

Utjecaj otapala na svojstva samoorganizirajućeg monosloja organske kiseline

Katić, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:485765>

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
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Katić

**UTJECAJ OTAPALA NA SVOJSTVA SAMOORGANIZIRAJUĆEG
MONOSLOJA ORGANSKE KISELINE
DIPLOMSKI RAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr. sc. Zana Hajdari Gretić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2016.

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na pruženoj stručnoj pomoći i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem i mag. ing. cheming. Ekatarini Kristan Mioč na pomoći prilikom realizacije eksperimentalnog dijela rada.

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

SAŽETAK

Razvojem industrije i društvenih zajednica povećava se čovjekov utjecaj na okoliš. Jedan od procesa koji se svakodnevno odvija oko nas i uzrokuje propadanje metala, a može dovesti do onečišćenja okoliša jest korozija.

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija, često se primjenjuju različite tehnike zaštite od korozije. Jedna od njih je i modificiranje površine metala samoorganizirajućim monoslojem (SAM) organske kiseline. Molekule koje imaju sposobnost formiranja uređenih samoorganizirajućih zaštitnih filmova sastoje se od dvije funkcionalne skupine; adhezijska skupina odgovorna je za adsorpciju na površinu supstrata, a završna skupina određuje svojstva modificirane površine. U odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina, prednost SAM-ova je ta što su potrebne male količine organskih spojeva za prekrivanje površine metala, jednostavno se pripremaju te nastaju spontano kemisorpcijom molekula na čvrsti supstrat.

U ovom radu ispitan je utjecaj otapala na svojstva samoorganizirajućeg monosloja oktadecil fosfonske kiseline dobivenog pri različitim uvjetima pripreme uzoraka. Na temelju rezultata dobivenih elektrokemijskim mjerenjima i analizom površinskih karakteristika, određeni su uvjeti pripreme sloja oktadecil fosfonske kiseline, koji omogućuje dobru zaštitu čelika od korozije u kloridnom mediju.

Ključne riječi: korozija, samoorganizirajući monoslojevi, utjecaj otapala, oktadecil fosfonska kiselina

ABSTRACT

The development of industries and social communities increases the human impact on the environment. One of the processes that occurs daily around us, that causes the destruction of metals and environmental pollution, is known as a corrosion.

In order to prolong the endurance of metal constructions, different techniques are used to protect them from corrosion. Metal surface modification with a self-assembled monolayer (SAM) is one of these techniques. Molecules that have the ability to form well ordered, self-assembled protective films are composed of two functional groups; the head-group is responsible for the adsorption on the surface and the end-group determines the properties of the modified surface. Compared to other methods of metal surface modification, there are many advantages of SAM's –only a small amount of organic compounds is needed to cover the metal surface, they can be easily prepared and they form through the chemisorption of molecules on the solid substrate.

This work describes the influence of solvents on the properties of octadecylphosphonic acid SAM's under different conditions of sample preparation. Based on the results obtained by electrochemical measurements and analysis of surface properties, the optimal conditions for formation of organic film, that provides high corrosion protection to steel in chloride medium, have been determined.

Keywords: corrosion, self-assembled monolayer, influence of solvent, octadecylphosphonic acid

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Nehrdajući čelik	3
2.1.1. Nehrdajući čelik AISI 316L	4
2.2. Zaštita od korozije	5
2.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi	5
2.2.2. Oktadecil fosfonska kiselina.....	7
2.2.3. Utjecaj otapala	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Priprema uzoraka.....	11
3.2. Elektrokemijska mjerenja.....	14
3.2.1. Linearna polarizacija	15
3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	15
3.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije	18
3.3. Određivanje površinskih karakteristika	20
3.3.1. Goniometrija.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Elektrokemijska mjerenja.....	21
4.1.1. Ispitivanje utjecaja temperature oksidacije.....	21
4.1.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije ODPA u etanolu.....	25
4.1.3. Ispitivanje utjecaja temperature i vremena sušenja	30
4.1.4. Ispitivanje utjecaja vremena adsorpcije.....	34
4.1.5. Ispitivanje utjecaja koncentracije ODPA u tetrahidrofuranu.....	37
4.1.6. Ispitivanje utjecaja temperature sušenja (ODPA/THF).....	42
4.1.7. Ispitivanje utjecaja vode kao otapala.....	44
4.2. Određivanje površinskih karakteristika	48
5. ZAKLJUČCI	50
6. POPIS SIMBOLA	51
7. LITERATURA	53
8. ŽIVOTOPIS	55

1. UVOD

Korozijski procesi, koji se svakodnevno odvijaju oko nas i uzrokuju propadanje metala, su spontani procesi do kojih dolazi pod utjecajem fizikalnih, fizikalno-kemijskih, kemijskih i bioloških agensa. Do takvih procesa dolazi zbog prirodne težnje metala da reagiraju s okolinom i prelaze u spojeve iz kojih su dobiveni. Pritom se oslobađa energija i metali prelaze u niže energetske stanje, pri čemu se sam proces smanjenja slobodne energije smatra pokretačkom silom korozije.

Rastom industrijalizacije i mehanizacije gospodarstva primijenjuje se sve veća količina metalnih proizvoda pod sve težim uvjetima (visoke temperature, visoki tlakovi, naprezanja, agresivne kemikalije). Istovremeno se osiromašuju rezerve metala u rudama i raste primjena metala osjetljivih na koroziju. Ovaj ekonomski nepovoljni proces moguće je usporiti pravovremenom i kvalitetnom zaštitom koja omogućuje dulje korištenje materijala i raznih konstrukcija. Najčešći načini zaštite metala od korozije su: elektrokemijska zaštita (anodna, katodna), zaštita prevlakama (metalne, anorganske nemetalne, organske) i zaštita obradom korozijske sredine (uklanjanjem aktivatora korozije, inhibitorima). Jedna od metoda koja se u novije vrijeme istražuje s ciljem zaštite od korozije je modifikacija površine metala tankim zaštitnim filmovima, tzv. samoorganizirajućim monoslojevima (*engl. Self-Assembled Monolayers*) organskih molekula. U odnosu na druge metode modifikacije metalnih površina, prednost SAM-ova je ta što su potrebne male količine organskih spojeva za prekrivanje površine metala, jednostavno se pripremaju te nastaju spontano kemisorpcijom molekula na čvrsti supstrat. [1]

U ovom radu bit će prikazano kako različita otapala utječu na svojstva samoorganizirajućeg monosloja oktadecil fosfonske kiseline u različitim uvjetima oksidacije, adsorpcije i sušenja te konačno, koji uvjeti su optimalni za pružanje dobre zaštite prilikom izlaganja materijala korozivnom mediju.

2. TEORIJSKI DIO

Korozijski procesi reakcije metala s okolišem mogu se odvijati na dva načina: mehanizmom kemijske korozije i mehanizmom elektrokemijske korozije.

Kemijska korozija posljedica je kemijske reakcije metala i okoliša, a odvija se u mediju u kojem nije prisutan elektrolit. Primjer takve korozije su korozija u neelektrolitima, korozija u suhim plinovima i korozija u bezvodnim organskim tekućinama. Znatno češće se korozija odvija prema elektrokemijskom mehanizmu, pri čemu je prisutnost elektrolita osnovni uvjet za pokretanje samog procesa. U većini slučajeva elektrolit je voda koja sadrži otopljeni kisik, soli, kiseline ili baze.

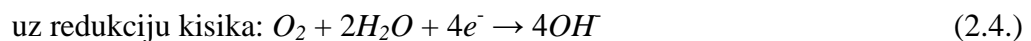
U elektrokemijskim reakcijama odvijaju se najmanje dvije parcijalne reakcije, anodna reakcija oksidacije (A), čija posljedica je otapanje metala i katodna reakcija redukcije (K) najčešće otopljenog kisika ili vodika: [1]



K: a) u kiselom mediju



b) u neutralnom mediju



Elektrokemijska korozija posljedica je djelovanja korozijskih članaka nastalih na površini metala izloženih elektrolitu. U takvim reakcijama dolazi do trošenja metala, pri čemu se oslobađaju elektroni koji se pritom vežu s oksidansima. Uz primarne reakcije oksidacije i redukcije, na metalu koji korodira odvijaju se i sekundarne reakcije koje često daju čvrste produkte, među kojima je najpoznatija hrđa.

2.1. Nehrđajući čelik

Zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstva, danas gotovo nema područja gdje se metali ne koriste. To su materijali visoke čvrstoće i žilavosti te dobre električne i toplinske vodljivosti. Miješanjem dviju ili više vrsta metala nastaju legure. Kombinacijom različitih omjera metala u legurama modificiraju se i poboljšavaju određena svojstva glavnog metala. Ciljevi legiranja metala najčešće su povećanje čvrstoće, smanjenje krtosti i povećanje korozijske otpornosti materijala. Jedna od takvih legura, koja se koristi najviše zbog dobrog omjera cijene i fizikalnih i kemijskih svojstava je nehrđajući čelik. [2]

Nehrđajući čelik ili *korozijski postojani čelik* je legura željeza i najmanje 12% kroma. Dodatkom kroma značajno se povećava otpornost čelika prema koroziji što znači da u prisutnosti kisika na njegovoj površini dolazi do formiranja tankog pasivnog sloja koji materijalu pruža zaštitu u mnogim korozivnim medijima. Osnovni legirajući elementi koji utječu na korozijska svojstva nehrđajućeg čelika su: krom, nikal, mangan, molibden i dušik.

Prema mikrostrukturama koje su prikazane na slici 2.1., nehrđajući čelici dijele se u 4 osnovne skupine:

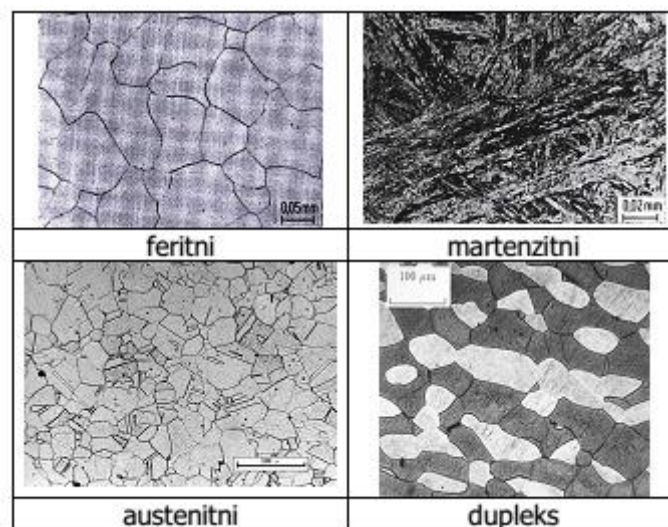
- feritni nehrđajući čelici
- austenitni nehrđajući čelici
- martenzitni nehrđajući čelici
- austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici sadrže 16-30% kroma i vrlo malo nikla. Otporniji su od martenzitnih čelika koji sadrže niži udio kroma, ali su manje otporni od austenitnih. Većina feritnih čelika sadrži molibden, a neki i aluminij ili titan (npr. 18Cr-2Mo, 26Cr-1Mo, 29Cr-4Mo i 29Cr-4Mo-2Ni).

Austenitni nehrđajući čelici čine 70% ukupne proizvodnje čelika. To su visoko legirani čelici koji sadrže 0,15% ugljika, 16% kroma te nikla i mangana dovoljno da se formira austenitna struktura. Ostali elementi, poput bakra i molibdena, dodaju se kako bi se poboljšala korozijska otpornost za specifične uvjete primjene. U potpunosti su nemagnetični i ne mogu očvrnuti toplinskim tretmanom. Najčešće korišten austenitni nehrđajući čelik poznat je kao 18/10 nehrđajući čelik (tip 304) sa masenim udjelom kroma 18% i nikla 10%.

Martenzitni nehrđajući čelici nisu korozijski otporni kao austenitni i feritni, ali su izuzetno velike čvrstoće te su pogodni za strojnu obradu. Sadrže 12-16% kroma, 0,2-1% molibdena i 0,1-0,4% ugljika. Ova skupina nehrđajućih čelika može očvrnuti toplinskim tretmanom.

Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici imaju omjer austenita i ferita 50:50. Sadržaj kroma je viši, a nikla niži u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike. Ovakva struktura daje izrazitu čvrstoću čeliku i pruža dobru zaštitu od jamičaste korozije i korozije u zazorima. [3]



Slika 2.1. Karakteristične mikrostrukture osnovnih skupina nehrđajućeg čelika [4]

2.1.1. Nehrđajući čelik AISI 316L

Nehrđajući čelik oznake AISI 316L pripada skupini austenitnih nehrđajućih čelika. Sastav mu može varirati kao što je prikazano u tablici 2.1. Za razliku od tipa AISI 316, nehrđajući čelik AISI 316L ima niži sadržaj ugljika pa je prema tome i mekši. [5, 6]

Tablica 2.1. Maseni udio elemenata u nehrđajućem čeliku AISI 316L [5]

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
Min./ %	-	-	-	-	-	16,0	2,0	10,0	-
Max./ %	0,03	2,00	0,75	0,045	0,03	18,0	3,0	14,0	0,10

Najvažnije značajke nehrđajućeg čelika AISI 316L su:

- korozijska otpornost
- dobra kovnost
- otpornost na puzanje
- postojanost na visokim i niskim temperaturama

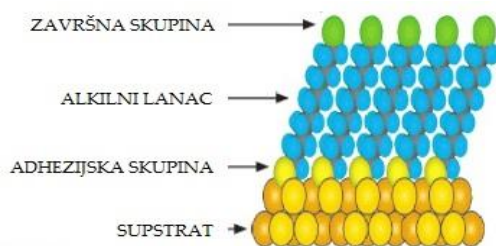
2.2. Zaštita od korozije

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija, često se primjenjuju različite tehnike zaštite od korozije. To vrijedi čak i za materijale relativno dobre korozijske postojanosti kao što su nehrđajući čelici. Zbog svoje široke primjene (u arhitekturi, brodogradnji, medicini, farmaceutskoj, kemijskoj i petrokemijskoj industriji), nehrđajući čelik AISI 316L izložen je različitim korozivnim uvjetima u kojima može doći do oštećenja zaštitnog pasivnog sloja, kao što je to slučaj u medijima sa visokim udjelom klorida. Zaštita nanošenjem prevlaka najčešći je način zaštite materijala od korozije, pri čemu se najviše koriste organski premazi. Oni se sastoje od veziva, pigmenta i otapala. S obzirom da svaka komponenta organskih prevlaka može sadržavati opasne i kancerogene spojeve, u novije vrijeme sve se više proučavaju nove metode zaštite od korozije. Jedna od njih je i modificiranje površine metala samoorganizirajućim monoslojem organske kiseline.

2.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi ili kraće SAM-ovi (*engl. Self-Assembled Monolayers*) su uređene strukture koje se formiraju adsorpcijom, odnosno kemisorpcijom organskih molekula na površini čvrstog supstrata. Adsorpcija na supstrat može se odvijati iz tekuće ili plinovite faze. Radi jednostavnije izvedbe procesa, najčešće se primjenjuje adsorpcija iz tekuće faze.

Molekule koje imaju sposobnost formiranja SAM-ova sastoje se od dvije funkcionalne skupine i lanca između njih koji ih povezuje. Funkcionalna skupina koja je odgovorna za adsorpciju molekula na površinu čvrstog supstrata naziva se adhezijska skupina, a skupina koja određuje svojstva modificirane površine naziva se završna skupina. (slika 2.2.) [7]



Slika 2.2. Shematski prikaz SAM-ova na površini supstrata [8]

Zbog jednostavne pripreme, SAM-ovi su pronašli primjenu u brojnim područjima, pa tako i relativno "mladoj" nanotehnologiji. Mogu se formirati na površinama različitih veličina u obliku tankih filmova, nanočestica i nanocijevi. Prva takva modifikacija površine izvedena je 1983. godine, kada je formiran monosloj alkantiola na zlatu. Znanstvenici Allara i Nuzzo dokazali su da molekule alkantiola s dvije funkcionalne skupine tvore uređene trodimenzionalne strukture na relativno inertnoj površini zlata. [9]

Samoorganizirajuće monoslojeve na površini čvrstog supstrata mogu formirati različiti organski spojevi. Neki od najčešćih s različitim funkcionalnim skupinama prikazani su u tablici 2.2., pri čemu se najviše primjenjuju tioli, silani i karboksilne kiseline.

Tablica 2.2.. Molekule koje mogu formirati SAM-ove na specifičnim supstratima [7]

Površina	Supstrat	Molekula
Metal	Au	R-SH, R-S-S-R, R-S-R
	Ag	R-NH ₂ , R-NC, R-COOH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Poluvodič	GaAs (III-V)	R-SH
	InP (III-V)	R-SH
	CdSe (II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Oksid	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	R-NH ₂
	ITO ¹	R-COOH, R-SH, R-SiX ₃
	SiO ₂	R-SiX ₃

¹ Indij kositar oksid, kruta otopina indijevog(III) oksida (In₂O₃) i kositrovog(IV) oksida (SnO₂)

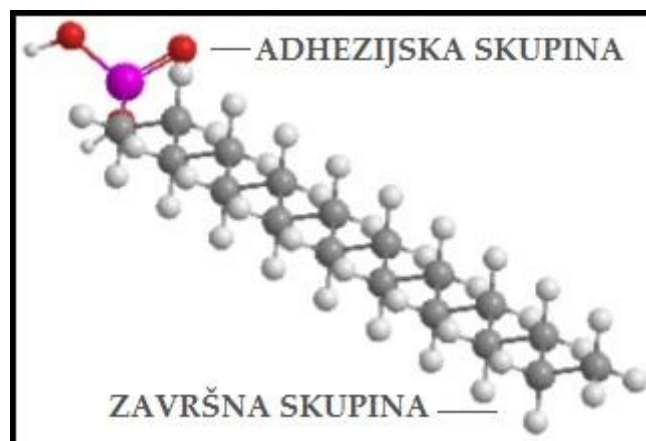
Da bi se samoorganizirajući monoslojevi mogli formirati, organska komponenta mora imati afinitet prema površini supstrata. Ako se radi o metalnoj površini, najviše se koriste alkantioli jer u svom reduciranom obliku imaju visoki afinitet prema metalima, a pogotovo prema zlatu i srebru.

Iako se najveći broj istraživanja samoorganizirajućih monoslojeva temelji na adsorpciji tiola i silana, karboksilne kiseline također imaju sve širi spektar primjene. Prema literaturi, ukoliko se kao supstrat koriste neplemeniti metali, organosumporni spojevi neće moći formirati samoorganizirajuće monoslojeve na njihovoj površini. U tom slučaju poseže se za novim adsorbatima, karboksilnim kiselinama, koje mogu formirati stabilne monoslojeve na površini metala čiji je oksidacijski potencijal niži od oksidacijskog potencijala zlata.

U skupinu spojeva koji mogu formirati SAM-ove ubrajaju se i fosfonske kiseline. To su oksokiseline koje se na površinu metala vežu preko fosfonske skupine. Prema literaturi, jedna od glavnih prednosti njihove primjene ispred karboksilnih kiselina je formiranje jače veze s oksidima metala. U ovom radu razmatrat će se kako otapala različitih polarnosti utječu na formiranje samoorganizirajućeg monosloja oktadecil fosfonske kiseline na površini metala. [10, 11]

2.2.2. Oktadecil fosfonska kiselina

Oktadecil fosfonska kiselina (*engl. Octadecylphosphonic Acid, ODPA*), $C_{18}H_{39}O_3P$, je dugolančana molekula koja ima sposobnost adsorpcije na veliki broj metalnih površina, formirajući pritom uređene monoslojeve. Sastoji se od adhezijske skupine ($-PO_3H$), alkilnog lanca i završne skupine ($-CH_3$). Povezanost s metalnom površinom ostvaruje se formiranjem kemijske veze između fosfonske skupine i supstrata, van der Waalsovima interakcijama i vodikovim vezama. Završna skupina molekule ima hidrofobni karakter i ona definira karakteristike modificirane površine. [12]



Slika 2.3. Strukturna formula molekule ODPA

Formiranje SAM-ova organskih kiselina na površini supstrata ima široki spektar primjena. Losego i suradnici ispitivali su uređenost monoslojeva fosfonskih kiselina na ITO površini te zaključili da se povećanjem duljine alkilnog lanca (od 8 do 18 ugljikovih atoma) povećava i uređenost monoslojeva. Pri tome, hrapavost površine ima veliku ulogu te je uz pomoć mikroskopa atomskih sila (*engl. Atomic Force Microscopy, AFM*) ustanovljeno da je uređenost monoslojeva lošija kod hrapavijih površina. [13]

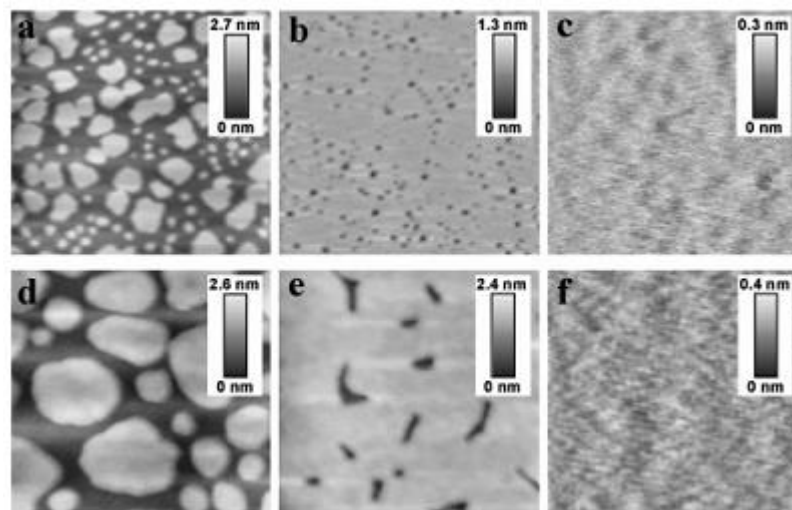
U radu kojeg su objavili Sato i suradnici promatrani su monoslojevi n-tetradecil fosfonske kiseline (TDP) na anodiziranom aluminiju. Adsorpcija monoslojeva odvijala se iz 2%-tne otopine TDP u etanolu. Pomoću AFM-a uviđeno je da su nakon 3 dana na supstratu nastala dva monosloja n-tetradecil fosfonske kiseline, debljine približno 3,4 nm. S obzirom da su nastali slojevi bili stepenastog oblika, Sato i suradnici zaključili su da uvjeti provedbe eksperimenta nisu povoljni za formiranje ravnomjernih monoslojeva na anodiziranom aluminiju. [14]

Thissen i suradnici proučavali su adsorpciju i stabilnost SAM-ova ODPA u vodi na različitim površinama aluminijeva oksida te rezultate iznijeli u svom radu. Cilj njihova istraživanja bio je otkriti kako struktura supstrata utječe na monoslojeve ODPA u vodi, adsorbirane iz otopine etanola. Stabilnost ODPA promatrana je na amorfnoj površini aluminijeva oksida te na kristalnim Al_2O_3 (1 $\bar{1}$ 02) i Al_2O_3 (0001) površinama. Nakon adsorpcije, uzorci su uronjeni u vodu te promatrani mikroskopom atomskih sila. Snimke AFM-a pokazale su da je u vodi došlo do desorpcije s Al_2O_3 (0001) površine, dok su monoslojevi ODPA na ostalim površinama ostali stabilni. Thissen i suradnici zaključili su da je do desorpcije kod uzorka

Al_2O_3 (0001) došlo zbog geometrije slaganja molekula ODPA i načinu njenog vezanja na površinu. [15]

2.2.3. Utjecaj otapala

Formiranje monosloja organskih kiselina na supstratima može se odvijati iz različitih otapala. Utjecaj otapala na adsorpciju molekula ODPA proučavali su Nie, Walzak i McIntyre te iznijeli u svom radu. Kao najčešće korištene supstrate na kojima se može formirati monosloj ODPA, navode se mineralna skupina tinjaca (biotit) i silicijev oksid. Prema literaturi, korištenjem nepolarnih otapala (trikloretilen, kloroform), na površini minerala i silicijevog oksida postepeno se formirao monosloj ODPA, što je i vidljivo na slici 2.4. Istovremeno, ispitivanjem utjecaja polarnog otapala (etanola), pomoću mikroskopa atomskih sila dobivene su slike površine minerala i silicijeva oksida na kojima nisu bili uočljivi monoslojevi ODPA. Jedno od ponuđenih objašnjenja jest da do te pojave dolazi iz razloga što su interakcije *glava-glava* i *rep-rep* molekule ODPA jače od interakcija između adhezijske skupine ODPA i površine supstrata, pri čemu dolazi do formiranja micela. [12, 16]



Slika 2.4. Snimke površina tinjaca (a-c) i silicijeva oksida (d-f) tijekom postepene adsorpcije ODPA iz otopine trikloretilena, snimanih pomoću mikroskopa atomskih sila [12]

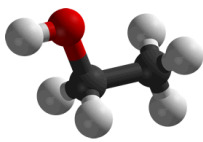
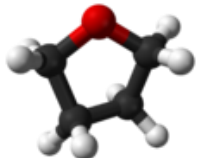
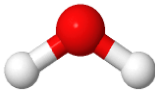
Iz navedenog istraživanja vidljivo je da koncentracija adsorbata u otapalu i samo otapalo imaju veliku ulogu u formiranju monoslojeva na različitim supstratima. Kao supstrati se pritom

najčešće koriste oksidi neplemenitih metala iz razloga što su metalne površine nestabilne i vrlo brzo oksidiraju u kontaktu s okolišem.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada jest utvrditi kako organska i anorganska otapala različite polarnosti, utječu na formiranje zaštitnog, samoorganizirajućeg monosloja ODPA na površini metalnog oksida. U tablici 3.1. navedena su fizikalna i kemijska svojstva otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu. [17, 18]

Tablica 3.1. Fizikalna i kemijska svojstva etanola, tetrahidrofurana i vode [19, 20]

Otapalo	ETANOL	TETRAHIDROFURAN	VODA
Molekulska formula	C_2H_5OH	C_4H_8O	H_2O
Vrelište / °C	78,4	66,0	100,0
Ledište / °C	-114,0	-108,5	0,0
Gustoća / (g/cm ³)	0,789	0,883	1,000
Dielektrična konstanta	24,5	7,58	80,1
Polarnost	polarno otapalo	nepolarno otapalo	polarno otapalo
Boja i miris	bezbojna tekućina oštra mirisa	bezbojna tekućina oštra mirisa	bezbojna tekućina bez mirisa
Struktura			

3.1. Priprema uzoraka

Istraživanja korozijske zaštite koju daje film ODPA provedena su na uzorcima nehrđajućeg čelika oznake AISI 316L. Na uzorke valjkastog oblika zalemljena je bakrena žica te su zaliveni u epoksidnu smolu (slika 3.1.). Ukupna izložena površina tako pripremljenih radnih elektroda iznosi 1,13 cm².



Slika 3.1. Radne elektrode za ispitivanje u otopini etanola i vode

Uzorci za ispitivanja u otopini tetrahidrofurana nisu bili zaliveni u epoksidnu smolu zbog nagrizajućeg djelovanja otapala na smolu. Iz tog razloga, sloj ODPA formiran je na neizoliranim valjkastim uzorcima koji su potom, za potrebe korozivskih ispitivanja, izolirani pomoću teflonskog držača elektroda (slika 3.2.)



Slika 3.2. Držač elektroda za uzorke pripremljene u tetrahidrofuranu

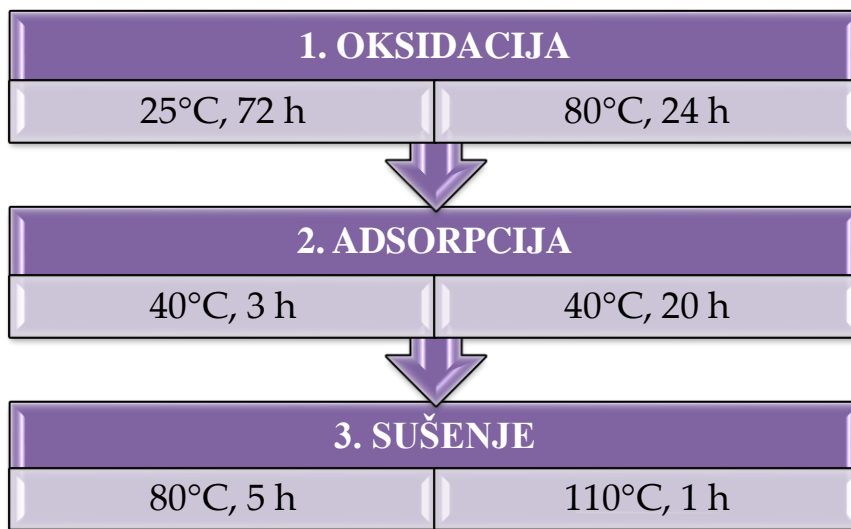
Prije provedbe eksperimenta, uzorci su brušeni na uređaju Buehler MetaServ 250 brusnim papirima finoće 80, 240, 400, 800, 1200 i 2500. Nakon mehaničke obrade, slijedilo je odmašćivanje etanolom u ultrazvučnoj kupelji te ispiranje vodovodnom i redestiliranom vodom.

U ovom radu ispitivano je zaštitno djelovanje oktadecil fosfonske kiseline adsorbirane iz tri otapala: etanola, tetrahidrofurana i vode. Pripremljene su otopine ODPA (čistoće 97%) koncentracija 10^{-2} M, 10^{-3} M i 10^{-4} M. Radi povećanja topljivosti, otopini ODPA u vodi dodan je NaOH ($m(\text{NaOH})=0,004$ g), pri čemu je dobivena otopina koncentracije $c(\text{NaOH})=2$ mM.

[18] Formiranje zaštitnog monosloja ODPA na površini nehrđajućeg čelika odvijalo se u tri koraka:

1. oksidacija nehrđajućeg čelika i formiranje oksidnog sloja
2. adsorpcija ODPA iz otopine
3. sušenje uzoraka

Kako bi se odredili optimalni uvjeti pripreme monosloja, ispitivane su različite temperature i vremena trajanja oksidacije, adsorpcije i sušenja (slika 3.3.). Na kraju je ispitan i utjecaj koncentracije ODPA u svakom otapalu. Korozijska postojanost nastalih monoslojeva određivana je u 3%-tnoj otopini NaCl koja predstavlja agresivni medij zbog prisutnosti kloridnih iona.



Slika 3.3. Uvjeti provedbe ispitivanja

3.2. Elektrokemijska mjerenja

Korozivna otpornost materijala može se ispitivati raznim elektrokemijskim tehnikama. Razlikujemo tehnike s istosmjernom strujom (DC, *engl. Direct Current*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC, *engl. Alternating Current*). U svrhu ispitivanja korozivne postojanosti SAM-ova oktadecil fosfonske kiseline, provedena su sljedeća elektrokemijska ispitivanja:

- linearna polarizacija (DC tehnika) u 3%-tnoj otopini NaCl-a u rasponu potencijala ± 20 mV od potencijala otvorenog kruga
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS (AC tehnika) provedena u 3%-tnoj otopini NaCl-a u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz
- metoda Tafelove ekstrapolacije u 3%-tnoj otopini NaCl-a u rasponu potencijala od -150 mV do +300 mV prema potencijalu otvorenog kruga

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji (slika 3.4.) na potenciostatu BioLogic SP-300. Kao radna elektroda korišten je nehrđajući čelik 316L, kao protuelektroda platina, dok je kao referantna elektroda upotrebljavana zasićena kalomel elektroda. Prije svakog mjerenja provedena je stabilizacija uzoraka u elektrolitu u trajanju od 45 minuta.



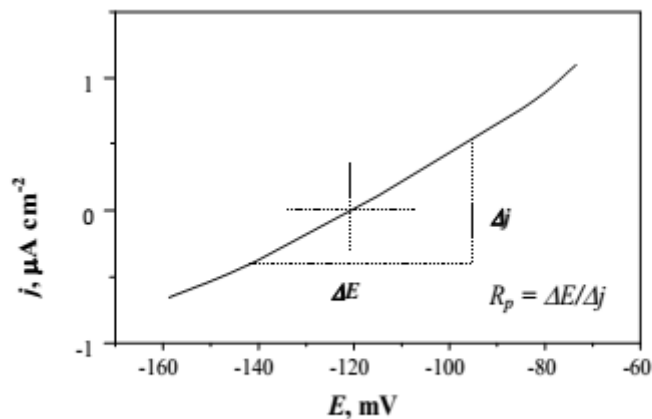
Slika 3.4. Troelektrodni sustav za elektrokemijska mjerenja

3.2.1. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija je metoda ispitivanja istosmjernom strujom kojom se određuje polarizacijski otpor uzorka. Polarizacijski otpor (R_p) definiran je kao otpor materijala prema koroziji. Ispitivanje se provodi polarizacijom uzorka u rasponu potencijala ± 20 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga. U tom području, odnos struje i potencijala smatra se linearnim te je iz nagiba pravca moguće odrediti polarizacijski otpor prema izrazu:

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

Što je vrijednost polarizacijskog otpora veća, veća je i korozijska otpornost ispitivanog materijala na medij u kojem se nalazi. Princip određivanja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije prikazan je na slici 3.5., pri čemu je E narinuti potencijal, a j gustoća struje:



Slika 3.5. Određivanje polarizacijskog otpora [1]

3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda ispitivanja s izmjeničnom strujom. Temelji se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Impedancija (Z) je složeni otpor koji uključuje kapacitivni i induktivni otpor. Analogno Ohmovom zakonu koji vrijedi za istosmjernu struju, može se definirati izraz koji vrijedi za izmjeničnu struju:

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

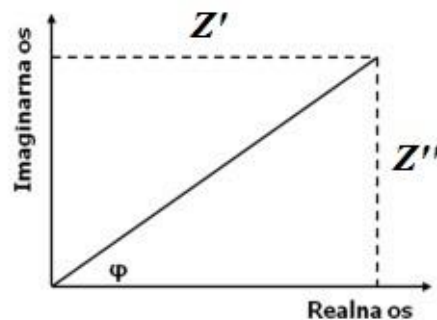
Komponente izmjenične struje prikazuju se u kompleksnom koordinatnom sustavu. Vektor impedancije Z može se prikazati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$Z_{\text{uk}} = \frac{E_{\text{Re}}}{I_{\text{Re}}} + \frac{E_{\text{Im}}}{I_{\text{Im}}} \cdot i \quad (3.3.)$$

Fazni kut (φ) definiran je izrazom:

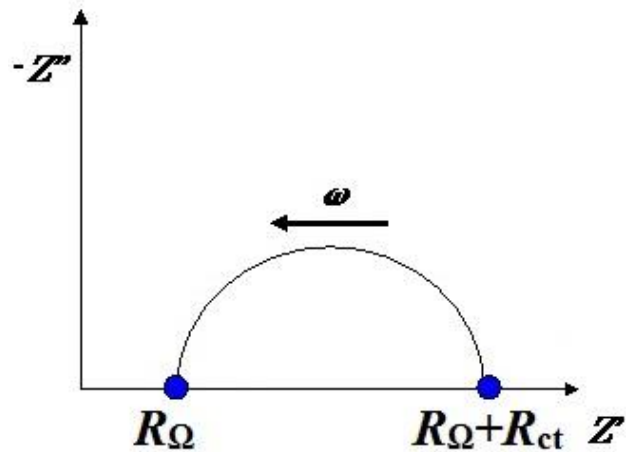
$$\tan \varphi = \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad (3.4.)$$

U kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini, impedancija se prikazuje pomoću realne (Z') i imaginarne komponente (Z''), što je prikazano na slici 3.6.



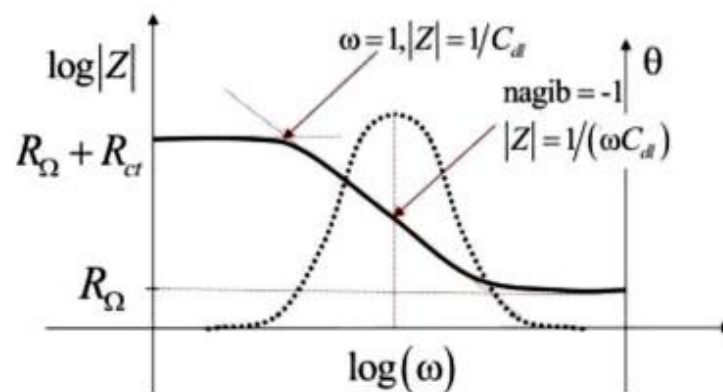
Slika 3.6. Prikaz impedancije u kompleksnoj ravnini [1]

Podaci impedancijskih ispitivanja mogu se prikazati u dva oblika, Nyquistovim i Bodeovim dijagramom. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti pri svakoj pobudnoj frekvenciji. Na slici 3.7. prikazan je Nyquistov dijagram iz kojeg je vidljivo da je pri najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana ohmskim otporom (R_{Ω}), odnosno otporom elektrolita (R_{el}). Na nižim frekvencijama nalazi se otpor prijenosu naboja, R_{ct} (*engl. charge transfer resistance*).



Slika 3.7. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Bodeovim dijagramom prikazuje se ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije ($\log |Z|$) i faznog kuta (φ) o logaritmu frekvencije ($\log \omega$). Na slici 3.8. prikazan je Bodeov dijagram iz kojeg je vidljivo da pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja ($R_\Omega + R_{ct}$), dok pri višim frekvencija dominira ohmski otpor (R_Ω), odnosno otpor elektrolita (R_{el}).



Slika 3.8. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [1]

3.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije koristi se za određivanje korozivskih parametara. Temeljna jednačba pomoću koje se oni određuju je Butler-Volmerova jednačba (3.5.) koja povezuje gustoću struje s prenaponom elektrodne reakcije:

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

pri čemu vrijedi:

j – gustoća struje [μAcm^{-2}]

j_0 – gustoća struje izmjene [μAcm^{-2}]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

F – Faradayeva konstanta ($F=9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

z – broj elektrona

η - prenapon, razlika primijenjenog i mirujućeg potencijala, $\eta=E-E_0$ [mV]

R – opća plinska konstanta ($R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T – temperatura [K]

Jednačba (3.5.) može se pojednostaviti za slučaj visokog anodnog ili katodnog prenapona. Povećanjem anodnog prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava reakcija oksidacije. Kada je prenapon dovoljno velik da se katodna struja može zanemariti, Butler-Volmerova jednačba dobiva sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot \eta \cdot F}{R \cdot T}} \right] \quad (3.6.)$$

Logaritmiranjem jednačbe (3.6.) dobiva se jednačba Tafelovog anodnog pravca:

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

Izraz (3.7.) može se zapisati u skraćenom obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (3.8.)$$

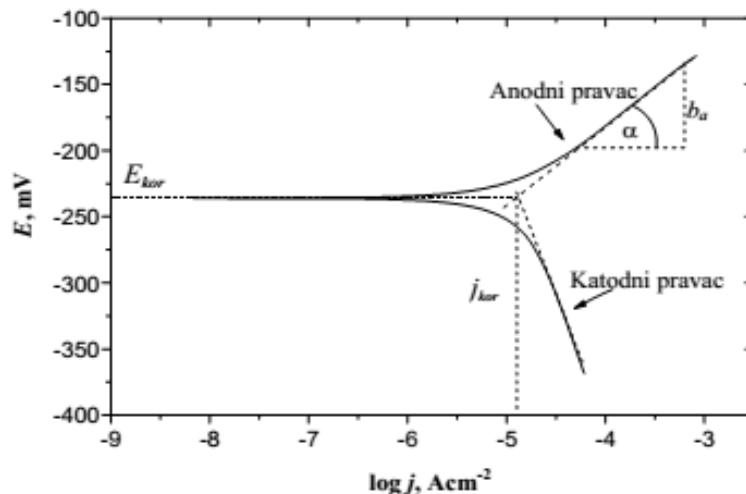
Jednadžba (3.8.) naziva se još i Tafelova jednadžba.

Analogan izraz dobiva se za slučaj visokog katodnog prenapona. Nagibi anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca opisuju se sljedećim izrazima:

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad (3.9.)$$

$$b_k = -\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (3.10.)$$

Rezultati anodne i katodne polarizacije u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 150$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ekstrapoliraju se te se u njihovom sjecištu određuju korozijski parametri, odnosno korozijski potencijal, E_{kor} i gustoća korozijske struje, j_{kor} (slika 3.9.). Iz tangensa kuta kojeg zatvaraju pravci s x-osi određuju se nagibi anodnog i katodnog pravca, b_a , b_k . [1]



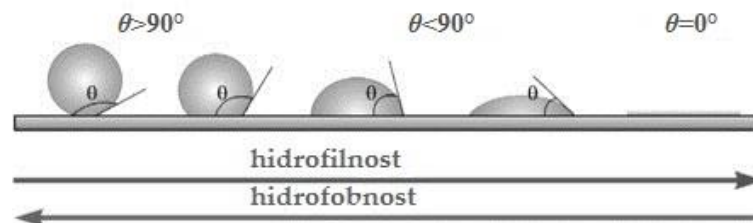
Slika 3.9. Princip Tafelove ekstrapolacije [1]

3.3. Određivanje površinskih karakteristika

3.3.1. Goniometrija

Površinske karakteristike uzoraka mogu se analizirati različitim tehnikama. Jedna od njih je i goniometrija, koja omogućuje mjerenje kontaktnog kuta između testne kapi i površine supstrata.

Kontaktni kut je mjera kojom se opisuje interakcija između krute i tekuće faze. Definiira se kao kut kojeg zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine, koja se nalazi na čvrstoj podlozi, iz trojne točke kontakta triju faza (krute, tekuće i plinovite). Posljedica međudjelovanja kapljevine i krute površine je vlaženje podloge. Niske vrijednosti kontaktnog kuta ($\theta < 90^\circ$) upućuju na bolje vlaženje podloge i veću pokrivenost površine kapljevnom. Ako je ispitivana kapljevina voda, a vrijednost kontaktnog kuta $\theta < 90^\circ$, tada govorimo o hidrofilnoj površini. Ako je vrijednost kontaktnog kuta $\theta > 90^\circ$, tada površina postaje hidrofobna. (slika 3.10.)



Slika 3.10. Kontaktni kut na granici dviju faza [21]

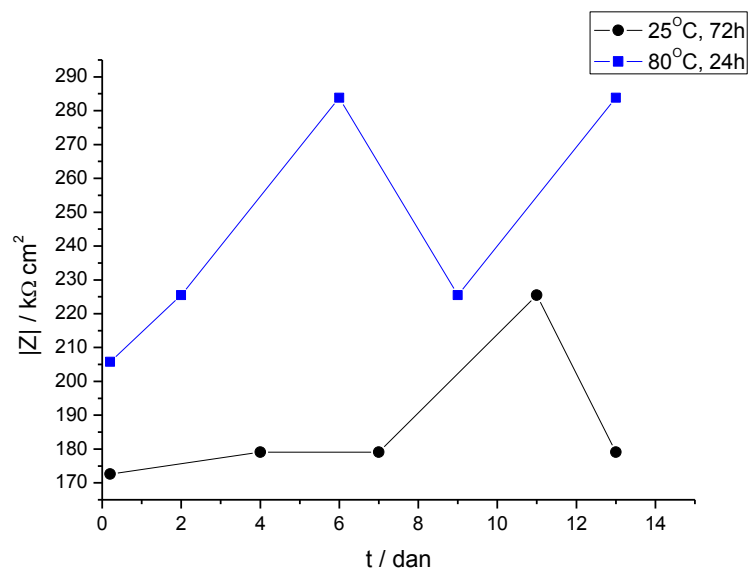
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Elektrokemijska mjerenja

Kako bi se odredili optimalni uvjeti pripreme uzoraka, pri kojima će nastali SAM-ovi pružiti najbolju zaštitu od korozije, ispitani su različiti parametri koji utječu na kvalitetu organskog sloja na površini supstrata. Na taj način moguće je procijeniti utjecaj pojedinog parametra i faze pripreme monosloja na njihova konačna svojstva.

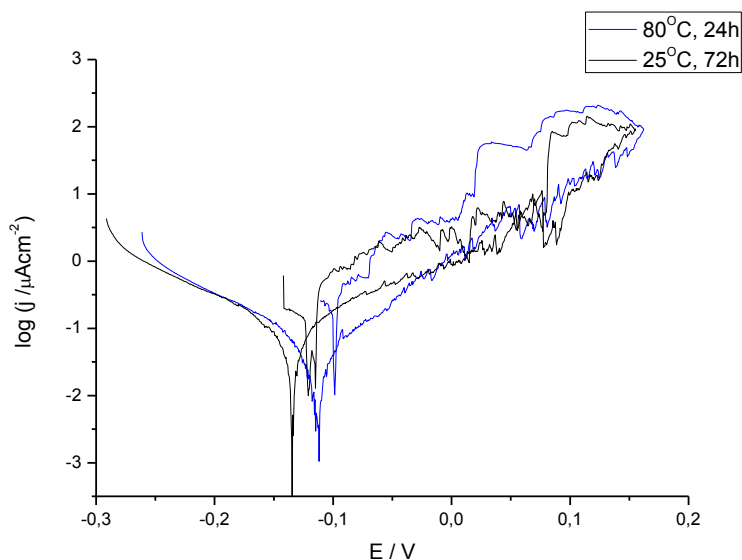
4.1.1. Ispitivanje utjecaja temperature oksidacije

Prvi ispitani parametar je temperatura oksidacije. U tu svrhu pripremljene su dvije vrste uzoraka. Kod obje vrste provedena je samo prva faza pripreme – formiranje oksidnog sloja. Nakon oksidacije, uzorci su uronjeni u 3%-tnu otopinu NaCl-a te su provedena elektrokemijska mjerenja. Na slici 4.1. prikazani su rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora u vremenu za oba netretirana uzorka. Kod oba uzorka vrijednost polarizacijskog otpora raste s vremenom zbog nastajanja korozijskih produkata na površini ispitane legure. Pri tome su nešto veće vrijednosti otpora dobivene za uzorak oksidiran na 80°C.



Slika 4.1. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za uzorke netretiranog čelika oksidirane na 25°C/72h (A uzorak) i 80°C/24h (B uzorak)

Iz polarizacijskih krivulja na slici 4.2. za oba netretirana uzorka vidljivo je da je korozijski potencijal za uzorak A pomaknut u katodnom smjeru u odnosu na uzorak B. Prema vrijednostima korozijskih parametara iz tablice 4.1., do veće gustoće struje i brzine korozije dolazi kod uzorka A. Također kod uzorka B su dobivene nešto pozitivnije vrijednosti potencijala pucanja pasivnog sloja (E_{BD}) kao i potencijala repasivacije (E_{RP}).



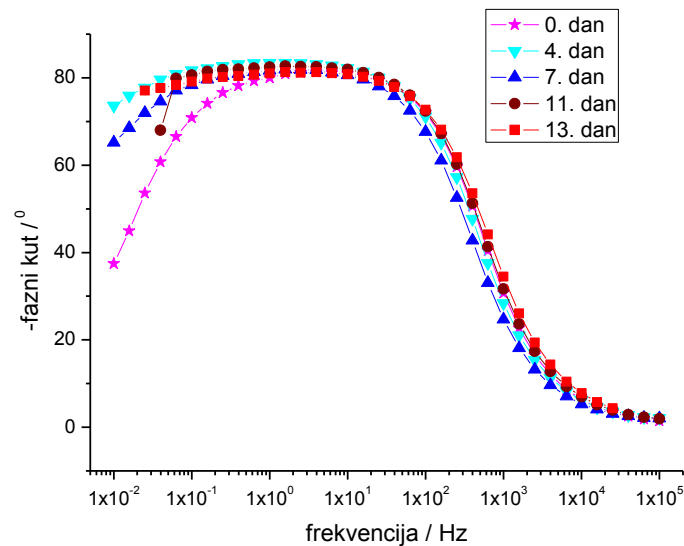
Slika 4.2. Polarizacijske krivulje za netretirane uzorke oksidirane na 25°C/72h i 80°C/24h

Tablica 4.1. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirane uzorke oksidirane na 25°C/72h i 80°C/24h

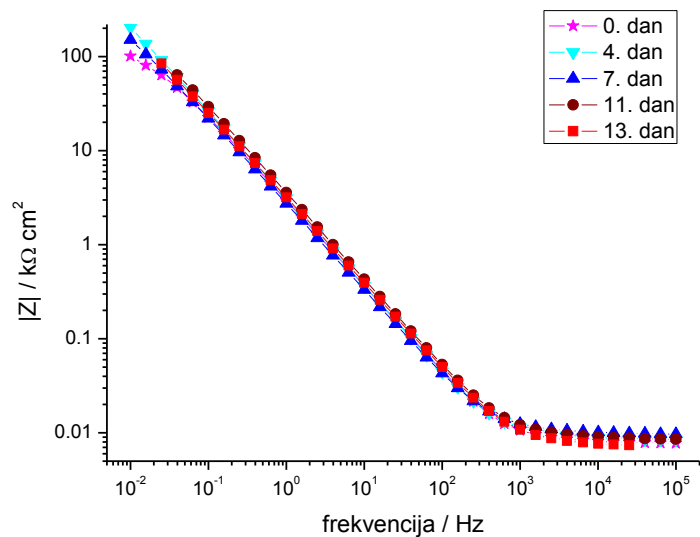
uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pas, 0 V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{RP} (V)
A) SS 25°C/72h	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
B) SS 80°C/24h	-112,6	0,046	80,3	103,1	0,000479	0,17	0,794	-0,10

Rezultati ispitivanja provedenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za oba ispitivana uzorka prikazana su na slikama 4.3. i 4.4. Dobiveni oblik impedancijskih spektara sa širokim vrhom faznog kuta tipičan je za metale u pasivnom stanju. Kod uzorka A najveće vrijednosti modula impedancije kod najnižih frekvencija dobivene su za 4. dan izlaganja kloridnom mediju, dok su za uzorak B najviše 15. dan. Kao i kod ispitivanja

provedenih metodom polarizacijskog otpora, uzorak oksidiran na 80°C pokazao je nešto bolju korozivsku otpornost u odnosu na uzorak kod kojeg se oksidni sloj formirao na sobnoj temperaturi. Za postupak oksidacije uzoraka prije nanošenja zaštitnog sloja ODPa ipak je zbog jednostavnosti odabrana oksidacija na sobnoj temperaturi jer razlike između uzoraka nisu toliko drastične.

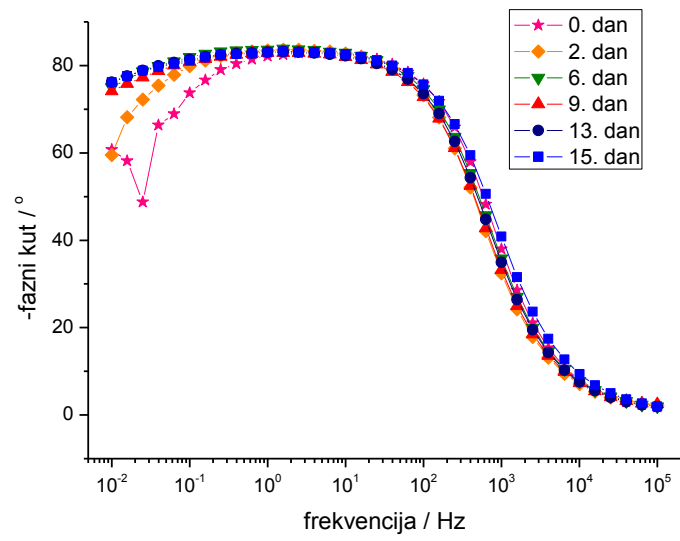


a)

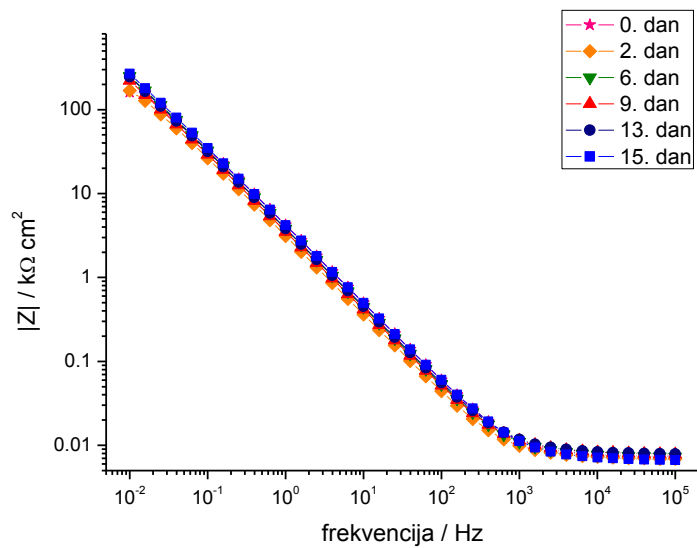


b)

Slika 4.3. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran na 25°C/72h u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a



a)



b)

Slika 4.4. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran na 80°C/24h

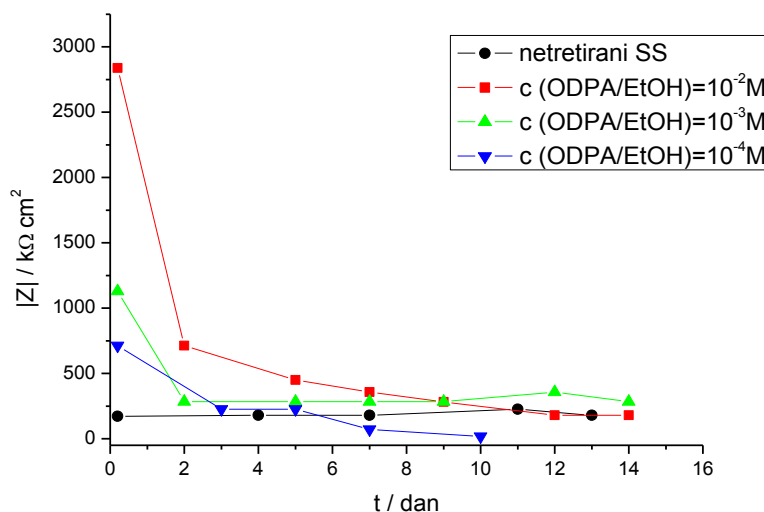
4.1.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije ODPA u etanolu

Nakon ispitivanja utjecaja temperature oksidacije na korozivnu stabilnost čelika, ispitan je utjecaj koncentracije ODPA u etanolu na djelotvornost zaštite. U tu svrhu pripremljene su tri vrste uzoraka:

- $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2}\text{ M}$
- $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-3}\text{ M}$
- $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-4}\text{ M}$

U ovom ispitivanju provedene su sve tri faze pripreme uzoraka pri sljedećim uvjetima:

- oksidacija: $25^{\circ}\text{C}/72\text{h}$
- adsorpcija: $40^{\circ}\text{C}/20\text{h}$
- sušenje: $80^{\circ}\text{C}/5\text{h}$

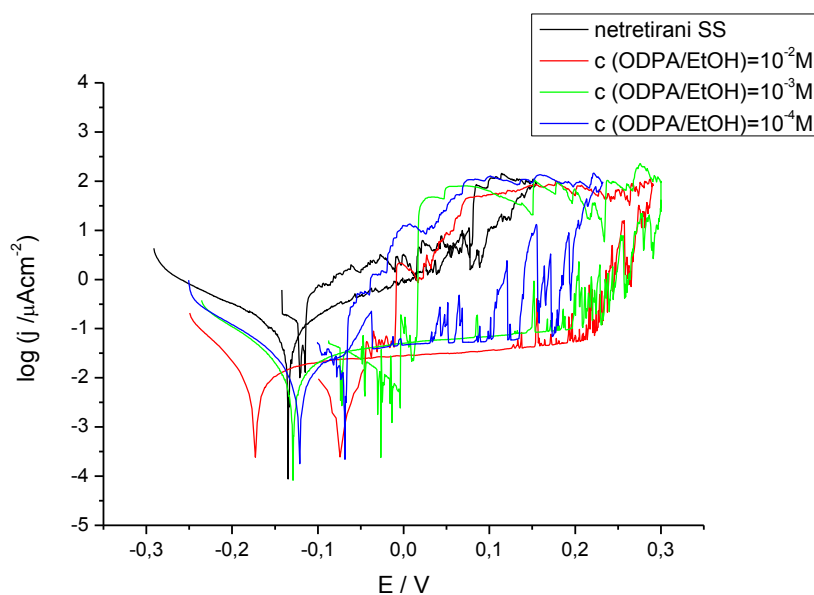


Slika 4.5. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za uzorke tretirane u otopini ODPA u etanolu kod različitih koncentracija

Na slici 4.5. prikazani su rezultati ispitivanja polarizacijskog otpora u vremenu za netretirani uzorak i uzorke kod kojih se adsorpcija odvijala u etanolu kod tri različite koncentracije. Na početku mjerenja, vrijednosti polarizacijskih otpora svih uzoraka veće su od polarizacijskog otpora netretiranog uzorka, no nakon 14 dana dosežu približno istu vrijednost. Najlošija zaštitna svojstva pokazala su se kod uzorka tretiranog otopinom $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-4}\text{ M}$ jer je

vrijednost polarizacijskog otpora već nakon desetog dana pala ispod vrijednosti netretiranog uzorka.

Prema polarizacijskim krivuljama na slici 4.6. vidljivo je da su katodne i anodne struje uzoraka kod svih koncentracija pomaknute prema nižim vrijednostima u odnosu na netretirani uzorak. Smanjenje katodnih struja pripisuje se formiranju filma ODPA koji ima barijerna svojstva pa usporava difuziju O_2 do površine legure. Tretirani uzorci također pokazuju znatno manje anodne struje u pasivnom području te pozitivnije vrijednosti potencijala pucanja pasivnog sloja i potencijala repasivacije nego netretirani uzorak. S obzirom da su vrijednosti gustoće korozivskih struja svih uzoraka niže od vrijednosti netretiranog uzorka (tablica 4.2.), može se zaključiti da formirani monosloj ODPA pruža dobru korozivsku zaštitu kod svih tretiranih uzoraka. Najniža vrijednost j_{kor} uočava se kod koncentracije $c(ODPA/EtOH)=10^{-2}$ M, što ukazuje da adsorpcijom pri većoj koncentraciji nastaje film ODPA nešto boljih zaštitnih svojstava u odnosu na one nastale pri nižim koncentracijama.

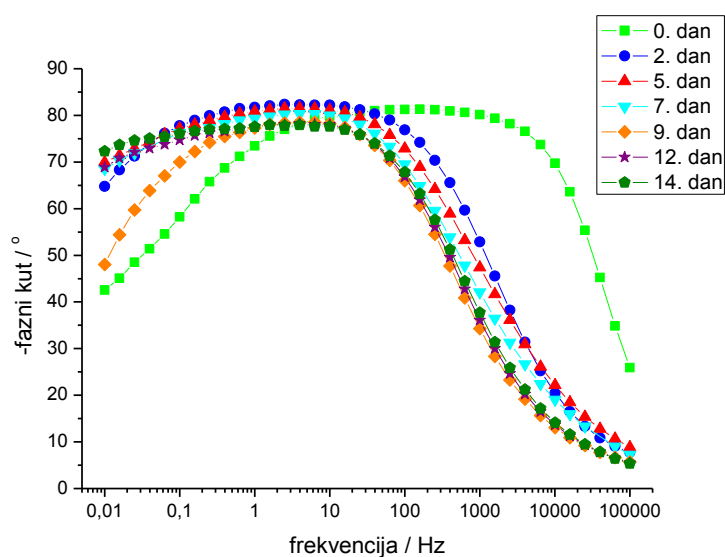


Slika 4.6. Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke kod kojih je $c(ODPA/EtOH)=10^{-2} M$, $c(ODPA/EtOH)=10^{-3} M$ i $c(ODPA/EtOH)=10^{-4} M$

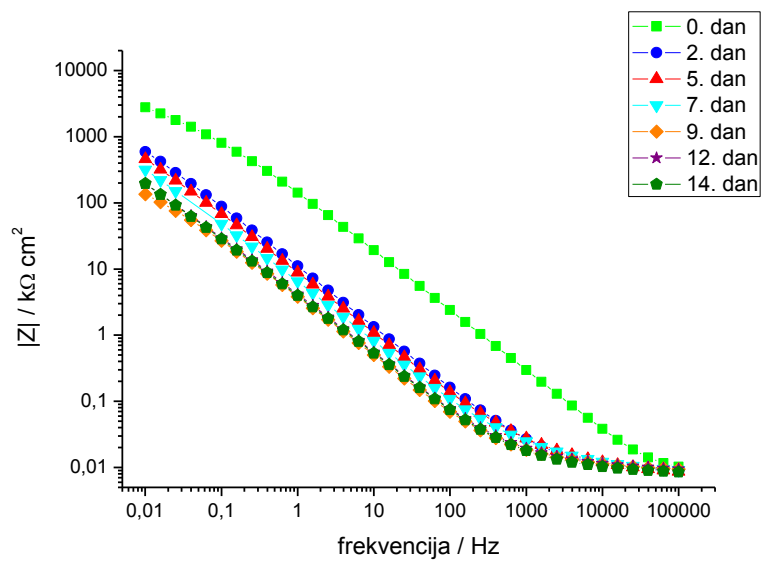
Tablica 4.2. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke kod kojih je $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2} \text{ M}$, $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-3} \text{ M}$ i $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-4} \text{ M}$

uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{\text{pas, 0 V}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{RP} (V)
SS netretirani	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
SS $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2} \text{ M}$	-173,3	0,009	216,9	62,0	0,000094	0,28	0,025	-0,01
SS $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-3} \text{ M}$	-130,4	0,021	305,1	96,9	0,000219	0,30	0,050	-0,02
SS $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-4} \text{ M}$	-120,0	0,015	184,4	87,6	0,000156	0,23	0,032	-0,07

Impedancijski spektri za sve tri vrste tretiranih uzoraka dani su na slikama 4.7.- 4.9. Može se uočiti da u sva tri slučaja postoje razlike u impedancijskim spektrima između početnog stanja i nakon višednevnog izlaganja korozivnom mediju. EIS spektre nakon 1h izlaganja 3%-tnom NaCl-u karakterizira široki vrh faznog kuta pri višim i srednjim frekvencijama dok s vremenom dolazi do njegovog pomaka prema nižim frekvencijama, kao što je to slučaj kod nezaštićenog čelika. Isto tako, za početno stanje uočavaju se veće vrijednosti modula impedancije pri najnižim frekvencijama nego kod kasnijih mjerenja. Sve ovo ukazuje da s vremenom izlaganja uzoraka kloridnom mediju dolazi do oštećenja zaštitnog sloja ODPA.

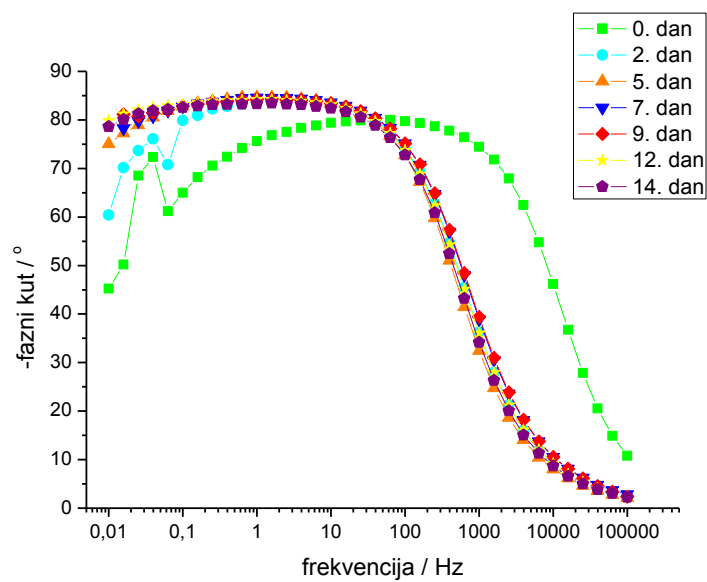


a)

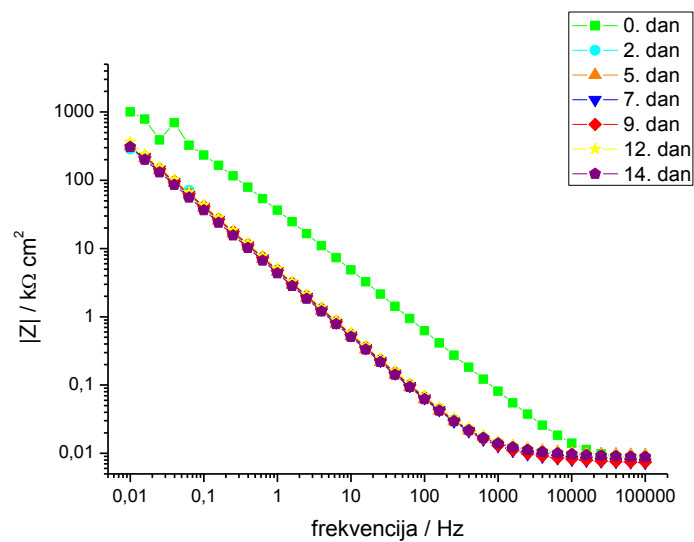


b)

Slika 4.7. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2} \text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

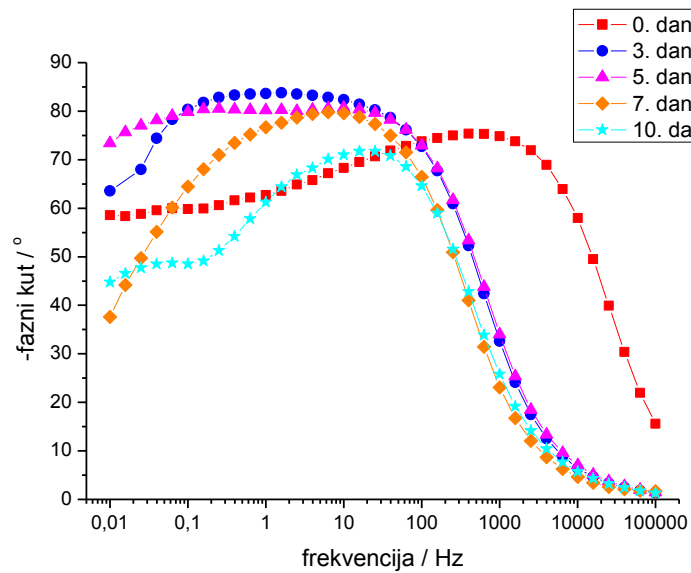


a)

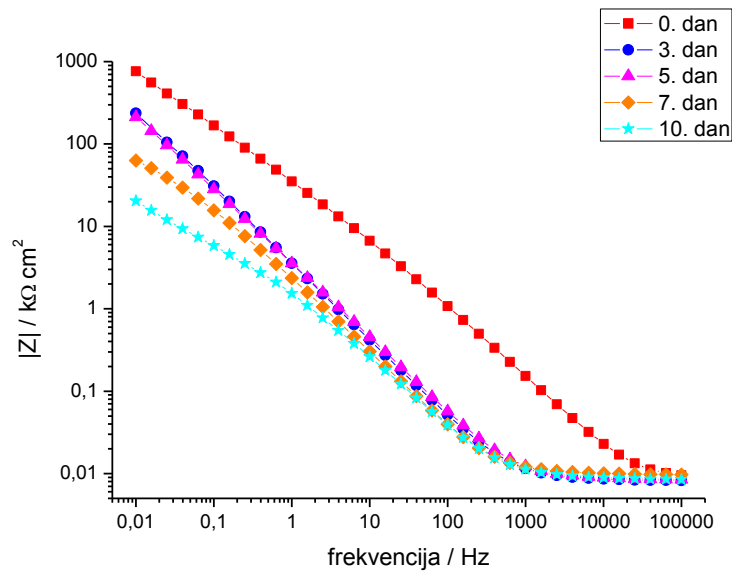


b)

Slika 4.8. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-3} \text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a



a)



b)

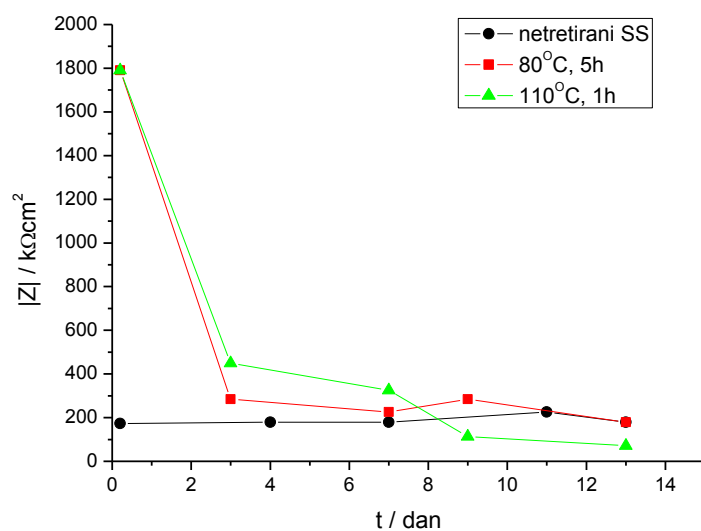
Slika 4.9. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-4}$ M u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

4.1.3. Ispitivanje utjecaja temperature i vremena sušenja

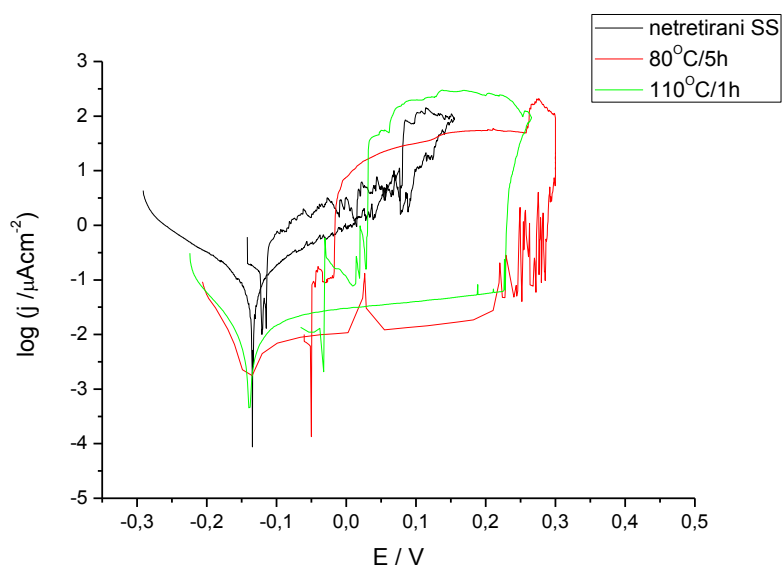
Kod ispitivanja utjecaja koncentracije ODPA u etanolu ustanovljeno je da su zaštitna svojstva nastalog filma najbolja pri $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2}$ M, stoga je pri toj koncentraciji ispitan utjecaj temperature i vremena sušenja. Mjerenja su provedena na dvije vrste uzoraka pri sljedećim uvjetima:

- oksidacija: $25^{\circ}\text{C}/72\text{h}$
- adsorpcija: $40^{\circ}\text{C}/3\text{h}$
- sušenje: $80^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ (C uzorak) i $110^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (D uzorak)

Na slici 4.10. vidljivo je da su vrijednosti polarizacijskih otpora prvi dan mjerenja jednake za oba uzorka, nakon čega slijedi pad, odnosno, već treći dan film ODPA značajno gubi zaštitna svojstva. Pritom je uzorak C nešto stabilniji od uzorka D. Polarizacijske krivulje na slici 4.11. i korozijski parametri iz tablice 4.3. potvrđuju da C uzorak ima bolja zaštitna svojstva jer je gustoća struje korozije niža u odnosu na D uzorak. Vrijednosti korozijskih potencijala netretiranog i D uzorka su približno jednake, dok je vrijednost za C uzorak nešto niža.



Slika 4.10. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke sušene na 80°C/5h i 110°C/1h

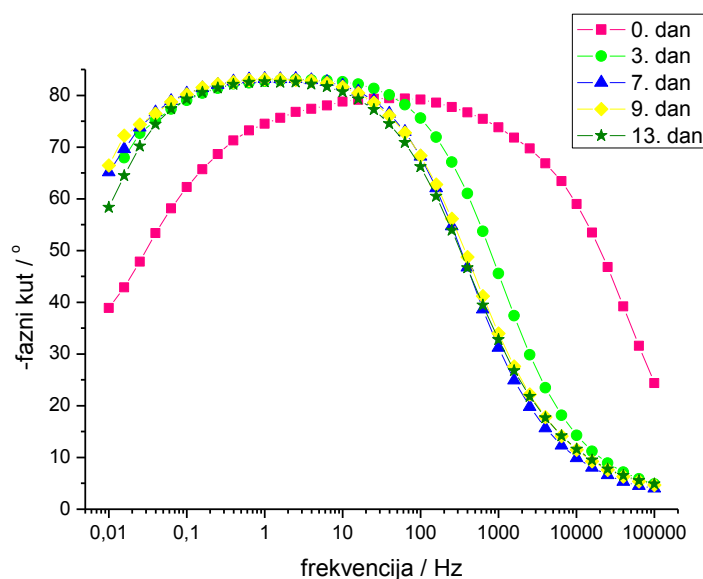


Slika 4.11. Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke sušene na 80°C/5h i 110°C/1h

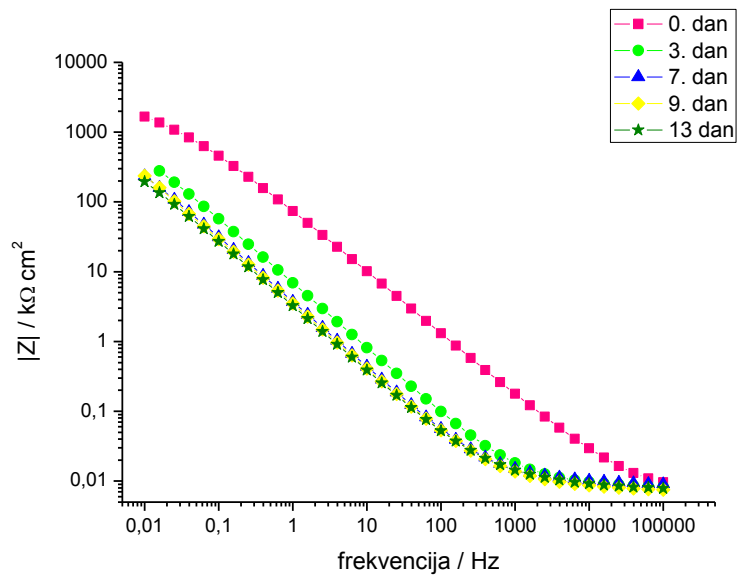
Tablica 4.3. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke sušene na 80°C/5h i 110°C/1h

uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pas, 0\text{ V}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{RP} (V)
SS 25°C/72h	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
C) SS 80°C/5h	-142,5	0,005	305,9	56,9	0,000052	0,30	0,010	-0,05
D) SS 110°C/1h	-139,2	0,008	154,5	71,1	0,000083	0,24	0,032	-0,03

Dobiveni EIS spektri za oba uvjeta sušenja, analogno rezultatima polarizacijskog otpora, pokazuju da u vremenu dolazi do značajnog opadanja korozivne zaštite koju čeliku pruža film ODPa. Taj pad je još izraženiji kod uzoraka koji su sušeni na 110°C, nego kod 80°C. Iz ovog se može zaključiti da dolazi do oštećenja i desorpcije zaštitnog filma pod utjecajem kloridne vodene otopine te da sušenje pri temperaturi od 110°C ne daje bolje rezultate u odnosu na sušenje pri 80°C.

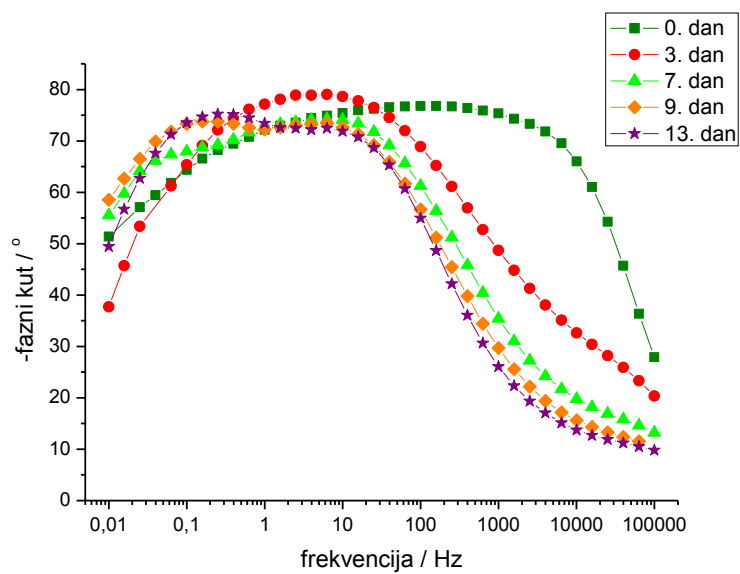


a)

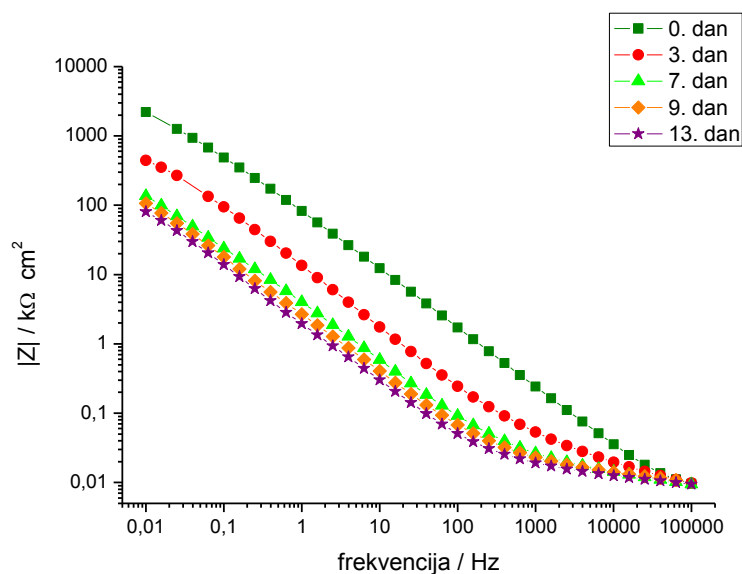


b)

Slika 4.12. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak sušen na 80°C/5h u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a



a)



b)

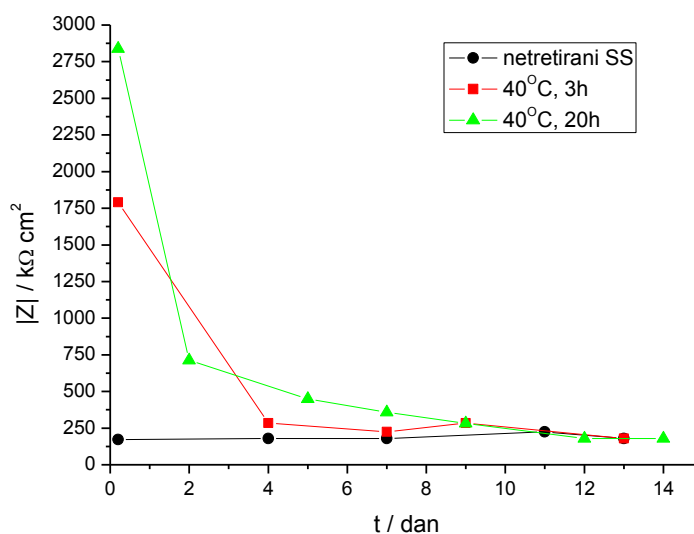
Slika 4.13. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak sušen na 110°C/1h u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

4.1.4. Ispitivanje utjecaja vremena adsorpcije

Utjecaj trajanja adsorpcije na svojstva zaštitnog filma ODPa ispitan je u otopini etanola pri koncentraciji $c(\text{ODPA}/\text{EtOH})=10^{-2}$ M. Mjerenja su provedena na dvije vrste uzoraka pri sljedećim uvjetima:

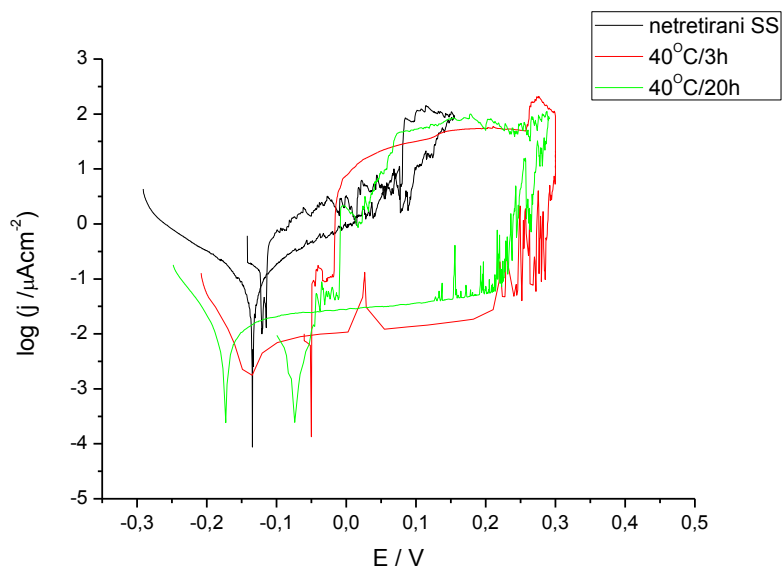
- oksidacija: 25°C/72h
- adsorpcija: 40°C/3h (F uzorak) i 40°C/20h (E uzorak)
- sušenje: 80°C/5h

Iz grafa na slici 4.14. vidljivo je da je prvog dana mjerenja vrijednost polarizacijskog otpora E uzorka veća od polarizacijskog otpora F uzorka. Tijekom 14 dana obje vrijednosti padaju, da bi na kraju poprimile vrijednost približno jednaku vrijednosti netretiranog uzorka.



Slika 4.14. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke kod kojih se proces adsorpcije odvijao na 40°C/3h i 40°C/20h

Iz polarizacijskih krivulja na slici 4.15. vidljivo je da je došlo do smanjenja katodnih i anodnih struja oba uzorka u odnosu na netretirani uzorak. Korozijski potencijal E uzorka pomaknut je u katodnom smjeru, što znači da nastali zaštitni sloj djelotvornije usporava katodni korozijski proces nego anodni. Do pomaka korozijskog potencijala u katodnom smjeru došlo je i kod F uzorka, ali u značajno manjoj mjeri nego kod E uzorka. Moguće objašnjenje ovog rezultata je da dulje vrijeme adsorpcije dovodi do nastanka debljeg sloja ODPA koji onda predstavlja bolju barijeru difuziji kisika do površine metala. Ipak, deblji sloj nije jednako djelotvoran u usporavanju anodne korozijske reakcije kao sloj dobiven nakon adsorpcije od 3h, kod kojeg se uočavaju manje struje pasivacije.



Slika 4.15. Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke kod kojeg se proces adsorpcije odvijao na 40°C/3h i 40°C/20h

Tablica 4.4. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke kod kojeg se proces adsorpcije odvijao na 40°C/3h i 40°C/20h

uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pas, 0 V}$ ($\mu A/cm^2$)	E_{RP} (V)
SS netretirani	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
E) SS 40°C/20h	-173,3	0,009	216,9	62,0	0,000094	0,28	0,025	-0,05
F) SS 40°C/3h	-142,5	0,005	305,9	56,9	0,000052	0,30	0,010	-0,05

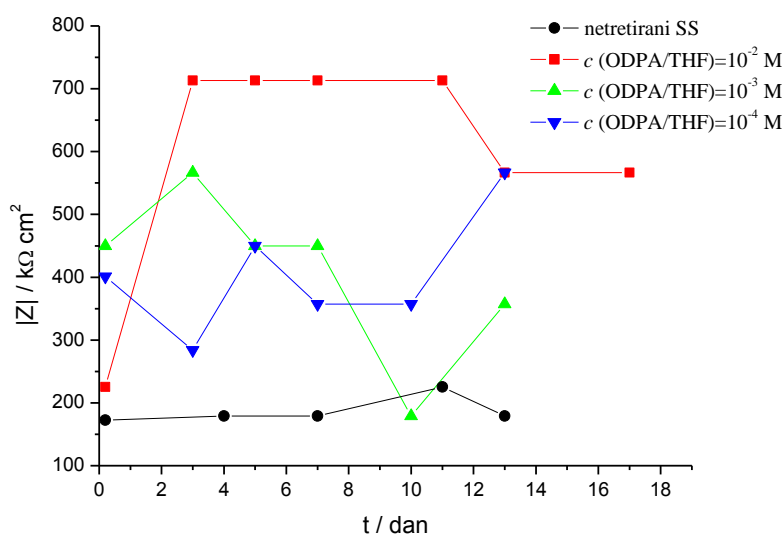
Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak kod kojeg se proces adsorpcije odvijao na 40°C/3h u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a prikazan je na slici 4.12., a za uzorak kod kojeg se proces adsorpcije odvijao na 40°C/20h na slici 4.7. Usporedbom impedancijskih spektara uočava se da kod oba uzorka s vremenom dolazi do opadanja vrijednosti modula impedancije pri najnižim frekvencijama. Ipak, taj pad je sporiji kod uzorka s duljim vremenom adsorpcije (E).

4.1.5. Ispitivanje utjecaja koncentracije ODPA u tetrahidrofuranu

Uz etanol, u fazi adsorpcije također je kao otapalo korišten i tetrahidrofuran. Na temelju vrijednosti dobivenih za etanol, procjenjeni su optimalni uvjeti te je ispitivanje utjecaja koncentracije ODPA u tetrahidrofuranu provedeno pri sljedećim uvjetima:

- oksidacija: 25°C/72h
- adsorpcija: 40°C/20h
- sušenje: 80°C/5h

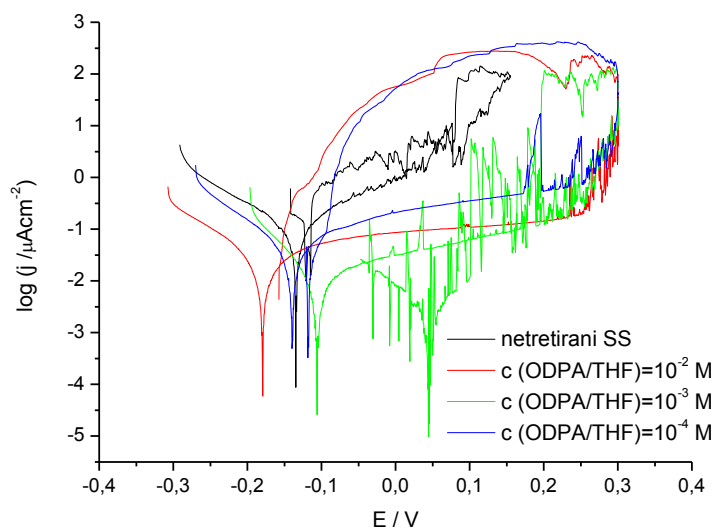
Vrijednosti polarizacijskih otpora na slici 4.16. variraju kod svih uzoraka tijekom perioda mjerenja. S obzirom da je proces adsorpcije provoden 20 sati, pretpostavka je da je na uzorcima nastao višeslojni film ODPA. Kako vanjski slojevi nisu kemijski vezani za površinu legure, ne može se isključiti da je zbog kontakta s vodom dolazilo do preslagivanja molekula u micelarne strukture te djelomične desorpcije s površine.



Slika 4.16. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA u tetrahidrofuranu kod različitih koncentracija

Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.17. vidljiv je pomak polarizacijskih krivulja tretiranih uzoraka prema nižim vrijednostima gustoća struja, pri čemu je kod svih uzoraka primjetno smanjenje i anodnih i katodnih struja. Najveće smanjenje brzine korozije postignuto je kod uzorka tretiranog s 10^{-3} M ODPA, a kod ovog uzorka je i potencijal repasivacije znatno

pozitivniji u odnosu na ostale uzorke, što ukazuje da je došlo do smanjenja tendencije prema lokaliziranoj koroziji.



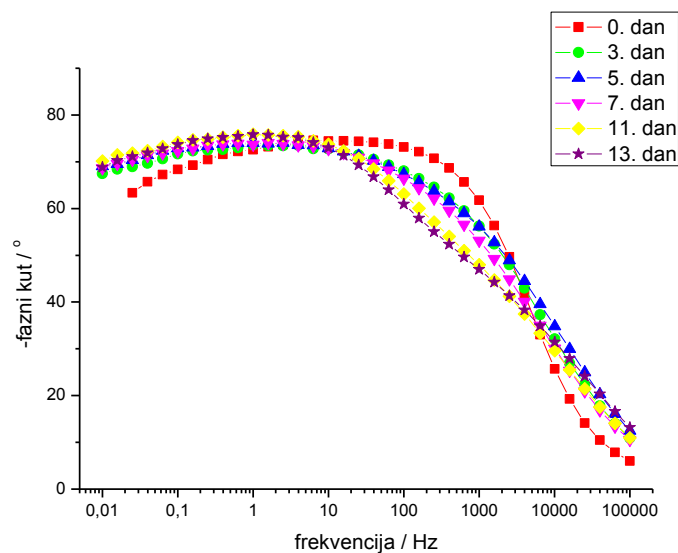
Slika 4.17. Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke kod kojih je $c(\text{ODPA/THF})=10^{-2}$ M, $c(\text{ODPA/THF})=10^{-3}$ M i $c(\text{ODPA/THF})=10^{-4}$ M

Tablica 4.5. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke kod kojih je $c(\text{ODPA/THF})=10^{-2}$ M, $c(\text{ODPA/THF})=10^{-3}$ M i $c(\text{ODPA/THF})=10^{-4}$ M

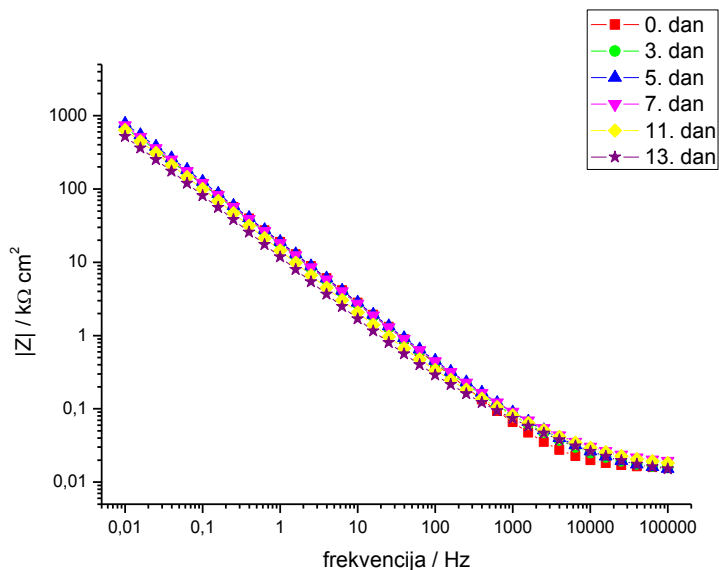
uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{\text{pas, 0 V}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{RP} (V)
SS netretirani	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
SS $c(\text{ODPA/THF})=10^{-2}$ M	-179,2	0,026	278,7	115,7	0,000271	0,30	0,063	-0,16
SS $c(\text{ODPA/THF})=10^{-3}$ M	-105,4	0,011	207,5	70,9	0,000115	0,30	0,032	0,17
SS $c(\text{ODPA/THF})=10^{-4}$ M	-139,1	0,040	163,2	105,4	0,000417	0,30	0,251	-0,09

Impedancijski spektri uzoraka pripremljenih u THF-u pokazuju nešto drugačije karakteristike od onih dobivenih za uzorke pripremljene u etanolu. Kod uzoraka iz THF-a ne uočava se izraženija promjena u izgledu spektara dobivenih na početku izlaganja NaCl-u i onih nakon

duljeg vremena, već dolazi do postepenog i manje izraženog pomaka maksimuma faznog kuta prema nižim frekvencijama, a i vrijednost modula impedancije se ne mijenja značajnije u vremenu. Na temelju ovog se može zaključiti da iako zaštitni filmovi ODPa formirani u THF-u inicijalno pokazuju lošija svojstva od onih dobivenih u etanolu, oni imaju bolju postojanost u kloridnom mediju.

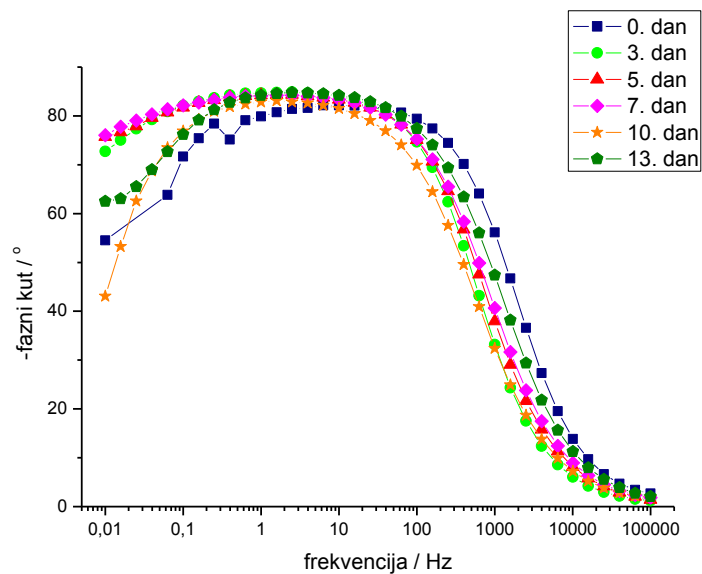


a)

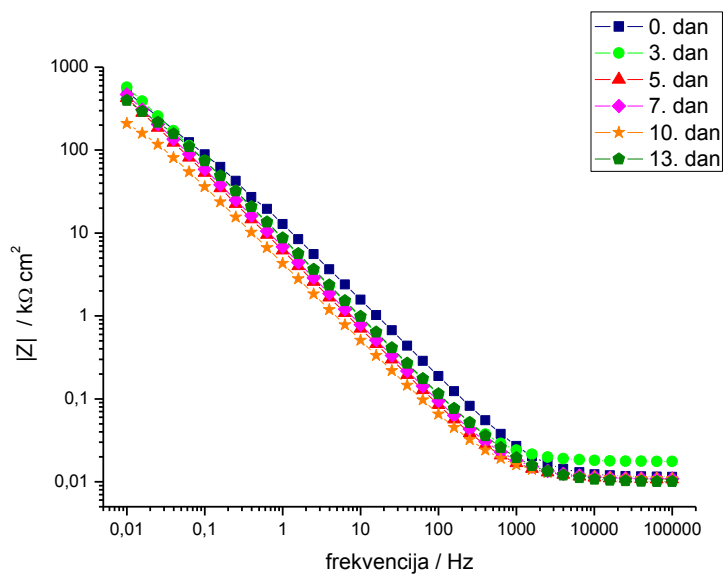


b)

Slika 4.18. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA}/\text{THF})=10^{-2}\text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

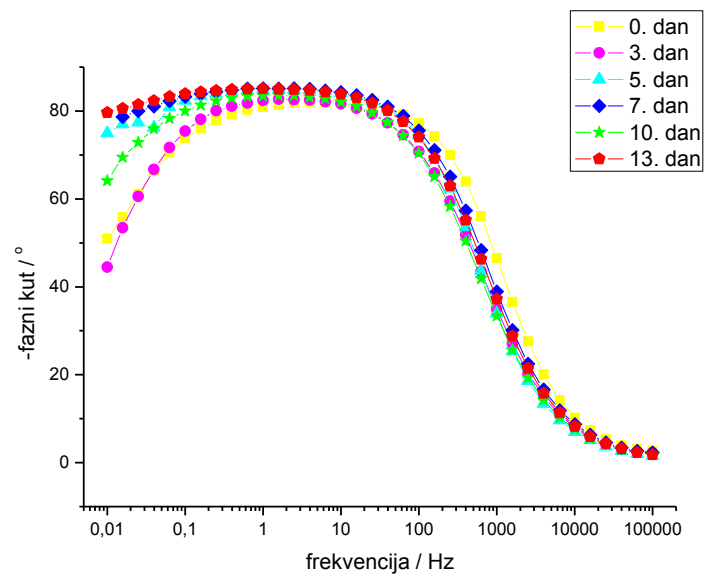


a)

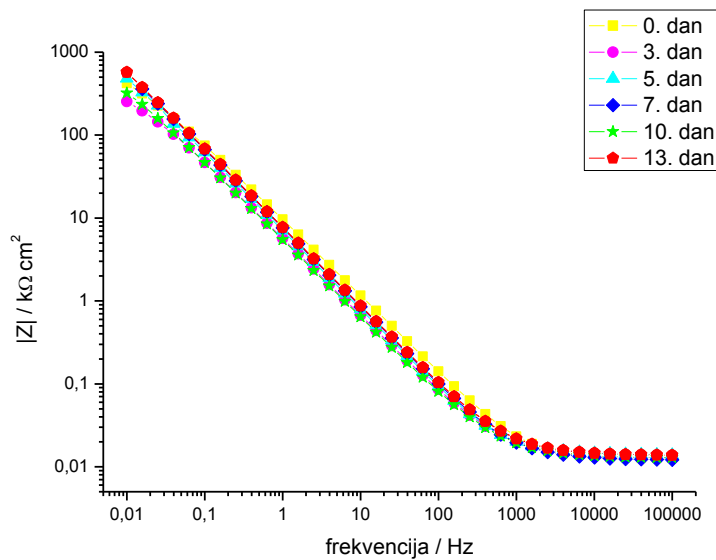


b)

Slika 4.19. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA/THF}) = 10^{-3} \text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a



a)



b)

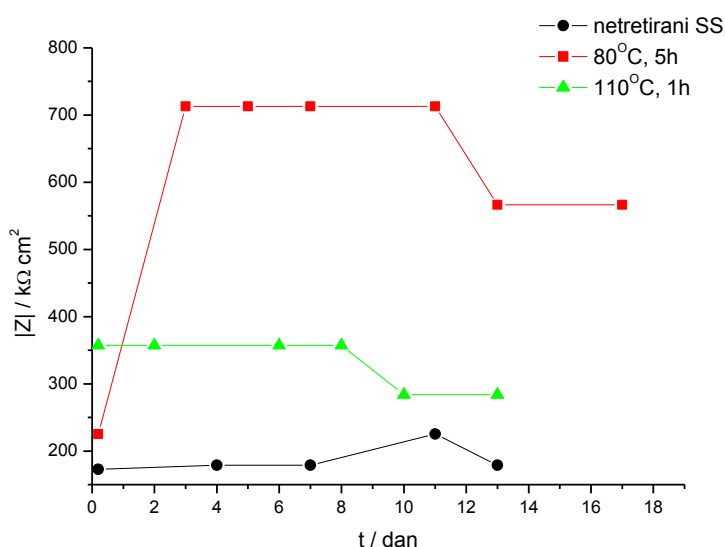
Slika 4.20. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak $c(\text{ODPA/THF})=10^{-4}$ M u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

4.1.6. Ispitivanje utjecaja temperature sušenja (ODPA/THF)

Ispitivanje utjecaja temperature sušenja uzoraka adsorbiranih u otopini THF-a odvijalo se pri koncentraciji $c(\text{ODPA/THF})=10^{-2}$ M, dok je priprema uzoraka provedena pri sljedećim uvjetima:

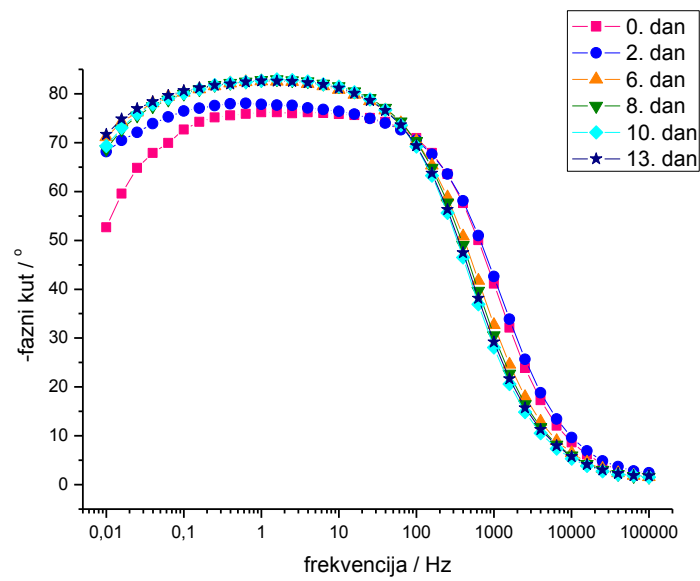
- oksidacija: $25^{\circ}\text{C}/72\text{h}$
- adsorpcija: $40^{\circ}\text{C}/20\text{h}$

Iz grafova na slici 4.21. vidljivo je da su vrijednosti polarizacijskih otpora puno veće za uzorak sušen na 80°C , što znači da je i zaštita od korozije učinkovitija.

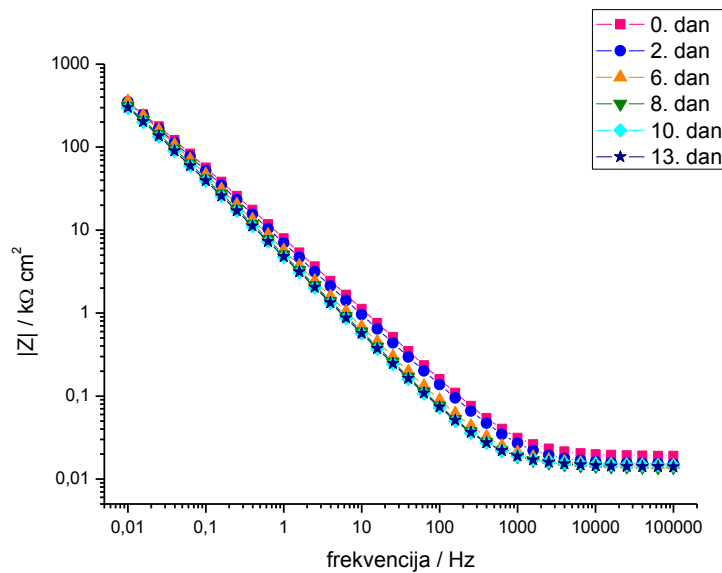


Slika 4.21. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke sušene na $80^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ i $110^{\circ}\text{C}/1\text{h}$

Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak sušen na $80^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a prikazan je na slici 4.18., dok je za uzorak sušen na 110°C prikazan na slici 4.22. Kod uzorka sušenog na 110°C uočavaju se manje vrijednosti modula impedancije, nego kod uzorka sušenog na 80°C , dok je oblik krivulje faznog kuta sličan onome kod netretiranog uzorka. Dobiveni rezultati ukazuju da se bolja korozijska zaštita postiže ako se sušenje odvija pri 80°C .



a)



b)

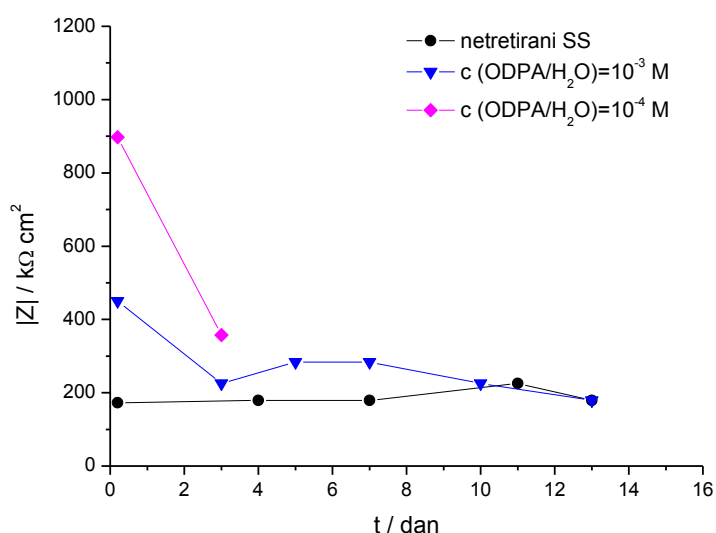
Slika 4.22. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak sušen na 110°C/1h u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

4.1.7. Ispitivanje utjecaja vode kao otapala

Uz etanol i tetrahidrofuran, kao otapalo u procesu adsorpcije korištena je i voda (uz dodatak NaOH radi povećanja topljivosti ODPA). Uvjeti pri kojima je ispitivanje provedeno su sljedeći:

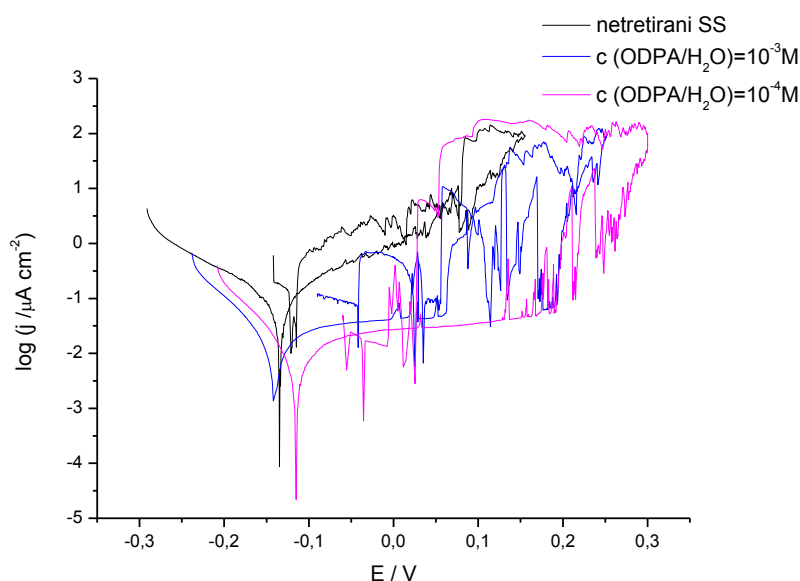
- oksidacija: 25°C/72h
- adsorpcija: 40°C/20h
- sušenje: 80°C/5h

Na slici 4.23. prikazani su rezultati, odnosno vrijednosti polarizacijskih otpora za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA/H₂O pri koncentracijama $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O})=10^{-3}$ M (G uzorak) i $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O})=10^{-4}$ M (H uzorak). Prvi dan mjerenja, polarizacijski otpor H uzorka veći je od polarizacijskog otpora G uzorka, međutim, već pri sljedećem mjerenju, vrijednost mu značajno pada. Pretpostavka je da su se na površini uzorka formirale micelarne nakupine ODPA, koje su kasnije desobirale te je došlo do smanjenja korozivne zaštite, odnosno pada vrijednosti polarizacijskog otpora. Uzorak G je nešto stabilniji te nakon 13 dana postiže vrijednost približno jednaku vrijednosti netretiranog uzorka.



Slika 4.23. Ovisnost vrijednosti polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA u vodi kod različitih koncentracija

Iz polarizacijskih krivulja na slici 4.24. vidljivo je da kod oba tretirana uzorka dolazi do smanjenja anodnih i katodnih struja, pri čemu su vrijednosti za H uzorak nešto niže. Korozijski potencijal G uzorka pomaknut je u katodnom smjeru, što znači da nastali zaštitni film djelotvornije usporava katodni korozijski proces. Kod H uzorka je korozijski potencijal pomaknut u anodnom smjeru, dakle značajnije se usporava anodni korozijski proces što se vidi i po nižim vrijednostima struje pasivacije.



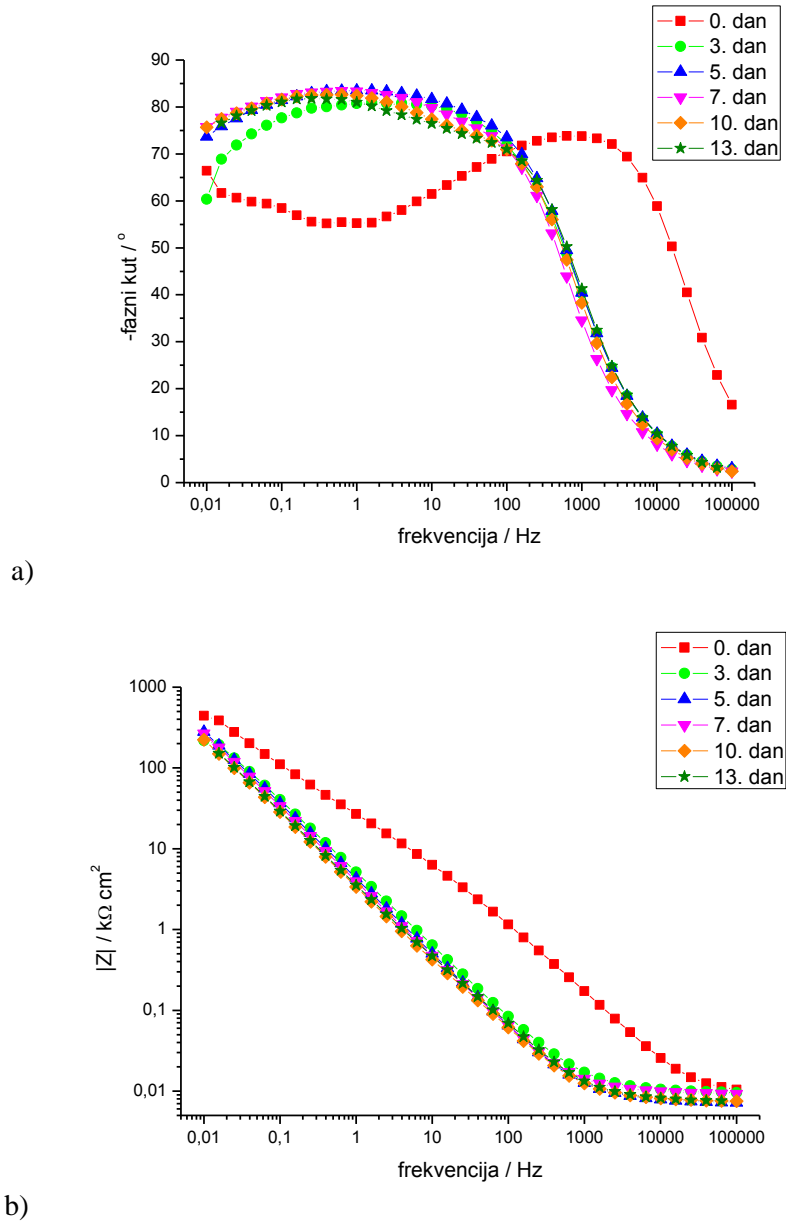
Slika 4.24. Polarizacijske krivulje za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA u vodi kod različitih koncentracija

Tablica 4.6. Prikaz parametara dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak i uzorke tretirane u otopini ODPA u vodi kod različitih koncentracija

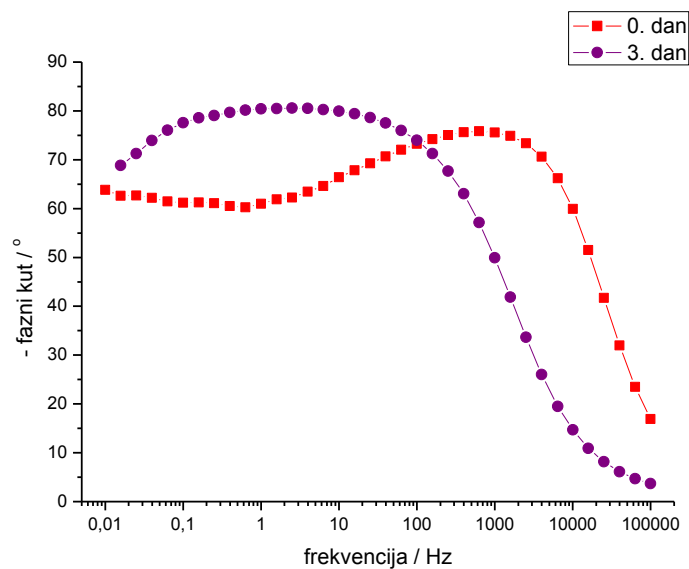
uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dek)	$-\beta_k$ (mV/dek)	BK (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pas, 0V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{RP} (V)
SS netretirani	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
G) SS $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O})$ $= 10^{-3}\text{M}$	-140,6	0,018	267,2	75,6	0,000188	0,24	0,032	0,08
H) SS $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O})$ $= 10^{-4}\text{M}$	-115,0	0,010	207,8	68,1	0,000104	0,29	0,020	0,03

Impedancijski spektri dobiveni za uzorke tretirane vodenim otopinama ODPA pokazuju slične karakteristike kao spektri uzoraka tretiranih etanolnim otopinama. Javlja se značajne razlike

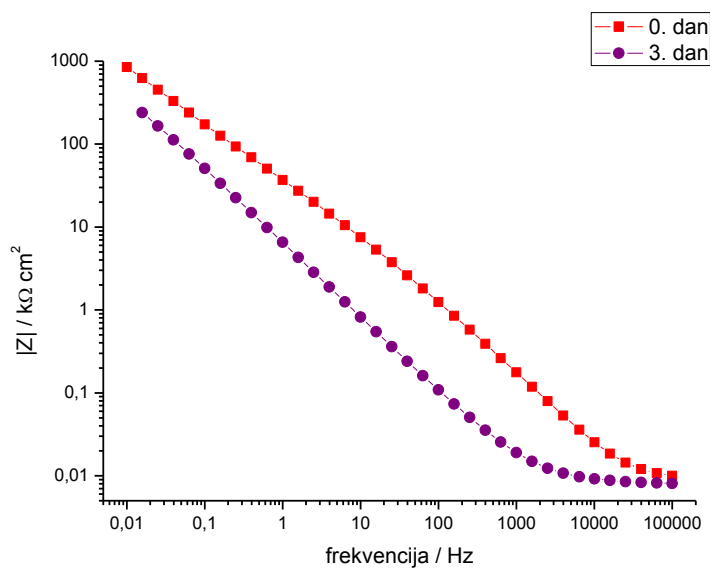
u vrijednosti modula impedancije pri najnižim frekvencijama kao i u izgledu krivulje faznog kuta za prvi dan mjerenja i nakon duljeg izlaganja agresivnom mediju. Inicijalno se bolja zaštita postiže u otopini niže koncentracije ODPa, no kod oba uzorka stupanj zaštite značajno opada u vremenu.



Slika 4.25. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak kod kojeg se adsorpcija odvijala u vodenoj otopini ODPa koncentracije $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O}) = 10^{-3} \text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a



a)



b)

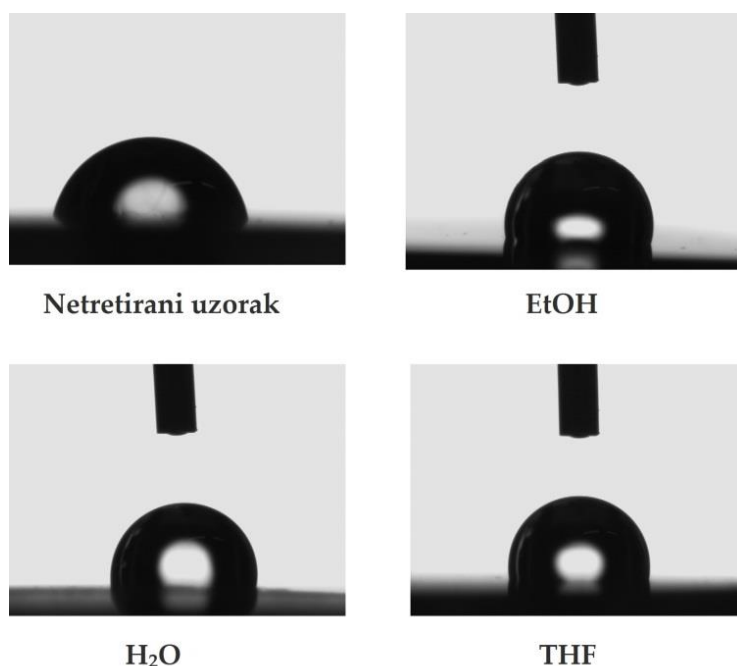
Slika 4.26. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak kod kojeg se adsorpcija odvijala u vodenoj otopini ODPA koncentracije $c(\text{ODPA}/\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4} \text{ M}$ u ovisnosti o vremenu izlaganja 3%-tnoj otopini NaCl-a

4.2. Određivanje površinskih karakteristika

Mjerenja kontaktnog kuta napravljena su za uzorke tretirane u etanolu, tetrahidrofuranu i vodi pri sljedećim uvjetima:

- oksidacija: 25°C/72h
- adsorpcija: 40°C/20h
- sušenje: 80°C/5h
- $c(\text{ODPA}/\text{otapalo})=10^{-3}$ M

Također, određen je i kontaktni kut netretiranog uzorka, kod kojeg je prisutna samo prva faza pripreme, odnosno oksidacija supstrata. Na slici 4.27. dan je prikaz kontaktnih kuteva s deioniziranom vodom za netretirani i tretirane uzorke.



Slika 4.27. Kontaktni kutevi za netretirani i tretirane uzorke

Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnih kuteva uzoraka prikazani su u tablici 4.7. pri čemu su navedene srednje vrijednosti uz najveće odstupanje.

Tablica 4.7. Srednje vrijednosti kontaktnih kuteva s odstupanjima

Uzorak	Vrijednost kontaktnog kuta / °
Netretirani uzorak	72,0 ± 1,0
EtOH	104,0 ± 0,8
H ₂ O	100,4 ± 1,6
THF	102,8 ± 0,7

Vrijednost kontaktnog kuta netretiranog uzorka upućuje na to da je oksidirana površina nehrđajućeg čelika hidrofilna. Kod svih tretiranih uzoraka, vrijednost kontaktnog kuta je veća od 90° pa se može zaključiti da se radi o hidrofobnim površinama, što je i očekivano ako se pretpostavi da je nastao sloj ODPA kod kojeg su alkilni lanci molekule usmjereni prema okolišu. Različite vrijednosti kontaktnih kuteva upućuju da nastaju zaštitni slojevi različitih struktura i homogenosti. Uzorak tretiran u otopini etanola pokazuje najveću hidrofobnost što je povoljno za primjenu u zaštiti od korozije.

5. ZAKLJUČCI

U ovome radu provedena su ispitivanja utjecaja parametara pripreme filma ODPA na površini nehrđajućeg čelika na njegovu korozivnu zaštitu. Dobiveni rezultati ukazuju da:

- najbolja korozivna zaštita, kod korištenja etanola kao otapala za ODPA, postiže se korištenjem 10^{-2} M otopine, uz vrijeme adsorpcije od 20 h te sušenjem na 80°C tijekom 5h.
- kada se koristi tetrahidrofur kao otapalo, inicijalno se bolji rezultati dobivaju kod koncentracije 10^{-3} M, no ako se promatra stabilnost korozivne zaštite, bolji se rezultati postižu pri 10^{-2} M koncentraciji. Korak sušenja je poželjno provoditi pri 80°C tijekom 5h.
- kada se koristi vodena otopina ODPA najbolji rezultati se postižu pri koncentraciji 10^{-4} M ODPA.
- bez obzira koje se otapalo koristi, uzorci tretirani ODPA pokazuju svojstvo hidrofobnosti i poboljšane korozivne otpornosti u odnosu na netretirani čelik.
- najbolja zaštita inicijalno se ostvaruje kada se koristi etanol kao otapalo, no zaštitno djelovanje nastalog filma opada u vremenu, dok su filmovi formirani iz tetrahidrofurana stabilniji i pružaju dugotrajniju korozivnu zaštitu.

6. POPIS SIMBOLA

I – jakost struje, A

R – otpor, Ω

Z – impedancija, Ωcm^2

E – potencijal, V

j – gustoća struje, Acm^{-2}

R_p – polarizacijski otpor, Ωcm^2

ΔE – razlika potencijala, V

Δj – razlika gustoća struje, Acm^{-2}

φ – fazni kut, s^{-1}

R_Ω – omski otpor, Ωcm^2

R_{el} – otpor elektrolita, Ωcm^2

R_{ct} – otpor prijenosu naboja, Ωcm^2

ω – kutna frekvencija, Hz

j_0 – gustoća struje izmjene, Acm^{-2}

α – koeficijent prijenosa

F – Faradayeva konstanta

z – broj elektrona

η – prenapon, V

R – opća plinska konstanta

T – temperatura, K

E_{kor} – korozijski potencijal, V

j_{kor} – gustoća korozijske struje, Acm^{-2}

θ – kontaktni kut, °

BK – brzina korozije, $mm\ god^{-1}$

j_{pas} – gustoća struje pasivacije, Acm^{-2}

E_{BD} – potencijal pucanja pasivnog filma (*engl. Breakdown potential*), V

E_{RP} – potencijal repasivacije, V

7. LITERATURA

1. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007
2. <http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/TheStainlessSteelFamily.pdf> (pristup 20. svibnja 2016.)
3. www.fkit.hr (nastavni materijali, Martinez, S., predavanje iz kolegija Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo)
4. Juraga, I., Šimunović, V., Španicek, Đ., Contribution to the study of effects of surface state of welded joints in stainless steels upon resistance towards pitting corrosion, Hrvatsko metalurško društvo, Zagreb, 2007., 185-189.
5. Stainless Steel - Grade 316L - Properties, Fabrication and Applications (UNS S31603) <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2382> (pristup 25. svibnja 2016.)
6. <http://www.lenntech.com/stainless-steel-316l.htm> (pristup 25. svibnja 2016.)
7. Jadhav, S. A., Self – assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, Cent. Eur. J. Chem., 9 (2011), 369 – 378.
8. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, Chem. Rev., 105 (2005), 1103-1169.
9. Nuzzo, R. G., Allara, D. L., Adsorption of bifunctional disulfides on gold surfaces, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983), 4481 – 4483.
10. Liakos, L., Newman, R.C., McAlpine, E., Alexander, M. R., Study of the resistance of SAMs on aluminium to acidic and basic solutions using dynamic contact angle measurement, Langmuir 23 (2006) 995–999.
11. Hajdari, Z., Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije u morskoj vodi, Doktorska disertacija, FKIT (2015), Zagreb
12. Nie, H. Y., Walzak M. J., McIntyre, N. S., Delivering Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Si Wafer and Other Oxide Surfaces, J. Phys. Chem. B., 110 (2006), 21101 -21108

13. Losego, M. D., Guske, J., Efremenko, A., Maria, J.-P., Franzen, S., Characterizing the molecular order of phosphonic acid self-assembled monolayers on indium tin oxide surfaces, *Langmuir* 27 (2011) 11883-11888.
14. Sato, H., Fujii, T., Tsuji, E., Aoki, Y., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H., Observation of self-assembled layers of alkyl phosphonic acid on aluminum using lowvoltage scanning electron microscopy and AFM, *Surf. Interface Anal.*, 45 (2013) 1441 –1445.
15. Thissen, P., Valtiner, M., Grundmeier, G., Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution, *Langmuir*, 26 (2010) 156–164.
16. <http://www.mineralseducationcoalition.org/minerals/mica> (pristup 8. lipnja 2016.)
17. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/THF.htm> (pristup 18. lipnja 2016.)
18. Metoki, N., Liu, L., Beilis, E., Eliaz, N., Mandler, D., Preparation and Characterization of Alkylphosphonic Acid SelfAssembled Monolayers on Titanium Alloy by Chemisorption and Electrochemical Deposition, *Langmuir*, 30 (2014) 6791 -6799.
19. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tetrahydrofuran> (pristup 18. lipnja 2016.)
20. [http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart\[1\].pdf](http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart[1].pdf) (pristup 18. lipnja 2016.)
21. Krasowska M., Zawala J., Malysa K., Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 147–148 (2009) 155–169

8. ŽIVOTOPIS

Vedrana Katić rođena je 6. veljače 1992. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole, upisuje Srednju školu Zlatar, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2011. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. Preddiplomski studij završava 2014. godine obranom završnog rada pod naslovom "*Primjena ferata(VI) u obradi voda*". Iste godine upisuje diplomski studij, smjer Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Tijekom studija aktivno se bavi volontiranjem. U akademskoj godini 2015./2016. dobitnica je stipendije Grada Zlatara.