenika koji određuju njegova zaštitna svojstva.

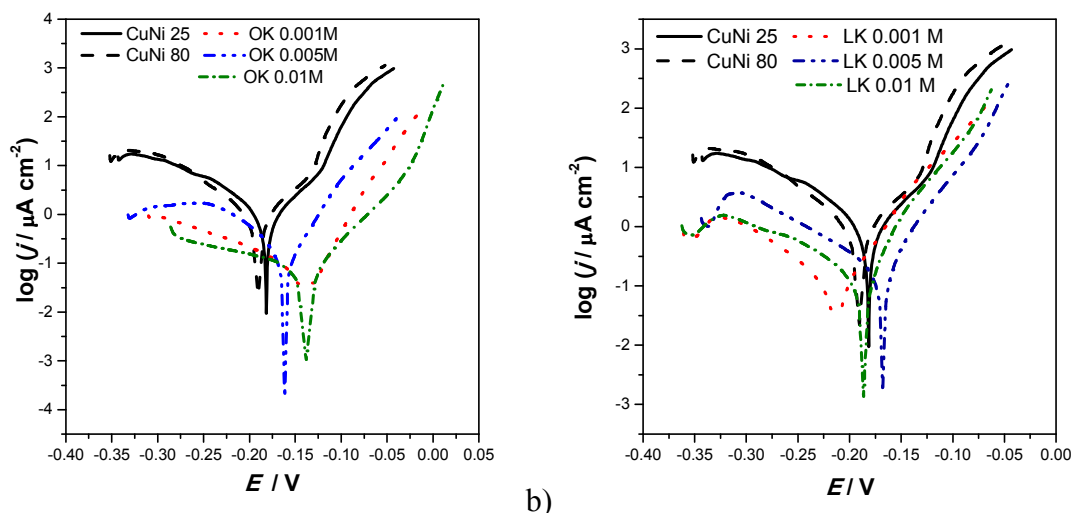
U slučaju palmitinske kiseline, iako je nastao uređen i hidrofoban monosloj, vrlo brzo dolazi do njene desorpcije s površine. Jedno od mogućih objašnjenja za razliku u ponašanju između palmitinske i stearinske kiseline je razlika u njihovoj topljivosti u vodi. Naime, topljivost u vodi opada s duljinom alkilnog lanca, pa iako je ona mala za oba spoja, ne može se isključiti njen utjecaj na stabilnost sloja stearinske kiseline.

4.3. Nezasićene masne kiseline – usporedba oleinske i linoleinske kiseline

4.3.1. Elektrokemijska mjerenja

Nakon što su provedena ispitivanja na zasićenim masnim kiselinama pri čemu je zaključeno da bolja zaštitna svojstva u vremenu pokazuje stearinska kiselina, ispitana su svojstva samoorganizirajućih slojeva oleinske (OK) i linoleinske (LK) kiseline u zaštiti od korozije bakar nikal legure. Nezasićene masne kiseline karakteriziraju dvostruke veze u lancu, a struktura oleinske i linoleinske kiseline prikazana je na slici 3.3.c) i d). Kako je kod stearinske kiseline u vremenu najveća koncentracija (0,03 M) pokazala nešto lošije rezultate, kod ispitivanja sa nezasićenim kiselinama ona nije primjenjivana.

Na P uzorku pripremljeni su samoorganizirajući slojevi OK i LK različitih koncentracija. Uz pretpostavku da se OK, koja ima jednak broj C atoma kao i stearinska, ponaša nešto drugačije od stearinske zbog strukture lanca, prva ispitivanja provedena su s 0,001 M, 0,005 M i 0,01 M OK, nakon čega je odabrana najbolja koncentracija, koja je upotrijebljena u ispitivanjima s linoleinskom kiselinom u vremenu. Polarizacijska mjerenja u širokom području potencijala napravljena su za sve tri koncentracije obje kiseline, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.59.



Slika 4.59. Polarizacijske krivulje CuNi dobivene ispitivanjem uzoraka tretiranih različitim koncentracijama a) oleinske i b) linoleinske kiseline

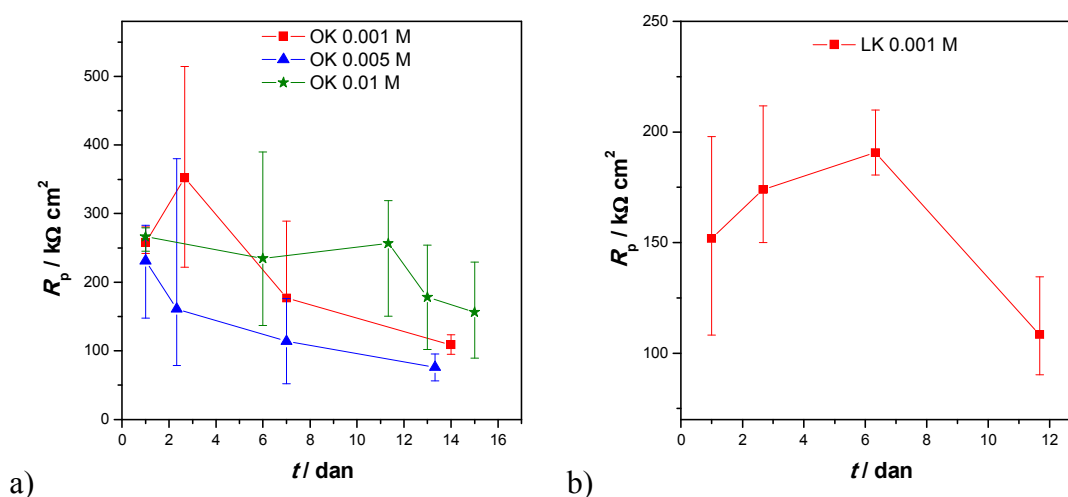
Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.59. a) vidljiv je pomak polarizacijskih krivulja tretiranih uzoraka prema višim vrijednostima potencijala te prema nižim vrijednostima gustoća korozivskih struja pri čemu je kod svih uzoraka primjetno smanjenje i anodnih i katodnih struja.

U tablici 4.19. prikazani su korozivski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije i uspoređeni su s netretiranim uzorcima.

Tablica 4.19. Korozivski parametri za različite koncentracije oleinske i linoleinske kiseline 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) | Z (%) | | BK (mm god ⁻¹) |
|------------|-------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | | | | CuNi 25 | CuNi 80 | |
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | - | 0,0208 |
| CuNi 80 | -180,1 | 1,150 | 61,2 | 101,2 | - | - | 0,0196 |
| OK 0,001 M | -139,7 | 0,072 | 40,2 | 130,2 | 94,1 | 93,7 | 0,0012 |
| OK 0,005 M | -159,4 | 0,163 | 40,0 | 76,8 | 86,6 | 85,8 | 0,0027 |
| OK 0,01 M | -134,3 | 0,072 | 54,9 | 199,3 | 94,1 | 93,7 | 0,0012 |
| LK 0,001 M | -218,7 | 0,121 | 49,9 | 84,8 | 90,1 | 89,5 | 0,0021 |
| LK 0,005 M | -168,6 | 0,180 | 41,4 | 96,9 | 85,2 | 84,3 | 0,0031 |
| LK 0,01 M | -193,2 | 0,142 | 42,2 | 90,6 | 88,4 | 87,7 | 0,0024 |

Najniže vrijednosti gustoće korozivne struje javljaju se kod OK pri koncentracijama 0,001 i 0,01 M. Kod LK najmanje gustoće korozivne struje prisutne su kod najmanje koncentracije. Ukoliko se promotri djelotvornost zaštite, najveće vrijednosti prisutne su kod OK 0,001 i 0,01 M oko 94 % u usporedbi s oba netretirana uzorka. Iako je kod ostalih uzoraka djelotvornost nešto niža i dalje su vrijednosti brzine korozije značajno niže u odnosu na netretirane uzorke. Kod linoleinske kiseline, najbolju djelotvornost pokazuje najmanja koncentracija kiseline, koja je zato ispitana i u vremenu.

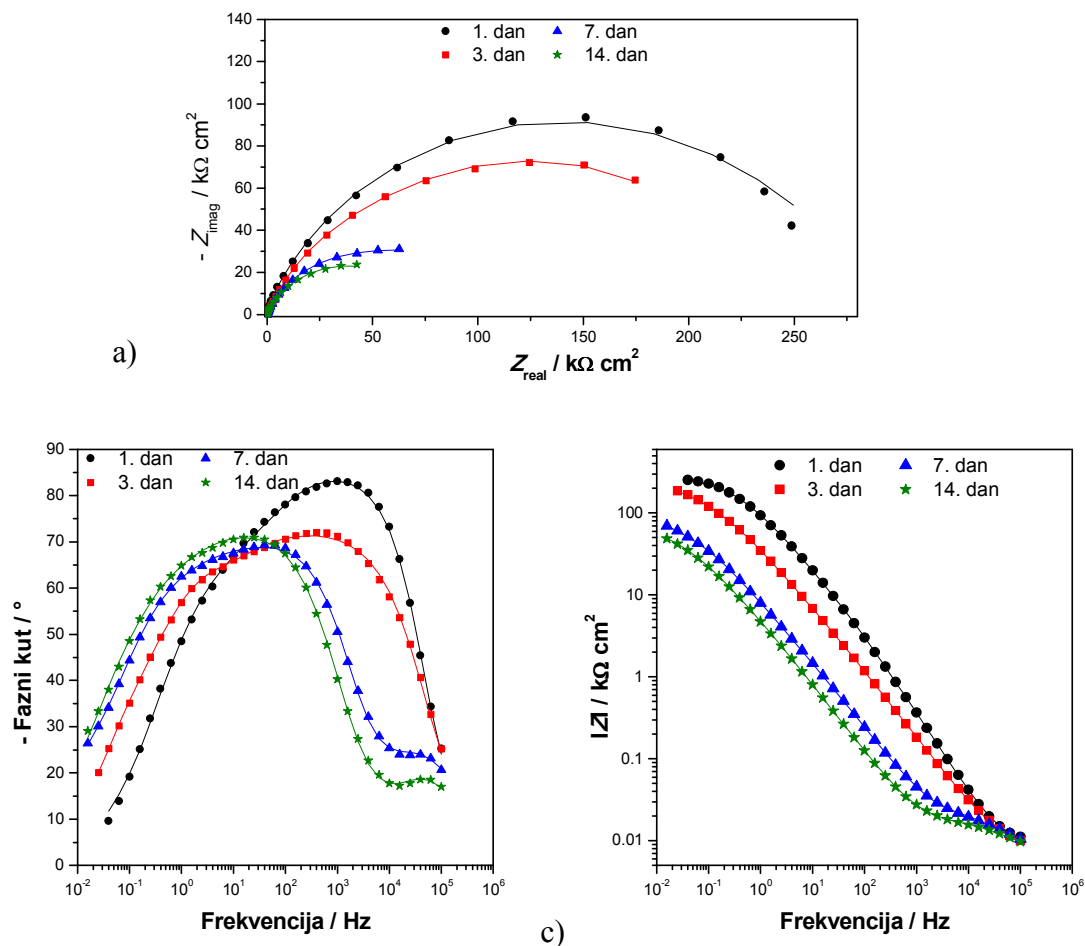


Slika 4.60. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za a) oleinsku i b) linoleinsku kiselinu, dobivena polarizacijskim mjerenjima izlaganjem 3% NaCl-u

Analizom rezultata dobivenih za OK vidljivo je da nakon 10 dana dolazi do smanjenja vrijednosti polarizacijskih otpora kod sve tri koncentracije, međutim i nakon 10 dana uzorci su zaštićeni. Prvi dan mjerenja vrijednost polarizacijskog otpora slična je za koncentracije 0,001 i 0,01 M, dok je najniža za srednju koncentraciju. Mjerenjem u vremenu potvrđeni su rezultati dobiveni polarizacijskim mjerenjem u širokom području potencijala, gdje je srednja koncentracija također pokazala najlošiju zaštitu uz najmanje vrijednosti djelotvornosti te najveće brzine korozije od sva tri uzorka.

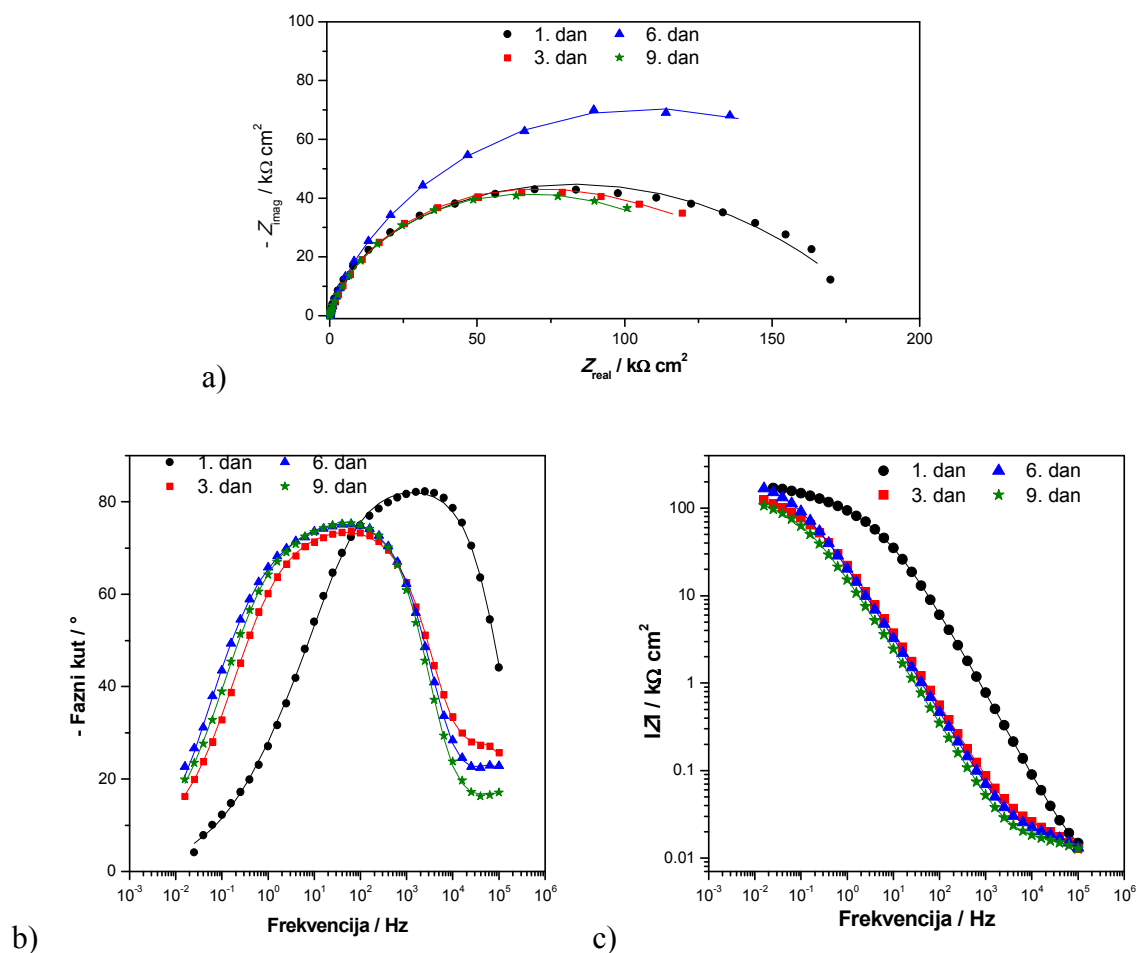
Uzorak tretiran linoleinskom kiselinom najmanje koncentracije pokazuje nešto nižu vrijednost polarizacijskog otpora prvi dan mjerenja, a nakon 10 dana izloženosti u NaCl-u vrijednosti su slične kao i kod oleinske kiseline.

Osim polarizacijskih mjerenja, napravljena su i impedancijska mjerenja u vremenu za najmanje koncentracije OK i LK, a rezultati su prikazani na slikama 4.61. i 4.62. i to Nyquistovim i Bodeovim prikazom.



Slika 4.61. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran sa OK 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

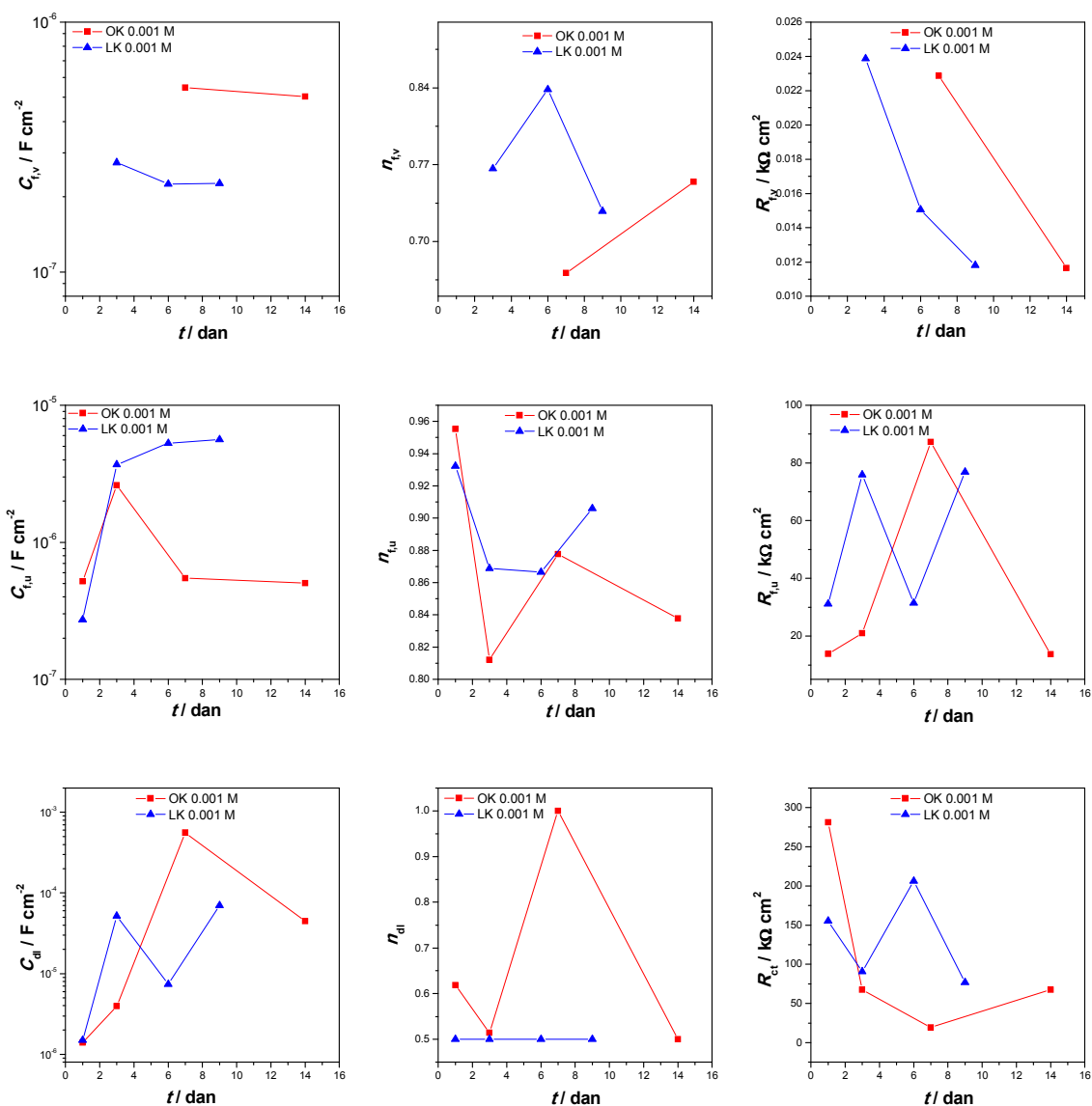
Vrijednost impedancije prvi dan mjerenja iznosi oko $250 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, nakon čega dolazi do njenog smanjenja. Prvi dan mjerenja maksimum krivulje faznog kuta nalazi se pri visokim vrijednostima frekvencija, i isto kao i krivulja koja predstavlja treći dan mjerenja, sastoji se od dvije vremenske konstante kod kojih prva opisuje film inhibitora, a druga korozijski proces. Sedmi i četrnaesti dan mjerenja pri visokim frekvencijama dolazi do pojave vrha karakterističnog za vanjski porozni film, a maksimum krivulje pomiče se prema nižim vrijednostima frekvencija. Zanimljivo je istaknuti da su dobiveni impedancijski spektri i njihova vremenska ovisnost vrlo slični onima dobivenim za uzorak tretiran s 0,001 M stearinskom kiselinom.



Slika 4.62. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s LK 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Vrijednost polumjera impedancijskog polukruga iznose oko $150 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ za sva ispitivana vremena osim za šesti dan kada su dobivene nešto veće vrijednosti. Maksimalna krivulje faznog kuta prvi dan mjerenja nalazi se pri visokim vrijednostima frekvencija. Za razliku od oleinske kiseline, a već kod drugog mjerenja dolazi do pomaka maksimuma prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu novog vrha pri jako visokim frekvencijama. Jednako kao i kod prethodno analiziranih uzoraka, prvi dan mjerenja impedancijski spektar se sastoji od dvije vremenske konstante, a ostale dane od tri vremenske konstante.

Eksperimentalni rezultati dobiveni prvi dan mjerenja uzorka tretiranog LK i prva dva mjerenja uzorka tretiranog OK analizirani su 2RC krugom (slika 4.13 a)), dok su preostala mjerenja za LK i OK analizirana 3RC krugom (slika 4.22.). Impedancijski parametri dobiveni analizom eksperimentalnih rezultata prikazani su na slici 4.64.



Slika 4.64. Ovisnost impedancijskih parametara o vremenu za OK i LK 0,001 M

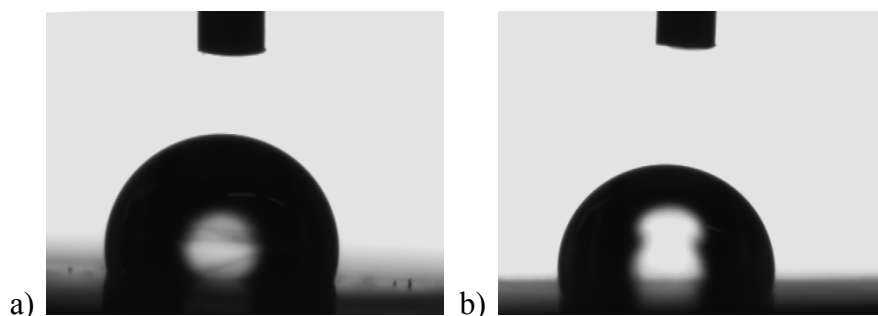
Kapacitet vanjskog poroznog filma veći je za uzorke tretirane OK nego LK, međutim kod oba uzorka dolazi do smanjenja kapaciteta u vremenu. Vrijednosti otpora vanjskog filma veoma su male i smanjuju se s vremenom za obje kiseline. Kapacitet unutarnjeg filma kod LK raste u vremenu, dok kod OK raste te nakon trećeg dana opada. Vrijednosti otpora unutarnjeg filma kod obje kiseline variraju u vremenu. Kapaciteti dvosloja kod obje kiseline variraju u vremenu, kao i otpor prijenosu naboja kod LK, dok se kod OK otpor prijenosu naboja kod OK smanjuje s vremenom izloženosti NaCl-u. Iz svega navedenog može se zaključiti da izlaganje korozivnom mediju uzrokuje postepenu desorpciju sloja oleinske kiseline s površine (značajan pad R_{ct} i R_f). Kod uzorka tretiranog linoleinskom kiselinom, ispitivanja su trajala

nešto kraće pa nije moguće isključiti mogućnost da bi i u ovom slučaju došlo do smanjenja zaštitnog učinka.

4.3.2. Analiza površinskih karakteristika

Kontaktni kut

Kontaktni kut uzoraka tretiranih nezasićenim masnim kiselinama najmanje koncentracije prikazan je na slici 4.65. Kod oleinske kiseline ispitane su tri koncentracije, a linoleinske samo dvije koncentracije.



Slika 4.65. Kontaktni kut a) OK 0,001 M i b) LK 0,001 M

Tablica 4.20. Vrijednosti kontaktnih kutova za nezasićene masne kiseline

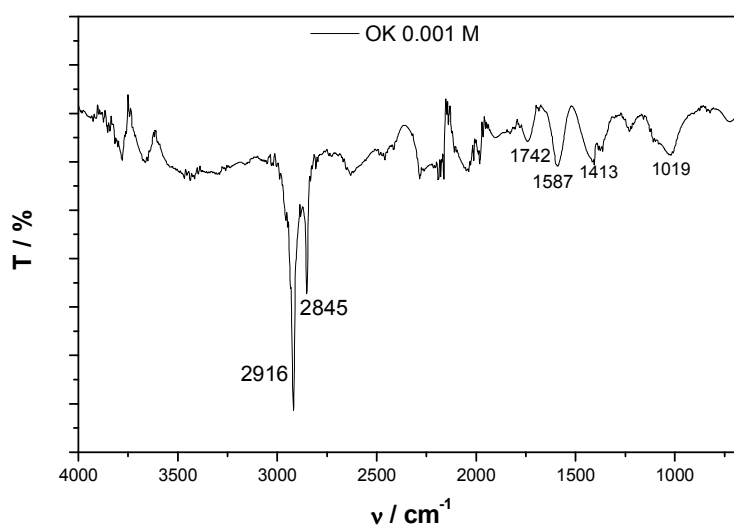
| KISELINA | UZORAK | VRIJEDNOST KONTAKTNOG KUTA / ° |
|----------------------|------------|--------------------------------|
| OLEINSKA KISELINA | OK 0,001 M | 104 ± 2 |
| | OK 0,005 M | 102 ± 0 |
| | OK 0,01 M | 103 ± 0 |
| LINOLEINSKA KISELINA | LK 0,001 M | 99 ± 5 |
| | LK 0,005 M | 104 ± 6 |

Površina tretirana linoleinskom kiselinom najmanje koncentracije ujedno pokazuje najmanju vrijednost kontaktnog kuta, 99°. Kod veće koncentracije linoleinske kiseline vrijednost kontaktnog kuta je slična ostalim kiselinama, ali je također prisutno veće odstupanje. Ovakvo ponašanje može se povezati s neravnomjernim slojem linoleinske kiseline vezanim na površinu ispitivane legure. Na dijelovima gdje je deblji sloj prisutan na površini i vrijednost kontaktnog kuta je veća. Kontakti kut uzoraka tretiranih različitim koncentracijama oleinske

kiseline sličan je vrijednostima dobivenim kod uzoraka tretiranih stearinskom kiselinom. Uočavaju se slične vrijednosti kod sve tri koncentracije, uz mala odstupanja.

Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

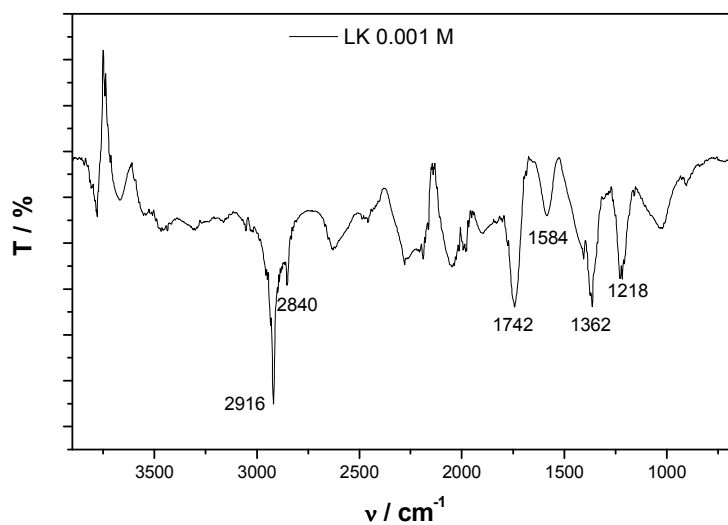
FTIR-ATR spektri nezasićenih masnih kiselina – OK i LK, najmanje koncentracije 0,001 M prikazani su na slici 4.66. i 4.67.



Slika 4.66. FTIR-ATR spektar uzorka tretiranog OK 0.001 M

Rezultati dobiveni FTIR-ATR analizom sloja oleinske kiseline na CuNi leguri ukazuju na postojanje dobro uređenog sloja. Međutim, kako OK sadrži jednu dvostruku vezu na samoj sredini lanca može se pretpostaviti da su molekule pakirane nešto rjeđe nego kod zasićenih masnih kiselina.

Iz rezultata je vidljivo da su prisutne apsorpcijske vrpce i za simetrične i za asimetrične vibracije COO⁻ skupine te da je pretpostavljeni način vezanja molekula na površinu bidentatan, odnosno preko dva kisikova atoma.

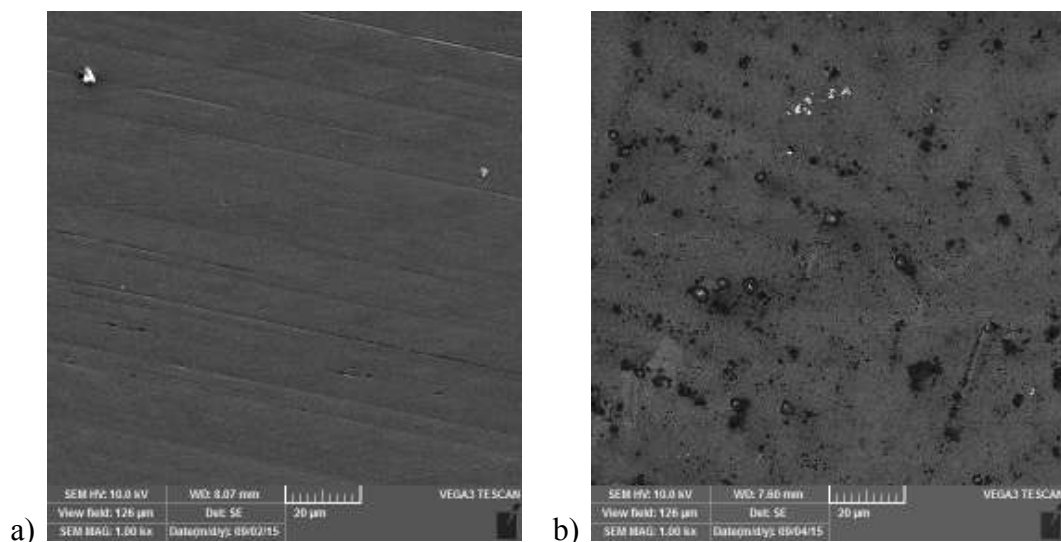


Slika 4.67. FTIR-ATR spektar uzorka tretiranog LK 0,001 M

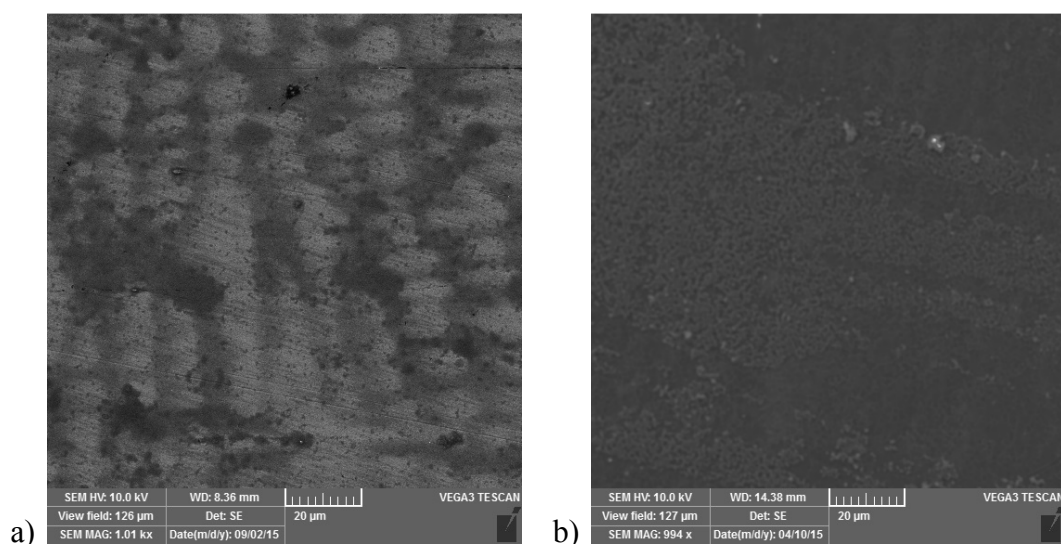
FTIR-ATR spektar uzorka tretiranog linoleinskom kiselinom pokazuje apsorpcijske vrpce nešto slabijeg intenziteta nego kod oleinske kiseline. Međutim, po vrijednostima vidimo da je sloj uređen i isto kao i OK vezan preko dva kisikova atoma ($\nu_{(C=O)} = 1742 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(COO^- \text{ antisim.})} = 1584 \text{ cm}^{-1}$ te $\nu_{(COO^- \text{ sim.})} = 1362 \text{ cm}^{-1}$), uz prisutnost vrpce na 1742 cm^{-1} i odsutnost vrpce na 1700 cm^{-1} , što upućuje na disocijaciju kiseline.

Pretražna elektronska mikroskopija

Na slikama 4.68. i 4.69. prikazani su samo uzorci tretirani najmanjom koncentracijom oleinske, odnosno linoleinske kiseline, pri čemu su kao i kod prethodnih uzoraka prikazane SEM slike prije i nakon izlaganja umjetnoj morskoj vodi.



Slika 4.68. OK 0,001 M povećanje 1000x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u



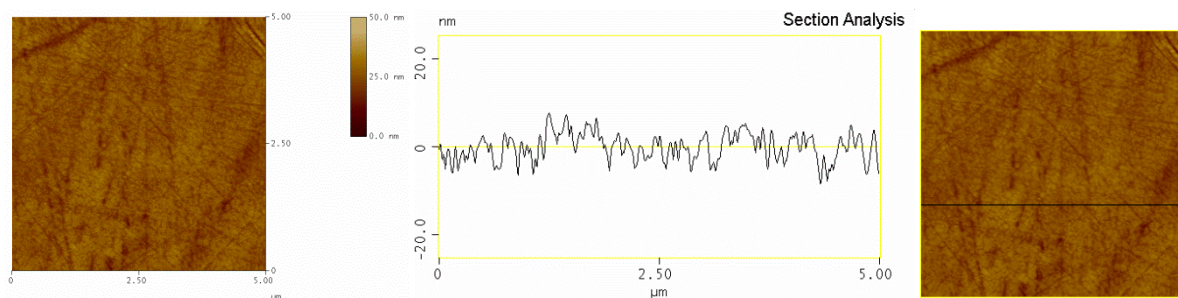
Slika 4.69. LK 0,001 M povećanje 1000 x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u

Kod oba uzorka, na slikama 4.68. a) i 4.69. a), koje predstavljaju uzorke neposredno nakon pripreme vidljivo je da gotovo da nema pukotina u sloju. Kod oleinske kiseline vidljive su samo linije zaostale nakon poliranja uzorka, dok se kod linoleinske kiseline vide tragovi sušenja na uzorku. Međutim, nakon izlaganja NaCl-u i ispiranja uzorka redestiliranom

vodom, vidljivi su nastali korozijski produkti na oba uzorka, pri čemu su kod OK popraćeni pukotinama u sloju (slika 4.68. b)). Kod linoleinske kiseline dio površine je prekriven korozijskim produktima dok dio ima relativno neoštećen zaštitni sloj (slika 4.69. b)).

Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila napravljena je na uzorku tretiranom najmanjom koncentracijom OK. Na slici 4.70. prikazani su dobiveni rezultati, a područje skeniranja iznosilo je 5 x 5 μm .



Slika 4.70. AFM slika uzorka tretiranog OK 0,001 M

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je površina slične hrapavosti kao kod netretiranog uzorka.

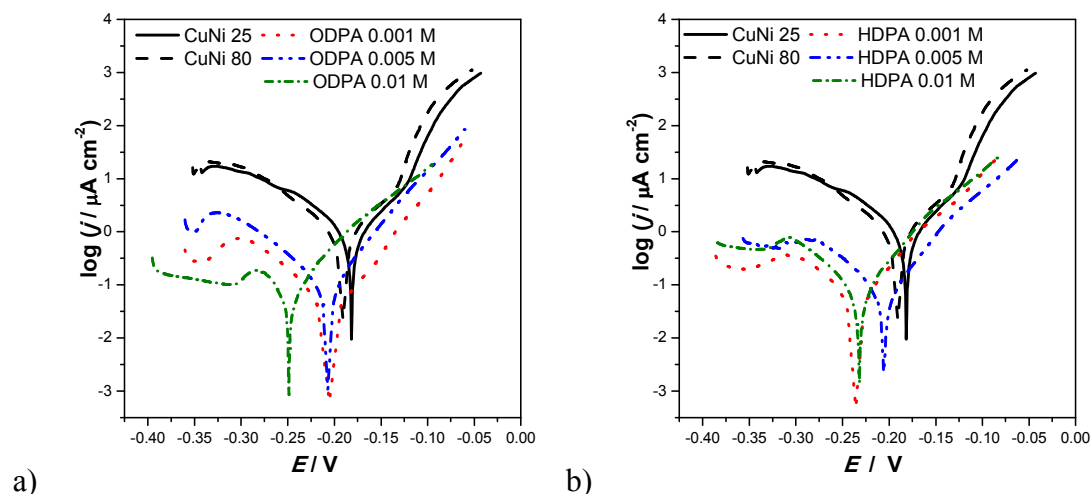
Rezultati dobiveni u ovom poglavlju pokazuju da oleinska i linoleinska kiselina formiraju zaštitni monosloj na površini CuNi legure, ali da s vremenom izlaganja kloridnom mediju dolazi do smanjenja dobivene zaštite.

4.4. Fosfonske kiseline

Nakon provedenih ispitivanja na četiri karboksilne kiseline, ispitana su zaštitna svojstva tri fosfonske kiseline: oktadecil fosfonske (ODPA), heksadecil fosfonske kiseline (HDPA) i (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadekafluorodec-1-il) fosfonske kiseline (HFPA), čije su strukture prikazane na slici 3.4. i koje se na površinu metalnog oksida vežu preko fosfonske skupine. Prema literaturi fosfonske kiseline su jače kiseline od karboksilnih što bi trebalo pospješiti njihovo vezanje na površinu metala/metalnih oksida.^{24,74} Izabrane fosfonske kiseline razlikuju se u duljini alkilnog lanca te se kod treće kiseline umjesto atoma vodika u alkilnom lancu nalaze atomi fluora. Interes za primjenu ugljikovodika s fluorom leži u tome što tako modificirane površine pokazuju veću hidrofobnosti, s većim iznosima kontaktnog kuta vlaženja površine.¹¹⁶

4.4.1. Elektrokemijska mjerenja

Polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem uzoraka pripremljenih kod različitih koncentracija ODPA i HDPA mjerenjem u širokom području potencijala prikazane su na slici 4.71.



Slika 4.71. Polarizacijske krivulje dobivene za CuNi tretiran različitim koncentracijama a) ODPA i b) HDPA

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su i kod ODPA i kod HDPA gustoće korozijskih struja znatno niže u odnosu na oba netretirana uzorka. Vrijednosti gustoća katodnih struja znatno su niže nego kod netretiranih uzoraka, dok su vrijednosti anodnih struja smanjene u manjoj

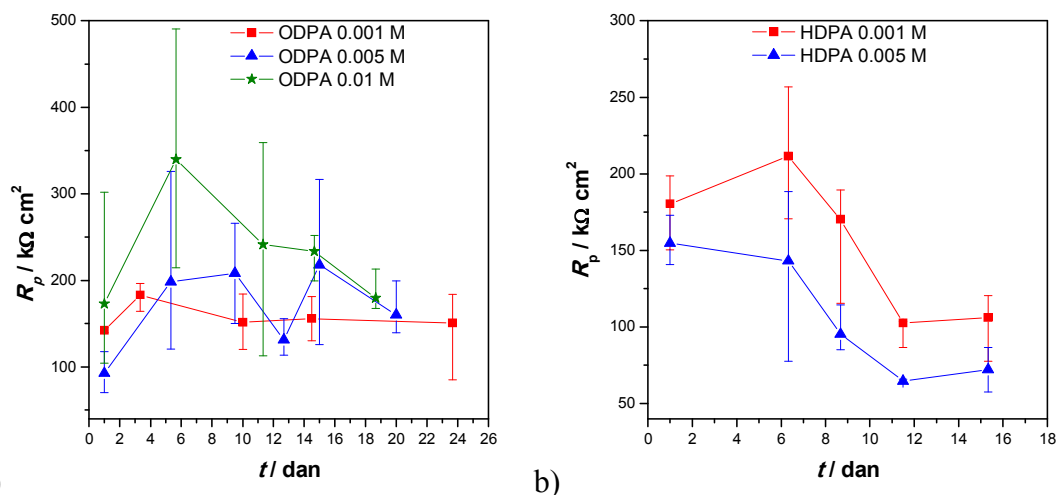
mjeri. Također se može primijetiti pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima u odnosu na netretirane uzorke.

U tablici 4.21. prikazani su korozijski parametri za netretirane i tretirane uzorke dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije.

Tablica 4.21. Korozijski parametri za različite koncentracije ODPA i HDPA kiseline 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) | Z (%) | | BK (mm god ⁻¹) |
|--------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------|------|-------------------------------|
| | | | | | CuNi | CuNi | |
| | | | | | 25 | 80 | |
| CuNi 25 | -181,5 | 1,220 | 70,7 | 89,9 | - | - | 0,0208 |
| CuNi 80 | -180,1 | 1,150 | 61,2 | 101,2 | - | - | 0,0196 |
| ODPA 0,001M | -200,2 | 0,053 | 50,1 | 79,8 | 95,7 | 95,4 | 0,0009 |
| ODPA 0,005M | -208,3 | 0,083 | 48,5 | 64,2 | 93,2 | 92,8 | 0,0014 |
| ODPA 0,01M | -247,6 | 0,069 | 51,8 | 71,9 | 94,3 | 94,0 | 0,0012 |
| HDPA 0,001 M | -236,9 | 0,064 | 56,9 | 77,5 | 94,8 | 94,4 | 0,0011 |
| HDPA 0,005 M | -205,0 | 0,084 | 53,3 | 77,3 | 93,1 | 92,7 | 0,0014 |
| HDPA 0,01 M | -229,2 | 0,079 | 49,2 | 74,0 | 93,4 | 93,1 | 0,0013 |

Iz dobivenih vrijednosti može se zaključiti da se vezanjem fosfonskih kiselina na površinu CuNi legure postiže dobra zaštita od korozije, odnosno da su vrijednosti gustoća korozijskih struja znatno niže nego kod nezaštićenih površina. Iz rezultata prikazanih u tablici vidi se da su vrijednosti djelotvornosti oko 95%, odnosno da je najviša djelotvornost zaštite kod ODPA 0,001 M te iznosi preko 95%. Zanimljivo je uočiti da i u slučaju fosfonskih kiselina kao i kod svih prethodno ispitivanih kiselina ovisnost inhibitorke djelotvornosti o koncentraciji nije linearna već rezultati za 0,001 M i 0,01 M otopine u pravilu pokazuju bolje rezultate od onih za 0,005 M otopine kiselina.

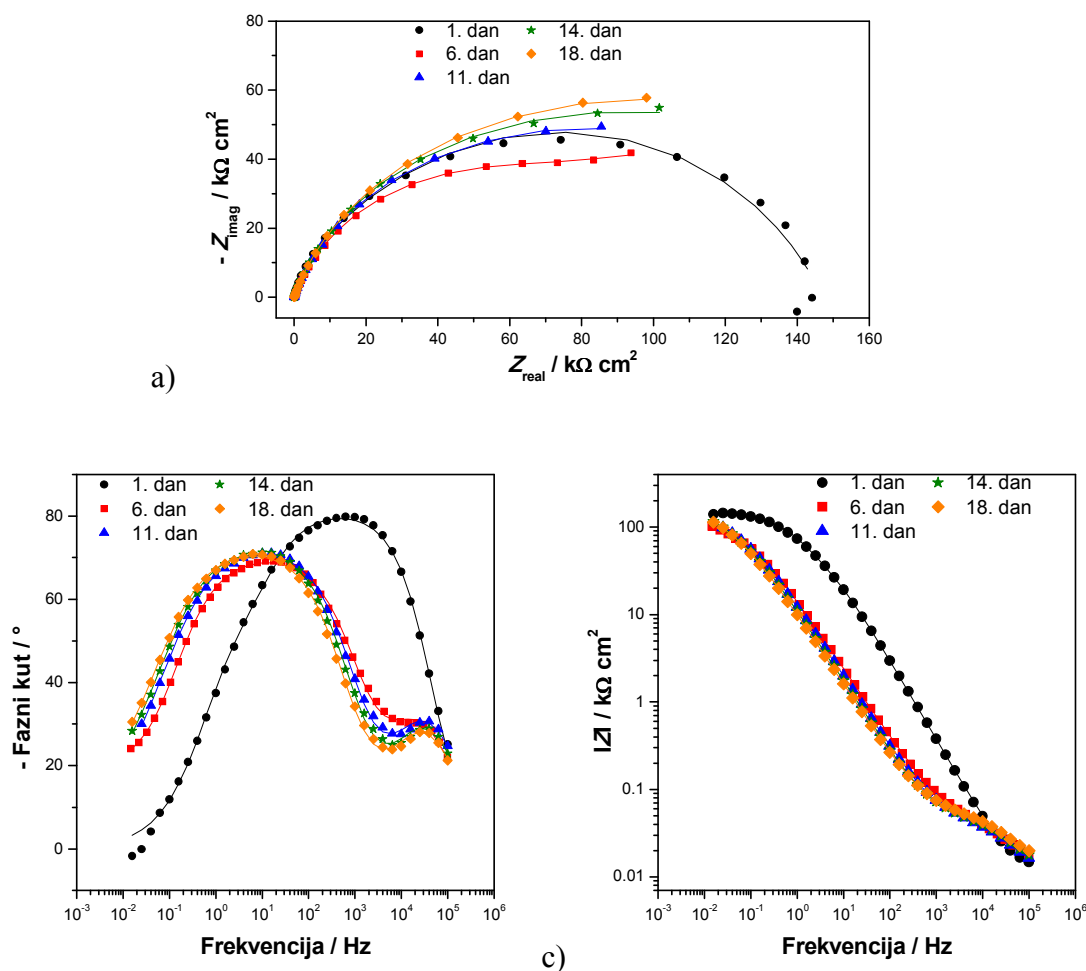


Slika 4.72. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za CuNi uzorke tretirane s a) ODPA i b) HDPA

Usporedbom rezultata dobivenih polarizacijskim mjerenjima u uskom i širokom području potencijala primjećuje se drugačiji trend u dobivenim rezultatima, naime kod polarizacijskih mjerenja u širokom području potencijala, najkvalitetnija zaštita pripisuje se najmanjoj koncentraciji, dok je kod rezultata dobivenih polarizacijskim mjerenjima u uskom području potencijala prvih nekoliko dana mjerenja najveća koncentracija najbolja. Nakon 15 dana mjerenja polarizacijski otpori kod sve tri koncentracije poprimaju slične vrijednosti. Međutim, iako najmanja koncentracija pokazuje najniže vrijednosti polarizacijskih mjerenja, ona pokazuje i najmanje rasipanje rezultata. Kod uzoraka tretiranih heksadecil fosfonskom kiselinom (0,001 M i 0,005 M) dobivaju se visoki polarizacijski otpori u rasponu od 1. do 6. dana nakon čega dolazi do njihovog smanjenja. Nakon 15 dana izlaganja NaCl-u, za HDPA 0,001 M dobiva se srednja vrijednost otpora od oko $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, što i dalje predstavlja dobru zaštitu CuNi legure, dok je kod uzorka tretiranog s 0,005 M HDPA vrijednost polarizacijskog otpora slična onom kod netretiranog uzorka.

Kao i kod karboksilnih kiselina detaljnija analiza ponašanja uzorka bakar niklene legure prekrivene samoorganizirajućim zaštitnim slojem napravljena je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

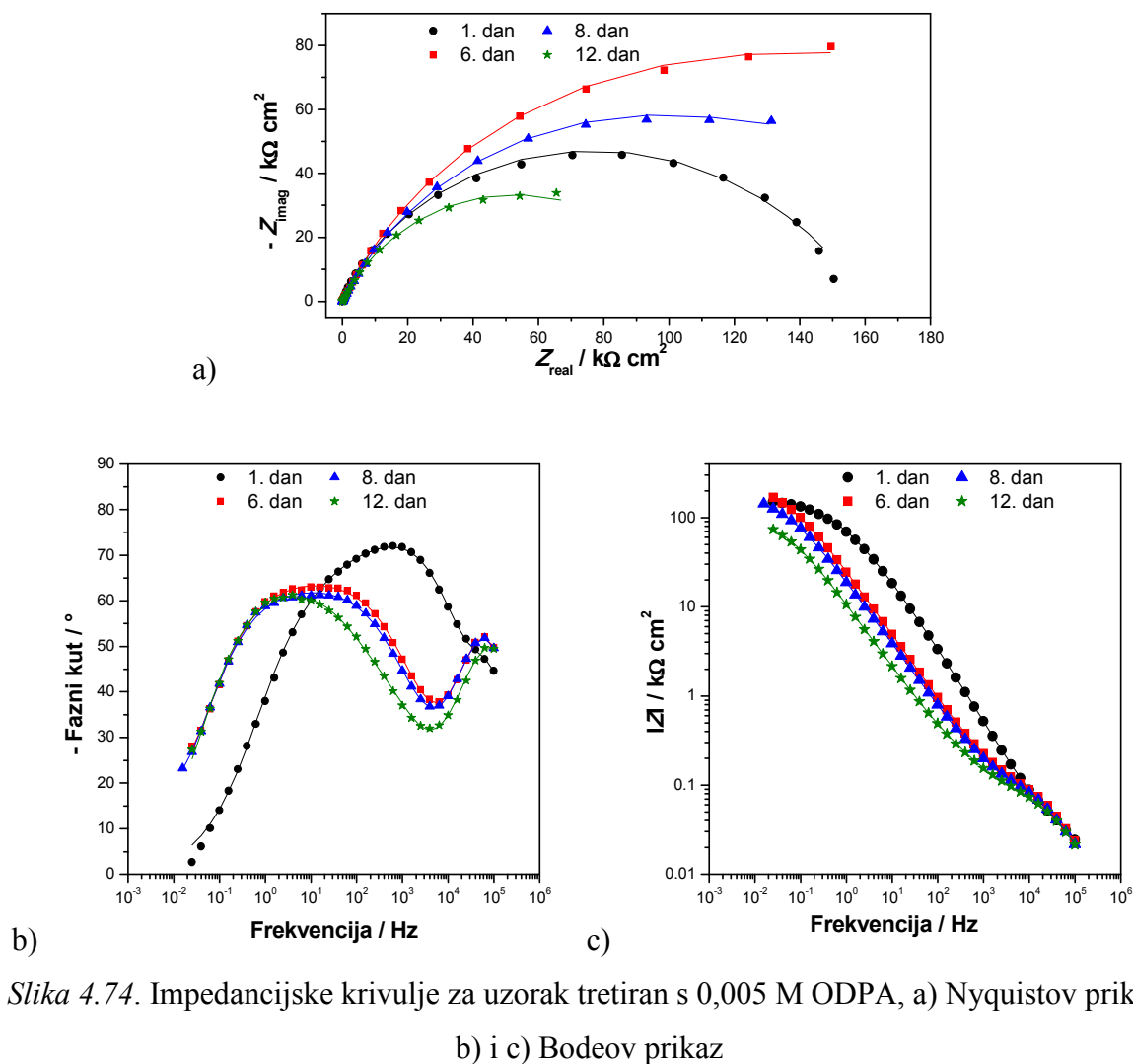
Na slici 4.73. nalaze se Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara dobivenih na uzorku tretiranom najmanjom koncentracijom ODPA.



Slika 4.73. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,001 M ODPa, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

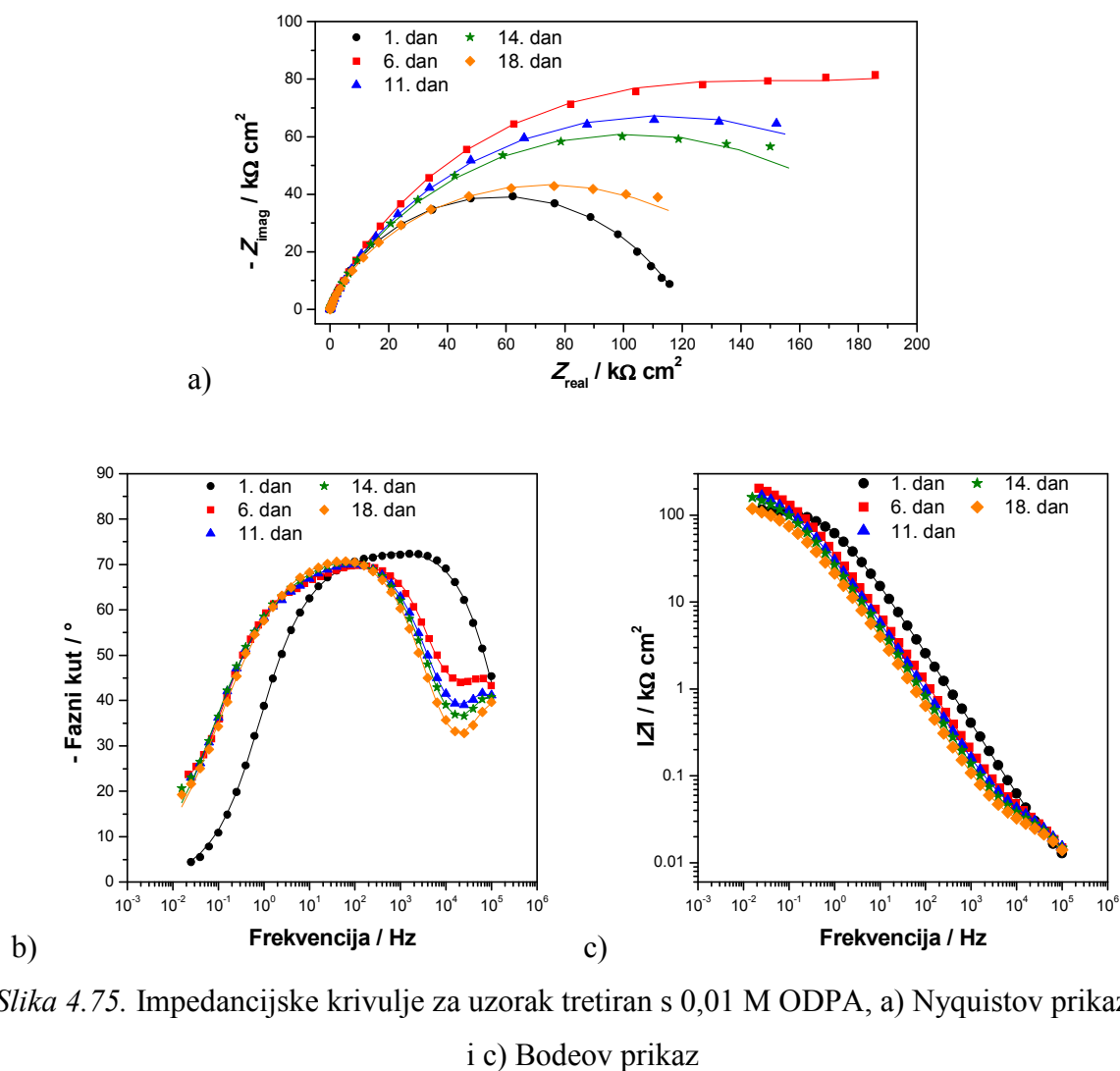
Vrijednost promjera impedancijskog polukruga od $140 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ dobiven za prvi dan mjerenja najprije se smanjuje, a zatim od šestog do osamnaestog dana blago raste. Analizom krivulje faznog kuta uočava se maksimum na visokim i srednjim frekvencijama za prvi dan mjerenja, dok se s vremenom maksimum krivulje pomiče prema nižim vrijednostima frekvencija uz pojavu dodatnog vrha pri visokim frekvencija.

Na slici 4.74. prikazani su impedancijski spektri uzorka tretiranog s 0,005 M ODPa.



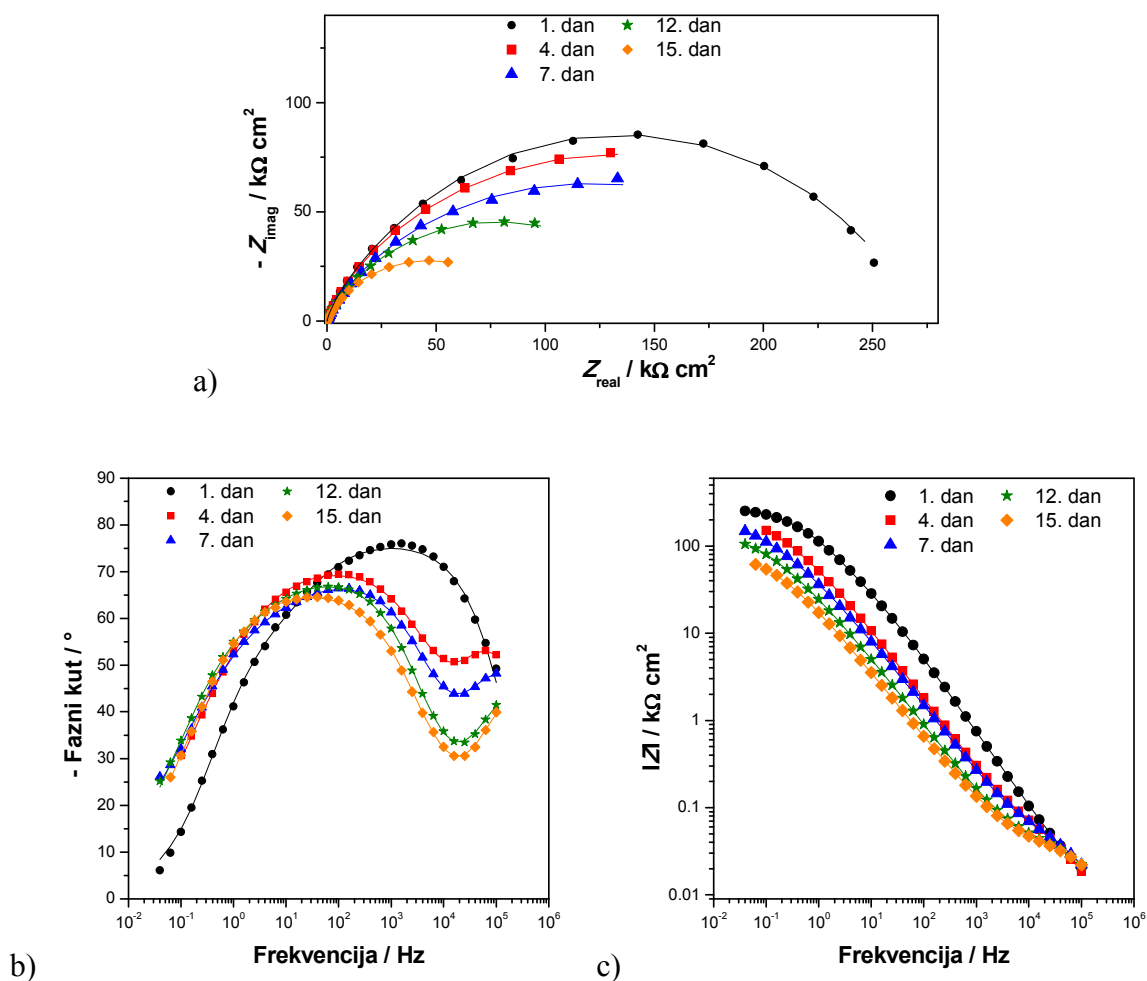
Usporedbom s prethodnim rezultatima uočava se slična vrijednost impedancije za prvi dan mjerenja, međutim, mjerenja u vremenu pokazuju drugačije ponašanje. Naime šesti dan mjerenja promjer impedancijskog polukruga poraste, da bi nakon toga došlo do smanjenja vrijednosti na oko $90 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ za zadnji dan mjerenja. Krivulja faznog kuta pokazuje sličnu vremensku ovisnost kao i kod prethodnog uzorka, a jedina razlika je jači intenzitet vrha koji se pojavljuje pri visokim frekvencijama.

Eksperimentalni rezultati dobiveni mjerenjem uzorka tretiranog s najvećom koncentracijom ODP prikazani su na slici 4.75.



Slika 4.75. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s 0,01 M ODPA, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

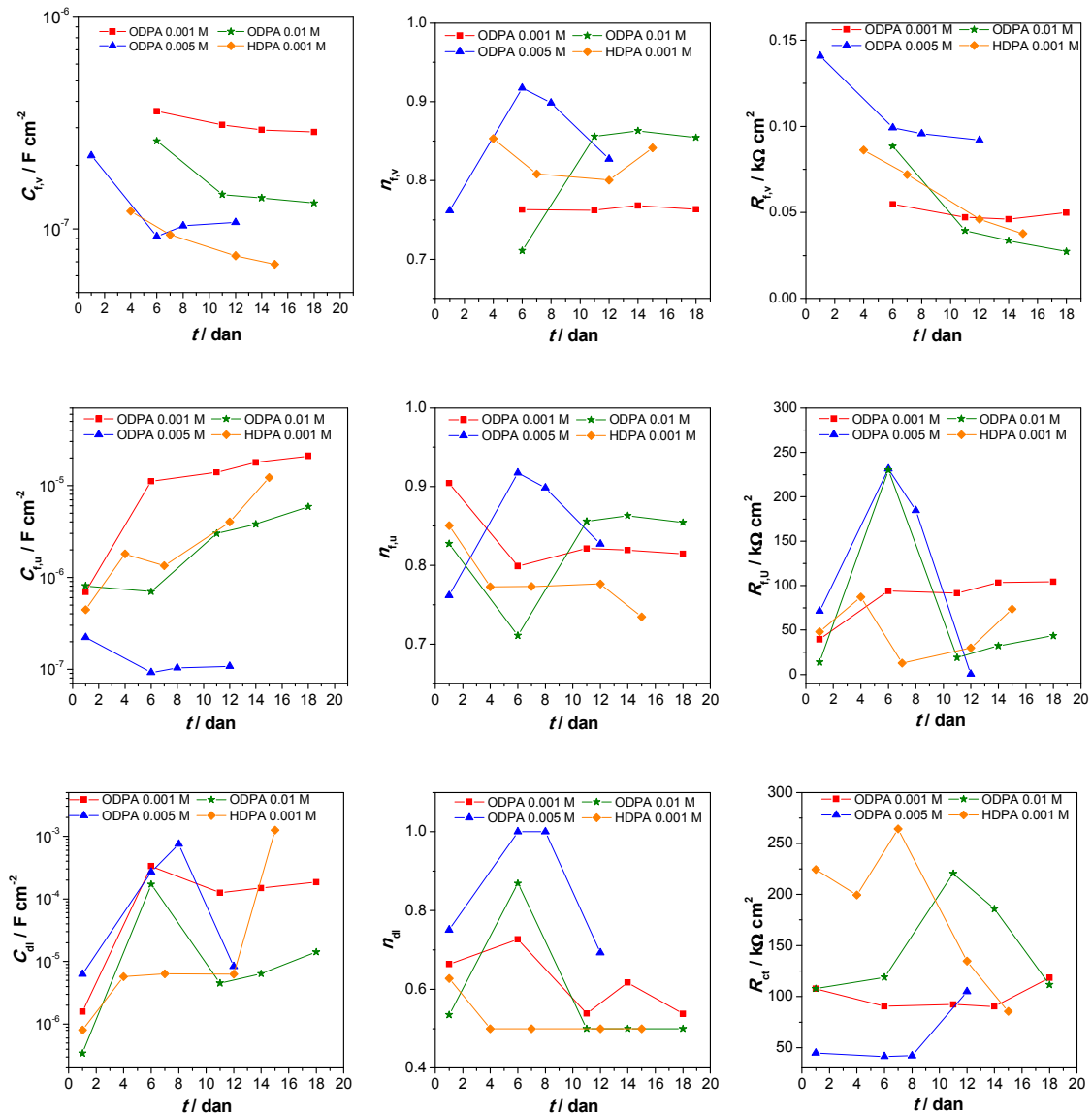
Kao što je već spomenuto kod rezultata linearne polarizacije ovaj uzorak je pokazao najbolje rezultate u vremenu, ali uz najveća rasipanja rezultata. Kod impedancijskih rezultata, prvi dan mjerenja polumjer impedancijskog polukruga iznosi oko $120 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, a šesti dan oko $200 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Nakon šestog dana dolazi do smanjenja vrijednosti, da bi se zadnji dan mjerenja gotovo vratila na početne vrijednosti. Kod ovog uzorka krivulje faznog kuta pokazuju slične karakteristike kao i kod prethodna dva pripremljena s nižim koncentracijama oktadecil fosfonske kiseline.



Slika 4.76. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s HDPA 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Iako je vrijednost impedancije kod HDPA za prvi dan veća nego kod bilo kojeg uzorka tretiranog s ODPA, vidljivo je da se s vremenom te vrijednosti smanjuju. Ukoliko ih usporedimo s vrijednostima polarizacijskih otpora na slici 4.76. možemo zaključiti da su početne srednje vrijednosti slične, ali da nakon 16 dana izlaganja NaCl-u ODPA pokazuje veće vrijednosti otpora nego HDPA. I kod ovog uzorka izgled krivulje faznog kuta sličan je kao kod prethodnih: prvi dan mjerenja javljaju se dvije vremenske konstante, a maksimum krivulje nalazi se pri visokim i srednjim vrijednostima frekvencija. Od četvrtog do posljednjeg dana mjerenja pojavljuje se još jedna vremenska konstanta pri najvišim vrijednostima frekvencija, dok se maksimum krivulje pomiče prema srednjim vrijednostima frekvencija.

Impedancijski spektri dobiveni za uzorke tretirane s HDPa analizirani su na isti način kao i oni dobiveni za uzorke tretirane s ODPa: preko 2RC (slika 4.13.a)) prvi dan mjerenja i 3RC (slika 4.22.) električnog modela preostale dane mjerenja (slika 4.77.).



Slika 4.77. Impedancijski parametri dobiveni za sve tri koncentracije ODPa i za 0,001 M HDPa

Kapacitet vanjskog filma prati isti trend kod sva četiri uzorka – s vremenom dolazi do smanjenja kapaciteta koji se može povezati s nastankom debljeg filma na površini uslijed aglomeracije slabije vezanih molekula fosfonske kiseline. Iz rezultata se vidi da je kapacitet vanjskog filma obrnuto proporcionalan koncentraciji (uzorak 0,005 M ODPa malo odstupa) što bi odgovaralo nastanku debljeg filma pri višim koncentracijama kiseline. Ipak debljina

filma ne doprinosi značajno njegovim zaštitnim svojstvima, odnosno otpor filma je malen kod svih uzoraka. Kapacitet unutarnjeg filma raste kod svih uzoraka (0,005 M ODPA je iznimka) s vremenom izloženosti što se ponovno može pripisati ulasku vode u pore filma. Otpor unutarnjeg filma ODPA 0,001 M pokazuje blagi porast cijelo vrijeme ispitivanja, dok kod preostalih uzoraka dolazi do naglog pada nakon drugog mjerenja. Vrijednosti kapaciteta dvosloja nakon osam dana poprimaju niže vrijednosti kod ODPA, dok kod HDPA zadnji dan dolazi do naglog porasta vrijednosti. Oscilacije u vrijednostima otpora prijenosu naboja i otpora unutarnjeg filma ukazuju da prilikom izlaganja vodenom mediju uslijed prodora vode i drugih korozivnih agensa dolazi do dinamičkih promjena u strukturi nastalih organskih slojeva. Jedno od mogućih objašnjenja takvog ponašanja je da se dio molekula fosfonske kiseline desorbira, a dio ponovno veže na slobodna mjesta na površini legure zbog čega vrijednosti otpora variraju u vremenu. Na kraju ispitivanog perioda svi uzorci pokazuju veći otpor prijenosu naboja i otpor unutarnjeg filma (osim 0,005 M HDPA) nego što je to slučaj kod netretiranih uzoraka.

Za razliku od karboksilnih kiselina, kod fosfonskih kiselina razlika u duljini alkilnog lanca nije značajno utjecala na zaštitno djelovanje filmova ODPA i HDPA, već su za oba spoja ispitivanja provedena elektrokemijska ispitivanja dala podjednake rezultate.

Osim oktadecil fosfonske i heksadecil fosfonske kiseline, ispitana je djelotvornost (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadekafluorodec-1-il) fosfonske kiseline (HFPA). Ova kiselina razlikuje se od ODPA i HDPA po završnoj skupini koja je u ovo slučaju CF₃. Osim toga, ima kraći lanac koji se sastoji od sedam CF₂ skupina i dvije CH₂ skupine.

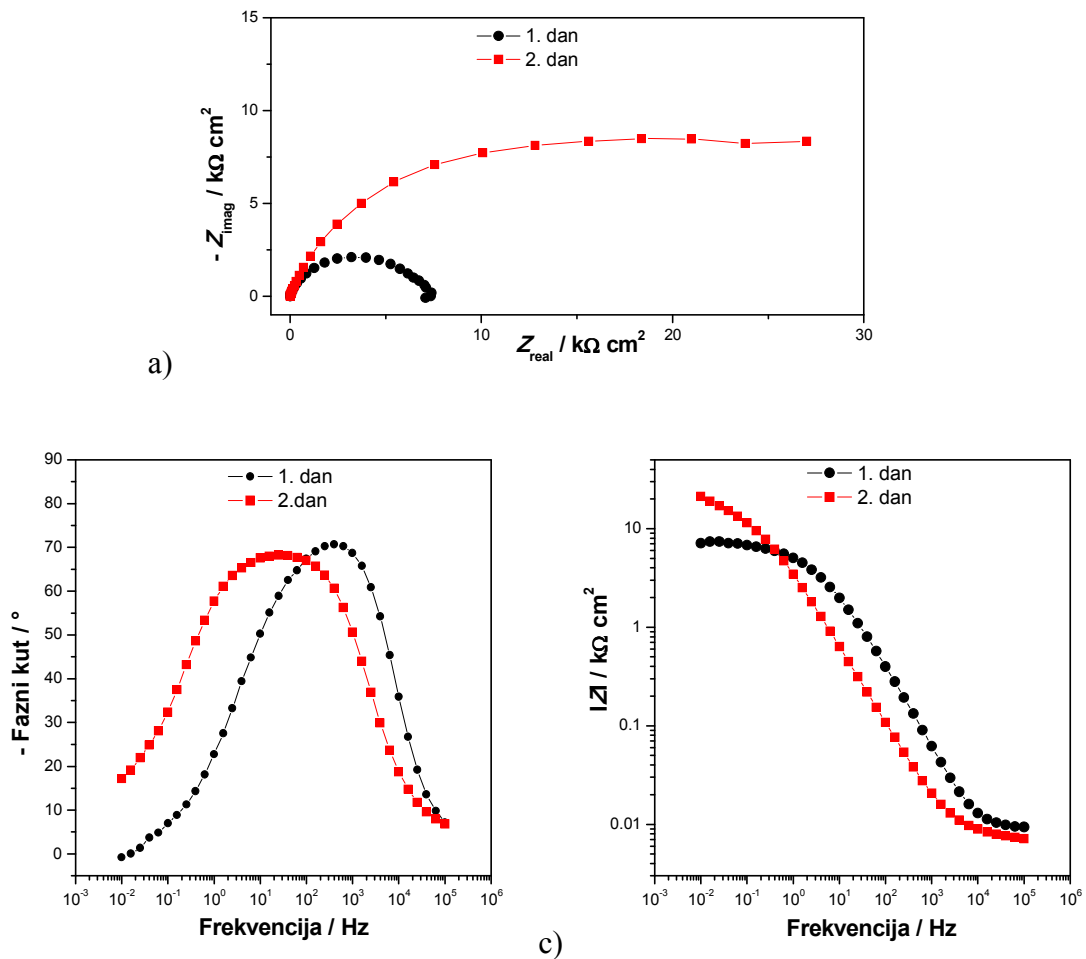
U tablici 4.22. prikazane su vrijednosti polarizacijskih otpora za uzorke tretirane s HFPA koncentracije 0,001 M i 0,005 M.

Tablica 4.22. Vrijednosti polarizacijskih otpora uzoraka tretiranih HFPA 0,001 i 0,005 M

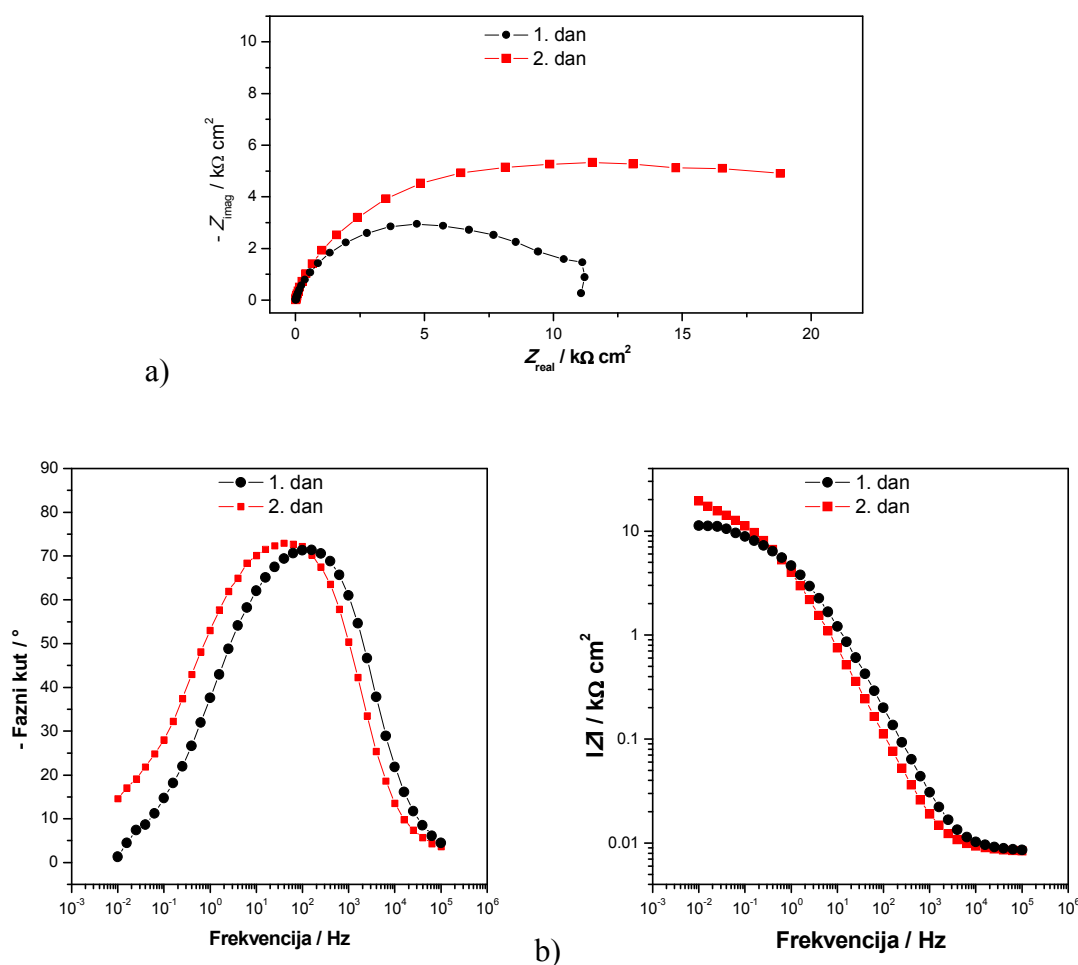
| VRIJEME | HFPA 0,001 M | | HFPA 0,005 M | |
|---------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| | $R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$ | | $R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$ | |
| | UZORAK 1 | UZORAK 2 | UZORAK 1 | UZORAK 2 |
| 1. dan | 10,16 | 10,00 | 10,13 | 11,70 |
| 2. dan | 23,69 | 33,11 | 20,35 | 22,61 |

Iz vrijednosti prikazanih u tablici vidljivo je da HFPA ne pruža zaštitu bakar nikal leguri. Naime polarizacijski otpori su slični onima netretiranog uzorka te su iz tog razloga napravljena mjerenja samo prvi i drugi dan uronjenosti u NaCl-u.

Na slikama 4.78. i 4.79. nalaze se Nyquistovi i Bodeovi prikazi impedancijskih krivulja uzorka 2 za obje ispitane koncentracije.



Slika 4.78. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s HFPA 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz



Slika 4.79. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s HFPA 0,005 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

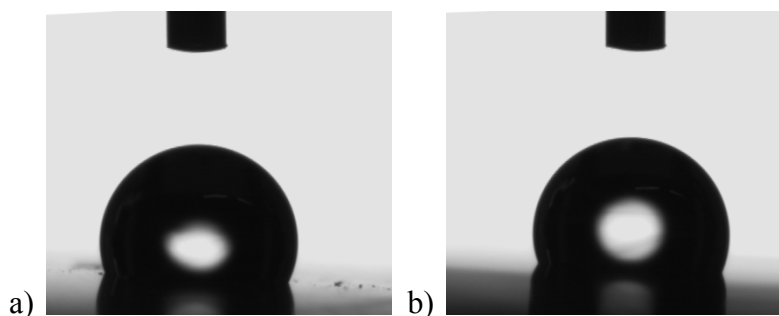
Kod oba ispitivana uzorka tretirana HFPA polumjer impedancijskog polukruga je vrlo malen za prvi dan mjerenja, drugi dan se dobivaju nešto veće vrijednosti no one su slične onima kod netretiranog uzorka. Izgled krivulje faznog kuta ne odudara značajno od onog dobivenog kod netretiranog CuNi 80 uzorka što potvrđuje da nije došlo do formiranja zaštitnog monosloja.

Kako HFPA nije pokazala zaštitno djelovanje na CuNi leguri, na tim uzorcima nisu napravljene analize površina. Mogući razlozi za dobiveni slab zaštitni učinak leže u činjenici da HFPA ima kraći alkilni lanac nego ODPA i HDPA, kao i u elektrostatskim i steričkim odbojnim silama između atoma fluora što može rezultirati nastajanjem slabo uređenog filma, niske gustoće pakiranja.¹¹⁷ Tako su primjerice Ishizaki i suradnici¹¹⁸ utvrdili da površina magnezija prekrivena monoslojem 2-(perfloroheksil)etil fosfonske kiseline: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ pokazuje visoku hidrofobnost (kontaktni kut vode od 115°), ali njenim izlaganjem vodi već kroz 5 min dolazi do gubitka hidrofobnosti (kontaktni kut 20°).

4.4.2. Analiza površinskih karakteristika

Kontaktni kut

Kontaktni kut određen je za uzorke tretirane sa sve tri koncentracije ODPA te dvije manje koncentracije HDPa. Na slici 4.80. prikazani su kontaktni kutovi za najmanje koncentracije, dok su u tablici 4.23. prikazane srednje vrijednosti i odstupanja za sve koncentracije.



Slika 4.80. Kontaktni kut a) ODPA 0,001 M i b) HDPa 0,001 M

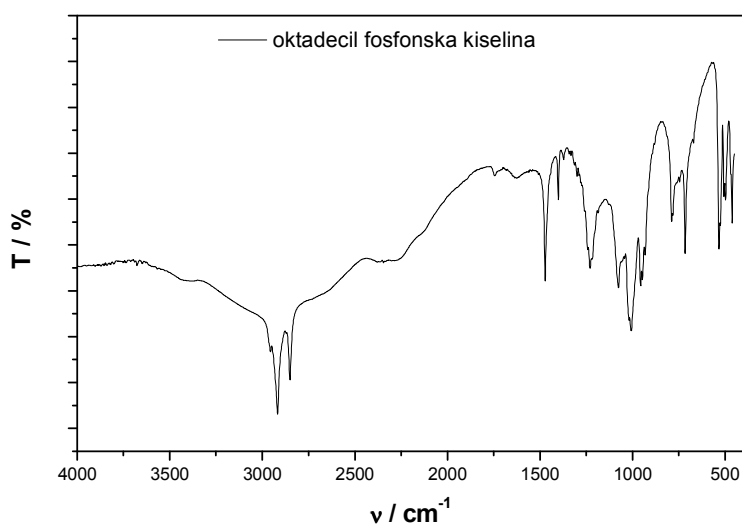
Tablica 4.23. Vrijednosti kontaktnih kutova za netretirane i uzorke tretirane fosfonskim kiselinama

| KISELINA | UZORAK | VRIJEDNOST KONTAKTNOG KUTA / ° |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|
| NETRETIRANI UZORCI | CuNi 25 | 60 ± 3 |
| | CuNi 80 | 62 ± 3 |
| OKTADECIL FOSFONSKA KISELINA | ODPA 0,001 M | 109 ± 1 |
| | ODPA 0,005 M | 109 ± 1 |
| | ODPA 0,01 M | 109 ± 0 |
| HEKSADECIL FOSFONSKA KISELINA | HDPa 0,001 M | 101 ± 1 |
| | HDPa 0,005 M | 110 ± 0 |

Iz vrijednosti kontaktnih kutova dobivenih za uzorke tretirane fosfonskim kiselinama različitih koncentracija vidljivo je da gotovo ne postoji razlika između površina tretiranih različitim koncentracijama ODPA. Naime, sve vrijednosti se kreću oko 109° uz zaista minimalna odstupanja, pa se može pretpostaviti da kod svih koncentracija ODPA nastaje zaštitni sloj slične strukture. Vrijednosti kontaktnih kutova za uzorke tretirane s HDPa se razlikuju pri čemu manja koncentracija pokazuje niže vrijednosti, slične onima kod karboksilnih kiselina, dok veća koncentracija pokazuje vrijednosti slične ODPA.

Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

FTIR-ATR spektri napravljeni su samo na uzorcima pripremljenim s najmanjim koncentracijama ODPA i HDPa, a rezultati su prikazani na slikama 4.82. i 4.83. FTIR-ATR spektri fosfonskih kiselina pokazuju dva karakteristična područja – područje CH₂ vibracija od 3000 do 2750 cm⁻¹ te područje P–O vibracija od 1300 do 950 cm⁻¹.⁷⁴ U tablici 4.24. prikazana su apsorpcijska područja za skupine karakteristične za fosfonske kiseline, dok je na slici 4.81. prikazan spektar čiste ODPA.



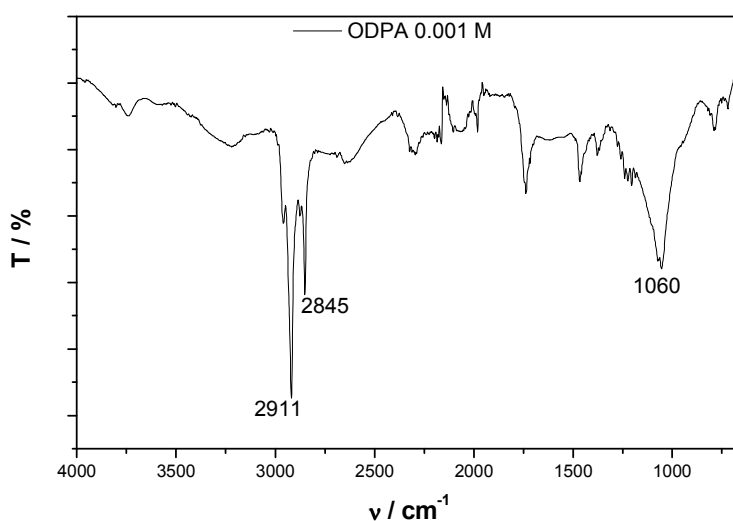
Slika 4.81. FTIR spektar čiste ODPA

Tablica 4.24. Apsorpcijska područja skupina fosfonske kiseline⁹⁶

| SKUPINA | VALNI BROJ / cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------------------------|
| P–O (sim. i antisim.) | 1050 i 1010 |
| P=O | 1200 |
| P–O–H | 950 |
| CH ₂ | 3000 – 2750 |

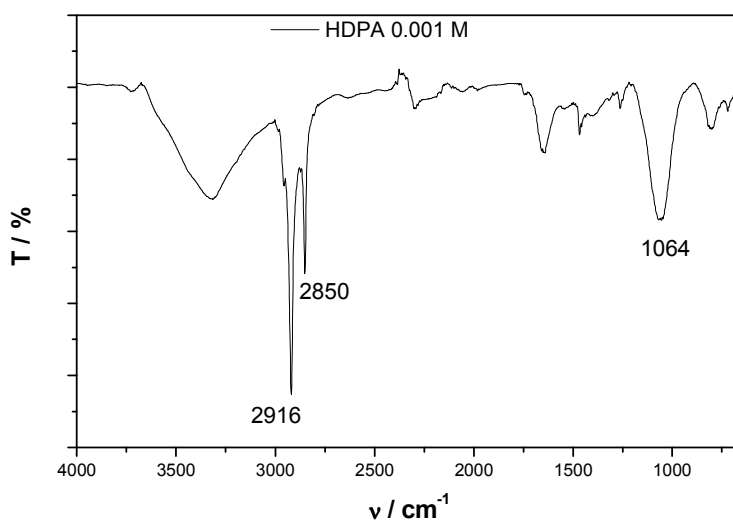
Položaj skupina karakterističnih za fosfonske kiseline, P=O, P–O i P–OH, upućuje na način na koji je kiselina vezana na površinu metala.

Ukoliko su prisutne vrpce karakteristične za P–O i P=O vibracije, uz odsustvo P–O–H vibracija to ukazuje na bidentatni način vezanja, dok prisutnost sve tri vrpce upućuje na monodentatni način vezanja fosfonskih kiselina. Tridentatni način vezanja kiseline očituje se ako je prisutna samo vibracijska vrpca P–O na 1059 cm⁻¹.⁶⁰



Slika 4.82. FTIR-ATR spektar za uzorak tretiran ODPA 0,001 M

ODPA tvori uređen film na površini CuNi legure, što je vidljivo iz vrijednosti apsorpcijskih vrpca u području vibracija CH_2 skupine ($\nu_{(\text{CH}_2, \text{sim.})} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu_{(\text{CH}_2, \text{antisim.})} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$). Kako je u području P–O vibracija prisutna samo apsorpcijska vrpca pri 1060 cm^{-1} , može se zaključiti da je ODPA vezana preko sva tri kisikova atoma na površinu CuNi legure.

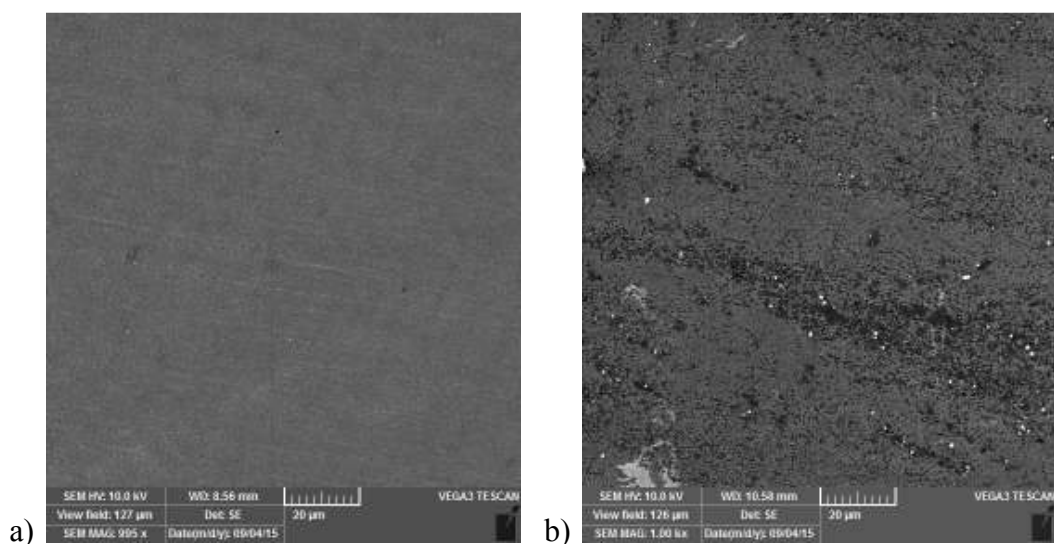


Slika 4.83. FTIR-ATR spektar za uzorak tretiran HDPA 0,001 M

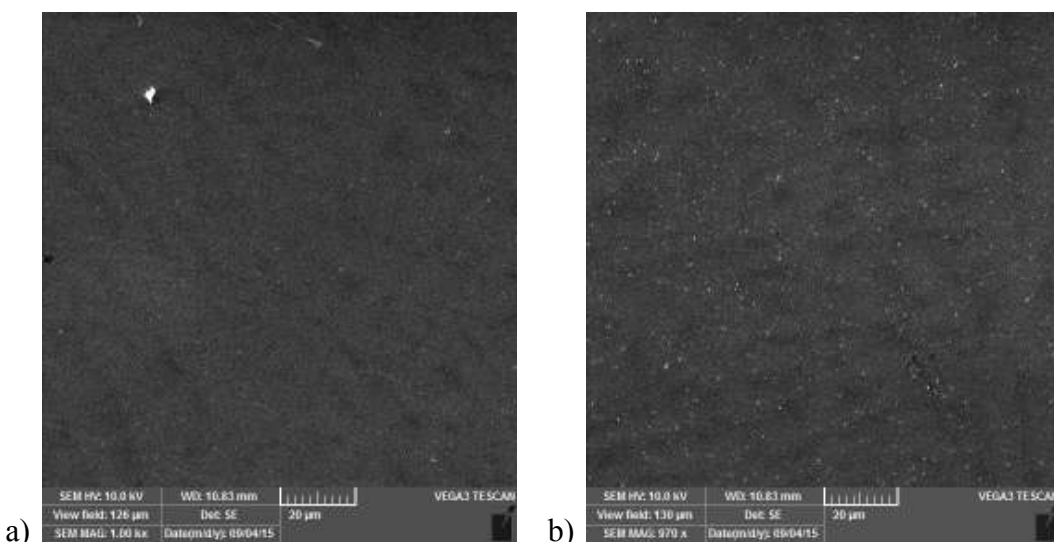
FTIR-ATR spektar HDPA na CuNi leguri u CH_2 području ukazuje na dobro uređeni sloj, dok u P–O području ukazuje na tridentatni način vezanja, zbog prisutnosti samo apsorpcijske vrpce kod 1064 cm^{-1} .

Pretražna elektronska mikroskopija

Na uzorcima tretiranim ODPA i HDPa najmanjih koncentracija, 0,001 M, napravljena je analiza površine pretražnim elektronskim mikroskopom. Na slikama 4.84. i 4.85. prikazani su uzorci prije izlaganja i nakon 10 dana u NaCl-u. Kod oba uzorka prikazane su slike na povećanju 1000x.



Slika 4.84. ODPA 0,001 M povećanje 1000x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u



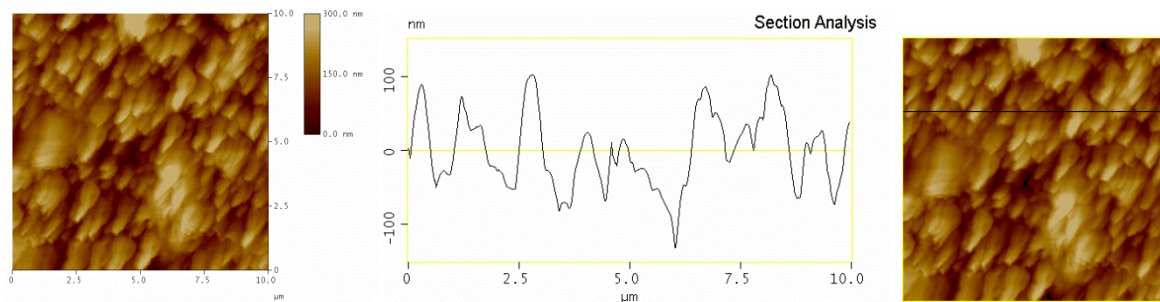
Slika 4.85. HDPa 0,001 M povećanje 1000x, a) prije i b) nakon izlaganja NaCl-u

Površine uzoraka tretiranih s ODPA i HDPa pokazuju jednolike površine bez pukotina i oštećenja, a nakon izlaganja NaCl-u dolazi do oštećenja površina, ali u usporedbi s

netretiranim uzorkom (slika 4.28.) vidi se da su oštećenja znatno manja kod uzoraka tretiranih fosfonskim kiselinama.

Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila napravljena je na uzorku tretiranom najmanjom koncentracijom ODPa. Na slici 4.86. prikazani su dobiveni rezultati, a područje pretraživanja iznosilo je 10 x 10 μm .



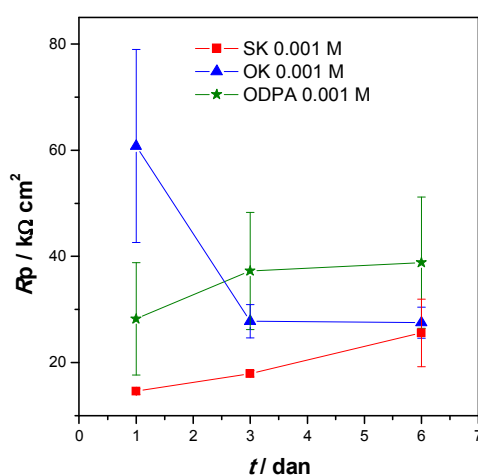
Slika 4.86. AFM slika uzorka tretiranog ODPa 0,001 M

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da na površini legure nastao deblji sloj ODPa te da je dobivena površina hrapava. Za očekivati je da i kod viših koncentracija ODPa nastaju slične ili još hrapavije strukture, odnosno da kod svih ispitivanih koncentracija dolazi do nastanka višeslojne strukture.

4.5. Ispitivanja na obrisanim uzorcima

4.5.1. Elektrokemijska mjerenja

Kod analize površinskih karakteristika pomoću AFM-a utvrđeno je da je na površini legure prisutan deblji sloj te da kod ODPA nakon brisanja uzorka etanolom na površini zaostaje samo monosloj. Kako su kod najmanjih koncentracija dobivene dobre djelotvornosti zaštite od korozije, vrlo često i najmanje brzine korozije prema metodi Tafelove ekstrapolacije, pripremljeni su uzorci stearinske, oleinske i oktadecil fosfonske kiseline najmanjih koncentracija koji su nakon postupka formiranja sloja obrisani etanolom, a nakon toga su na njima napravljena polarizacijska mjerenja u uskom području potencijala te elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Rezultati dobiveni polarizacijskim mjerenjima prikazani su na slici 4.87.

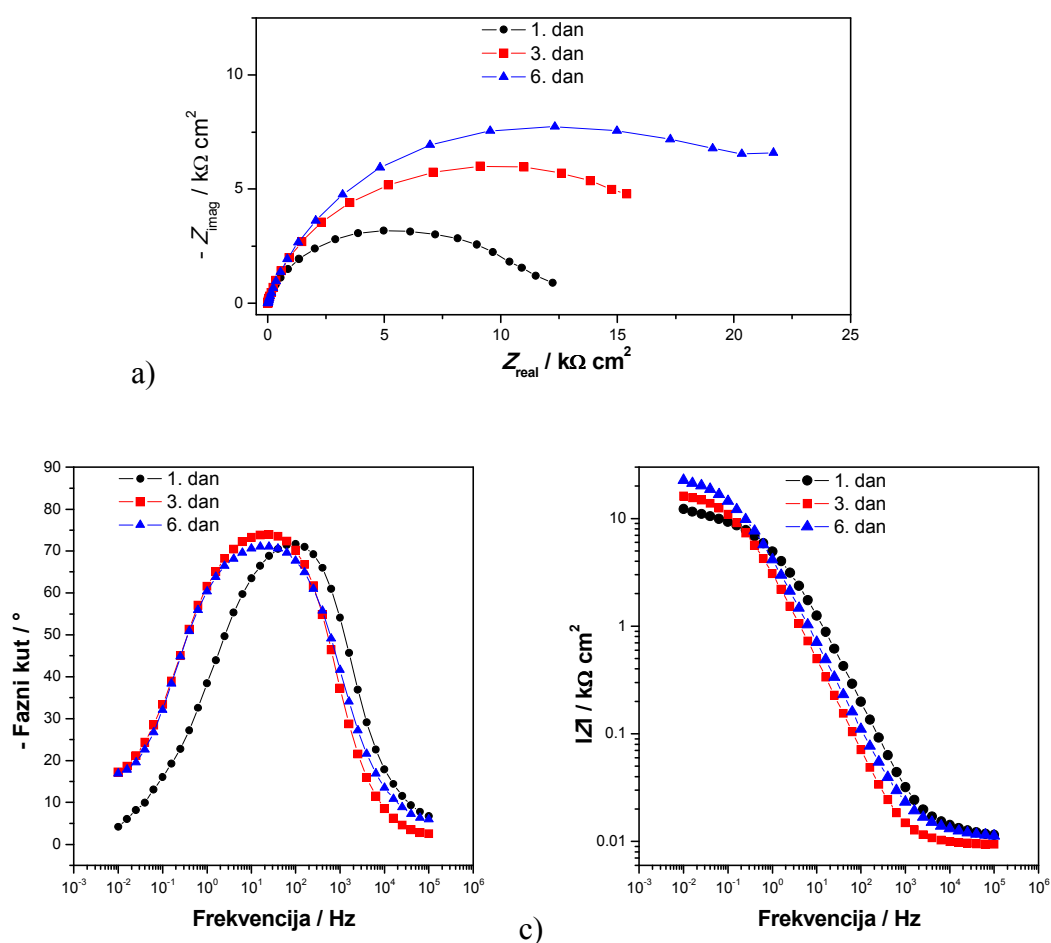


Slika 4.87. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu dobivena polarizacijskim mjerenjima izlaganjem 3% NaCl-u za brisane uzorke tretirane s 0,001 M SK, 0,001 M OK i 0,001 M ODPA

Vrijednosti polarizacijskih otpora SK i ODPA upućuju na slabu zaštitu od korozije. Naime, uzorak tretiran SK pokazuje vrijednosti slične kao i netretirani uzorci, ODPA prvi dan mjerenja pokazuje srednje vrijednosti polarizacijskog otpora oko $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, a do šestog dana izloženosti otpor pokazuje blagi porast do $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Kod uzorka tretiranog OK prvi dan mjerenja pokazuje bolju zaštitu nego SK i ODPA, a vrijednosti polarizacijskih otpora su oko $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, međutim, kod OK već treći dan mjerenja dolazi do propadanja zaštitnog filma i vrijednost otpora se smanje na polovicu početne vrijednosti, dok su šesti dan mjerenja

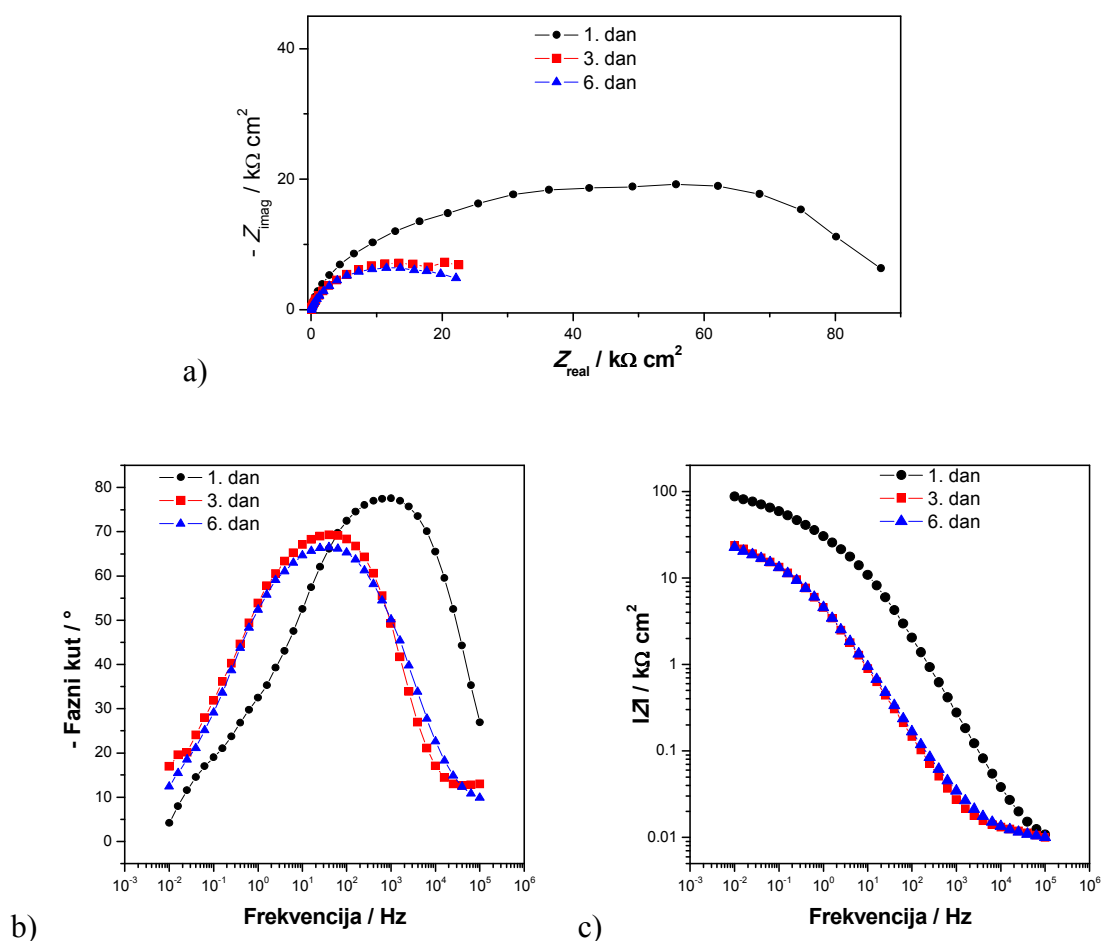
vrijednosti slične uzorku tretiranom stearinskom kiselinom. Iz ovakvih rezultata polarizacijskih otpora vidimo da monosloj zaostao nakon brisanja ne pruža dovoljno dobru zaštitu od korozije i da iako kod debljih slojeva, uzoraka koji nisu brisani, s vremenom dolazi do prodiranja klorida i vode u sloj, površina metala ostaje zaštićena.

Rezultati polarizacijskih mjerenja potvrđena su i mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a dobiveni rezultati u vremenu za pojedinu kiselinu prikazani su na slikama 4.88. – 4.90.



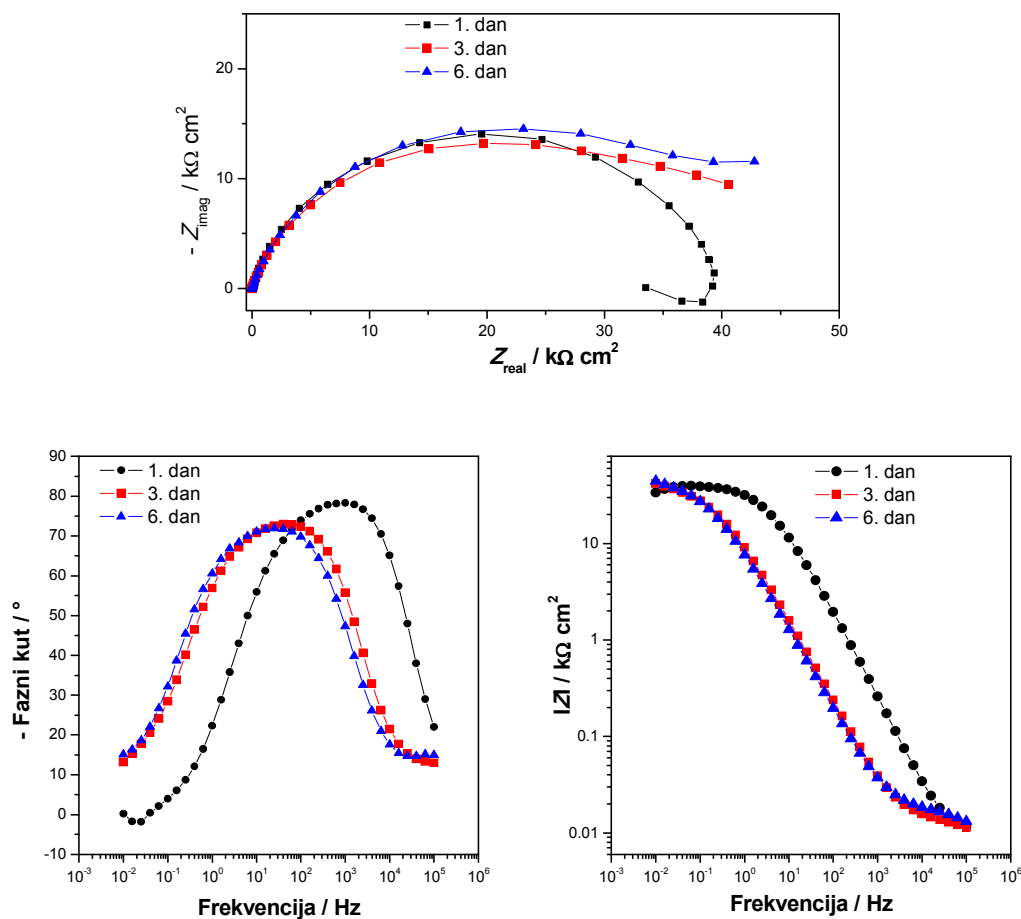
Slika 4.88. Impedancijske krivulje za P uzorak tretiran s 0,001 M SK, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Impedancijski spektri uzoraka tretiranih 0,001 M SK, pokazuju slične karakteristike kao oni dobiveni za netretirani CuNi 80 uzorak pa se može pretpostaviti da je vrlo brzo došlo do desorpcije molekula stearinske kiseline s površine metala.



Slika 4.89. Impedancijske krivulje za uzorak tretiran s OK 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Impedancija kod uzorka tretiranog OK prati trend polarizacijskog otpora, odnosno smanjuje se duljim vremenom izloženosti. Iz vrijednosti impedancije i izgleda krivulje faznog kuta za prvi dan mjerenja može se pretpostaviti postojanje zaštitnog monosloja na površini legure. Daljnjim izlaganjem uzorka korozivnom mediju maksimum krivulje faznog kuta pomiče se prema nižim vrijednostima dok se pri najnižim frekvencijama pojavljuje još jedan slabo izražen maksimum koji upućuje na stvaranje korozivnih produkata.



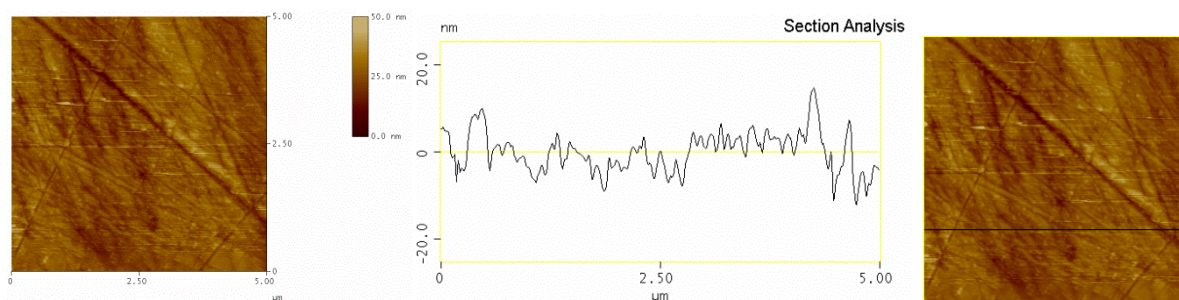
Slika 4.90. Impedancijske krivulje za P uzorak tretiran s ODP 0,001 M, a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Impedancija uzorka tretiranog ODP 0,001 M za prvi dan mjerenja je veća od one dobivene za netretirani uzorak, no s duljim vremenom izlaganja ta razlika praktički nestaje što je i popraćeno pomakom krivulje faznog kuta prema nižim frekvencijama. Jedino se kod ovog uzorka, nakon trećeg dana izlaganja korozivnom mediju, pri najvišim frekvencijama javlja naznaka procesa koji je u prethodnim poglavljima povezan s postojanjem vanjskog poroznog filma.

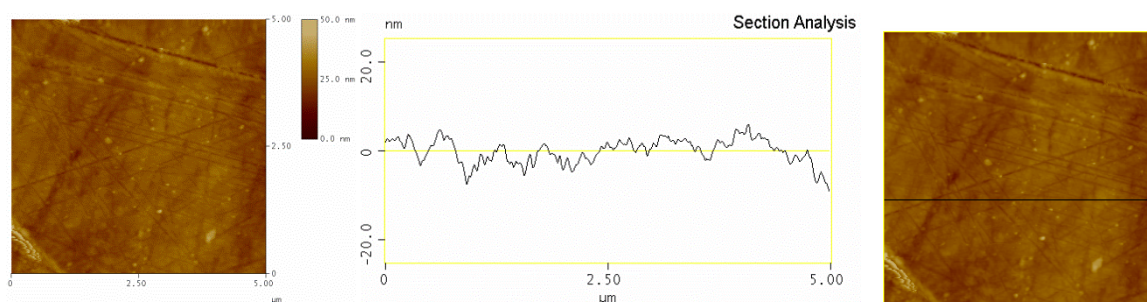
4.5.2. Analiza površinskih karakteristika

Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila napravljena je na uzorcima SK 0,001 M, OK 0,001 M i ODPA 0,001 M nakon brisanja etanolom. Na slikama 4.91. – 4.93. prikazani su dobiveni rezultati, a područje skeniranja iznosilo je 5 x 5 μm .

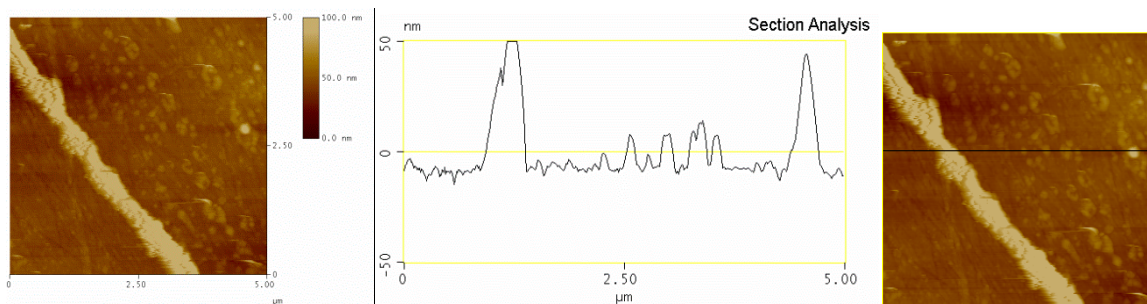


Slika 4.91. AFM slika uzorka tretiranog SK 0,001 M nakon brisanja etanolom



Slika 4.92. AFM slika uzorka tretiranog OK 0,001 M nakon brisanja etanolom

Iz AFM snimki uzoraka tretiranih SK i OK vidljivo je da su debljine slojeva nakon brisanja male i da su na površinama uzoraka vidljive linije zaostale nakon poliranja.



Slika 4.93. AFM slika uzorka tretiranog ODPA 0,001 M nakon brisanja etanolom

Nakon brisanja uzorka tretiranog ODPA debljina sloja značajno se smanjila, a svjetliji dio na slici predstavlja nakupinu veće debljine, oko 50 nm, za koju se može pretpostaviti da je na tom području došlo do nakupljanja debljeg sloja molekula uslijed brisanja.

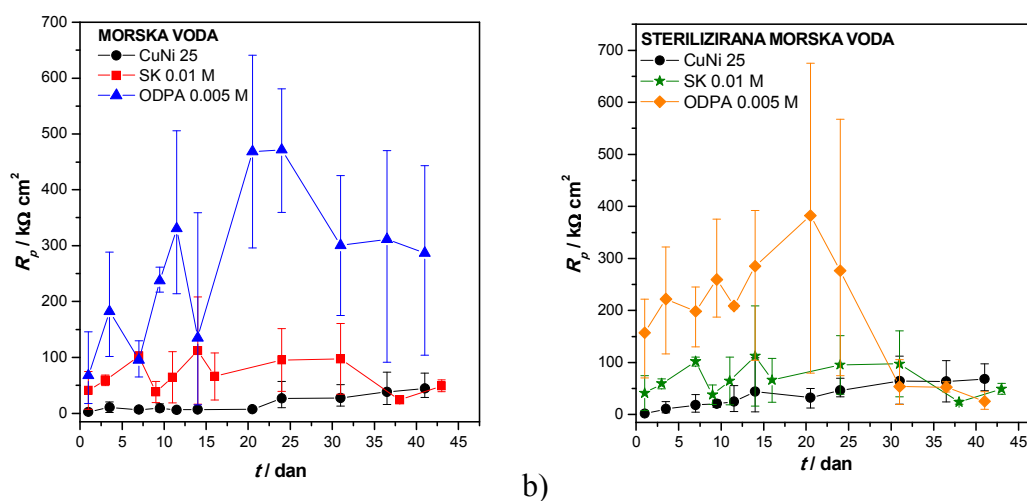
Svi uzorci, ispitivani u prethodnim poglavljima, su po završetku pripreme organskog filma temeljito isprani etanolom. Kao što je bilo prikazano, na taj način nisu uklonjene sve one molekule organske kiseline koje nisu kemijski vezane za površinu već su na površini zaostale višeslojne strukture. Tek „grubim“ brisanjem površine vatom/staničevinom natopljenom etanolom dolazi do uklanjanja vanjskih slojeva. Iz toga se može zaključiti da između molekula u vanjskim slojevima postoje izražene privlačne sile te da zbog toga i vanjski porozni slojevi doprinose ukupnom stupnju zaštite. Iz AFM snimki uzoraka prije brisanja jasno se vidi da ove višeslojne strukture, iako porozne, pokazuju visok stupanj uređenosti. Kako korozivna otpornost obrisanih uzoraka opada u smjeru ODPA>OK>SK može se pretpostaviti da i jakost veze između pojedine kiseline i oksidne površine opada istim trendom. Na uzorku tretiranom stearinskom kiselinom napravljen je i FTIR nakon brisanja. Pojedini dijelovi površine su nakon analize ukazivali na uređeni film, dok je na drugim dijelovima spektar ukazivao na neuređeni film. Osim toga, dobiven je i spektar koji nije pokazivao niti jednu vrpcu karakterističnu za karboksilne kiseline. Iz toga možemo zaključiti da je površina uzorka nakon brisanja nehomogena, s nezaštićenim dijelovima.

4.6. Ispitivanja u prirodnoj morskoj i steriliziranoj morskoj vodi

4.6.1. Elektrokemijska mjerenja

Nakon ispitivanja provedenih u 3% otopini NaCl-a koja simulira morsku vodu, ispitivanja su provedena i u prirodnoj morskoj vodi kako bi se vidjelo da li postoje kakve značajnije razlike u korozijskom ponašanju tretiranih i netretiranih uzoraka. Ispitivanja su paralelno provedena i u steriliziranoj morskoj vodi. Povod ovim ispitivanjima leži u činjenici da je u prirodnim vodama česta pojava biološke ili mikrobiološki uzrokovane korozije koju uzrokuju prisutni živi organizmi. Od tretiranih uzoraka ispitani su oni tretirani stearinskom kiselinom, koncentracije 0,01 M te oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,005 M. Mjerenja su provedena u vremenskom periodu od 43 dana.

Na slici 4.94. prikazana je ovisnost polarizacijskih otpora u ovisnosti o ispitivanom vremenu za uzorke mjerene u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi.



Slika 4.94. Ovisnost polarizacijskog otpora o vremenu za netretirani uzorak te za uzorke tretirane 0,01 M SK i 0,005 M ODPA, dobivena polarizacijskim mjerenjima u a) prirodnoj morskoj vodi i b) steriliziranoj morskoj vodi

Vrijednosti polarizacijskih otpora netretiranog uzorka u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi nešto su niže nego vrijednosti dobivene u simuliranoj morskoj vodi, najvjerojatnije zbog utjecaja ne samo natrijeva klorida kao u umjetnoj morskoj vodi, nego i ostalih soli i elemenata koji se nalaze u prirodnoj morskoj vodi. Uzorci tretirani 0,01 M SK pokazuju od 5 – 10 puta veću otpornost prema koroziji nego netretirani uzorci, a vrijednosti dobivenih polarizacijskih

otpora veoma su slične i u prirodnoj i u steriliziranoj morskoj vodi. Nakon 30-tak dana izlaganja morskoj vodi i u jednom i u drugom mediju dolazi do gubitka zaštite. Za uzorke zaštićene filmom ODPa polarizacijski otpori u steriliziranoj morskoj vodi nešto su viši nego u prirodnoj, a u oba slučaja rezultati s vremenom variraju. Nakon 40 dana, zaštita u morskoj vodi je još uvijek visoka, dok se u steriliziranoj vodi gubi.

4.6.2. Analiza površinskih karakteristika

Na uzorcima koji su ispitivani u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi napravljena je analiza površine optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom nakon 43 dana izloženosti, na netretiranom uzorku CuNi 25 te na dva tretirana uzorka 0,01 M SK i 0,005 M ODPa.

Morska voda

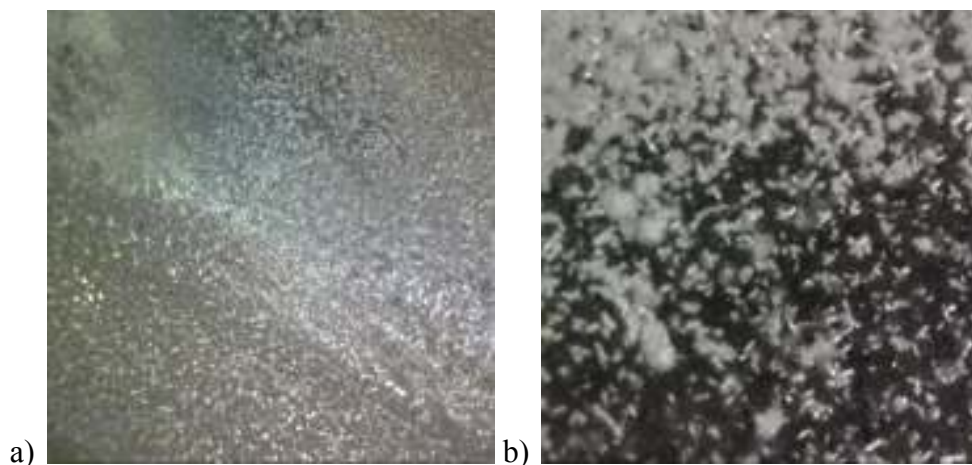
CuNi 25

Kod netretiranog uzorka optičkim i elektronskim mikroskopom analiziran je središnji dio površine metala (dio 1, slika 4.95.) i rubni dio metala uz smolu (dio 2, slika 4.95.) gdje je došlo do stvaranja nakupina korozivskih produkata i depozita soli.

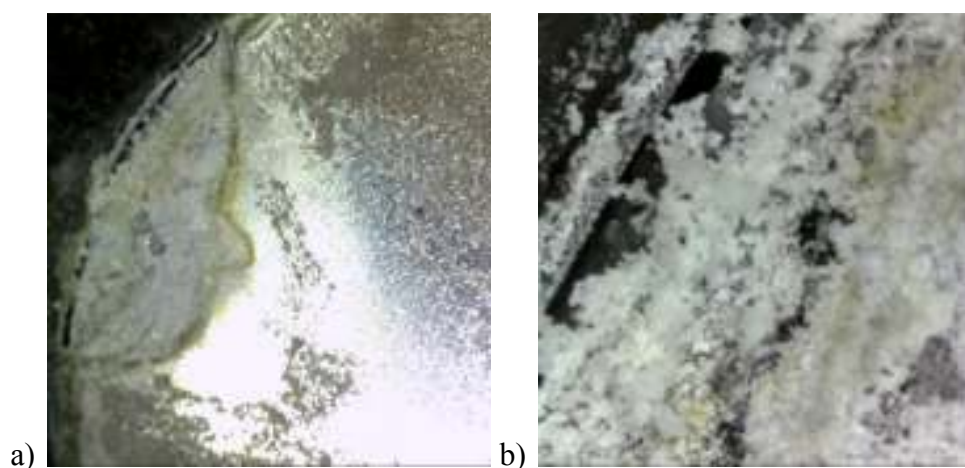


Slika 4.95. Netretirani CuNi 25 uzorak nakon izlaganja 43 dana prirodnoj morskoj vodi, 1 – središnji dio uzorka, 2 – rubni dio uzorka

Površina uzorka analizirana je prvo optičkim mikroskopom pri povećanju 50x i 250x, na položajima 1(slika 4.96.) i 2 (slika 4.97.).



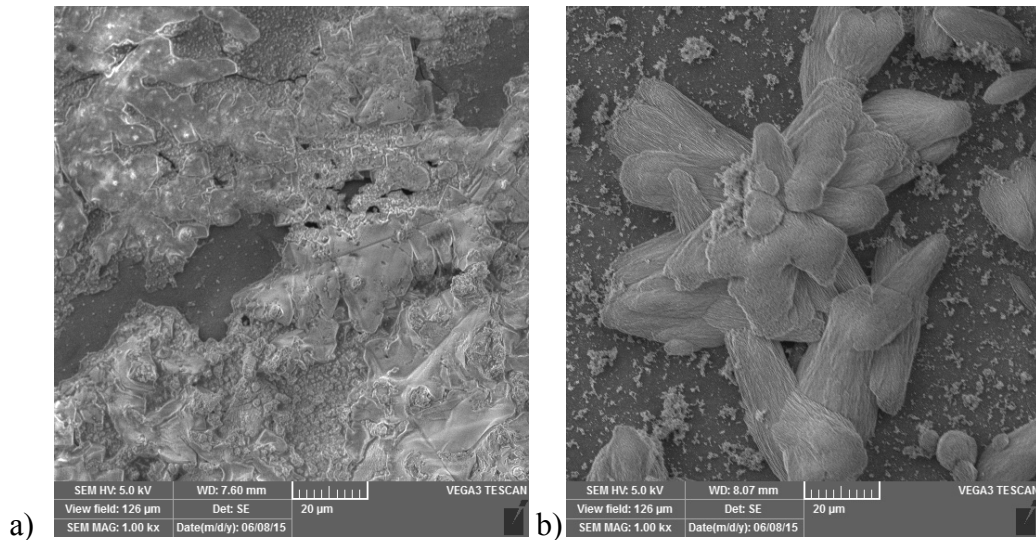
Slika 4.96. Srednji (1) dio CuNi 25 uzorka, a) povećanje 50x i b) povećanje 250x



Slika 4.97. Rub (2) netretiranog uzorka a) povećanja 50x i b) povećanje 250x

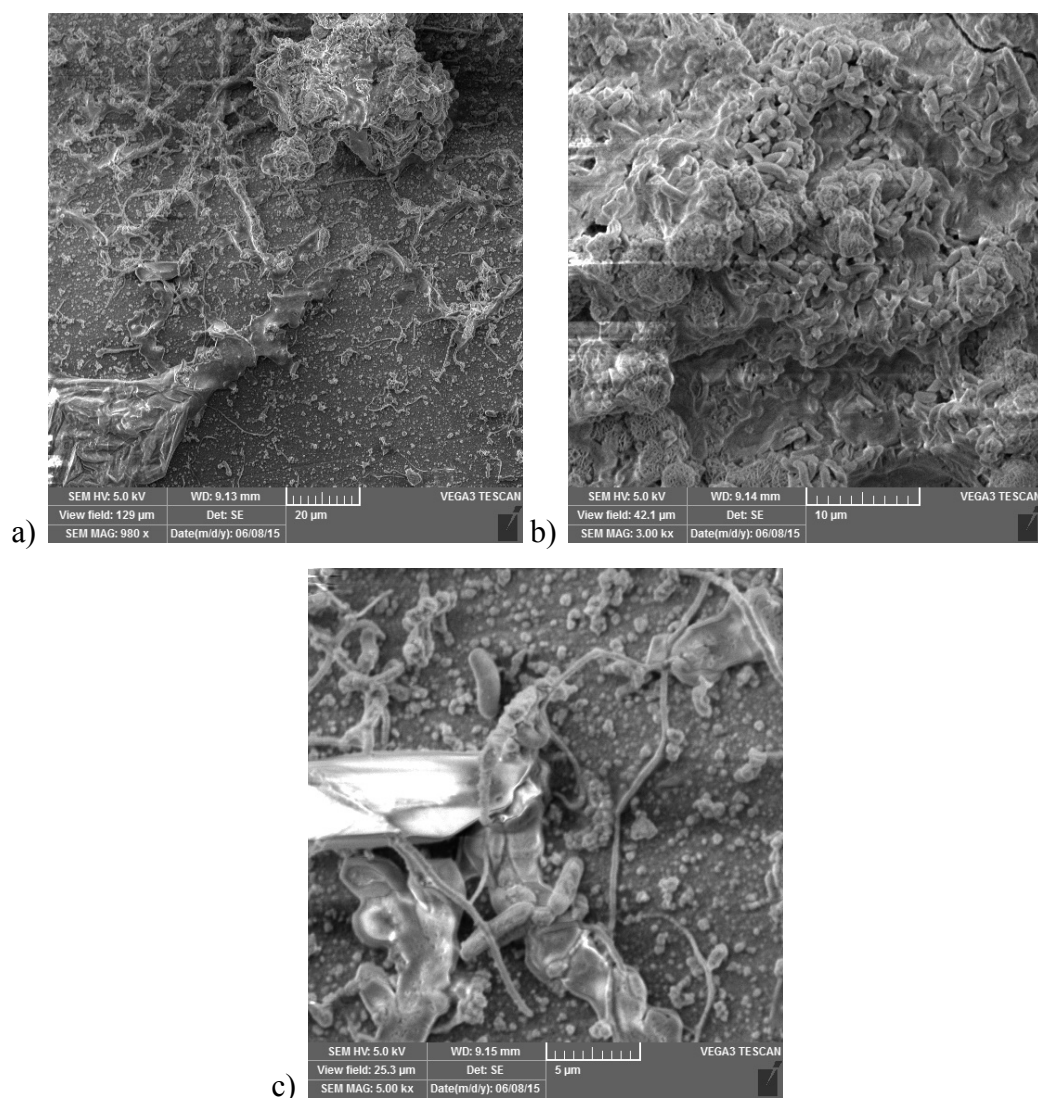
Pri povećanju 50x vidljivo je da je površina uzorka prekrivena korozivskim produktima i soli, dok se pri povećanju 250x vidi da prekrivenost nije jednolika po površini, nego da su na mjestima deblji slojevi. Mikroskopiranjem ruba uzorka uočava se dio površine gdje je došlo do stvaranja korozivskih produkata i sloja biofilma, što je bolje vidljivo na SEM slikama pri većim povećanjima.

Na slikama 4.98. i 4.99. prikazane su slike dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom. Sredina uzorka je snimana u više točaka, pri čemu su ovdje prikazane slike za dvije točke sa različitim strukturama, izrađene pri povećanju 1000x. Rubni dio uzorka prikazan je na različitim povećanjima, 1000x, 3000x i 5000x.



Slika 4.98. CuNi 25 uzorak srednji dio uzorka a) točka jedan i b) točka dva

Mikroskopske slike pokazuju različite strukture na srednjem dijelu površine. Naime na slici 4.98. a) prikazan je dio s korozivskim produktima nastalim na površini, dok b) slika prikazuje velike nakupine korozivskih produkata koje izgledom podsjećaju na strukturu cvijeta. Cijela površina netretiranog uzorka bila je prekrivena ili korozivskim produktima kao na prvoj ili kao na drugoj slici, uz ponegdje prisutne još veće nakupine nego prikazane na slici 4.98. b).



Slika 4.99. CuNi 25 uzorak, rub uzorka, a) povećanje 1000x, b) povećanje 3000x i c) povećanje 5000x

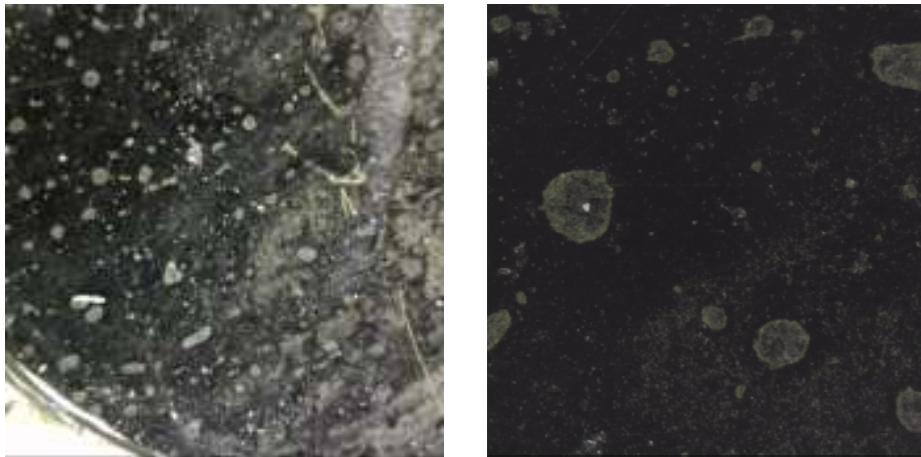
Snimke ruba površine pokazuju da se uočene nakupine ne sastoje samo od korozivskih produkata, nego se uočavaju i strukture koje se prema literaturi¹¹⁹⁻¹²¹ mogu pripisati koloniji mikroorganizama, dok vlaknaste strukture odgovaraju izgledom izvanstaničnoj polimernoj tvari koju stvaraju bakterije. Iako bakar nikal legure posjeduju jako dobru korozivsku otpornost, a bakreni ioni su toksični za brojne organizme, na nezaštićenim površinama, kao što je vidljivo sa slika, ipak dolazi do taloženja kolonija mikroorganizama. To je u skladu sa novijim istraživanjima koja pokazuju da na bakrenim legurama ne dolazi do pojave makrobrastanja, ali kada se bakrene legure urone u morsku vodu veoma brzo postaju prekrivene kolonijama bakterija gdje bakreni ioni ne djeluje toksično na bakterije jer su zaštićene mukopolisaharidnom matricom.¹²² Pri povećanju 3000x (slika 4.99. b)) vidljivo je da bakterije nisu na samoj površini metala nego da se nalaze na vrhu nakupina za koje se

pretpostavlja da je mukopolisaharidna matrica. 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.

SK 0,01 M

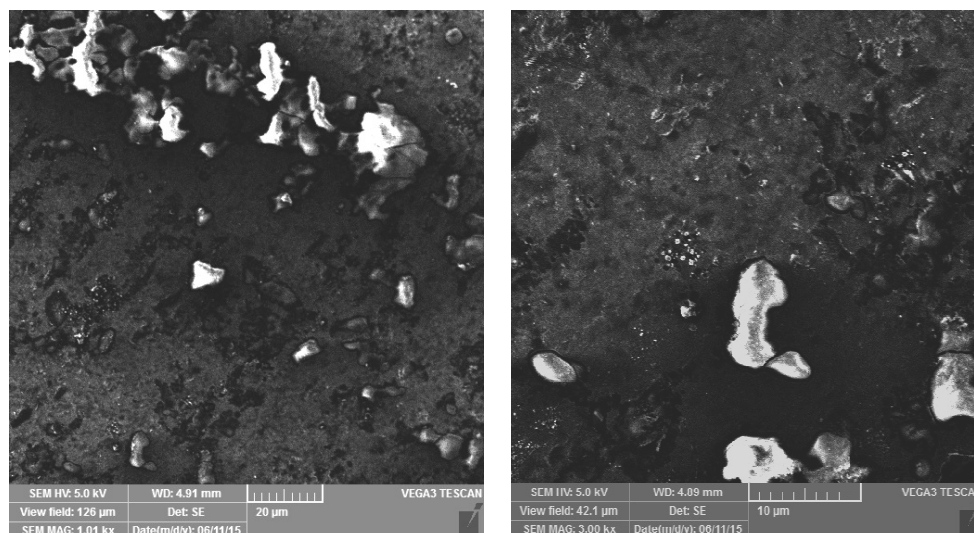
Osim netretiranog uzorka i uzorak tretiran stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 M snimljen je nakon 43 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi, optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom.

Na slici 4.100. a) i b) prikazane su slike dobivene optičkim mikroskopom pri povećanjima 50x i 250x, dok su na slici 4.101. povećanja 1000x i 3000x snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom.



Slika 4.100. SK 0,01 M, a) povećanje 50x i b) povećanje 250x

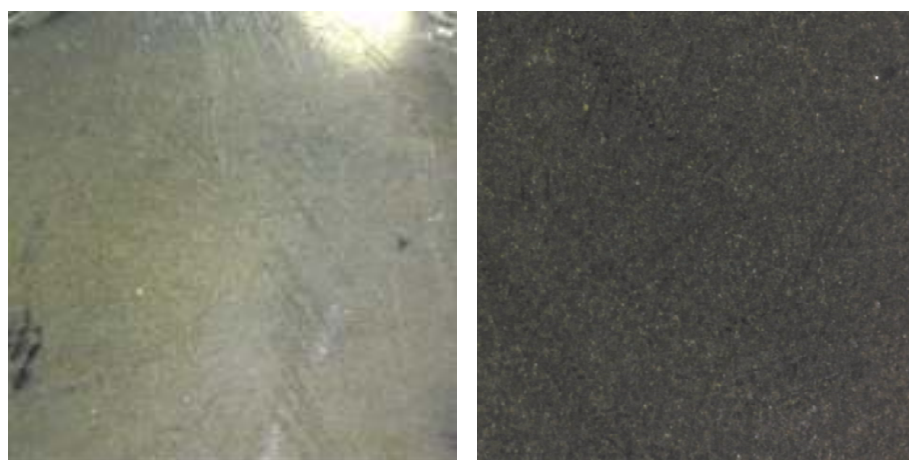
Pri najmanjem povećanju vide se oštećenja nastala na sloju uzorka nakon 43 dana u prirodnoj morskoj vodi. Na površinskom sloju zaostale su soli i korozijski produkti.



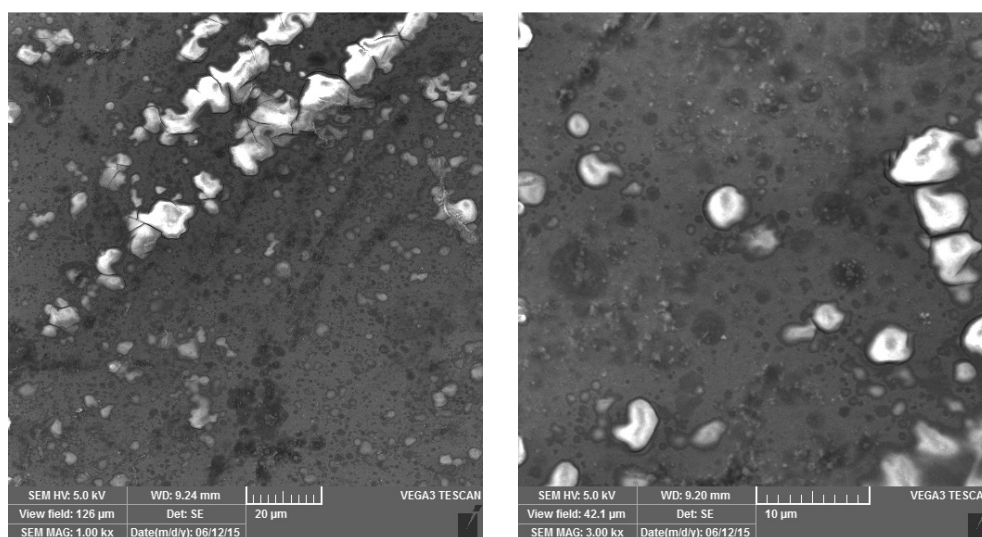
Slika 4.101. SK 0,01 M a) povećanje 1000x i b) povećanje 3000x

Na slikama dobivenim pretražnim elektronskim mikroskopom bolje su vidljiva nastala oštećenja pri manjem (slika 4.101. a)) i većem povećanju (slika 4.101. b)). Sloj je prekriven pukotinama i korozivskim produktima.

Na slici 4.102. prikazan je izgled površine uzorka tretiranog s 0,005 M ODPA snimljen optičkim mikroskopom pri povećanju 50x i 250x, dok je na slici 4.103. prikazan izgled površine uzorka snimljenog pretražnim elektronskim mikroskopom. Površina ovog uzorka nakon 43 dana izlaganja morskoj vodi izgleda nešto bolje nego površina uzorka tretiranog karboksilnom kiselinom. Vidljivo je da je na površinskom sloju došlo do taloženja soli, međutim sloj je na gotovo cijeloj površini i dalje ostao kompaktn.



Slika 4.102. Uzorak 0,005 M ODPA a) povećanje 50x i b) povećanje 250x



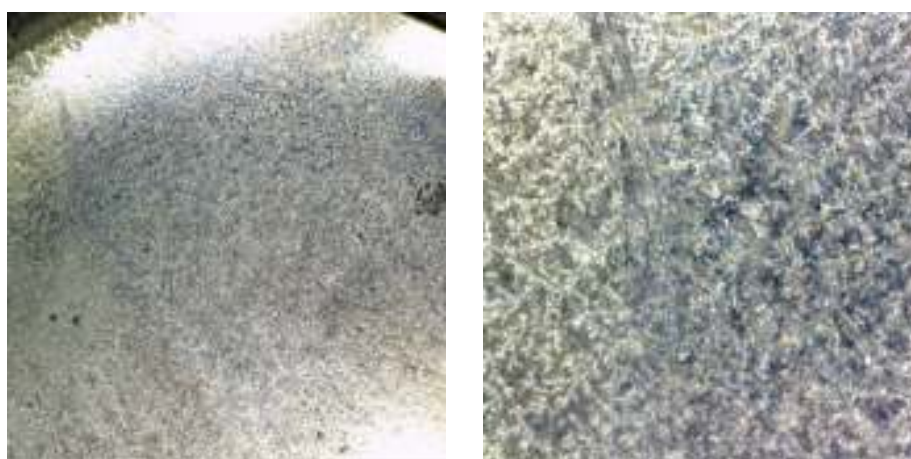
Slika 4.103. ODPa 0,005 M a) povećanje 1000x i b) povećanje 3000x

Analizom snimaka dobivenih pretražnom elektronskom mikroskopijom (slika 4.103. a) i b)) vidljivo je da i na ovom uzorku dolazi do formiranja sličnih korozivskih produkata kao i na prethodno opisanom uzorku, međutim nema pukotina u sloju.

Treba napomenuti da kod oba tretirana uzorka mikroorganizmi nisu bili prisutni na površini.

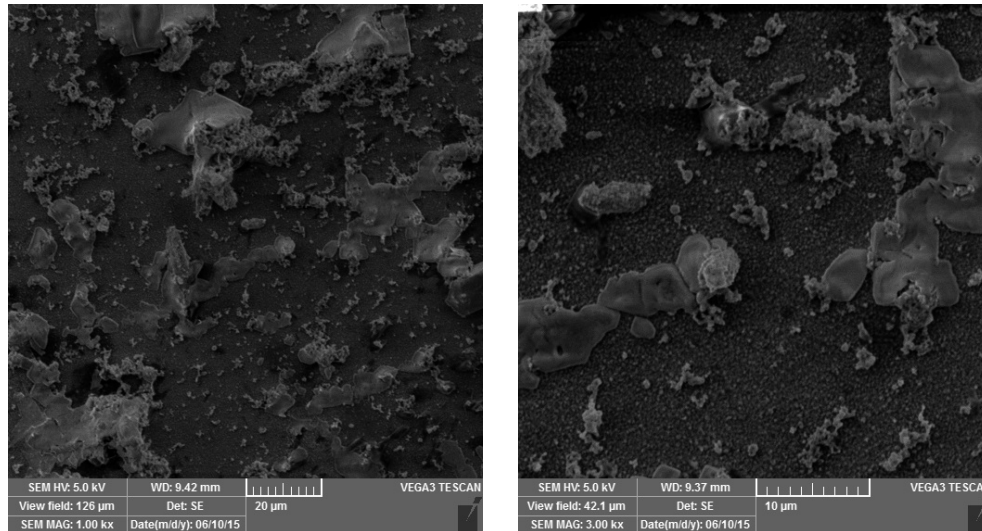
Sterilizirana morska voda

Netretirani uzorak



Slika 4.104. CuNi 25 uzorak, a) povećanje 50x i b) povećanje 250x

Analizom netretiranog uzorka optičkim mikroskopom uočen je velik broj istaložene soli na površini, uz prisutne korozijske produkte. Pri manjem povećanju uočene su pukotine u vanjskom nataloženom sloju.

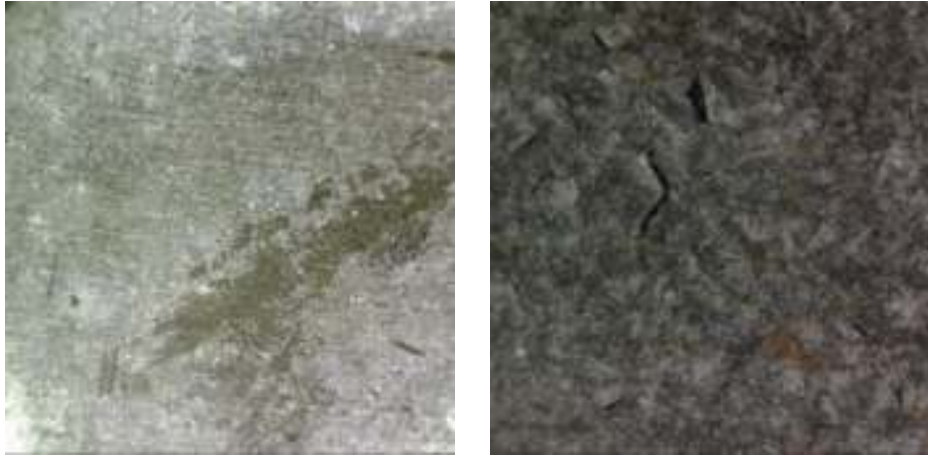


Slika 4.105. CuNi 25 uzorak ispitivan u steriliziranoj morskoj vodi a) povećanje 1000x i b) povećanje 3000x

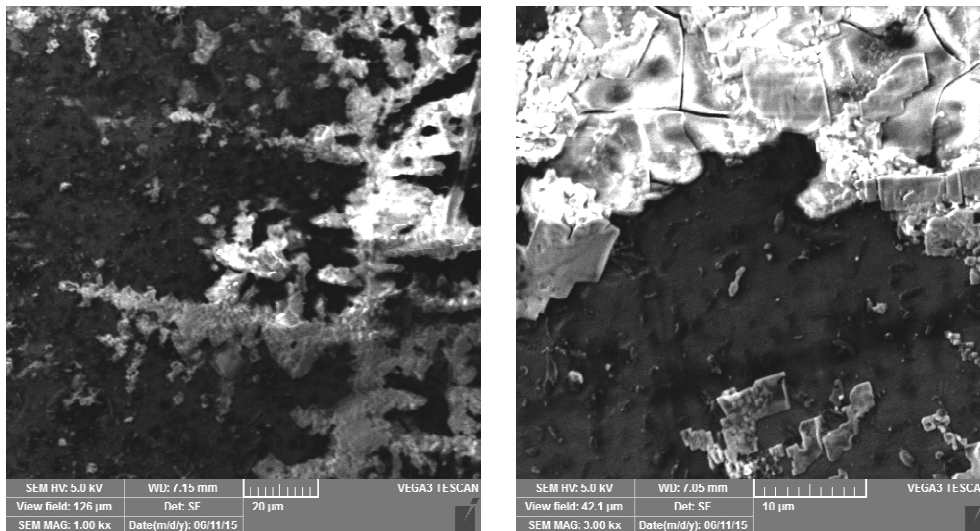
Analizom pretražnim elektronskim mikroskopom kao što je i očekivano, nije uočena prisutnost mikroorganizama na površini. I pri manjem i pri većem povećanju uočavaju se korozijski produkti nastali na površini uzorka.

SK 0,01M

Slike dobivene analizom optičkim i elektronskim mikroskopom prikazane su na slikama 4.106. i 4.107. pri manjim (50x i 1000x) i većim povećanjima (250x i 3000x).



Slika 4.106. SK 0,01 M uzorak, a) povećanje 50x i b) povećanje 250x



Slika 4.107. SK 0,01 M povećanje a) 1000x i b) 3000x

Snimke dobivene optičkim mikroskopom, kao i one dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom, jasno ukazuju na nastanak korozijskih produkata u obliku nakupina, što je u skladu sa smanjenjem djelotvornosti zaštite dobivenim elektrokemijskim tehnikama.

ODPA 0,005 M

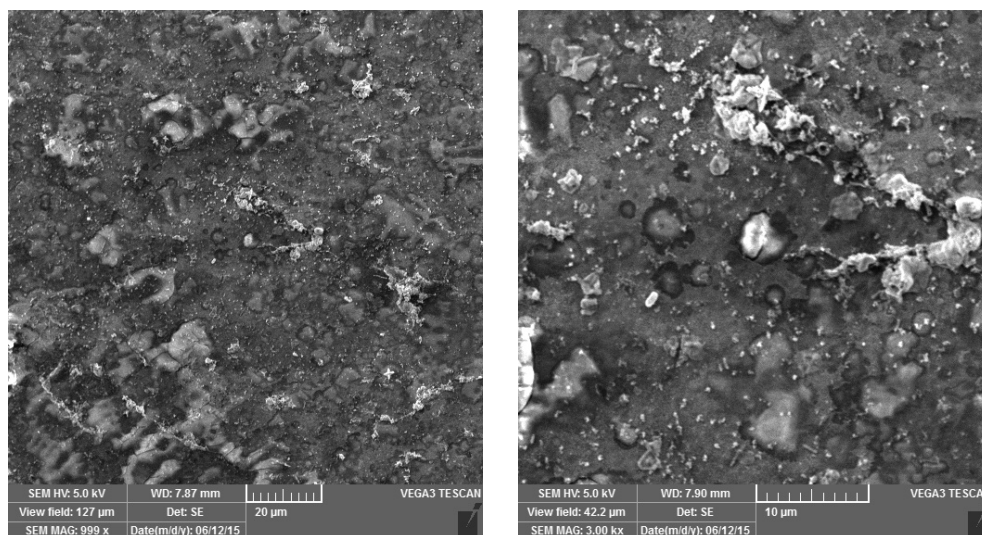
Fosfonska kiselina je u steriliziranoj morskoj vodi pokazala slabiju zaštitu, odnosno propadanje zaštitnog sloja, u usporedbi s fosfonskom kiselinom ispitanom u prirodnoj morskoj vodi.

Na slikama 4.108. i 4.109. prikazani su rezultati dobiveni optičkom i elektronskom mikroskopijom.



Slika 4.108. ODP A 0,001 M uzorak, a) povećanje 50x i b) povećanje 250x

Usporedbom s uzorkom ispitanim u prirodnoj morskoj vodi, kod ovog uzorka vidljiva su oštećenja sloja i pri manjim i pri većim povećanjima. Isto ponašanje vidljivo je i pri analizi elektronskim mikroskopom gdje su vidljiva značajna oštećenja površine i formiranje korozijskih produkata. Nije sasvim jasno zašto dolazi do razlike u ponašanju uzoraka tretiranih s ODP A u steriliziranoj i morskoj vodi, no za primjenu u zaštiti od korozije važno je da se dobri rezultati dobivaju u prirodnoj morskoj vodi.



Slika 4.109. ODP A 0,005 M povećanje a) 1000x i b) povećanje 3000x

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu istraživana je mogućnost zaštite legure bakra i nikla Cu70Ni30 samoorganizirajućim monoslojevima organskih kiselina (SAM). U tu svrhu ispitan je utjecaj pojedinih parametara postupka pripreme monosloja na njegova zaštitna svojstva. Optimiranje postupka pripreme provedeno je sa stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm³ pri čemu je ispitan utjecaj stanja površine, temperature i vremena adsorpcije te temperature i vremena sušenja. Utvrđeno je da dolazi do formiranja zaštitnog filma ukoliko se prije koraka adsorpcije provede korak oksidacije te da se bolji rezultati dobivaju ukoliko se oksidacija provodi pri povišenoj temperaturi. Iako se samoorganizirajući monoslojevi mogu formirati vrlo brzo nakon uranjanja u otopinu, najbolji rezultati dobiveni su kada je adsorpcija duža, odnosno kada traje 20h, također pri povišenoj temperaturi. Korak sušenja nužan je u postupku formiranja zaštitnog sloja, a ukoliko se provede pri povišenoj temperaturi poboljšava stabilnost filma i osigurava dobra zaštitna svojstva. U konačnici je zaključno da se najbolja zaštita ostvaruje ako se SAM priprema postupkom kod kojeg su sve tri faze (oksidacija, adsorpcija i sušenje) provedene pri povišenoj temperaturi.

Sljedeća ispitivanja provedena su sa zasićenim karboksilnim kiselinama pri čemu je osim utjecaja koncentracije ispitan i utjecaj duljine lanca na stabilnost filma i djelotvornost korozijske zaštite. Istraživanja na stearinskoj i palmitinskoj kiselini pokazuju da duljina lanca ima utjecaj na stabilnost zaštitnog filma. Naime, ispitivanjem u vremenu pokazano je da zaštitni filmovi stearinske kiseline pružaju dugotrajnu zaštitu, dok zaštitni filmovi palmitinske kiseline vrlo brzo gube početnu djelotvornost. AFM pokazuje da pri nižim koncentracijama kiselina nastaju tanji filmovi, odnosno monosloj s vrlo malim udjelom defekata, dok porastom koncentracije dolazi do nastanka debljih, višeslojnih struktura. FTIR-ATR analizom utvrđeno je da na površini bakar niklene legure nastaju uređeni slojevi koji su u slučaju stearinske vezani preko dva kisikova atoma, dok su u slučaju palmitinske vezani kombinacijom mono- i bidentatnog načina.

Oleinska i linoleinska kiselina, predstavnici nezasićenih masnih kiselina, također formiraju zaštitni sloj na površini CuNi legure, ali s vremenom izlaganja kloridnom mediju dolazi do smanjenja dobivene zaštite, što se može povezati s činjenicom da ove kiseline u strukturi imaju dvostruke veze zbog čega dolazi do savijanja lanca što sprječava formiranja pravilnih i gusto pakiranih struktura koje pružaju dugotrajnu zaštitu.

Ispitivanjem na fosfonskim kiselinama nije primjećen utjecaj duljine lanca na djelotvornost zaštite, jer su filmovi i oktadecil i heksadecil fosfonske kiseline pokazali dobru i dugotrajnu zaštitu u ispitivanim uvjetima. FTIR-ATR analizom ODPA i HDPA utvrđeno je da obje kiseline tvore uređene filmove te da su na površinu legure vezani preko sva tri kisikova atoma u adhezijskoj skupini. Djelotvornost zaštite ODPA i HDPA je u rasponu od 93 do 96%. Fosfonska kiselina s fluorom, (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H* – heptadekafluorodec-1-il) fosfonska kiselina, nije pokazala zaštitna svojstva. Mogući razlozi za dobiveni slabiji zaštitni učinak leže u činjenici da HFPA ima kraći alkilni lanac nego ODPA i HDPA, kao i u elektrostatskim i steričkim odbojnim silama između atoma fluora, što može rezultirati nastajanjem slabo uređenog filma, niske gustoće pakiranja.

AFM ispitivanjima utvrđeno je da monoslojevi ispitivanih kiselina nastaju uglavnom pri nižim koncentracijama kiselina, dok se kod viših koncentracija dobivaju višeslojne strukture. Iako porozne, one pokazuju visok stupanj uređenosti te povoljno utječu na dugotrajnost korozijske zaštite. Ove višeslojne strukture ne mogu se ukloniti ispiranjem, ali mogu brisanjem etanolom. Na taj način uklonjene sve one molekule organske kiseline koje nisu kemijski vezane za samu površinu. Kako korozijska otpornost obrisanih uzoraka opada u smjeru ODPA > OK > SK, može se pretpostaviti da i jakost veze između pojedine kiseline i oksidne površine opada istim trendom.

Nakon ispitivanja u umjetnoj morskoj vodi provedena su i ispitivanja u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi na netretiranom uzorku i uzorcima tretiranim stearinskom i oktadecil fosfonskom kiselinom. Dobiveni rezultati pokazuju da film oktadecil fosfonske kiseline i u prirodnoj morskoj vodi pruža visoku i dugotrajnu zaštitu od korozije te da je ona znatno bolja nego u slučaju stearinske kiseline. SEM snimke upućuju na pojavu kolonija mikroorganizama na nezaštićenoj CuNi leguri, dok na površinama tretiranim stearinskom ili oktadecilfosfonskom kiselinom do takve pojave nije došlo.

6. LITERATURA

1. K. Es – Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2771 – 2778
2. W.A. Badaway, K. M. Ismail, A. M. Fathi, Corrosion control of CuNi alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4182 – 4189
3. S. Martinez, M. Metikoš – Huković, The inhibition of copper – nickel alloy corrosion under controlled hydrodynamic condition in seawater, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006), 1311 – 1315
4. H. Otmačić Čurković, E. Stupnišek Lisac, Copper corrosion inhibitors in near neutral media, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 985 - 991
5. C. Powell, P. Webster, Copper Alloys for Marine Environments, Copper Development Association, 2011
6. B. Jarić, A. Rešetić, Korozija – elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexper, Zagreb, 2003.
7. E. D. Goldberg, Composition of seawater, John Willey & Sons, USA, 2000.
8. F. L. La Que, Marine Corrosion and Prevention, Wiley, New York, 1975, str. 116
9. URL: <http://www.theguardian.com/environment/2015/may/20/wales-launches-25m-underwater-kite-turbine-scheme> (pristupljeno:11.7.2015.)
10. S. A. Al- Fozan, A. U. Malik, Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys, *Desalination* 2008, 228, 61 – 67
11. Copper – nickel Welding and Fabrication, Copper Development Association, 2013
12. <http://www.copper.org/applications/marine/cuni> (pristupljeno 25.6.2015.)
13. H. Le Guyader, A. Grolleau, E. Lemieux, K. Lucas, 70/30 copper – nickel seawater piping systems – use of descaling agents and their effect on corrosion properties, u D. Feron (ur.), Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited, 2007, str. 95 – 96
14. A. Klassert, L. Tihana, Copper and copper – nickel alloys – an overview, u D. Feron (ur.), Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited, 2007, str. 49 – 59
15. C. A. C. Sequeira, Corrosion of Copper and Copper alloys, u R. Winston Revie (ur.), Uhlig's Corrosion Handbook, John Willey & Sons Inc., New York, str. 729 – 753

16. X. Zhu, T. Lei, Characteristics and formation of corrosion product films of 70Cu – 30Ni alloy in seawater, *Corr. Sci.*, 44 (2000), 67 – 79
17. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochim. Acta*, 50 (2005), 3603 – 3608
18. http://www.weka.biz/press_release_wekaenviron_20041018.php#
(pristupljeno 11.7.2015.)
19. www.copper.org/resources/properties/protection/clear-finishes.html
(pristupljeno 15.7.2015.)
20. S. A. Jadhav, Self – assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, *Cent. Eur. J. Chem.*, 9 (2011), 369 – 378
21. G. M. Whitesides, G. S. Ferguson, D. Allara, D. Scherson, L. Speaker, A. Ulman, Organized Molecular Assemblies, *Critical Reviews in Surface Chemistry*, 3(1), 49 – 65 (1993)
22. D. K. Schwartz, Mechanism and Kinetics of Self – assembled Monolayer Formation, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 52 (2001), 107 – 137
23. F. Schreiber, Structure and growth of self – assembling monolayers, *Progress in Surface Science* 65 (2000) 151 - 256
24. A. Badia, R.B. Lennox, L. Reven, A Dynamic View of Self – Assembled Monolayers, *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000), 475 – 481
25. I. Felhősi, E. Kálmán, P. Póczik, Corrosion protection by Self – Assembly, *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 (2002), 230 – 237
26. E. Mc Cafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer 2010, 16 – Selected topics in Corrosion Science, Acid – Base Properties of Oxide Film 494 – 498.
27. A. Ulman, Formation and Structure of Self – Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, 96 (1996), 1533 – 1554
28. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, Adsorption of bifunctional disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983): 4481 – 4483
29. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, Oleophobic Monolayers. 1. Films Adsorbed from Solution in Non – polar liquids, *Journal of Colloid Science*, 1 (1946), 513 - 538
30. J. Sagiv, E.E. Polymeropoulos, Adsorbed Monolayers – Molecular – Organization and Electrical – Properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 82 (1978) 883 - 883
31. Ž. Petrović, M. Metikoš – Huković, J. Harvey, S. Omanovic, Enhancement of structural and charge – transfer barrier properties of n-alkanethiol layers on a polycrystalline copper surface by electrochemical potentiodynamic polarization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 6590 - 6593

32. G. Kane Jennings, P. E. Laibins, Self – assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 116 (1996) 105 – 114
33. R. Haneda, H. Nishihara, K. Aramaki, Chemical Modification of an Alkanethiol Self – assembled Layer to Prevent Corrosion of Copper, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1215 – 1221
34. Y. Feng, W.-K. Teo, K.-S. Siow, Z. Gao, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, Corrosion Protection of Copper by a Self – Assembled Monolayer of Alkanethiol, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 55 – 63
35. Ž. Petrović, M. Metikoš- Huković, R. Babić, Modification of copper with self – assembled organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 61 (2008) 1 – 6
36. M. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, Permeability of alkanethiol self – assembled monolayers adsorbed on copper electrodes to molecular oxygen dissolved in 0.5 M Na₂SO₄ solution, *Electrochim. Acta*, 41 (1996), 241 - 248
37. M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, Preparation and Evaluation of Two – Dimensional Polymer Films by Chemical Modification of an Alkanethiol Self – Assembled Monolayer for Protection of Copper Against Corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995), 3696 - 3704
38. Z. Mekhalif, F. Laffineur, N. Couturier, J. Delhalle, Elaboration of self – assembled monolayers of n-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates: time, concentration, and solvent effects, *Langmuir*, 19 (2003), 637 – 645
39. R. Tremont, H. De Jesus – Cardona, J. Garcia – Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000), 737 – 743
40. B. V. Appa Rao, K.K. Chaitanya, I.M. Yakub, B. Sreedhar, Corrosion protection of copper by self-assembled monolayers, *Indian Journal of Chemical Technology*, 16 (2008) 25 – 31
41. C. D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321-335
42. L.O. Brown, J.E. Hutchison, Controlled Growth of Gold Nanoparticles During Ligand Exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 882- 883
43. L.O. Brown, J. E. Hutchison, Formation and Electron Diffraction Studies of Ordered 2-D and 3-D Superlattices of Amine-stabilized Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8911-8916

44. D.V. Leff, L. Brandt, J.R. Heath, Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines, *Langmuir*, 12 (1996) 4723 - 4730
45. M.G. Samant, C.A. Brown, J.G. Gordon, Formation of a fan ordered Self – Assembled Monolayer of Docosaneselenol on Gold (111): Structure by surface X- Ray Diffraction, *Langmuir*, 8 (1992) 1615
46. P.E. Laibinis, G. M. Whitesides, 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
47. P.E. Laibinis, M.A. Fox, J.P. Folkers, G.M. Whitesides, Comparisons of self-assembled monolayers on silver and gold. Mixed monolayers derived from HS(CH₂)₂₁X and HS(CH₂)₁₀Y (X, Y = CH₃, CH₂OH) have similar properties, *Langmuir*, 7 (1991) 3167-3173
48. E.L. Smith, M.D. Porter, Structure of monolayers of short-chain n-alkanoic acids (CH₃(CH₂)_NCOOH, N= 0–9) spontaneously adsorbed from the gas – phase at silver as probed by infrared reflection spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8032-8038
49. J.I. Henderson, S. Feng, G.M. Ferrence, T. Bein, C.P. Kubiak, Self-assembled monolayers of dithiols, diisocyanides, and isocyanothiols on gold: 'chemically sticky' surfaces for covalent attachment of metal clusters and studies of interfacial electron transfer, *Inorg. Chim. Acta*, 242 (1996) 115-124
50. J. J. Hickman, C.F. Zou, D. Ofer, P. D. Harvey, M.S. Wrighton, P.E. Laibinis, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Combining Spontaneous Molecular Assembly with Microfabrication to Pattern Surfaces: Selective Binding of Isonitriles to Platinum Microwires and Characterization by Electrochemistry and Surface Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7271-7272
51. K. Shimazu, Y. Sato, I. Yagi, K. Uosaki, Packing State and Stability of Self – Assembled Monolayers of 11- Ferrocenyl-1-Undecanethiol on Platinum electrodes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 863.
52. K. M. Pertays, G. E. Thompson, M. R. Alexander, Self – assembly of stearic acid on aluminium: the importance of oxide surface chemistry, *Surf. Interface. Anal.* 36 (2004) 1361 – 1366
53. Y. T. Tao, 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
54. J. P. Folkers, C.B. Gorman, P.E. Laibinis, S. Buchholz, G.M. Whitesides, R.G. NUzzo, *Langmuir* 11 (1995) 813 - 824

55. G. Fonder, I. Minet, C. Volcke, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Anchoring of alkylphosphonic derivatives molecules on copper oxide surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6300 – 6307
56. J. Telegdi, H. Otmačić Čurković, K. Marušić, F. Al-Taher, E. Stupnišek-Lisac, E. Kalman, Inhibition of copper corrosion by self-assembled amphiphiles, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 21 (1) 77-82 (2007)
57. J. Telegdi, T. Rigo, E. Kalman, Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 582 (2005) 191-201
58. S. Pawsey, K. Yach, L. Reven, Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders, *Langmuir* 18 (2002), 5205 – 5212
59. E.S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, Enhanced bonding of alkanephosphonic acids to oxidized titanium using surface – bound alkoxyzirconium complex interfaces, *Langmuir*, 15 (1999), 8929 – 8933
60. K.M. Kruszewski, E. R. Renk, E. S. Gawalt, Self – assembly of organic acid molecules on the metal oxide surface of a cupronickel alloy, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4326 – 4331
61. K. Marušić, Z. Hajdari, H. Otmačić Čurković, Optimizing the Preparation Procedure of Self – Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.* 61 (2014) 328 - 339
62. I. Milošev, M. Metikoš – Huković, Ž. Petrović, 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
63. A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E.S. Gawalt, Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L, *Langmuir*, 17 (2006) 6469-6472
64. G. Shustak, A. J. Domb, D. Mandler, Preparation and characterization of n-alkanoic acid self – assembled monolayers adsorbed on 316L stainless steel, *Langmuir*, 20 (2004) 7499 - 7506
65. R. Quinones, A. Raman, E.S. Gawalt, An approach to differentiating between multi- and monolayers using MALDI-TOF MS, *Surf. Interface Anal.*, 39 (2007) 593 – 600
66. M. S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E. S. Gawalt, D. Korakakis, L. A. Hornak, A. T. Timperman, Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide, *Langmuir*, 23 (2007), 2444-2452

67. A. Raman, E.S. Gawalt, Self-Assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition, *Langmuir*, 23 (2007), 2284-2288
68. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2696 - 2715
69. K. Aramaki, T. Shimura, Self – assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corr. Sci.* 46 (2004) 313 – 328
70. S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int- Ed.* 53 (2014) 6322 - 6356
71. P. J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelan, N.R. Armstrong, S. R. Marder, The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 337 – 346
72. F. Brodard – Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P.H. Mutin, High-field 17O MAS NMR investigation of phosphonic acid monolayers on titania, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5191 – 5196
73. V. Lanfond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P.H. Mutin, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4098 – 4103
74. A. Raman, R. Quinones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E. S. Gawalt, Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides, *Langmuir*, 26 (2010), 1747 – 1754
75. A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston, The formation and stability of self-assembled monolayers of octadecylphosphonic acid on titania, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 291 (2006) 51-58
76. E. Celia, T. Darmanin, E. Taffinde Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designin superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 402 (2013) 1 - 18
77. P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Progres in superhydrophobic surface development, *Soft Matter*, 2008, 4, 224 – 240
78. Y. Huang, D.K. Sarkar, D. Gallant, X.-G. Chen, Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process, *Applied Surface Science* 282 (2013) 689 – 694
79. K. Liu, L. Jiang, Metallic surfaces with special wettability, *Nanoscale*, 3 (2011) 825 – 838
80. Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang, D. He, Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2009 – 2012

81. T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang, Y. Yin, Corrosion behavior of super – hydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 8003 – 8007
82. T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang, S. Cheng, Super – hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3709 - 3713
83. M. Kalab, A.-F. Yang, D. Chabot, Conventional Scanning Electron Microscopy of Bacteria
URL:
<http://www.rms.org.uk/Resources/Royal%20Microscopical%20Society/infocus/Images/KALAB%20ARTICLE.pdf> (pristupljeno 18.6.2015.)
84. Gamry instruments, Basics of electrochemical impedance spectroscopy, <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (pristupljeno 10.6.2015.)
85. Princeton Applied Research, Application note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy
86. M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2008., Wiley, New Jersey
87. J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, 1987.
88. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, London, 1990
89. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa – Aldeco, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2A, Second Edition, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2000.
90. F. Mansfeld, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion*, 29 (1973) 397-402
91. C. Wagner, W. Traud, 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
92. M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56-63
93. ASTM Designation: G 102 – 89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
94. V. Kovačević, S. Lučić Blagojević, M. Leskovac, *Inženjerstvo površina, Nastavni materijali FKIT, Zagreb*

95. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Termo Nicolet Corporation, 2001. URL: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (pristupljeno: 20.6.2015.)
96. H. Günzler, H. – U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006, str. 41 – 43, 53 – 59, 101 – 104.
97. Y. Yuan, T. Randall Lee, Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties, in. Surface Science Techniques, Ed. G. Bracco, B. Holst, Vol. 51, 2013.
98. M. Leskovic, Karakterizacija površine, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, 2014./2015.
99. T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95 (1805), 65-87
100. R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988-994
101. S. Baxter, A.B.D.J. Cassie, *Tex. Inst.* 36 (1945) 67
102. R. F. Egerton, The scanning electron microscope, in. Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM and AEM, Springer, p. 127 – 137.
103. L.D. Hanke, Handbook of Analytical Methods for Materials, Material Evaluation and Engineering, Inc. USA, 2001.
URL:<http://primeadvertising.com/publications/MEE/MEEHandbook2015/index.html>
(pristupljeno: 20.9.2015.)
104. URL: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm> (pristupljeno 15.7.2015.)
105. E. Jaehne, S. Oberoi, H.-J. P. Adler, Ultra thin layers as new concepts for corrosion inhibition and adhesion promotion, *Progress in Organic Coatings*, 61,(2008), 211–223
106. Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Petravić, and R. Peter, Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 2012 159(6): C253-C258
107. P. Wang, C. Liang, B. Wu, N. Huang, J. Li, Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, *Electrochim. Acta*, 55 (2010), 878–883
108. E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium, *Langmuir*, 17 (2001), 5736-5738
109. I. Gouzman, M. Dubey, M. D. Carolus, J. Schwartz, S. L. Bernasek, Monolayer vs. Multilayer Self – assembled Alkylphosphonate Films: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies, *Surf. Sci.* 2006, 600, 773 – 781

110. G. J. Brug, A. L. G. van der Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275 - 295
111. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, *Corr. Sci.* 51 (2009) 2342–2348
112. Petrovic, J. Katic, M. Metikos – Hukovic, H. Dadafarin, S. Omanovic, Modification of a Nitinol surface by Phosphonate Self – Assembled Monolayers, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) 159 - 165
113. R. R. Sahoo, S. K. Biswas, Frictional response of fatty acids on steel, *Journal of colloid and Interface Science* 333 (2009) 707 – 718
114. Y. Liu, Z. Yu, S. Zhou, L. Wu, Self-assembled monolayers on magnesium alloy surface from carboxylate ions, *App. Surf. Sci.* 252 (2006) 3818 – 3827
115. D.A. Hutt, G. J. Leggett, Functionalization of Hydroxyl and Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* 1997, 13, 2740 - 2748
116. Barriet D., Lee T.R., Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (2003), 236–242
117. T. Patois , A. Et Taouil, F. Lallemand, L. Carpentier , X. Roizard , J.-Y. Hihn, V. Bondeau-Patissier, Z.Mekhalif, Microtribological and corrosion behaviors of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiolself-assembled films on copper surfaces, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2511–2517
118. T. Ishizaki, K. Teshima, Y. Masuda, M. Sakamoto, Liquid phase formation of alkyl- and perfluoro-phosphonic acid derived monolayers on magnesium alloy AZ31 and their chemical properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 280–288
119. M. van Gennip, L.D. Christiansen, M. Alhede, K. Quortup, P. Jensen, N. Høoby, M. Givshov, T. Bjarnsholt, Interactions between Polymorphonuclear Leukocytes and Pseudomonas aeruginosa Biofilms on Silicone Implants In vivo, *Infection and Immunity*, 80 (2012) 2601 – 2607
120. G.R. Calle, I.T. Vargas, M. A. Alsina, P.A. Pasten, G.E. Pizarro, Enhanced Copper Release from Pipes by Alternating Stagnation and Flow Events, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7430 – 7436
121. J.P. Pavissich, I.T. Vargas, B. Gonzalez, P. A. Pasten, G. E. Pizzaro, Culture dependent and independent analyses of bacterial communities involved in copper plumbing corrosion, *Journal of Applied Microbiology*, 109 (2010) 771 – 782

122. M. L. Carvalho, J. Doma, M. Sztyler, I. Beech, P. Cristiani, The study of marine corrosion of copper alloys in chlorinated condenser cooling circuits: The role of microbiological components, *Bioelectrochemistry*, 97 (2014) 2 - 6

7. POPIS SIMBOLA

E – potencijal, V

I – struja, A

R – otpor, Ω .

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

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

E_0 – amplituda, V

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

f – frekvencija, Hz

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

I_0 – amplituda, A

θ – fazni kut, s^{-1}

R_p – polarizacijski otpor, $\Omega \text{ cm}^2$

R_{el} – otpor elektrolita, $\Omega \text{ cm}^2$

$|Z|$ – apsolutna vrijednost impedancije, $\Omega \text{ cm}^2$

C_{dl} – kapacitet dvosloja, $F \text{ cm}^{-2}$

Y – parametar koji opisuje admitanciju (recipročnu impedanciju) konstantno faznog elementa

σ – Warburgov koeficijent, $\Omega \text{ s}^{-1/2}$

D_O – difuzijski koeficijent oksidansa, m^2/s

D_R – difuzijski koeficijent reducensa, m^2/s

A – površina elektrode, cm^2

z – broj izmjenjenih elektrona.

δ – debljina Nernstovog difuzijskog sloja, m

D – prosječna vrijednost difuzijskog koeficijenta difundirajuće specije, m^2/s

ΔE – razlika potencijala, V

Δj – razlika gustoća struje, A/cm^2 .

I – jakost struje, A

I_{kor} – jakost korozijske struje, A

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca, V/dek

j – gustoća struje, A / cm^2

- j_0 – gustoća struje izmjene, A / cm²
 η – prenapon, $\eta = E - E_{\text{rev}}$
 z – broj elektrona
 F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol
 R – opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/K mol
 T – termodinamička temperatura, K
 α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
 Z – djelotvornost zaštite, %
 $j_{\text{kor},0}$ – gustoća korozijske struje za netretirani uzorak, A/cm²
 $j_{\text{kor},\text{SAM}}$ – gustoća korozijske struje uzorka tretiranog SAMom, A/cm²
 BK – brzina korozije (*eng.* corrosion rate), mm/god
 K_1 – konstanta, $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3}$ mm g/ μA cm god
 ρ – gustoća metala, g/cm³, $\rho(\text{CuNi}) = 8,94$ g/cm³
 EM – ekvivalentna masa
 n_i – valencija i-tog elementa u leguri
 f_i – maseni udio i-tog elementa u leguri
 W_i – atomska masa i-tog elementa u leguri
 θ_c – kritični kut, °
 n_2 – indeks loma uzorka
 n_1 – indeks loma internog refleksijskog elementa
 θ – upadni kut
 d_p – dubina prodora
 θ_Y – Youngov kontaktni kut, °
 γ_{sv} – slobodna energija međupovršine krutina/para, N/m
 γ_{sl} – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina, N/m
 γ_{lv} – slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N/m
 θ_W – Wenzelov kontaktni kut, °
 r – faktor hrapavosti
 θ_C – Cassie – Baxterov kontaktni kut, °
 φ_1 – udio površine 1
 φ_2 – udio površine 2
 $\theta_{Y,1}$ – kontaktni kut površine 1, °
 $\theta_{Y,2}$ – kontaktni kut površine 2, °

ŽIVOTOPIS

Zana Hajdari [REDACTED] Studij Kemijsko inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu upisala je 2007., a diplomirala je 2012. godine. Diplomski rad pod naslovom *“Višemetalni korozijski test za ispitivanje parnofaznih inhibitora”* izradila je u Minnesoti u laboratoriju tvrtke Cortec Corporation.

U prosincu 2012. zapošljava se na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za elektrokemiju kao suradnica na projektu Hrvatske zaklade za znanost, *“Ekološki prihvatljiva zaštita metalnih konstrukcija izloženih agresivnom djelovanju mora”*. Iste godine upisala je doktorski studij Inženjerska kemija. Od siječnja 2015. godine sudjeluje i na hrvatsko – njemačkom bilateralnom projektu, *“Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula kao inhibitori korozije u morskom okolišu”*.

Objavila je jedan rad u časopisu citiranom u CC bazi, K. Marušić, Z. Hajdari, H. Otmačić Ćurković, *Optimizing the Preparation Procedure of Self – Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy*, Acta Chim. Slov. 2014,61, 328 – 339.

Aktivno je sudjelovala na nekoliko domaćih kongresa – X. Susret mladih kemijskih inženjera; 4. Dan Elektrokemije; 21. savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, KORMAT, Sajam ideja 2014. Također je sudjelovala i na tri međunarodna znanstvena kongresa – 4th Regional Symposium on Electrochemistry of South – East Europe, Eurocorr 2014 i Eurocorr 2015. Objavila je i dva rada u zbornicima međunarodnih skupova.

U nastavi je sudjelovala u izradi nekoliko završnih i diplomskih radova, kao i u vođenju Kemijsko inženjerskih vježbi.