

Utjecaj strukture filma organske kiseline na djelotvornost korozijske zaštite

Petričević, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:036387>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Petričević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Petričević

Utjecaj strukture filma organske kiseline na djelotvornost korozijske
zaštite

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv.prof.dr.sc. Helena Otmačić Ćurković

Izv.prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković

Prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2018

Ovaj rad posvećen je svima koji su vjerovali u mene posljednjih nekoliko godina.

Iskreno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na stručnom mentorstvu i nesebičnim savjetima tijekom izrade kako završnog tako i ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se asistenticama mag. ing. cheming. Ekatarini Kristan Mioč i mag. appl. chem. Dajani Mikić na pomoći i savjetima prilikom istraživanja. Hvala i svima ostalima sa Zavoda za elektrokemiju na vrlo ugodnoj radnoj atmosferi.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na velikoj potpori i razumijevanju tijekom čitavog studija.

Hvala Tino što nisi odustala od mene.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti i karakterizirati različite strukture filmova stearinske kiseline na oksidiranoj metalnoj površini te ispitati u kolikoj mjeri nastali filmovi štite metale nehrđajući čelik i leguru bakra i nikla od korozijskog djelovanja simulirane morske vode. Prednost primjene samoorganizirajućih slojeva, koji se formiraju adsorpcijom iz otopina dugolančanih organskih kiselina na površinu oksidom prekrivenog metala je ta što nemaju štetan utjecaj na okoliš i potreban je mali utrošak kemikalija čime je moguća jeftinija zaštita.

Metodom uranjanja u otopinu stearinske kiseline, na metalnim površinama pripremljeni su debeli film i monosloj. Kako bi se formirao debeli film, korištena je otopina veće koncentracije (10^{-2} M) a vrijeme adsorpcije je iznosilo 10 dana, dok je za formiranje monosloja korištena otopina niže koncentracije (10^{-4} M) i trajanje adsorpcije iznosilo je 5 sati. Osim različitih uvjeta formiranja filmova, praćen je i utjecaj hrapavosti površine pri čemu su metalne površine brušene brusnim papirima finoće 80 i 2500 te polirane glinicom do zrcalnog sjaja.

Pripremljeni uzorci podvrgnuti su elektrokemijskim ispitivanjima elektrokemijske impedancijske spektroskopije i Tafelove ekstrapolacije. Osim elektrokemijskih ispitivanja, provedena je pretražna elektronska mikroskopija, goniometrija i Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija, kako bi se ispitale površinske karakteristike. Dobiveni rezultati ukazuju na to da deblji filmovi nude bolju korozijsku zaštitu od monoslojeva pri čemu velik utjecaj ima hrapavost površine.

Ključne riječi: *nehrđajući čelik, legura bakar nikal, korozija, samoorganizirajući slojevi, stearinska kiselina, morska voda, hrapavost, elektrokemijska ispitivanja*

SUMMARY

The aim of this work was to prepare and characterize stearic acid films on the oxidized metal surface and to examine how efficiently these films protect stainless steel and copper and nickel alloy from the corrosion in simulated seawater. The advantage of the use of self-assembled layers formed by adsorption from long-chain organic acids on the surface of oxide-covered metal is that they do not have a harmful impact on the environment and requires a small amount of chemicals to be used, thus providing cheaper protection.

A thick film and a monolayer were prepared on metal surfaces by immersion in a solution of stearic acid. To form a thick film, a higher concentration solution (10^{-2} M) was used and the adsorption time was 10 days, while a lower concentration solution (10^{-4} M) was used for the formation of the monolayer and the duration of adsorption was 5 hours. In addition to the different film forming conditions, the surface roughness impact was observed, with the metal surfaces being grinded with 80 and 2500 grinding papers and polished with alumina to mirror gloss.

The prepared samples were subjected to electrochemical tests by electrochemical impedance spectroscopy and Tafel extrapolation. In addition to electrochemical testing, scanning electron microscopy, goniometry and Fourier transformational infrared spectroscopy were performed to investigate surface characteristics. The obtained results indicate that thicker films offer better corrosion protection than monolayers, with surface roughness having a great impact.

Key words: stainless steel, copper nickel alloy, corrosion, self-assembled layers, stearic acid, seawater, roughness, electrochemical testing

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Korozija	3
2.1.1. Podjela korozije	3
2.1.1.1. Korozija u morskoj vodi	7
2.1.2. Zaštita od korozije	9
2.1.2.1. Elektrokemijske metode zaštite	10
2.1.2.2. Zaštita obradom korozivne sredine	10
2.1.2.3. Zaštita prevlakama i premazima	11
2.2. Samoorganizirajući monoslojevi	11
2.2.1. Karboksilne kiseline kao samoorganizirajući monoslojevi	13
2.2.2. Stearinska kiselina	14
2.4. Metali koji se koriste u morskom okolišu	14
2.4.1. Nehrdajući čelik	14
2.4.2. Bakar i bakar-niklene legure	18
2.5. Metode ispitivanja korozijskih svojstava	20
2.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	22
2.5.3. Tafelova ekstrapolacija	24
2.6. Karakterizacija površine	25
2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom signala	25
2.6.2. Goniometrija – kontaktni kut	27
2.6.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Priprema otopine	30
3.2. Priprema radnih elektroda	30
3.3. Formiranje sloja	32
3.4. Korozijska ispitivanja	33
3.4.1. Elektrokemijska ispitivanja	33
3.5. Analiza površine	34
3.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama	34
3.5.2. Goniometrija - kontaktni kut	35
3.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija	36
3.6. Popis oznaka ispitivanih uzoraka	36

4. REZULTATI.....	37
4.1. Elektrokemijska mjerenja	37
4.1.1. Nehrđajući čelik	37
4.1.2. Legura bakra i nikla.....	52
4.2. Ispitivanje površinskih svojstava	67
4.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovim transformacijama	67
4.2.2. Kontaktni kut	68
4.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija.....	70
5. RASPRAVA.....	75
5.1. Elektrokemijska mjerenja	75
5.1.1. Tafelova ekstrapolacija.....	75
5.1.2. EIS	76
5.2. Analiza površine	79
5.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama	79
5.2.2. Kontaktni kut vode	80
5.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija.....	80
6. ZAKLJUČAK.....	82
LITERATURA.....	83
ŽIVOTOPIS.....	85

1. UVOD

U današnje vrijeme, kada industrija ulazi u svoju četvrtu revoluciju, napredak industrije se može promatrati gotovo na dnevnoj razini. Osnivaju se megatvornice, razvijaju se nove tehnologije, proizvode se električni superautomobili i proizvodi široke potrošnje za milijarde ljudi. Takav tempo ostavlja vrlo malo mjesta pogreškama i popravcima u budućnosti.

Svijet se mijenja, povezuje se u jednu veliku cjelinu u kojoj je od izrazite važnosti zadovoljiti potrebe čovječanstva i pri tome, ako je moguće biti ekološki osviješten. Industrija poluproizvoda i gotovih proizvoda je daleko čišća nego li je to bio slučaj prije nekoliko desetaka godina, ali iako je sve okrenuto budućnosti, glavni izvori energije i dalje potječu iz prošlosti. Nafta, njezini derivati, zemni plin i ugljen i dalje imaju primat u opskrbljivanju čovječanstva energijom.

Velik dio industrije poluproizvoda, proizvoda i energije nalazi se u priobalnom području, što zbog ekonomske mogućnosti transporta, što zbog izvora sirovine. Naftne platforme, terminali, cjevovodi i morske luke dio su te industrije i kao takve su podložne djelovanju morskog okoliša.

Morski okoliš je izrazito agresivan i djeluje korozivno na većinu metalnih materijala, koji su sami temelj industrije. Iako se u takvim uvjetima koriste materijali koji pokazuju dobru korozivnu otpornost, kao što je nehrđajući čelik i legura bakra i nikla, korozija se ne može izbjeći. Kolika je važnost zaštite od korozije govori i podatak iz istraživanja američkog Nacionalnog udruženja korozivskih inženjera (NACE International), koje je provedeno 2016-te godine, da su troškovi koje uzrokuje korozija na globalnoj razini oko 2,5 trilijuna američkih dolara, što je otprilike 3,4% svjetskog BDP-a.¹ Stoga je potrebno uložiti napore kako bi se taj nepovratni proces propadanja metalnih materijala usporio.

Zaštita metalnih materijala ne pruža samo ekonomsku dobit već i ekološku, jer je sam proces dobivanja novog metala iz rude jednom riječju "prljav", a nastali korozivni produkti se mogu gomilati u okolišu i time poremetiti biološki svijet.

U novije vrijeme otkriveni su samoorganizirajući monoslojevi, kao nova metoda zaštite, koja se do danas intenzivno istražuje i nalazi nova područja primjene. Velika prednost im je što su sačinjeni od dugolančanih organskih molekula, što je sa ekološke strane prihvatljivo, koje imaju sposobnost samoorganizacije na čvrstim površinama. Samoorganizacijom nastaje kompaktna barijera nanometarskih dimenzija za difuziju kisika do površine metala, čime se smanjuje korozivno djelovanje okoliša. Zaštita pomoću

samoorganizirajućih monoslojeva prikladna je zbog jednostavne pripreme i načina nanošenja na metalnu površinu za što nije potrebna nikakva posebna oprema, a mogu se zaštititi predmeti različitih oblika i veličina. Na vezanje organskih molekula na površinu metala mogu utjecati različiti faktori kao što je predtretman površine, temperatura, koncentracija, vrijeme trajanja adsorpcije i sušenja nakon adsorpcije kako bi se stabilizirali nastali slojevi.

Ovaj rad nadovezuje se na prijašnje istraživanje vezano uz utjecaj hrapavosti površine nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla na adsorpciju i stvaranje zaštitnog filma stearinske kiseline.² Promatrat će se utjecaj strukture stvorenog filma na djelotvornost korozijske zaštite u simuliranoj morskoj vodi.

2. OPĆI DIO

2.1. Korozija

Korozija (lat. *corrodere* = nagrasti) je nenamjerno i štetno nagrivanje i trošenje tehničkog materijala, do kojeg dolazi zbog kemijskog i elektrokemijskog djelovanja.³ Općenito se pod pojmom korozije misli na koroziju metalnih materijala, ali koroziji su izvrgnuti i nemetalni materijali (npr. truljenje drveta, nagrivanje betona morskom vodom). Trošenje materijala uslijed mehaničkog oštećenja površine ne pripada pojmu korozije. Najpoznatiji primjer korozije je hrđanje željeza i njegovih legura, ponajprije zato što je željezo jedan od najvažnijih tehničkih metala, no korodirati mogu i ostali metali i njihove slitine, što ovisi o njihovoj kemijskoj otpornosti, sastavu i temperaturi okoline, koja djeluje na metalnu površinu.

2.1.1. Podjela korozije

Zbog širokog i raznovrsnog područja korozije postoje različite podjele ovisno o mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnim sredinama.⁴

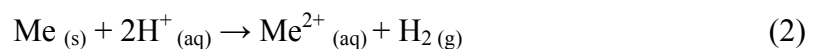
Do korozije može doći zbog kemijskog ili elektrokemijskog djelovanja, stoga se sa tehnološkog stajališta razlikuje kemijska i elektrokemijska korozija.

Kod kemijske korozije najčešći uzrok je djelovanje atmosfere odnosno istovremeno djelovanje kisika iz zraka, vlage i u njoj otopljenog ugljikovog dioksida, pri čemu dolazi do oksidacije metala, a oksidni sloj može prijanjati uz metalnu površinu ili se odvajati od nje. U atmosferi se mogu naći i onečišćenja koja dodatno potiču i ubrzavaju koroziju. Primjerice SO₂ i H₂S od izgaranja ugljena u gradskoj atmosferi, čestice morske vode u blizini mora, a u naseljima na višim nadmorskim visinama do izražaja dolazi i utjecaj ultraljubičastih zraka. Metalni materijali mogu biti izloženi kemijskom djelovanju različitih plinova, kiselih i lužnatih otopina ili neutralnim otopinama soli. Kemijski čista voda ne djeluje korozijski na željezo, ali svaka voda u prirodi je otopina različitih tvari koje joj daju korozivnu moć. Na kemijsku koroziju uvelike utječe temperatura, što je u skladu sa općim kemijskim pravilom brzina kemijskih reakcija. Kod povišenja temperature za svakih 10°C brzina korozije ubrzava

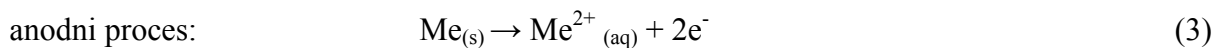
se za otprilike dvostruko. Kod kemijske korozije djelovanje je raspodijeljeno na cijelu metalnu površinu podjednako pa će ona biti podjednako i nagrjavana. Ako korozijsko djelovanje nije jako, korozija će teći polagano pri čemu može proći dosta vremena prije nego li se primijete oštećenja. Ovisno o vrsti metalnog materijala, na površini se može stvoriti kemijski spoj koji čini nepropusnu prevlaku kojom se metal štiti od daljnjeg korozijskog djelovanja. Primjer reakcije kemijske korozije je oksidacija metala kisikom pri čemu se može uspostaviti ravnoteža:⁴



Elektrokemijsku koroziju uzrokuje pojava korozijskih galvanskih članaka, koji nastaju na metalnoj površini izloženoj vodljivom elektrolitu. Kod elektrokemijske korozije do izražaja dolazi razlika električnih potencijala (napetosti), koje posjeduje svaka tvar prema svojoj kemijskoj naravi. Metali se prema električnom potencijalu svrstavaju "niz potencijala" od viših prema nižima. Dva metala različitog električnog potencijala mogu stvoriti galvanski članak koji će biti jači što su metali međusobno više udaljeni u nizu potencijala. Do stvaranja galvanskog članka dolazi kada se metali povežu elektrolitom, koji zatvara strujni krug između oba metala kao elektrode (električni polovi). Metal s višim električnim potencijalom postaje anoda (pozitivni pol) pa će električna struja, otapajući ga, teći s njega na metal nižeg potencijala, koji će biti katoda (negativni električni pol). Na ove primarne reakcije nadovezuju se sekundarne, koje većinom daju čvrste produkte kao što je smjesa željeznih oksida ili patina na bakru. Primjer elektrokemijske korozije je otapanje metala u otopini kiseline, što se može prikazati sljedećom reakcijom:⁴

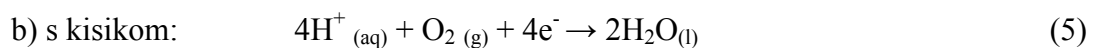
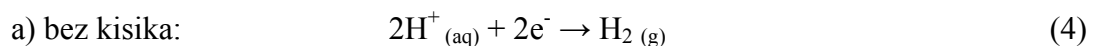


Rastavi li se ova bruto reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:



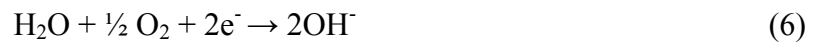
katodni proces:

• u kiselom mediju:



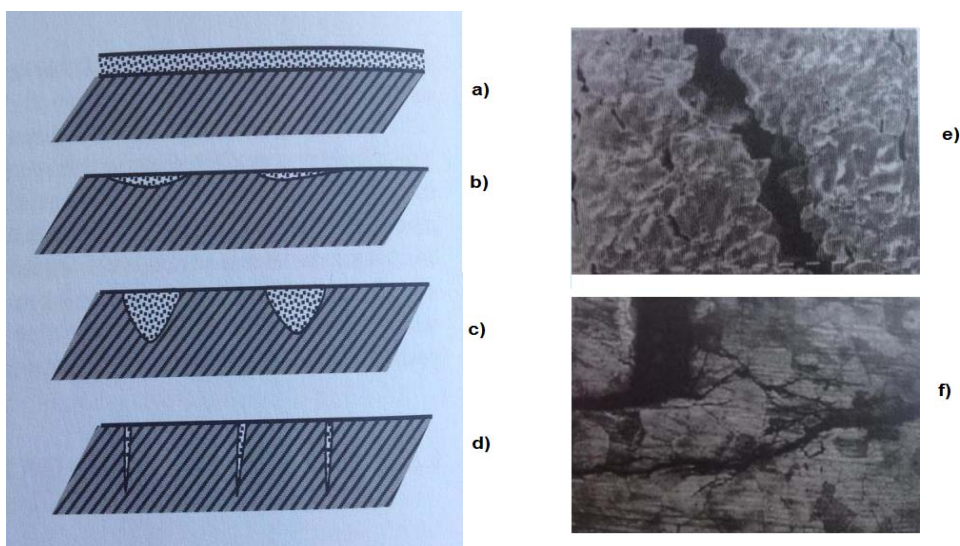
- u neutralnom mediju:

katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:



Električni potencijal na površini jednog metala može se mijenjati u većim ili manjim granicama. Razlozi tome su mehanička naprezanja kod prerade i obrade materijala, nejednolik sastav i struktura materijala te različiti defekti, različite temperature, razlike u sastavu elektrolita i slično. Susjedna mjesta sa različitim potencijalima na istoj metalnoj površini stvorit će uz elektrolit galvanski članak. Na metalnoj konstrukciji se stoga može pojaviti mjesto sa velikim brojem galvanskih članaka, koji se zovu lokalni elementi. Što im je površinski broj veći, to im je jače i djelovanje, koje je usredotočeno na anodu. Kao što je rečeno, većina metalnih konstrukcija su legure željeza, te će na anodnim mjestima zbog prolaska struje redovito dolaziti do otapanja željeza pri čemu će nastati rupa koja u kratkom vremenu može zahvatiti cijeli presjek materijala i time naštetiti samoj metalnoj konstrukciji, dok je sav ostali materijal netaknut. Zbog djelovanja lokalnih elemenata elektrokemijska korozija je daleko opasnija od kemijske korozije.

Korozija se razlikuje se prema izgledu korozijskog napada i može biti: jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta ili rupičasta, interkristalna i transkristalna.⁴



Slika 1. Vrste korozijskog oštećenja: a) jednolika, b) pjegasta, c) jamasta, d) točkasta, e) interkristalna, f) transkristalna⁴

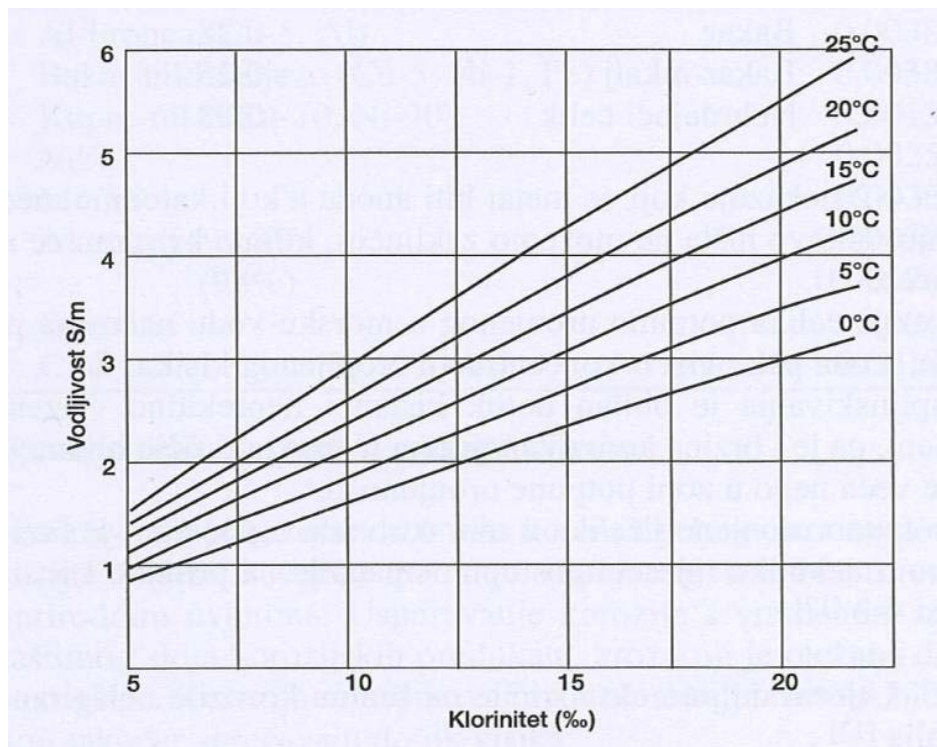
Jednolika korozija ili opća korozija je najčešći i najmanje štetni oblik korozijskog napada čiji je uzrok kemijska korozija i koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu. Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini. Jamasta korozija je po vanjskom izgledu slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal. Točkasta ili rupičasta (engl. *pitting*) korozija prodire duboko u masu metala i uzrokovana je elektrokemijskom korozijom. Zbog brzog i dubokog nagrizanja metala, taj oblik korozije jedan je od najopasnijih. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita, kao posljedica kemijske ili elektrokemijske korozije onečišćenja koja se nalaze između kristalita u strukturi materijala. Takva korozija utječe na čvrstoću i žilavost materijala i može dugo ostati neprimjećena. Transkristalna korozija razlikuje se od interkristalne korozije po tome što se širi kroz kristalna zrna metalnog materijala. Korozija može biti potpomognuta mehaničkim, biološkim ili nekim drugim utjecajima koji ubrzavaju i uzrokuju dodatna oštećenja metalnih materijala.

Prema korozivnim sredinama korozija se dijeli na na atmosfersku koroziju, koroziju u tlu, koroziju u elektrolitima i neelektrolitičkim tekućinama i koroziju u suhim plinovima.⁴ Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a uzrokuju je kisik i vlaga iz zraka. Ako jednog od čimbenika nedostaje, do korozije neće doći. Posebno je izražena u industrijskim zonama i primorskim predjelima. Korozija metala u tlu ovisi o vrsti tla, sadržaju vlage u tlu, propusnosti kisika do metalne površine, kemijskom i biološkom sastavu tla, sadržaju topljivih iona, pH vrijednost tla i dr. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je vrsta kemijske korozija, česta je u nafti i organskim otapalima. U prisutstvu vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju. Korozija u suhim plinovima uzrokovana je djelovanjem plina pri visokim temperaturama pri čemu na metalnim površinama nastaju metalni oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Korozija u elektrolitima je elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli.

2.1.1.1. Korozija u morskoj vodi

Morska voda predstavlja agresivan i izrazito korozivan medij za metalne materijale i konstrukcije te prekriva više od 2/3 Zemljine površine, što ju čini i najzastupljenijim korozivskim medijem.⁵ Njenom štetnom utjecaju metalni materijali mogu biti izravno izloženi ukoliko su uronjeni u nju ili neizravno, ako se nalaze u morskom okolišu. Sastav morske vode općenito se može izraziti kao 96.5% čiste vode i 3.5% ostalih tvari kao što su soli i organske tvari.

Korozivno djelovanje uzrokovano je visokom električnom vodljivošću morske vode na koju utječe visoka koncentracija soli i temperatura. Morska voda je 3 do 4 postotna otopina različitih soli od kojih predvladava natrijev klorid sa 85%. Na slici je prikazana ovisnost električne vodljivosti morske vode i koncentracije klorida pri različitim temperaturama.



Slika 2. Ovisnost električne vodljivosti morske vode i koncentracije klorida pri različitim temperaturama.⁵

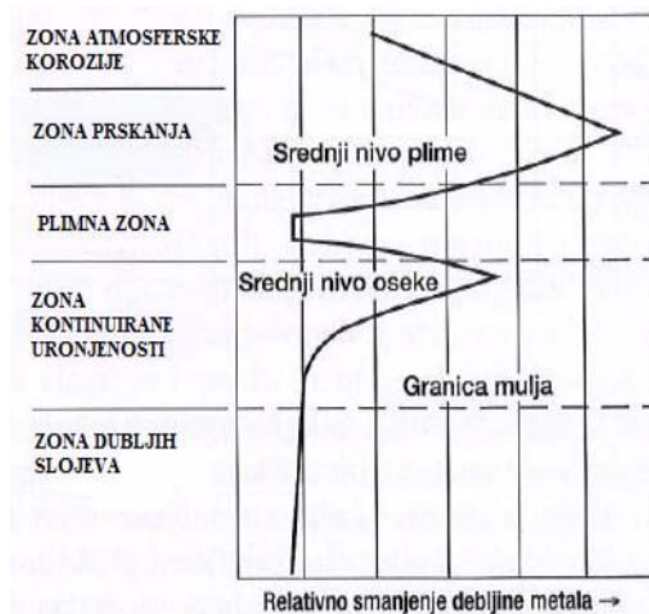
Također morska voda sadrži velike količine otopljenog kisika, čija količina ovisi o temperaturi. Ova dva čimbenika su važna, jer utječu na elektrodni potencijal metala u morskoj vodi.

Tablica 1. Sadržaj kisika u morskoj vodi s obzirom na temperaturu pri normalnom salinitetu⁵

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

Bogata je mikroorganizmima i organizmima koji mogu obrasti oko metalnih konstrukcija te tako izazvati mikrobiološku koroziju. Pojedini dijelovi morskog okoliša su onečišćeni i sadrže amonijeve i sulfidne ione koji potpomažu razne oblike korozije.

Morski okoliš može se podijeliti na pet dijelova, zona, koje se odlikuju različitim intenzitetom korozijskog djelovanja, to su zona atmosferske korozije, zona prskanja, plimna zona, zona kontinuirane uronjenosti i zona dubljih slojeva.⁶



Slika 3. Podjela morskog okoliša⁶

Brzina korozije metala ovisi o njegovom položaju u morskome okolišu, jer ovisno o zoni metal je izložen različitim čimbenicima korozije. U atmosferskoj zoni na koroziju utječe vlažnost zraka, udio soli u zraku i moguće onečišćenje zraka. U zoni prskanja brzina korozije je najveća, jer je metal izložen stalnom zapljuskivanju i isparavanju morske vode te se posljedično povećava koncentracija kloridnih iona na metalnoj površini, a svemu tome doprinosi i veliki dotok kisika. U zoni potpune uronjenosti brzina korozije se smanjuje

tijekom vremena na približno konstantnu vrijednost, zbog nastanka zaštitnog sloja korozivskih produkata i biološkog obraštanja koji otežavaju difuziju kisika do površine metala.

Rijetki metalni materijali pokazuju otpornost prema korozivskom djelovanju morskog okoliša. Nehrđajući čelik, legure bakra i nikla, aluminijske bronce i legure bakra i berilija jesu jedni od tih materijala. Koji materijal će se koristiti ovisi o izvedbi i zahtjevima metalne konstrukcije.

2.1.2. Zaštita od korozije

Štete koje korozija nanosi gospodarstvu su goleme. Računa se da sve proizvedeno željezo prosječno u roku od 25 do 30 godina propadne.³ Korozijom se smanjuje uporabna vrijednost metala, skraćuje se vijek trajanja i poskupljuje njihovo održavanje. Također utječe na zastoje u radu i gubitke u proizvodnji, nesreće, ekološke katastrofe, zdravlje ljudi i dr.

Korozija je spontani proces nenamjernog razaranja materijala, prvenstveno metalnih, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.⁴ Pogrešno je koroziju shvatiti kao nešto neprirodno. Poznato je da se tehnički važni metali dobivaju žarenjem iz metalnih ruda, a korozijom metala nastaju korozivski produkti kemijskim sastavom isti kao i polazna sirovina od koje se dobiva metal. Korozija je stoga prirodan proces pri kojem metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje, proces koji se ne može spriječiti, ali se na sreću može usporiti.

Prvi korak u sprječavanju korozije metalnih konstrukcija je odabir dovoljno kemijski otpornog materijala. Pri čemu treba poznavati kemijska svojstva pojedinih metalnih materijala i uvjete koji djeluju na određenom mjestu primjene pazeći pri tome na ekonomski učinak. Ako odabrani materijal nema dobru korozivsku otpornost u svrhu sprječavanja gubitka konstrukcijske stabilnosti, a time i sigurnosti metalnih konstrukcija, provode se elektrokemijske metode zaštite, zaštite obradom korozivne sredine i zaštite prevlakama i premazima.

2.1.2.1. Elektrokemijske metode zaštite

Elektrokemijskom zaštitom metal se održava u pasivnom stanju u području potencijala pasivacije (anodna zaštita) ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od ravnotežnih kada metal ne korodira, odnosno kada korodira malom brzinom (katodna zaštita).⁷

Anodnom polarizacijom ili kontaktom sa plemenitijim metalom, korozijski osjetljivi metal može se prevesti u pasivno stanje, odnosno stanje u kojemu je kemijski otporan poput plemenitih metala i u kojemu su njegove reakcije termodinamički moguće, ali usporene.⁷

Katodnom polarizacijom se metalna konstrukcija dovede na potencijala pri kojem anodna reakcija prestaje ili se događa zanemarivo malom brzinom. Polarizacija se postiže na dva načina, djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktom šticećenog metala s neplemenitijim metalom koji se naziva žrtvovanom anodom. Na ovaj način željezo i čelik se štite anodnim protektorima od magnezija, aluminija i cinka, a bakar anodnim protektorima od željeza.⁷

2.1.2.2. Zaštita obradom korozivne sredine

Korozivnost sredine koja djeluje na metalne materijale može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na više načina, a najčešći su: neutralizacijom kiselina, uklanjanjem kisika iz vode, uklanjanjem soli iz vode, sniženjem relativne vlažnosti zraka te uklanjanjem čvrstih čestica.⁴

U elektrolitu postoje određene komponente koje agresivno djeluju na površinu metala i uzrokuju koroziju. Štetno djelovanje tih komponenata može se smanjiti primjenom odgovarajućih kemikalja, tzv. inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije definirani su kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u nekoliko kategorija: anorganski i organski; alkalni i neutralni; oksidirajući i neoksidirajući; hlapljivi i nehlapljivi.

Svaki inhibitor mora biti prisutan iznad određene kritične koncentracije u elektrolitu kako bi bio djelotvoran. Ukoliko je koncentracija inhibitora niža od kritične vrijednosti može doći do ubrzane korozije metala. Stoga se inhibitori dijele i prema sigurnosti na "sigurne" i

“opasne”. Ako je koncentracija “sigurnog” inhibitora niža od kritične, korozija će se nastaviti sličnom brzinom kao i u elektrolitu bez inhibitora. Problem nastaje kada je koncentracija “opasnog” inhibitora niža od kritične jer tada dolazi do porasta brzine korozije, a često i do lokalizirane korozije pa takav inhibitor čini više štete na metalu nego li bez prisutnosti inhibitora.

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni, koji koče anodnu reakciju; katodni, koji koče katodnu reakciju te mješoviti, koji koče anodnu i katodnu reakciju. Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli čime se izolira metal od elektrolita. Katodni inhibitori djeluju na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika te smanjuju katodnu površinu metala. Mješoviti inhibitori su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu pri čemu imaju dvostruko djelovanje, anodno i katodno. Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala i na kinetiku katodne reakcije.⁴

2.1.2.3. Zaštita prevlakama i premazima

Najčešća metoda zaštite od korozije jesu metalne i nemetalne prevlake i organski premazi koji tvore fizičku barijeru između površine metala i agresivnog okoliša ili elektrolita. Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili mogu biti otpornije na koroziju od štice metalnog metala pa također djeluju kao fizička barijera. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi, netopljive soli te keramike i organski premazi. Svaki premaz sastoji se od veziva, otapala, punila i pigmenta koji daju boju premazu. Premazi se mogu razvrstati s obzirom na broj komponenata, načinu sušenja, trajnosti trajnosti itd.⁷

2.2. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi ili kraće SAM (eng. *self-assembled monolayers*) su visoko uređene molekularne strukture formirane spontanom fizikalnom adsorpcijom ili kemisorpcijom aktivnih površinskih tvari na čvrstu površinu.⁸ Kada se jednom adsorbiraju na površinu, molekule se same organiziraju uslijed van der Waalsovih interakcija između dugih alifatskih lanaca. Samoorganizacija omogućuje čvrstu vezu između supstrata i atoma ili jednog pola molekule i dodatne bočne interakcije između molekula u monosloju. Samoorganizirajući monoslojevi su u pravilu organske molekule, koje se sastoje od dvije

funkcionalne skupine i lanca koji ih međusobno povezuje. Jedna od tih skupina povezuje molekulu sa čvrstom površinom i naziva se glava molekule, odnosno adhezijska skupina. Općenito je prihvaćeno da je potrebna minimalna duljina lanca od 11 do 12 ugljikovih atoma za dobivanje usko pakiranih monoslojeva.⁹

Adhezijska skupina je funkcionalna skupina, koja omogućuje jaku interakciju molekule sa metalom. Ta interakcija je u većini slučajeva kemisorpcija. Rep molekule, odnosno završna skupina molekule sadrži drugu funkcionalnu skupinu koja određuje fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine. Ta funkcionalna skupina se određuje ovisno o zahtjevu primjene, primjerice hidrofobna $-CH_3$ skupina najčešće se koristi u zaštiti od korozije. Veliki raspon funkcionalnih grupa samoorganizirajućih molekula, omogućuje brojne modifikacije površine i primjenu na različitim površinama.¹⁰

Postoji nekoliko važnih karakteristika koje samoorganizirajućim monoslojevima daju prednost u zaštiti od korozije.¹⁰

- Mogu se formirati na nepravilnim, zaobljenim i hrapavim površinama, kao i na unutarnjim površinama koje nisu pristupačne i vidljive.
- Oštećeni slojevi mogu se *in situ* obnoviti, ako su za to potrebne molekule prisutne u neposrednom okolišu.
- Svojstva formiranih slojeva mogu se kontrolirati pomoću molekularnih komponenata.
- Mala količina materijala dovoljna je za prekrivanje velikih površina: 1-10 kg materijala može prekriti 1 km² supstrata.

Jedan od glavnih nedostataka ovih sustava je toplinska, mehanička i oksidacijska nestabilnost.¹¹

Proces depozicije SAM-ova na čvrstu površinu je jednostavan i jeftin, jer se filmovi formiraju spontano uranjanjem čvrstog supstrata u razrijeđenu otopinu otopljenih organskih molekula adsorbata. Također postoji i depozicija u parnoj fazi. Kod depozicije iz kapljevite faze mogu se pojaviti problemi, koji su kod parne faze izbjegnuti, a to su poteškoće u dopremanju organskih molekula do površine, nejednolika raspodjela te nepotpuno prekrivanje površine.

Zbog navedenih prednosti i jednostavnosti pripreme, samoorganizirajuće molekule se koriste u raznim područjima. U zaštiti od korozije SAM-ovi su pogodni zbog svojih brojnih prednosti, ali i debljine sloja kojeg formiraju (manji od 10 nm). Formirani uređeni sloj ima

funkciju nanopremaza koji se ponaša kao efikasna barijera između metala i agresivnog medija, ali se primjenjuju i kao inhibitori te ograničavaju kontakt metala s agresivnim medijem.

Čisti metali i metali prekriveni stabilnim slojem oksida predstavljaju idealne sustave za formiranje ovakvih slojeva. Do neuređenosti adsorbiranih slojeva dolazi na metalima kod kojih je površina prekrivenih nestabilnim, poroznim slojem oksida, jer na taj način površina bude nehomogena i nestabilna.

2.2.1. Karboksilne kiseline kao samoorganizirajući monoslojevi

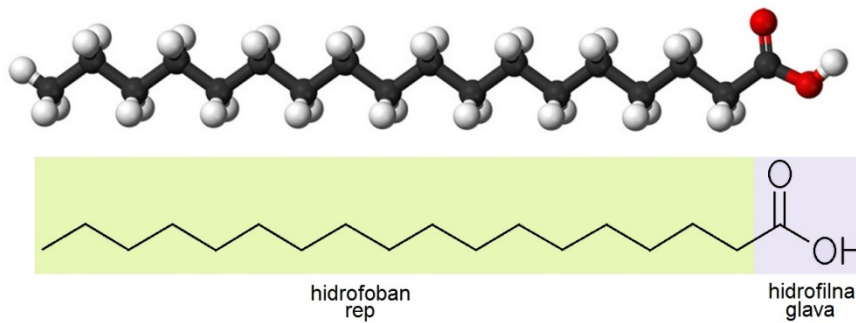
Organski inhibitori su tvari za koje je dokazano da pomažu u zaštiti od korozije, na način da tvore barijeru između štíćenog metala i korozivne okoline. Debljina te zaštite može u nekim slučajevima biti nepoželjna, primjerice u elektrotehnici gdje se teži ka smanjivanju komponenata. Stoga su poželjniji takvi inhibitori koji tvore tanje strukture sa dovoljno dobrim zaštitnim svojstvima i mogućnošću modifikacije. Karboksilne organske kiseline imaju sposobnost formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metala i metalnih legura. S ekološkog stajališta su vrlo važne jer se radi o spojevima koji nisu štetni za okoliš.¹² Karboksilna skupina ima ulogu adhezijske skupine i može se vezati na površinu metala sa oba svoja kisikova atoma. Sama 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.¹²

Provedena su ispitivanja zaštitnog djelovanja samoorganizirajućih monoslojeva karboksilnih kiselina, preciznije palmitinske kiseline, na stabilnost pasivnog sloja na površini željeza u kloridnom mediju.¹³ Pokazano je kako primjena ovih SAM-ova na površini željeza koja je prethodno pasivirana, sprječava propadanje pasivnog sloja u vremenu izlaganja jer dobro uređene, guste strukture SAM-ova djeluju kao prepreka difuziji klorida kroz sloj do površine te također onemogućuju akumulaciju klorida u pukotinama.

Dokazano je kako su monokarboksilne kiseline s dužim alkilnim lancem bolji inhibitori od onih s kraćim te kako im učinkovitost raste s porastom molekulske mase, što je posljedica učinkovitije fizikalne adsorpcije.¹⁴ Pokazano je kako su stearinska i miristinska kiselina zbog duljine svojih alkilnih lanaca bolji inhibitori korozije bakra i mjedi od dekanske i heksanske kiseline.¹⁵

2.2.2. Stearinska kiselina

Stearinska ili oktadekanska kiselina je zasićena masna kiselina koja se sastoji od 18 ugljikovih atoma, povezanih u ravni lanac. Sažeta strukturna formula stearinske kiseline je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, a molekulsku $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Dobiva se saponifikacijom iz životinjskih masti.¹⁶



Slika 4. Stearinska kiselina

Na sobnoj temperaturi je u obliku bijelog, kristalnog, listićavog praha, masnog na opip, gustoće $0,941 \text{ g/cm}^3$ (pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Topljivost u vodi joj je vrlo mala, $0,003 \text{ g/L}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), ali je topljiva u organskim otapalima kao što su alkoholi, alkil acetati i fenili. Pri $69,3 \text{ }^\circ\text{C}$ tali se u prozirnu uljastu tekućinu, koja je zapaljiva kao i većina organskih spojeva. Vrelište joj je na temperaturi od $361 \text{ }^\circ\text{C}$.

Primjena stearinske kiseline temelji se na njenom bifunkcionalnom karakteru. Sastoji se od hidrofilne (polarne) glave koja je topiva u vodi i pričvršćena na metalni kation i od hidrofobnog (nepolarnog) repa koji nije topiv u vodi, ali je topiv u organskim otapalima.

2.4. Metali koji se koriste u morskome okolišu

2.4.1. Nehrđajući čelik

Nehrđajući čelik, trgovačkog naziva Inox ili Prokrom, vrsta je posebnog konstrukcijskog čelika koji je postojan prema koroziji. Kako bi se ispunio uvjet korozijske postojanosti, osim legiranja sa 12% kroma mora biti ispunjen uvjet postojanja homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture. Homogenost mikrostrukture osigurava jednak elektrodni potencijal cijele mase metala.¹⁷

Veličina atoma kroma u leguri slična je veličini atoma kisika iz zraka te oni na površini legure formiraju stabilni, tanki zaštitni sloj debljine nekoliko atoma koji se naziva pasivni film. Ukoliko dođe do oštećenja zaštitnog sloja na bilo koji način, na mjestu oštećenja, u prisutnosti kisika, ponovo će se formirati oksidni sloj i time oporaviti izloženu površinu. Iz toga se može zaključiti kako korozijska otpornost nehrđajućih čelika ovisi o koncentraciji kisika u okolišu.

Moderni nehrđajući čelici u sebi sadržavaju nikal, molibden i titanij. Postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Odogovarajućom kombinacijom nikla i kroma razvijene su čelične legure otporne na djelovanje kiselina. Molibden u leguri osim korozijske postojanosti, poboljšava otpornost na jamičastu koroziju i omogućava lakše pasiviranje. Dodatkom titanija moguće je izbjeći pojavu interkristalne korozije u leguri.¹⁷

Ovisno o sastavu i okolini kojoj je čelik izložen, različito se korozijski ponaša te podliježe različitim oblicima korozijskih napada, primjerice interkristalne ili neke druge vrste korozije. Kako bi se korozija materijala od nehrđajućeg čelika svela na najmanju moguću mjeru, provodi se proces kemijskog pranja i pasivizacije. Tim se postupkom s površine materijala uklanja slobodno željezo, koje je glavni razlog korozije, ostale nečistoće te razni oksidi željeza i ostaci varenja oko zavara, koji onemogućuju stvaranje zaštitnog filma.

Iako pokazuju dobru otpornost na opću koroziju nehrđajući čelici su podložni jamičastoj (rupičastoj) koroziji. Rupice na nehrđajućem čeliku pojavljuju se u morskoj vodi, te u okolišu koji sadrži visoke koncentracije klora i broma. Poliranjem površine nehrđajućeg čelika može se povećati otpornost prema jamičastoj koroziji. Također dobar učinak na otpornost rupičastoj koroziji postiže se legiranjem sa Cr, Mo i Ni. Ispravan odabir materijala je iznimno važan u prevenciji pojave jamičaste korozije. Jedan od načina provjere odabranog materijala je i testiranje, odnosno izlaganje materijala okolini. Također je moguće postići smanjenje sklonosti jamičastoj koroziji, smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša.

Uloga elemenata u nehrđajućim čelicima:¹⁸

- Ugljik (C) – uvijek prisutan u nehrđajućim čelicima a njegova količina ima ključnu ulogu. Osim martenzitnih čelika, svi čelici imaju vrlo niski udio ugljika. U martenzitnim čelicima njegov je udio smišljeno povećan kako bi se povećala čvrstoća i tvrdoća. Ugljik također ima bitno ulogu na utjecaj korozijske otpornosti. Ako se

dopusti da se ugljik veže s kromom i tvori kromov karbid, može imati štetan utjecaj na stvaranje pasivnog sloja.

- Krom (Cr) – visoko reaktivni element koji je odgovoran za stvaranje pasivnog sloja na površini nehrđajućeg čelika. Otpornost na koroziju direktan je rezultat prisustva kroma u leguri. Kada udio kroma dosegne minimum od 10,5 %, gotovo trenutno se stvara dobro prijanjajući i netopljivi površinski film koji sprječava daljnju difuziju kisika na površinu i sprečava oksidaciju željeza u matrici legure. S povećanjem udjela kroma, raste otpornost čelika.
- Nikal (Ni) – pojavljuje se u gotovo svim čelicima kao element od velike važnosti. Prisutnost nikla rezultira stvaranjem austenitne strukture koja daje materijalu visoku čvrstoću, duktilnost i tvrdoću. Također čini materijal nemagnetičnim. Premda nikal nema direktan utjecaj na razvoj pasivnog sloja na površini materijala, rezultira značajnim poboljšanjem otpornosti na napad kiselinama, posebice na sumpornu kiselinu.
- Molibden (Mo) – dodatak molibdena u Cr-Fe-Ni matricu povećava otpornost na jamičastu koroziju i koroziju u procjepu. Što je veći udio molibdena, veća je otpornost nehrđajućeg čelika na štetne utjecaje klorida.
- Mangan (Mn) – dodaje se u nehrđajući čelik kako bi pomogao u deoksidaciji tijekom otapanja, i tako spriječio formiranje željezova sulfida koji ima vrlo štetan utjecaj na čelik. Također je i austenitni stabilizator.
- Silicij i bakar (Si, Cu) – mala količina silicija i bakra se obično dodaju u austenitne nehrđajuće čelike koji sadrže molibden kako bi poboljšali korozijsku otpornost na sumpornu kiselinu. Silicij također povećava oksidacijsku otpornost i stabilizator je ferita.
- Dušik (N) – u austenitnim i duplex čelicima, dušik povećava otpornost na jamičastu te intergranularnu koroziju. Također, dušik povećava otpornost na popuštanje.
- Niobij (Nb) – dodatak niobija sprječava intergranularnu koroziju, posebice u visokim temperaturnim područjima, primjerice poslije zavarivanja. Također pomaže u sprječavanju nastanka kromovih karbida koji mogu smanjiti udio kroma na površini materijala potrebnog za stvaranje pasivnog sloja. U feritnim nehrđajućim čelicima, dodatak niobija je efektivan način za poboljšanje otpornosti na zamor.
- Titan (Ti) – titan je glavni element korišten za stabiliziranje nehrđajućeg čelika prije uporabe AOD (Argon-Oxygen Decarburization) reaktora. Kada se nehrđajući čelik tali

na zraku, teško je reducirati udio ugljika. Titan reagira s ugljikom i tvori titanove karbide čime sprečava nastajanje kromovih karbida čije je štetno djelovanje prethodno opisano.

- Sumpor (S) – generalno, sumpor može biti prisutan u vrlo niskim udjelima zbog mogućnosti nastajanja sulfida. Koristi se za poboljšanje obradivosti materijala, no, a smanjuje otpornost na pitting.

2.4.1.1. Podjela nehrđajućih čelika

Nehrđajući čelici dijele se prema nastaloj mikrostrukturi na feritne, austenitne, austenitno-feritne (dupleks čelici) i martenzitne čelike.¹⁷

Feritni nehrđajući čelici sadrže 12-18% kroma i manje od 0,01% ugljika. Relativno su mekani, magnetični, slabo su varljivi, skloni stvaranju krhke sigma faze. Slabo se deformiraju, ali imaju dobru obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih), skloni su lomu pri niskim temperaturama. Postojanost u kloridnim otopinama, kao što je morska voda im je loša, ali nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije. Otpornost na jamičastu koroziju se poboljšava dodatkom molibdena. Navedeni nedostaci se uklanjaju ili smanjuju povišenjem udjela kroma i sniženjem udjela ugljika, te legiranjem s molibdenom i niklom (eventualno titanijem i niobijem). Svojstva se znatno poboljšavaju porastom čistoće feritnih čelika, pomoću suvremenih metoda rafinacije. Feritni nehrđajući čelici su sa ekonomskog stajališta prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika.

Austenitni nehrđajući čelici sadrže 15-20% kroma, 7-20% nikla i 0,02-0,15% ugljika. Mogu sadržavati određene količine molibdena, titanija, niobija, tantala, koje uzrokuju pojavu ferita u mikrostrukturi, i dušika. Glavna prednost im je otpornost na interkristalnu koroziju, a nedostatak je sniženje granice razvlačenja zbog manjeg udjela ugljika. Nemagnetični su, imaju visoku žilavost, odličnu plastičnost, podnose veću napetost i deformacije tijekom zavarivanja nego li feritni nehrđajući čelici zbog svoje plošno centrirane kubične kristalne rešetke. Legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad 600° C, također imaju dobra svojstva pri niskim temperaturama zbog postojanja austenitne strukture. Nisu skloni povećanju kristalnog zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja. Imaju vrlo dobru oksidacijsku i korozijsku

otpornost. Najčešće primjenjivani austenitni čelici su: AISI 304, AISI 304L, AISI 316, AISI 316L, AISI 316Ti, AISI 321, AISI 310S

Dupleks čelici sadrže 22 - 24% kroma i 6 - 8% nikla. Posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu u kojoj je udio ferita 40 - 60%. U pogledu korozije, dvofazna mikrostruktura donosi poboljšanje postojanosti prema napetosnoj koroziji u kloridnim otopinama i atmosferi sumporovodika, ali i negativno utječe na otpornost prema općoj koroziji. Dupleks čelici: AISI XM-26, AISI 44LN, AISI DP3, AISI 3RE60, AISI 2205, AISI AL 2003, AISI 2304, AISI 2507

Martenzitni nehrđajući čelici za razliku od ostalih imaju veći udio ugljika, 0,2 - 1,0%, 12-18% kroma te mogu sadržavati i do 1,3% molibdena i 2,5% nikla. Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem.

Martenzitni nehrđajući čelici dijele se na:

- a) konstrukcijske, koji sadrže približno 0,25% ugljika
- b) alatne čelike, koji sadrže više od 0,3% ugljika.

Konstrukcijskim čelicima koji se koriste u industrijskim sustavima potrebna je dodatna zaštita, jer oni podliježu raznim oblicima korozijskih napada te se posebna pažnja pridodaje korozijskoj postojanosti, a kod alatnih prema otpornosti na abrazijsko trošenje.¹⁷

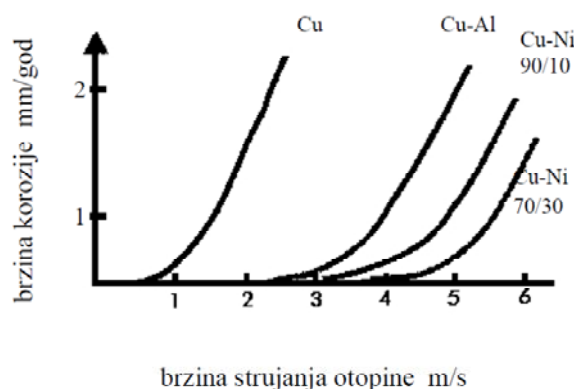
2.4.2. Bakar i bakar-niklene legure

Zahvaljujući svojim fizikalnim i mehaničkim svojstvima, bakar je od davnina metal koji plijeni pažnju ljudske civilizacije. Zbog svoje karakteristične svijetlocrvene do crvenkastosmeđe boje pripada u skupinu obojenih metala. Izvanredna električna i toplinska vodljivosti te dobra mehanička svojstava kao što su velika žilavost i rastezljivost te kovkost omogućavaju široko područje upotrebe bakra.

Jedno od važnijih svojstava bakra je vrlo dobra korozijska postojanost. Dužim stajanjem na zraku potamni zbog nastanka oksida, a izlaganjem atmosferskom djelovanju nastaje poznata zeleno-bijela (malahit) do plavo-zelena patina, koja predstavlja zaštitni

površinski sloj te ga štiti od daljnje oksidacije. Zbog nastalog zaštitnog sloja bakreni materijali mogu stajati u vodama bogatim kisikom bez većih oštećenja. Otpornost na koroziju izostaje samo u jako oksidirajućem mediju kada je moguće brzo otapanje bakra. Bakar tvori lako topive komplekse u amonijačnim i kloridnim otopinama.

Kod čistog bakra problem predstavlja jedino erozijska korozija uzrokovana strujanjem vodenih otopina pri velikim brzinama, koja se naziva "udarni napad" (eng. *impingement attack*).⁴ Ova vrsta korozijske erozije naročito je izražena u aeriranim otopinama. Napad raste s porastom sadržaja klorida i sa smanjenjem pH vrijednosti.¹⁹



Slika 5. Ovisnost brzine korozije bakra i bakrenih legura o brzini strujanja otopine¹⁹

Čisti bakar ima neka izvanredna svojstva koja omogućavaju njegovu primjenu, no ta primjena se dodatno proširuje legiranjem bakra. Među metalnim materijalima bakrene legure su jedne od važnijih zbog svojih raznovrsnih kemijskih, fizičkih, mehaničkih i metalurških svojstava.¹⁹ Najpoznatije legure bakra jesu legure bakra i cinka (mjedi), bakra i kositra (bronce) te legure bakra i nikla.

Svojstva legiranih elemenata definiraju područje uporabe, tako se za industrijske pogone i dijelove koji imaju doticaj sa morskom vodom najčešće koriste legure bakra i nikla (Cu-Ni) i aluminijske bronce.

Legura bakra i nikla predstavlja binarni sustav sa potpunom mješljivošću u svim omjerima u čvrstom i kapljevitom stanju.¹⁹ Legiranjem bakra sa niklom poboljšavaju se mehanička svojstva bakra i otpornosti na koroziju. Posebno se poboljšava otpornost na udarni napad pa se CuNi legure koriste za izradu dijelova gdje je potrebna otpornost na veći protok ili abraziju. Industrija aktivno promiče razvoj i primjenu bakrenih legura kod struktura u

morskoj vodi kao održivu alternativu zahvaljujući niskim troškovima održavanja, dužem korisnom životnom vijeku, većoj sigurnosti i mogućnosti ponovne uporabe recikliranjem.²⁰

Cu-Ni legure dijele se prema sastavu na 90/10 Cu-Ni i 70/30 Cu-Ni, a ovisno o udjelu ostalih elemenata mogu biti: Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Sn i Cu-Ni-Fe-Mn. Dodatak željeza pridonosi otpornosti na udarne napade. Mangan u leguri služi kao deoksidator i desulfurizator. CuNi legura je kao i bakar otporna na vlagu, neoksidirajuće kiseline i plinove poput kisika, ugljikovog dioksida i sumporovog dioksida.

Dodatak nikla bakru poboljšava njegovu otpornost na koroziju i eroziju u svim prirodnim vodama. Dodana vrijednost otpornosti na biološko obrastanje čini materijal idealnim za primjenu u morskom i kemijskom okolišu za brodove, brodske trupove, postrojenja za desalinizaciju, opremu za izmjenjivače topline, cjevovode, platforme, kaveze za uzgajanje ribe itd. Otpornost na biološko obrastanje uzrokuju bakrovi ioni na površini koji je čine neprikladnom za većinu morskih organizama.²¹

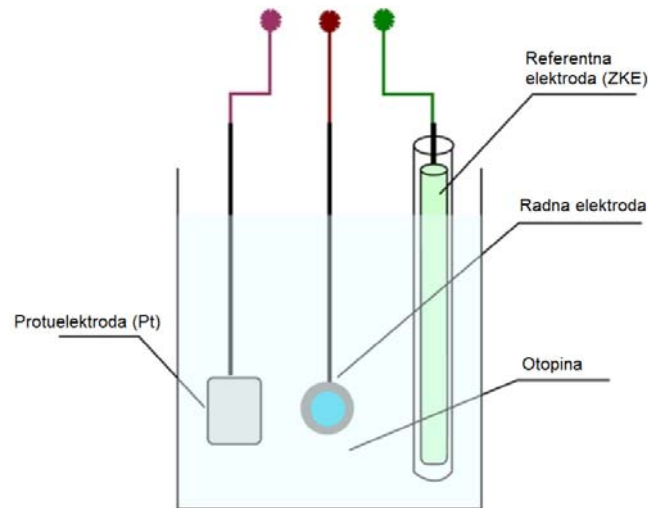
Iako se legura bakra i nikla odlikuje dobrom korozijskom otpornošću u morskoj vodi, ona ipak podliježe određenim oblicima korozijskih napada pri većim brzinama protoka ili onečišćenjima sulfidima.

2.5. Metode ispitivanja korozijskih svojstava

Zbog elektrokemijske prirode korozijskog procesa moguće je odrediti vrstu korozije i njen intenzitet različitim elektrokemijskim mjernim tehnikama. Pri tome se razlikuju tehnike s istosmjernom strujom, DC-tehnike (eng. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom, AC-tehnike (eng. *alternating current technics*).²²

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u nekom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Slika 6. prikazuje elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 6. *Elektrokemijska ćelija*

Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Kada se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, govori se o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije, primjerice Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.

Korištenje elektrokemijskih tehnika koje za polarizaciju koriste istosmjernu struju dovodi do narušavanja ravnotežnog stanja sustava, što mijenja površinu metalne elektrode i njen okoliš.

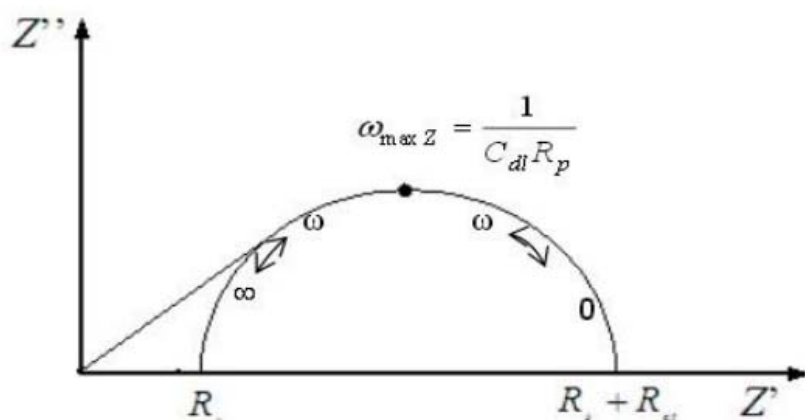
Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava. Zbog toga se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza.⁵

2.5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.² Kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa vrijedi jednadžba:

$$E = I * Z \quad (11)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazuju se Nyquistovim i Bodeovim dijagramima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Iz slike 8. je vidljivo da je na višim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je na nižim frekvencijama uvjetovana otporom prijenosu naboja.²³



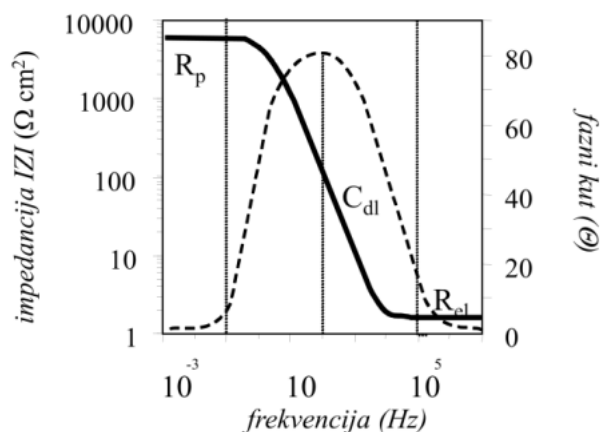
Slika 8. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav²³

određivanjem R_p Iz odnosa:

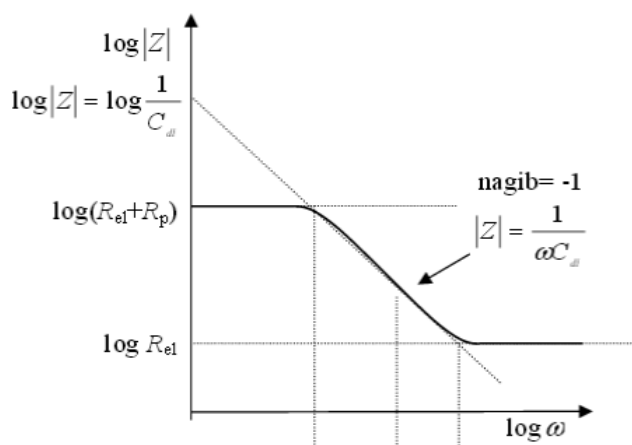
$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

može se odrediti gustoća korozivne struje ukoliko su poznati B i vrijednost R_p (polarizacijski otpor). Bodeov dijagram daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije Z i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f .

Na slici 9. je prikazan Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, a pri višim frekvencijama otpor elektrolita, dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije.



Slika 9. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav²³



Slika 10. Određivanje R_p i C_{dl} za jednostavni elektrokemijski sustav²³

Iz prikaza sa slike 10 . može se odrediti otpor elektrolita, polarizacijski otpor i kapacitet dvosloja. Kapacitet dvosloja se određuje na frekvenciji 0,16 Hz pomoću jednadžbe:

$$|Z| = \frac{1}{\omega C_{dl}} \quad (13)$$

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja

Otpor elektrolita očitava se iz donjeg platoa koji se nalazi na području više frekvencije, a suma otpora elektrolita i polarizacijskog otpora se očitava iz višeg platoa na području niže frekvencije.

2.5.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler- Volmerovoj jednadžbi, koja je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike. Jednadžba ukupnu struju koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:²

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (14)$$

gdje je: j gustoća struje [Am^{-2}]

j_0 gustoća struje izmjene [Am^{-2}]

F Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

η prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

T termodinamička temperatura [K]

z broj elektrona

α koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

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

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (15)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (16)$$

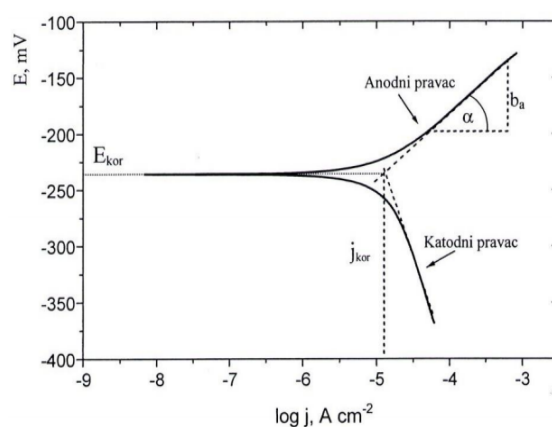
i može se pisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (17)$$

Analogan izraz dobiva se i u slučaju visokog katodnog prenapona. Dobivene jednadžbe nazivaju se jednadžbe anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala u odnosu na korozijski potencijal prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku (E -log j). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se

vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} , kao što je prikazano na slici 11.



Slika 11. Princip Tafelove ekstrapolacije⁴

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (μAcm^{-2}) te poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ (gcm^{-3}) prema normi ASTM G 102 – 89 izračunava se brzina korozije (BK) prema izrazu:²⁴

$$BK = K_1 \frac{j_{korr}}{\rho} EW \text{ [mm/god]} \quad (18)$$

2.6. Karakterizacija površine

2.6.1. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom signala

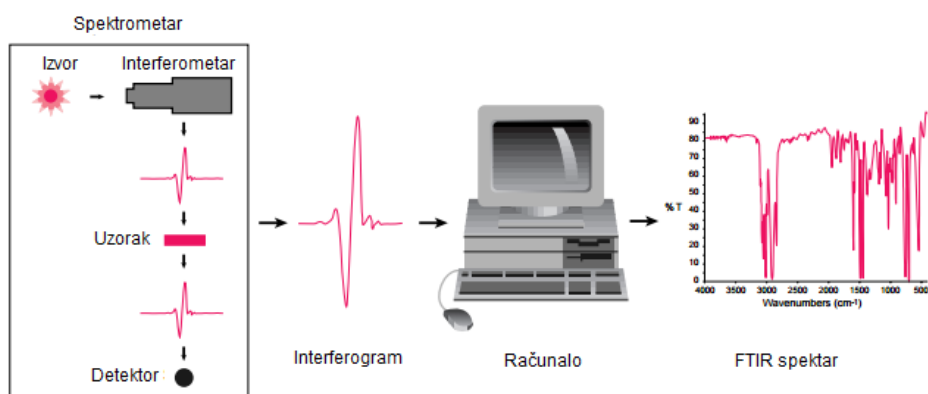
Infracrvena spektroskopija je jedna od metoda koja se koristi prilikom analize površinskih karakteristika samoorganizirajućih monoslojeva. Temelji se na propuštanju infracrvenog zračenja kroz uzorak, pri čemu se dio zračenja apsorbira, a dio propušta, tj. transmitira.²⁵ Dobiveni spektar je jedinstven i karakterističan za pojedini uzorak te prikazuje apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog uzorka.

Osnovna karakteristika infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) je osjetljivost na funkcionalne skupine te se to svojstvo koristi za identifikaciju nepoznatog materijala. Funkcionalne skupine u molekuli zbog utjecaja infracrvenog zračenja vibriraju, rotiraju i dolaze u interakcije sa

drugim atomima molekule te na taj način daju jedinstveni, ali kompleksni IR spektar za svaku od tih skupina.

U literaturi se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine, koje pomažu pri identifikaciji nepoznatog uzorka. Zračenje pojedine frekvencije može biti apsorbirano od više funkcionalnih skupina, ali svaka skupina ima više karakterističnih apsorpcijskih područja. Kako bi se moglo odrediti o kojoj se skupini radi, potrebno je analizirati cijelo spektralno područje.²⁶

FTIR uređaj općenito se sastoji od spektrometra i računala, kao što je prikazano na slici 12. U spektrometru izvor emitira infracrveno zračenje koje se fokusira na interferometar sačinjen od nekoliko dijelova: razlagača zraka i dva zrcala od kojih je jedno pomično, a jedno nepomično. Emitirana zraka prolazi kroz uzorak, koji pritome apsorбира neke frekvencije, a signal ulazi u detektor. Kao rezultat ponavljanja dobije se interferogram, koji se potom obrađuje algoritmom Fourierove transformacije signala (matematička operacija kojom se odvajaju pojedine apsorpcijske frekvencije iz interferograma). Na kraju se kao rezultat dobije FTIR spektar.



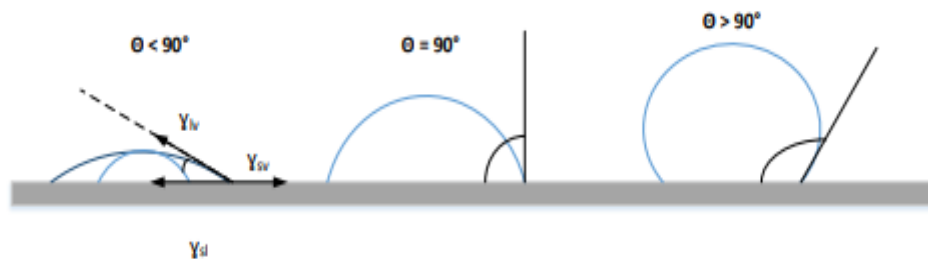
Slika 12. Shematski prikaz dijelova Fourier transformacijskog spektrometra²⁵

FTIR je nedestruktivna metoda i prikladna je za snimanje u širokom spektralnom području sa visokom točnošću valnih brojeva.

2.6.2. Goniometrija – kontaktni kut

Goniometar je uređaj koji služi za određivanje površinskih karakteristika ispitivanih uzoraka, pri čemu se mjeri kontaktni kut testnih polarnih ili nepolarnih kapljevina.²⁷ Mjerenje kontaktnog kuta je važan parametar karakterizacije površine. U praksi se najčešće mjeri hidrofobnost čvrste površine pri čemu se dobiva informacija o vlaženju, koja može poslužiti za procjenu kvalitete formiranog monosloja i u kontroliranju adhezije stanica na površinu. Poznavajući vrijednost kontaktnog kuta moguće je izračunati slobodnu energiju površine.

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



Slika 13. Kontaktni kutovi kapljevine formirani na ravnoj homogenoj čvrstoj površini²⁸

Ako se promatra kap kapljevine na idealnoj (ravnoj, horizontalnoj i kemijski homogenoj) površini, onda se kontaktni 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 13. Vlaženje je posljedica sila međudjelovanja između kapljevine i krutine. Niske vrijednosti kontaktnih kutova ($<90^\circ$) upućuju na bolje vlaženje i veću pokrivenost površine kapljevnom.²⁸ Ako je ispitivana kapljevina voda, tada se govori o hidrofilnosti površine. Kada vrijednosti kontaktnih kutova prijeđu 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.

Youngova jednadžba 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.²⁹

$$\cos\theta_Y = \frac{(\gamma_{sv}-\gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (19)$$

gdje je:

θ_Y – Youngov kontaktni kut, °

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

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

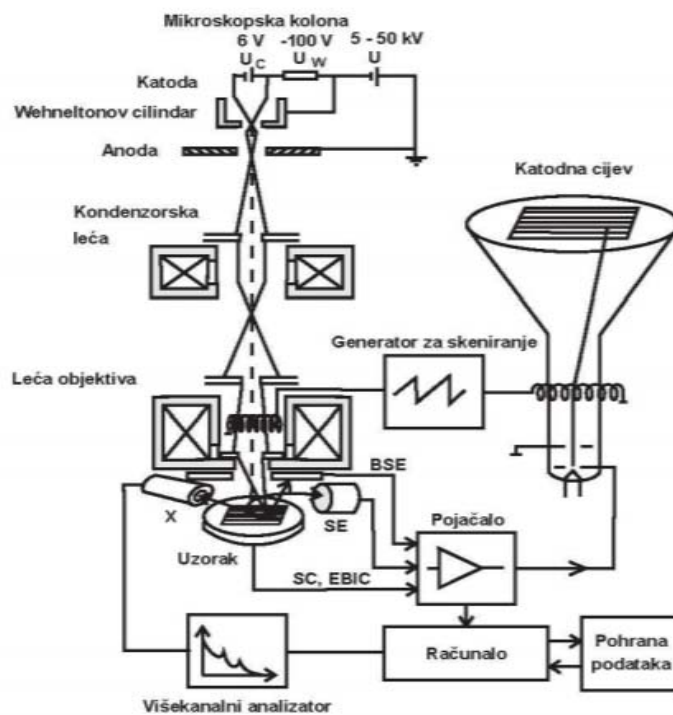
γ_{lv} – slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N/m

Ukoliko su dobro uređeni, SAM-ovi će tvoriti hidrofobnu površinu jer će se na njoj nalaziti metilna skupina koja je sama po sebi hidrofobna te smanjuje površinsko vlaženje. Loše uređeni SAM-ovi osim metilne skupine (CH₃) na površini imaju i metilensku skupinu (CH₂), koja povećava vlaženje i time smanjuje kontaktni kut.

2.6.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Prvi SEM mikroskopi napravljeni su između 1937. i 1942. godine, a osnove rada sastoje se od skeniranja površine vrlo preciznim fokusiranim snopom elektrona. Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa promjera je 5 nm i struja snopa oko 10⁻¹¹.³⁰ Jedna od najvećih prednosti SEM-a je rezolucija zahvaljujući kojoj je moguće vidjeti vrlo male objekte. Slijede ju mogućnost analiziranja sastava uzorka i dubina polja koja omogućuje da uzorci različitih debljina ostanu u fokusu. Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektora koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa te sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku.³¹ Na vrhu kolone nalazi se komora koja stvara snop elektrona. Elektroni, koji se emitiraju iz malog dijela površine elektrode, usmjereni su elektrostatskim poljem. Zatim se elektroni ubrazavaju niz kolonu prema uzorku s energijama koje mogu biti od nekoliko stotina do nekoliko tisuća volti. Iz elektronskog topa elektroni su emitirani kao divergentna zraka. Magnetske leće i otvori rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Set skenirajućih magneta, koji se nalaze pri dnu kolone, na specifičan način reflektira zraku prema zadnjoj leći čija je uloga fokusirati

snop u što manju točku na površini uzorka. Iz kolone snop ulazi u komoru s uzorcima. Komora se sastoji od ploče koja omogućuje upravljanje uzorkom, ladice koja je hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzoraka i ulaznih konektora za umetanje različitih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako se snop elektrona pomiče po površini koja se analizira, može doći do raspršenja elektrona po uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Sekundarni raspršeni elektroni detektiraju se pomoću zasebnog elektroničkog uređaja. Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su mnogobrojni i malih energija. Svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu, a što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svjetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka.³²



Slika 17. Princip rada SEM-a (BSE - unazad raspršeni elektroni, SE - sekundarni elektroni, SC – struja uzorka, EBIC - struja inducirana primarnim snopom, X - rendgensko zračenje)³¹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kako bi se ispitao utjecaj strukture filma organske kiseline na djelotvornost korozijske zaštite, na korištenim metalima formirani su deblji filmovi stearinske kiseline, kao i monosloj pri različitoj hrapavosti metalne površine. Osim hrapavosti površine, na strukturu je utjecala koncentracija kiseline, temperatura i vrijeme trajanja adsorpcije.

3.1. Priprema otopine

U ovom radu korištene su etanolne otopine stearinske kiseline (Sigma Aldrich) koncentracije 10^{-2} M i 10^{-4} M.

3.2. Priprema radnih elektroda

Radne elektrode izrađene od nehrđajućeg čelika SS 316L te legure bakra i nikla u kojoj je omjer pojedinih metala CuNi 70:30.

Iz metalnih šipki izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na čiju poledinu je zalemljena bakrena žica. Pripremljeni uzorci su zatim stavljeni u prikladne silikonske kalupe i zaliveni su dvokomponentnom epoksidnom smolom, nakon čega su ostavljeni 24h kako bi se smola skrutnula. Višak smole na metalnoj površini skinut je strojno, grubljim brusnim papirom, nakon čega je ostala čista metalna površina.

Izložena površina na kojoj se provode elektrokemijska mjerenja za uzorak nehrđajućeg čelika iznosi $1,13 \text{ cm}^2$, a za uzorak legure bakra i nikla iznosi $1,33 \text{ cm}^2$.



Slika 14. Priprema radnih elektroda

Pripremljene su tri vrste uzoraka različite hrapavosti:

- a) brušenjem brusnim papirom finoće 80
- b) brušenjem brusnim papirima finoće 80, 240, 400, 800, 1200, 2500
- c) brušenjem brusnim papirima finoće 80, 240, 400, 800, 1200, 2500 i poliranje glinicom (Al_2O_3) veličine čestica $0,1 \mu\text{m}$

Uzorci finoće 80 imaju najhrapaviju površinu koja se osjeti na dodir, dok uzorci polirani glinicom imaju zrcalno glatku površinu.



Slika 15. Uređaj za poliranje Buehler Meta Serv 250 Grinder - Polisher

Nakon brušenja i poliranja uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji u vremenu od jedne minute. Potom su isprani vodovodnom i redestiliranom vodom te su stavljeni na sušenje.



Slika 16. Ultrazvučna kupelj

Nakon sušenja uzorci su podvrgnuti različitim tretmanima kako bi se dobila različita struktura filma stearinske kiseline.

3.3. Formiranje sloja

Kako bi se pospješilo formiranje filma stearinske kiseline na metalnoj površini, najprije se na metalu mora stvoriti sloj oksida.

Uzorci SS ostavljaju se 24h na temperaturi od 25°C, a CuNi elektrode se stavljaju u peć na 24h pri temperaturi od 80°C kako bi nastao oksidni sloj.



Slika 17. Peć za sušenje

Nakon stvaranja oksidnog sloja na metalnoj površini, adsorpcija stearinske kiseline na oksidirane površine nehrđajućeg čelika i CuNi legure provodi se uranjanjem uzoraka okomito u čašu kojoj se nalazi ranije pripremljena otopina.

Uvjeti adsorpcije i sušenja za SS i CuNi za dobivanje debljih filmova i monosloja razlikuju se prvenstveno u adsorpciji, odnosno trajanju adsorpcije i koncentraciji kiseline koja se koristi za adsorpciju. Adsorpcija za oba metala za formiranje debljih filmova traje 10 dana pri sobnoj temperaturi u otopini stearinske kiseline koncentracije 10^{-2} M. Dok se za formiranje monosloja adsorpcija provodi u peći na temperaturi od 40°C i traje 5 sati. Formiranje filmova završava sušenjem uzoraka koje traje 5 sati pri temperaturi od 50°C, za formiranje monoslojeva i 24 sata pri sobnoj temperaturi za formiranje debljih. Prije uranjanja elektroda na kojima se želi postići formiranje monosloja, površina im je nakon sušenja isprana

pod mlazom etanola kako bi na površini ostao samo kemisorbirani sloj stearinske kiseline. Uvjeti pripremanja filmova dani su u tablici 2.

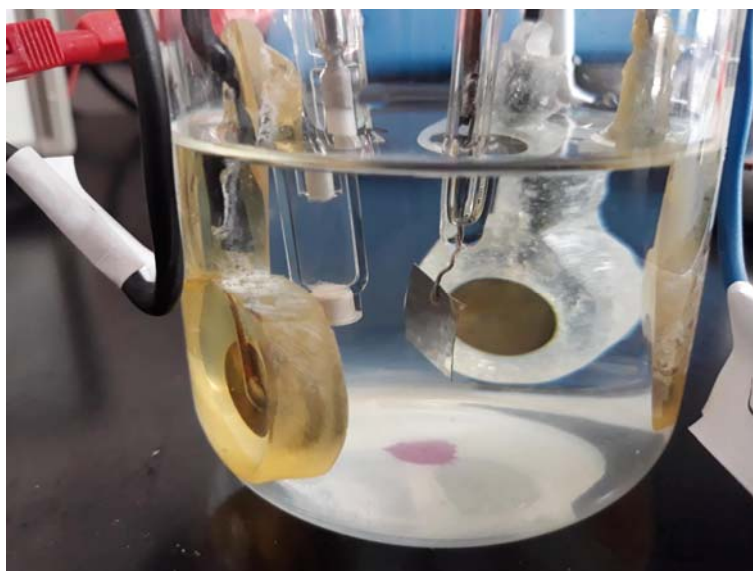
Tablica 2. *Uvjeti formiranja različitih filmova stearinske kiseline*

Metal	Deblji sloj			Monosloj		
	Koncentracija otopine SK	Adsorpcija	Sušenje	Koncentracija otopine	Adsorpcija	Sušenje
SS	10^{-2} M	25°C 10 dana	25°C 24h	10^{-4} M	40°C 5h	50°C 5h
CuNi	10^{-2} M	25°C 10 dana	25°C 24h	10^{-4} M	40°C 5h	50°C 5h

3.4. Korozijska ispitivanja

3.4.1. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji (slika 18.) sa zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom elektrodom, platinskom elektrodom kao protuelektrodom i radnom elektrodom od nehrđajućeg čelika ili legure bakra i nikla.

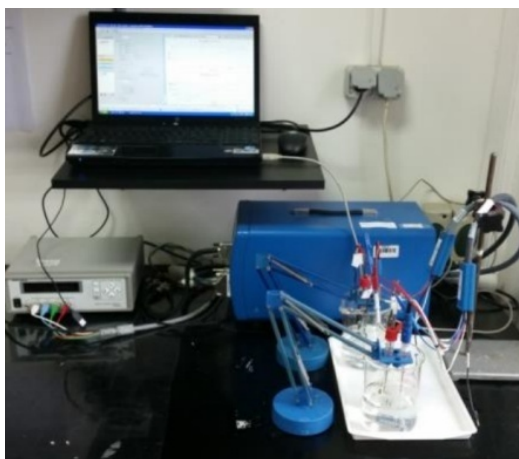


Slika 18. *Troelektrodna ćelija koja se sastoji od referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda), platinske protuelektrode i radne elektrode*

Elektrokemijskom mjerenju prethodi uranjanje uzoraka u simuliranu morsku vodu, odnosno 3%-tnu otopinu NaCl-a na 45 minuta radi uspostavljanja konstantne vrijednosti potencijala otvorenog kruga.

Od tehnika s izmjeničnom strujom provođena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), a od tehnika s istosmjernom strujom polarizacija u širokom području potencijala.

Ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provede se pri korozijskom potencijalu, E_{kor} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude ± 10 mV. Brzina polarizacije kod DC tehnike iznosila je 0,166 mV/s, dok se područje potencijala kretalo, ± 150 mV za metodu Tafelove ekstrapolacije, od potencijala otvorenog kruga. Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu BioLogic SP-300.



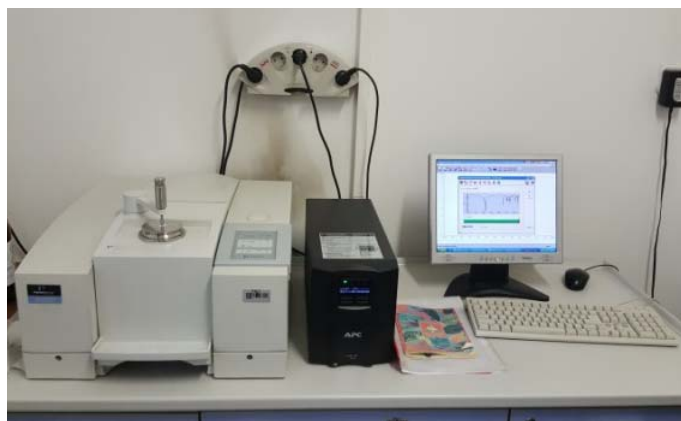
Slika 19. Uređaj za provođenje korozijskih ispitivanja potenciostat BioLogic SP-300

3.5. Analiza površine

Osim elektrokemijskih mjerenja provedene su i metode analize površine, FTIR spektroskopija s kojom se promatra uređenost filmova, metoda određivanja kontaktnog kuta s kojom se određuje stupanj vlaženja površine i pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

3.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Provedene su analize uzoraka nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla, poliranih do glinice, na uređaju Perkin-Elmer Spectrum One.



Slika 20. FTIR uređaj Perkin-Elmer Spectrum One

Prije svakog mjerenja površina prizme očišćena je acetonom, nakon čega je provedeno snimanje spektra pozadine kako bi se uklonile moguće smetnje od otapala ili zaostalih onečišćenja. Područje mjerenja uzoraka iznosilo je od 4000 do 650 cm^{-1} , sa rezolucijom od $0,5\text{ cm}^{-1}$. Nakon snimanja pojedinih spektara, interferogrami su se dodatno obrađivali korekcijom osnovne linije.

3.5.2. Goniometrija - kontaktni kut

Provedena su mjerenja kontaktnog kuta netretiranih i tretiranih uzoraka nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla na goniometru DataPhysics Contant Angle System OCA 20 koristeći vodu kao testnu kapljevinu.



Slika 21. Goniometrar DataPhysics Contant Angle System OCA 20

3.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražnim elektronskim mikroskopom snimljeni su netretirani i tretirani uzorci nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla radi dobivanja vizualnog stanja površine. Uređaj je prikazan na slici 21.



Slika 22. Pretražni elektronski mikroskop

3.6. Popis oznaka ispitivanih uzoraka

Tablica 3. Oznake korištene u radu i njihovo značenje

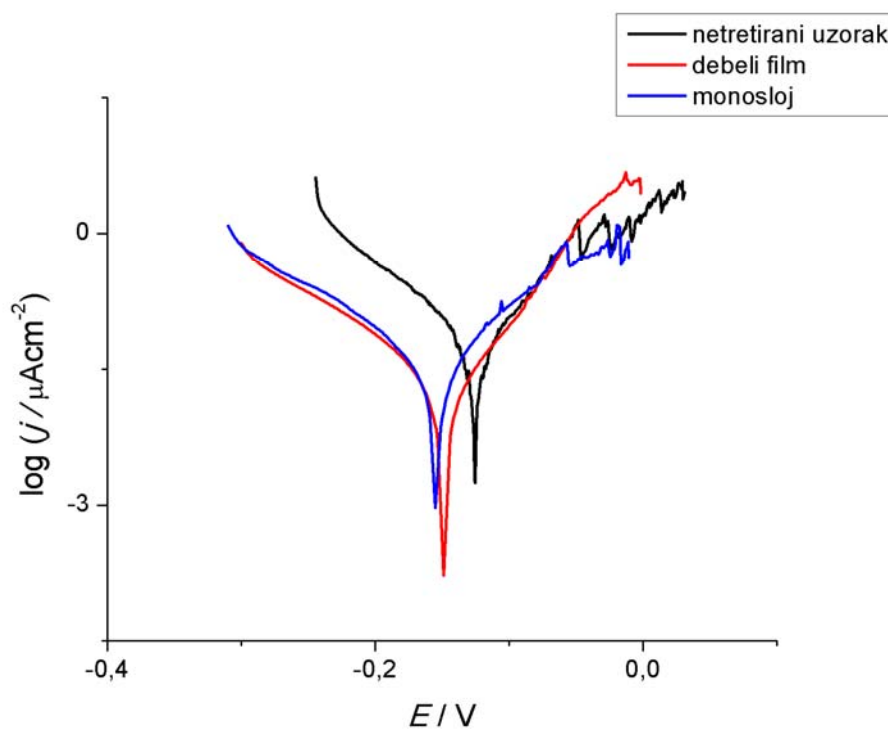
OZNAKA	ZNAČENJE
SS 80	Uzorak nehrđajućeg čelika brušen do finoće 80
SS 2500	Uzorak nehrđajućeg čelika brušen do finoće 2500
SS GLINICA	Uzorak nehrđajućeg čelika poliran glinicom
CuNi 80	Uzorak legure bakra i nikla brušen do finoće 80
CuNi 2500	Uzorak legure bakra i nikla brušen do finoće 2500
CuNi GLINICA	Uzorak legure bakra i nikla poliran glinicom
DF	Debeli film
M	Monosloj

4. REZULTATI

4.1. Elektrokemijska mjerenja

4.1.1. Nehrdajući čelik

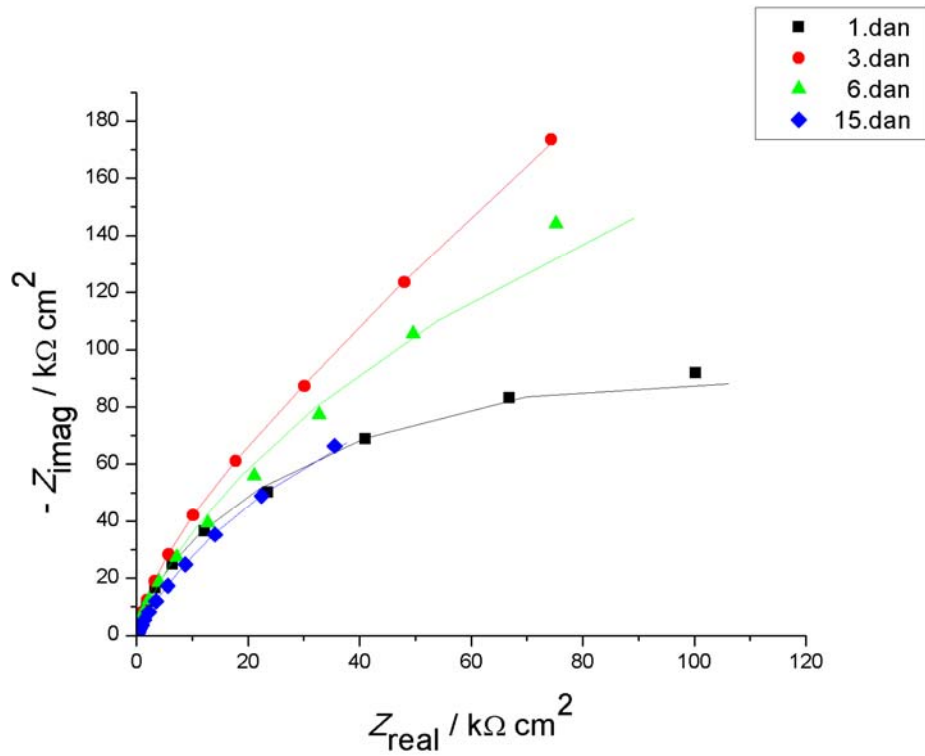
4.1.1.1. Hrapavost 80



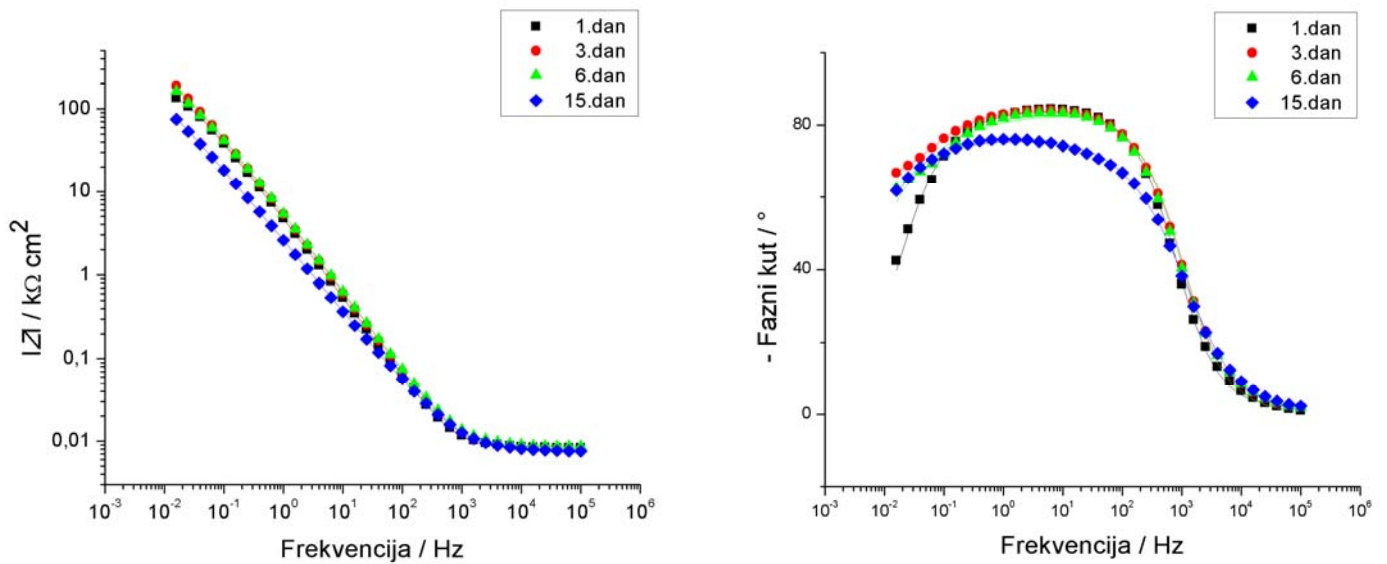
Slika 23. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS 80

Tablica 4. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke SS 80 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV dek^{-1})	$-b_k$ (mV dek^{-1})	BK (mm god^{-1})
Netretirani	-125,8	0,046	65,1	60,6	0,00108
Debeli film	-149,0	0,015	57,5	63,1	0,00035
Monosloj	-172,9	0,034	51,4	66,5	0,00080



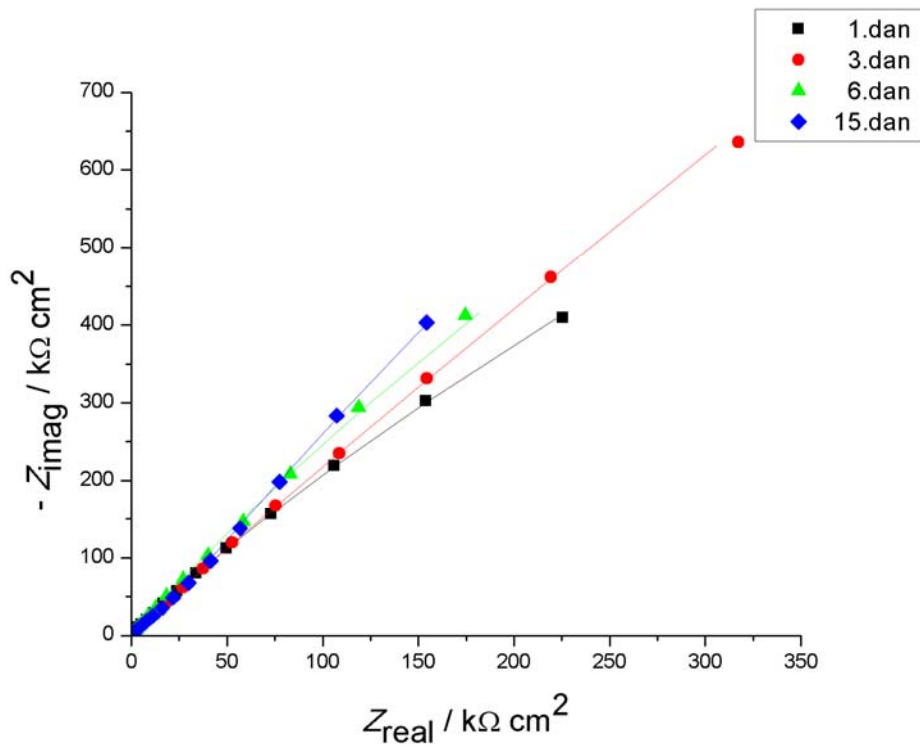
Slika 24. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS 80



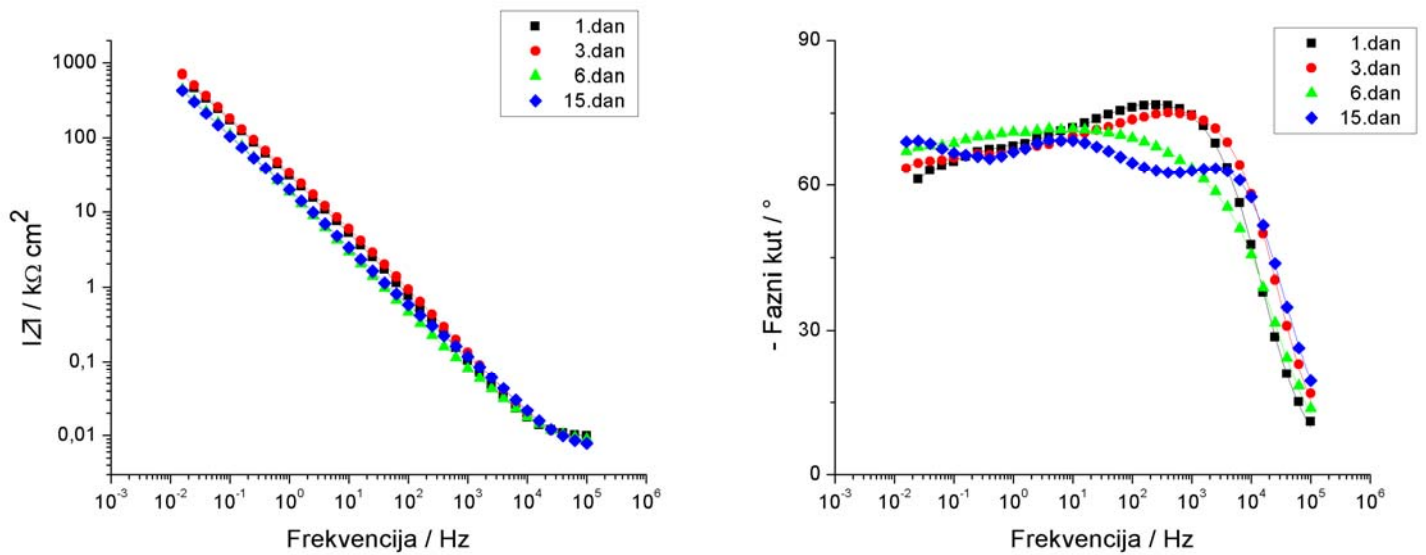
a)

b)

Slika 25. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS 80: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



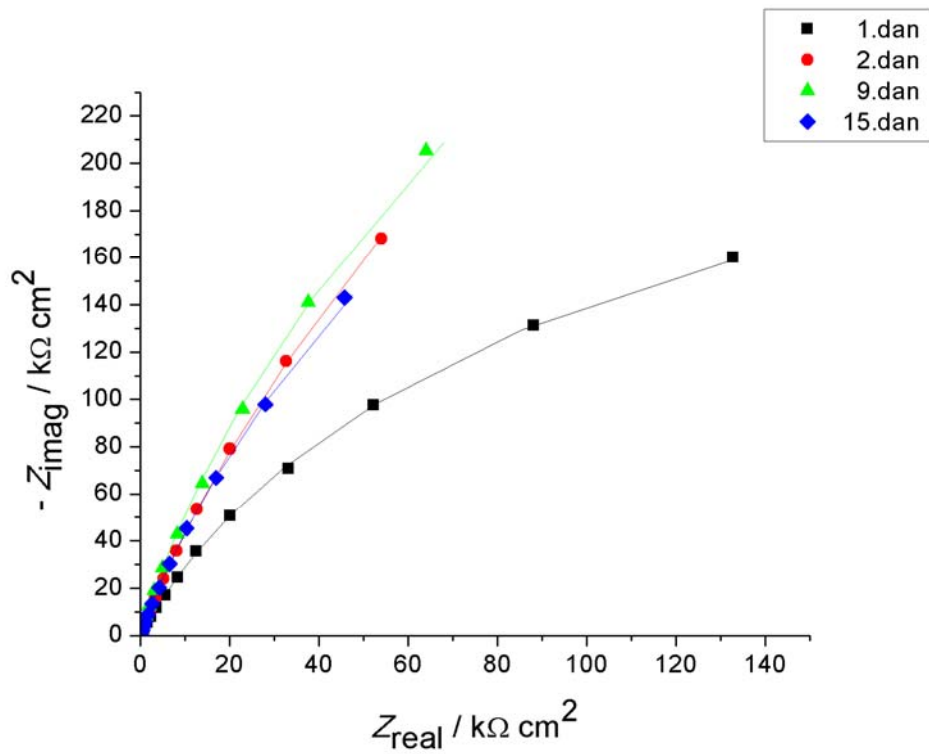
Slika 26. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS 80 sa debelim filmom



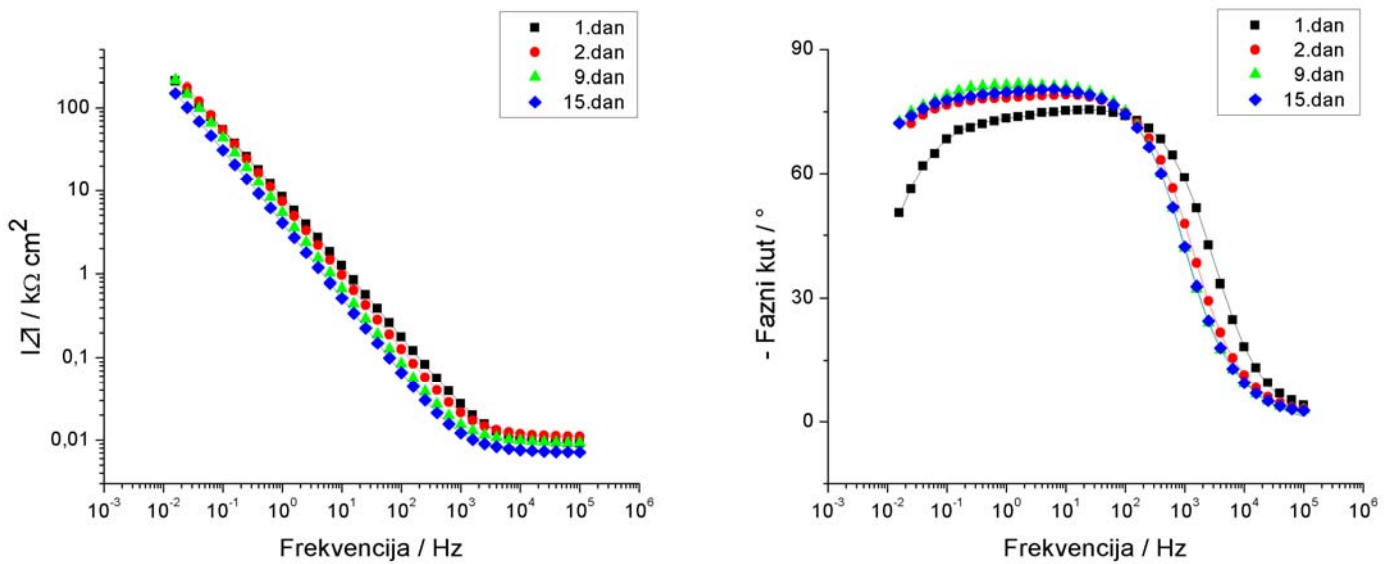
a)

b)

Slika 27. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS 80 sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 28. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS 80 sa monoslojem



a)

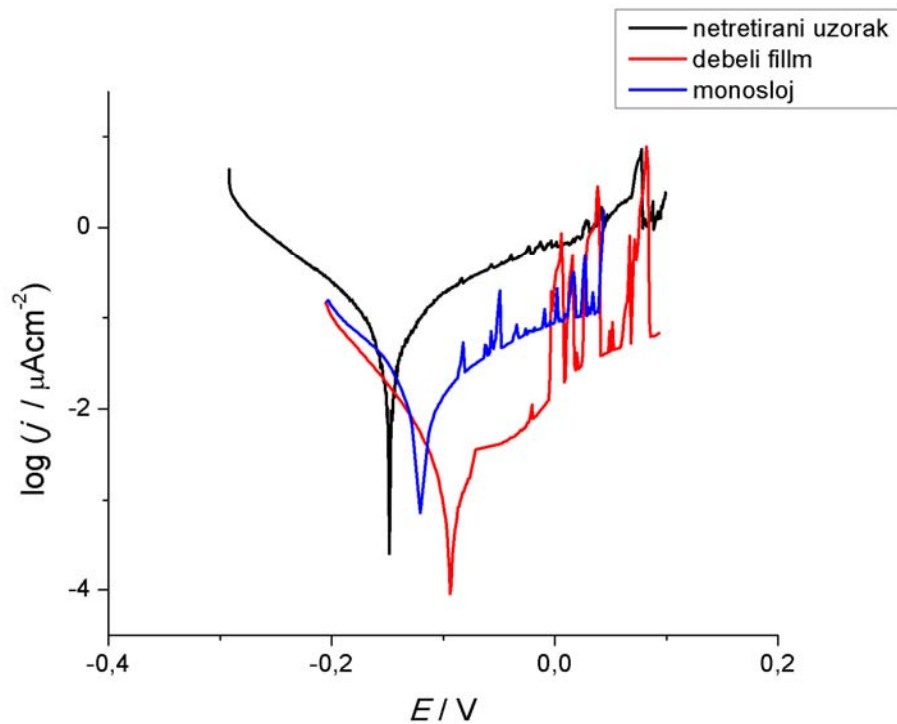
b)

Slika 29. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS 80 sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 5. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke SS 80

SS 80	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	7,5	10,26	0,80	0,0012	28,70	0,97	203,6
	3	8,1	33,86	0,94	284,1	22,84	0,90	739,4
	6	8,0	8,24	0,92	181,8	29,45	0,94	646,9
	15	7,6	66,02	0,86	0,1292	15,56	0,80	287,1
Debeli film	1	9,4	4,17	0,88	11,86	4,24	0,62	8061
	3	7,7	0,79	0,99	0,0138	6,83	0,71	50980
	6	8,3	5,67	0,85	0,1105	7,36	0,73	7139
	15	6,7	4,10	0,86	0,3841	7,58	0,74	285,1
Monosloj	1	9,1	22,45	0,86	31,61	4,45	0,71	453,4
	2	10,9	7,37	0,96	0,0051	19,92	0,84	1731
	9	9,2	12,51	0,96	0,0050	22,50	0,87	1406
	15	7,1	12,17	0,98	0,0038	36,46	0,85	1210

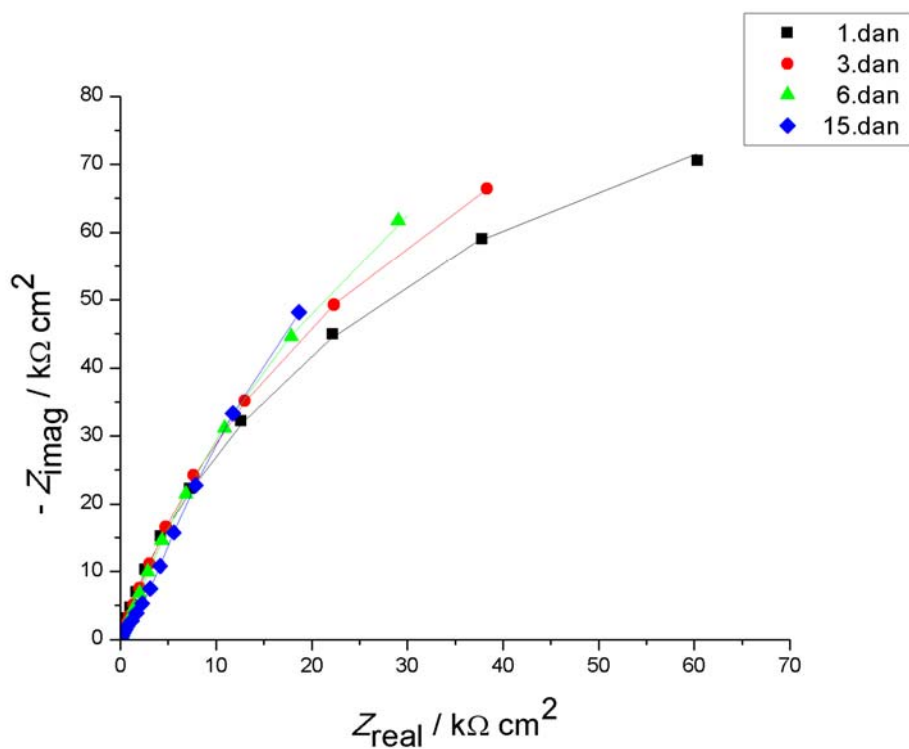
4.1.1.2. Hrapavost 2500



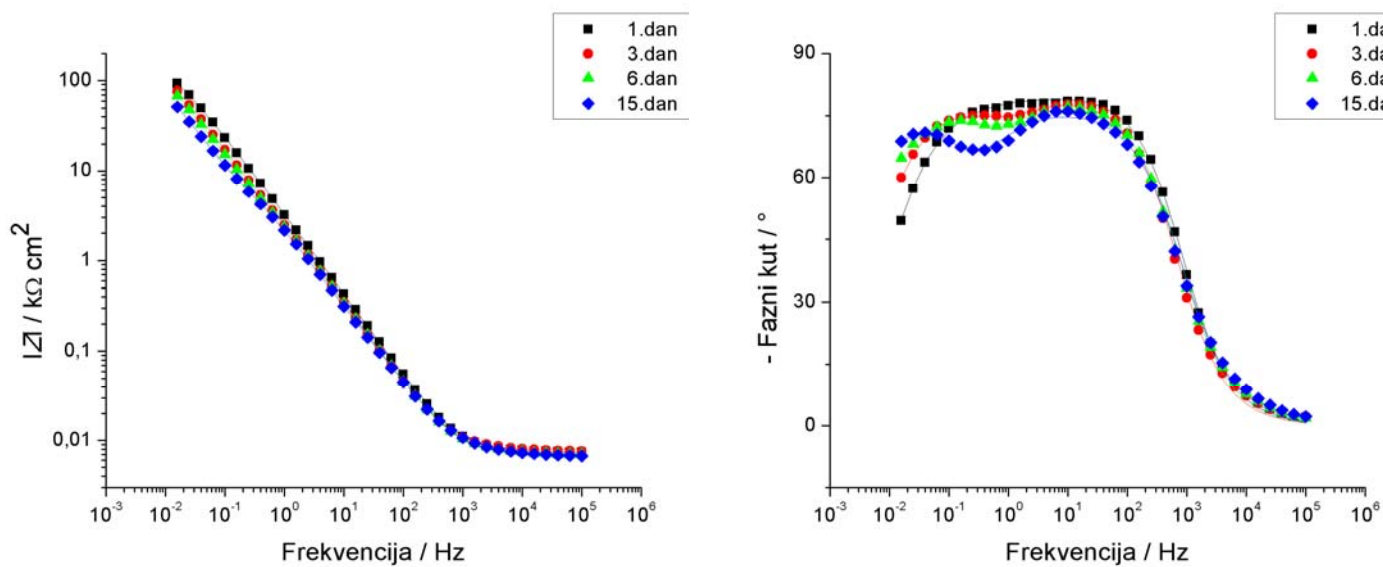
Slika 30. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS 2500

Tablica 6. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke SS 2500 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
Netretirani	-148,3	0,079	131,2	105,6	0,00186
Debeli sloj	-93,6	0,002	120,5	56,6	0,00005
Monosloj	-119,6	0,016	117,6	82,9	0,00037



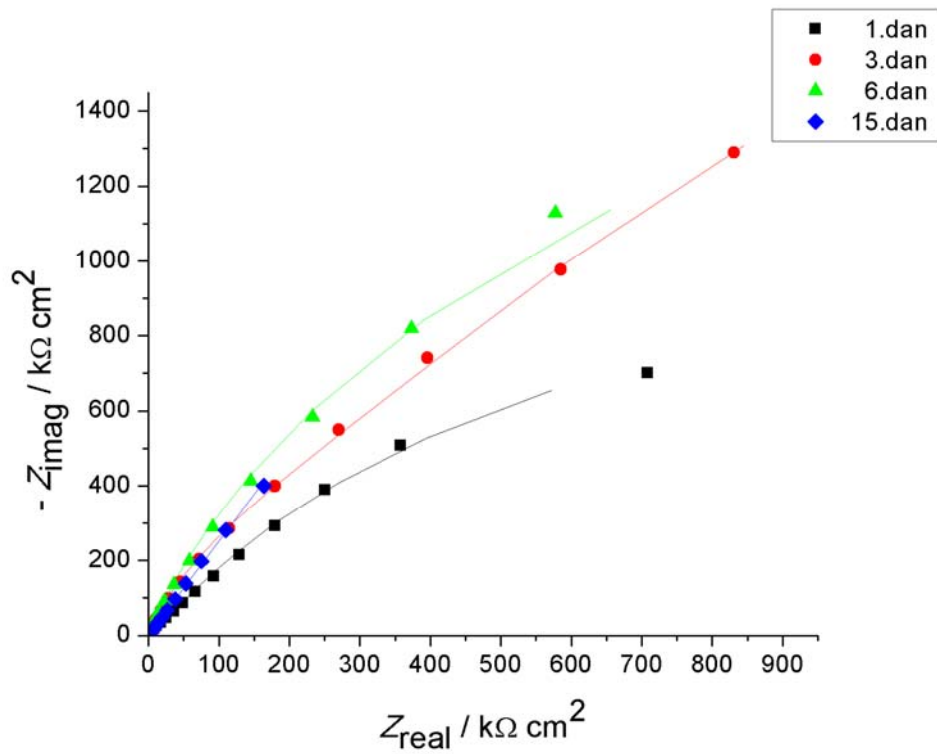
Slika 31. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS 2500



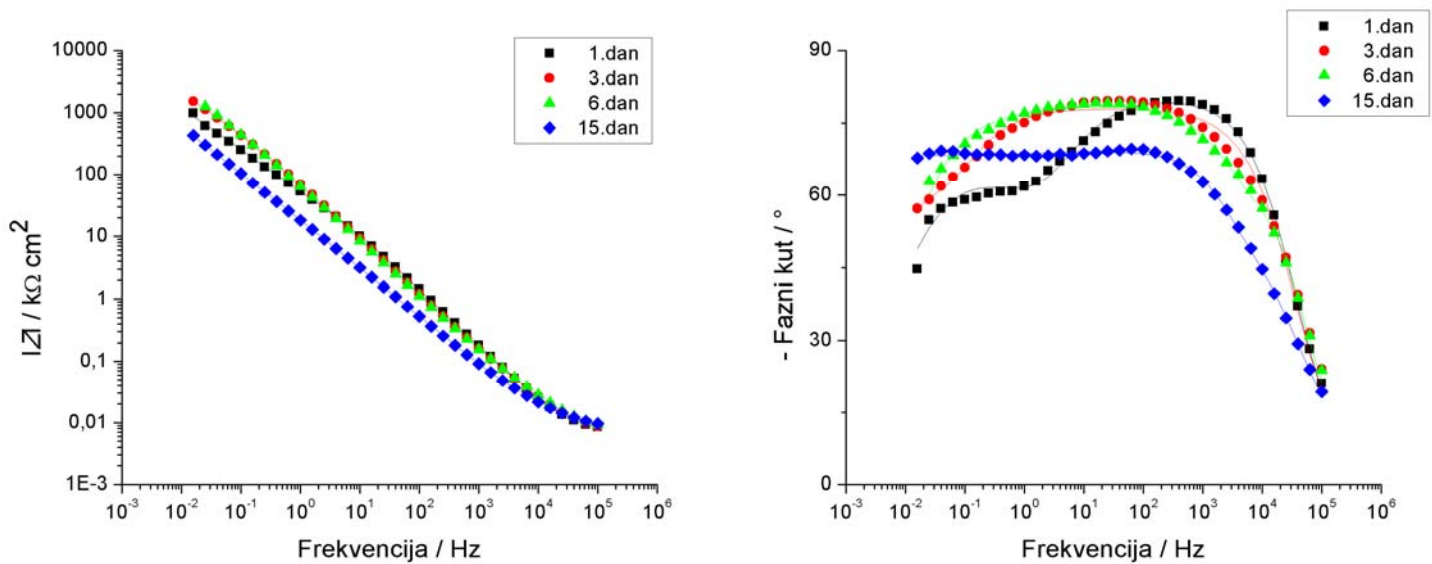
a)

b)

Slika 32. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS 2500: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



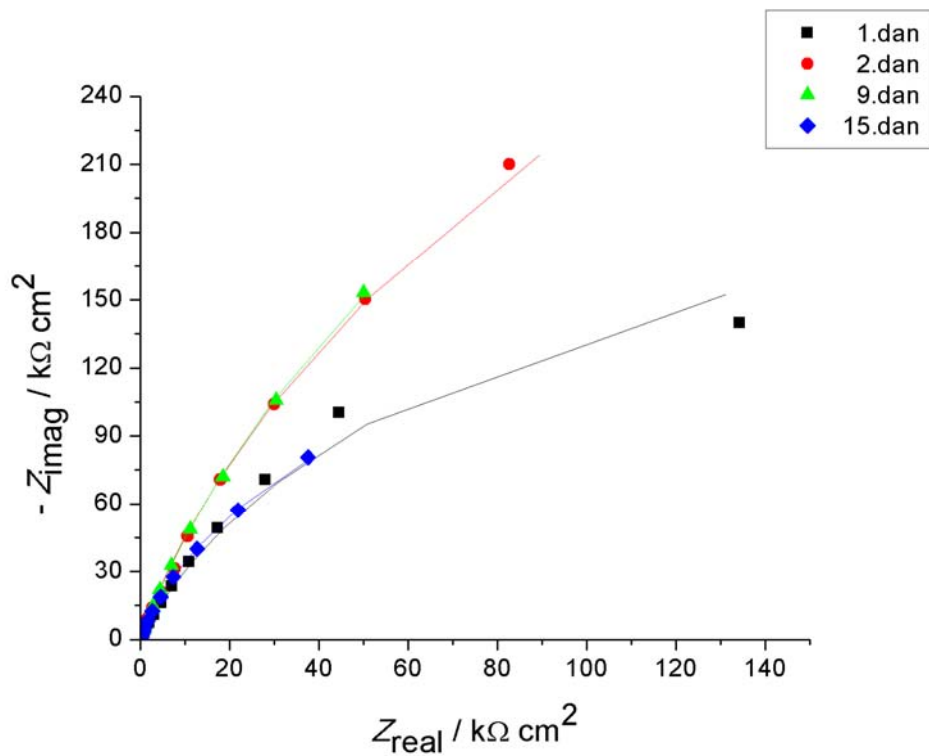
Slika 33. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS 2500 sa debelim filmom



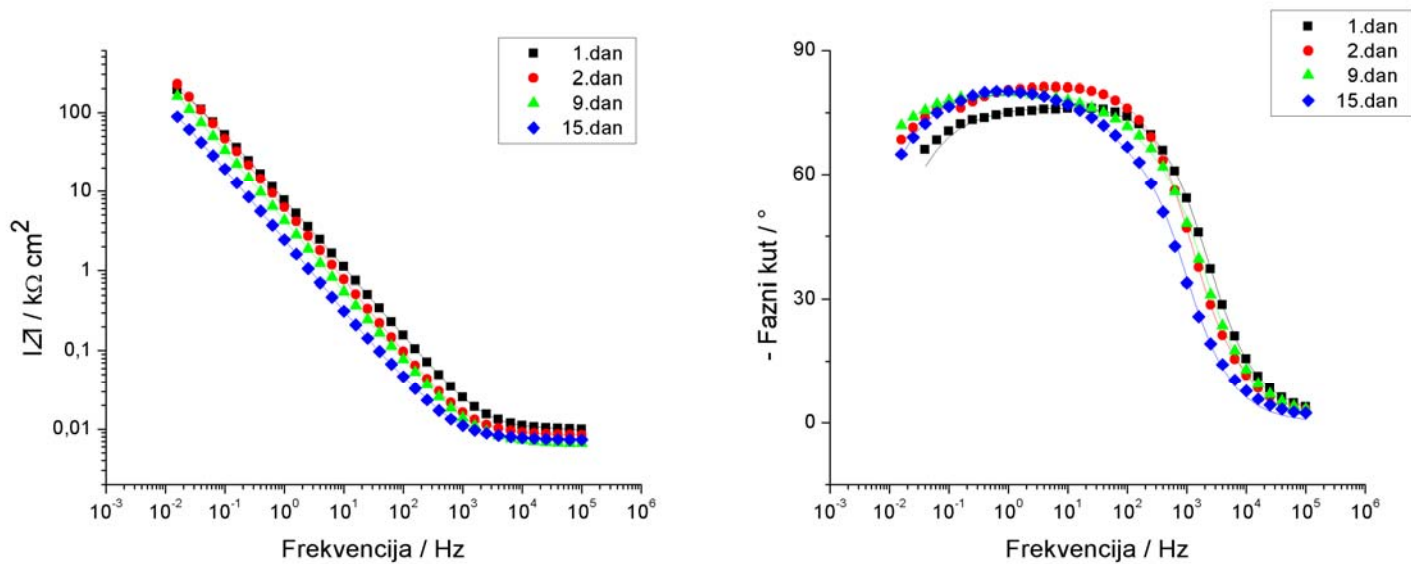
a)

b)

Slika 34. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS 2500 sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 35. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS 2500 sa monoslojem



a)

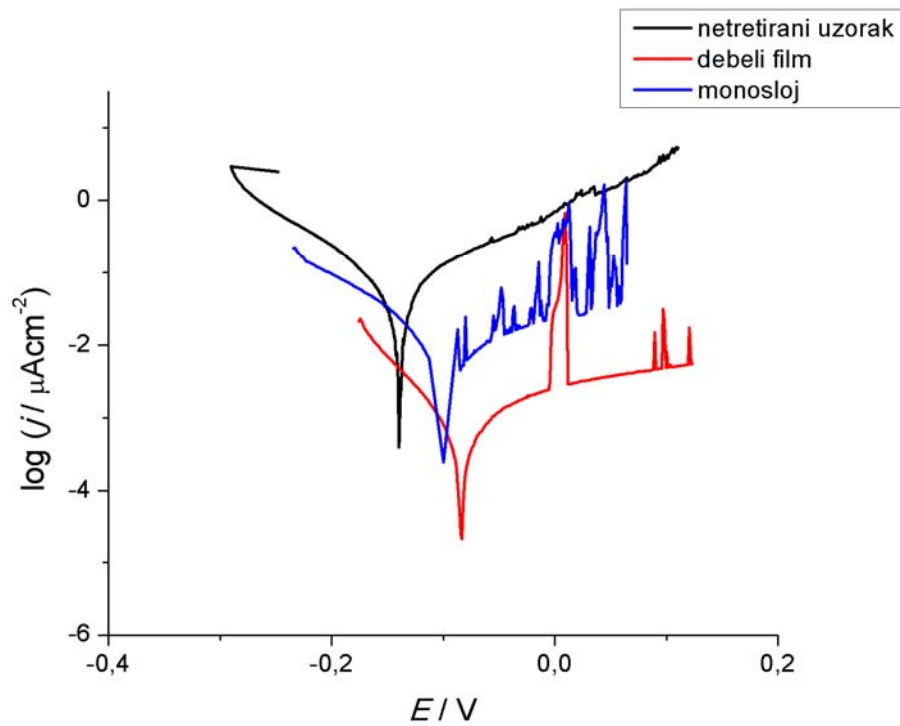
b)

Slika 36. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS 2500 sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 7. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke SS 2500

SS 2500	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	7,4	12,04	1,00	0,0021	49,99	0,84	196,2
	3	7,9	72,61	0,89	15,2	17,1	0,86	214,4
	6	7,2	78,81	0,87	14,78	22,83	0,85	275,1
	15	7,0	91,19	0,85	16,02	52,91	0,92	335,7
Debeli film	1	0,8	2,21	0,89	53,52	3,57	0,69	2557
	3	7,8	2,97	0,87	1629	2,96	0,87	4473
	6	8,2	0,95	0,94	0,07	2,35	0,82	4447
	15	8,6	1,12	0,95	0,02	9,22	0,73	7344
Monosloj	1	9,6	2,89	0,97	0,0018	24,28	0,83	439,3
	2	8,5	6,98	0,99	0,0055	24,37	0,86	1087
	9	6,7	40,82	0,88	0,25	4,99	0,93	1151
	15	7,6	70,66	0,88	0,29	8,71	0,96	331,5

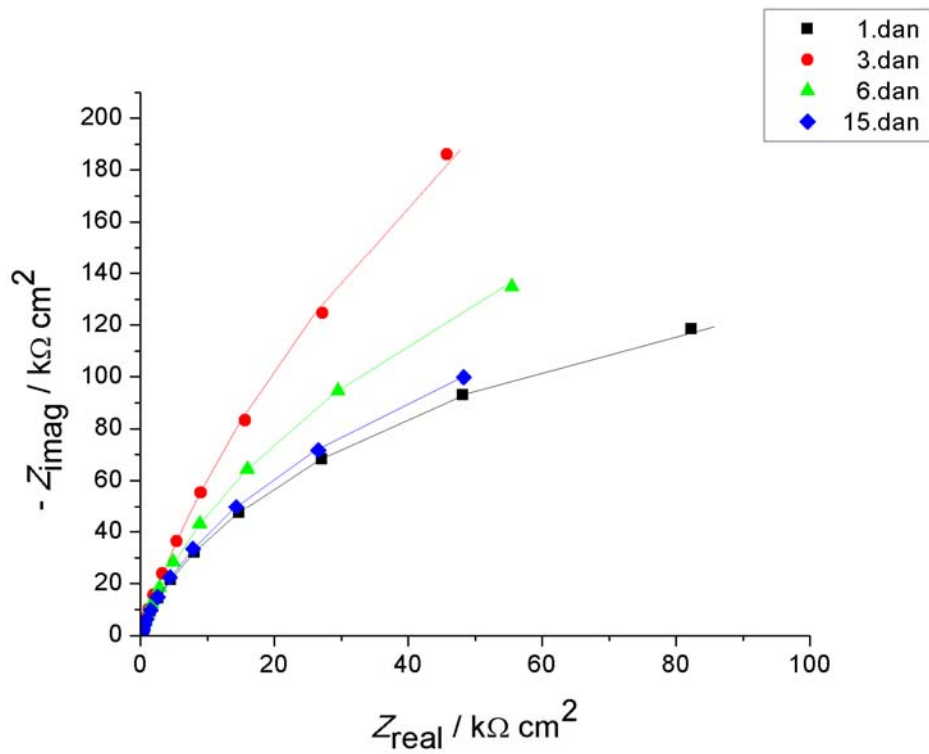
4.1.1.3. GLINICA



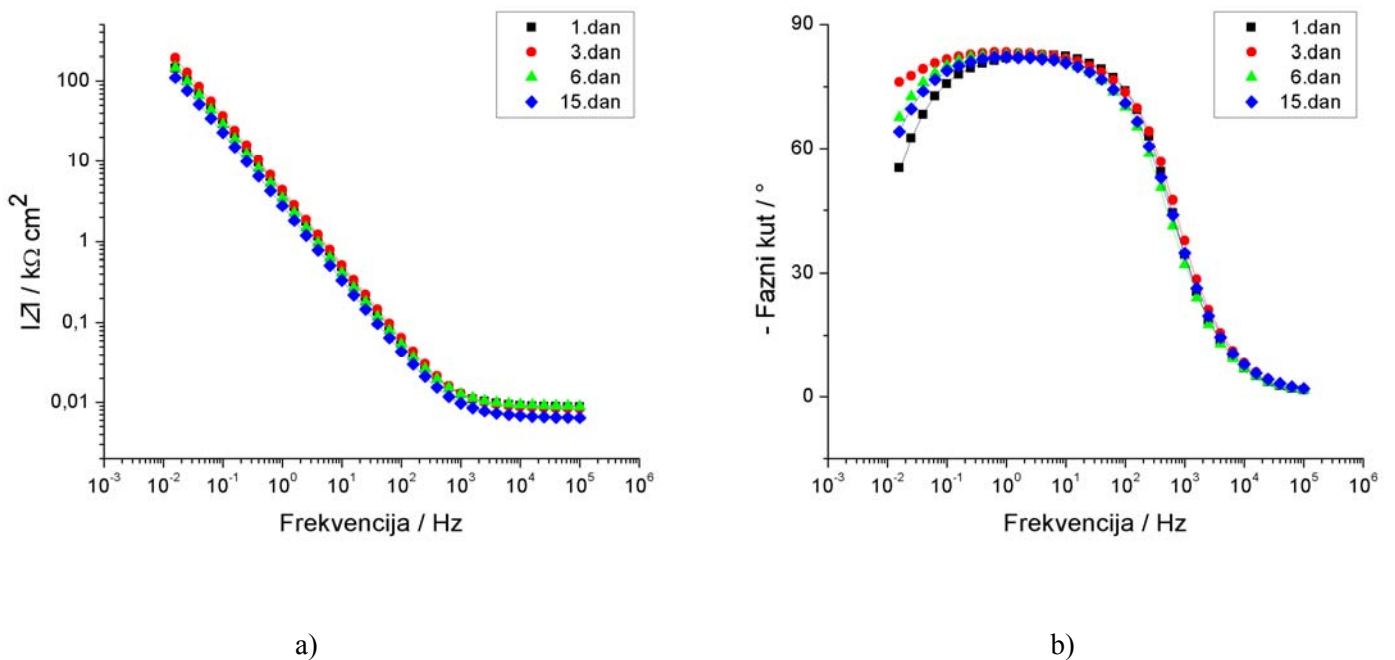
Slika 37. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke SS GLINICA

Tablica 8. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke SS GLINICA dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

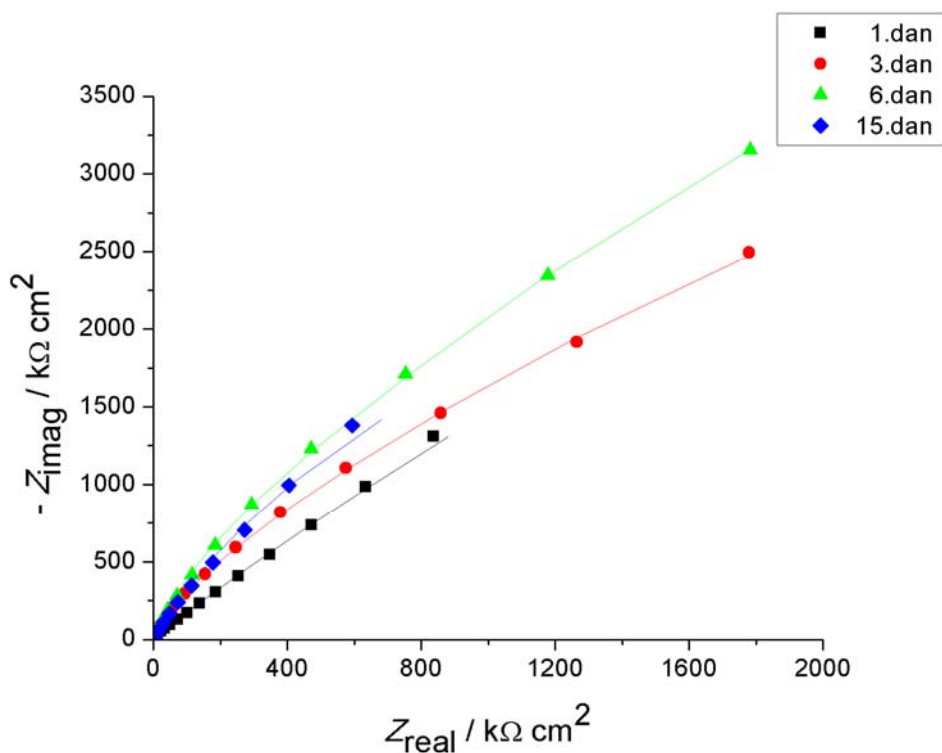
Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
Netretirani	-139,9	0,062	134,6	105,4	0,00146
Debeli sloj	-84,1	0,00072	119,1	62,5	0,00002
Monosloj	-100,6	0,006	113,7	61,8	0,00014



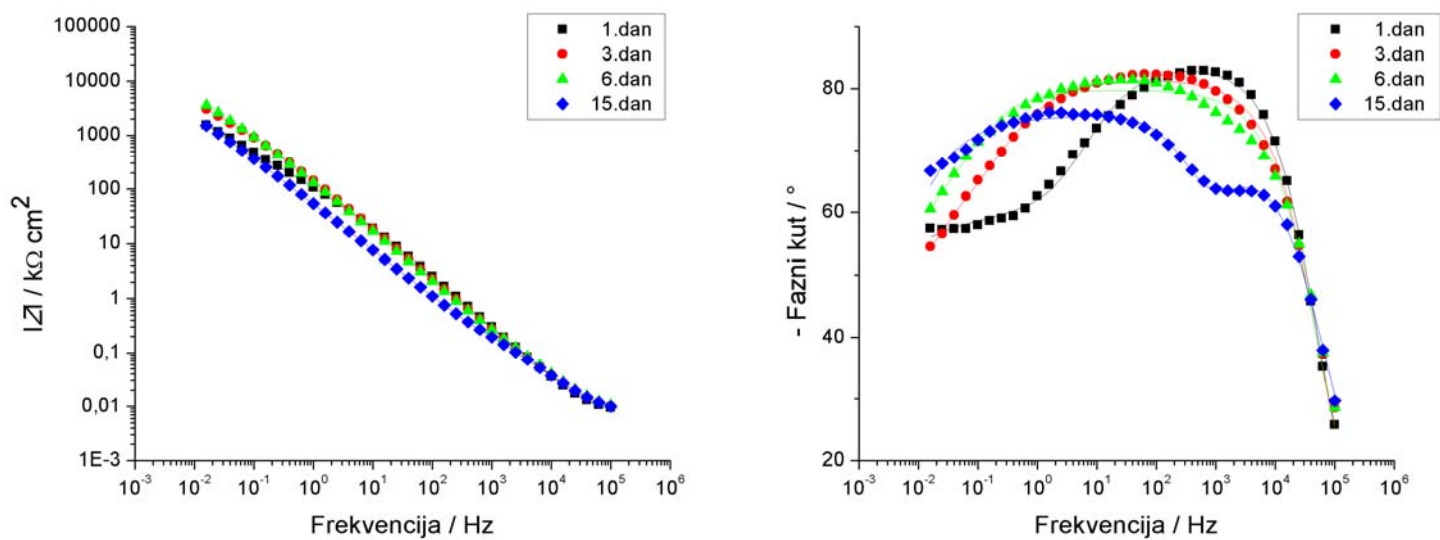
Slika 38. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS GLINICA



Slika 39. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka SS GLINICA: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



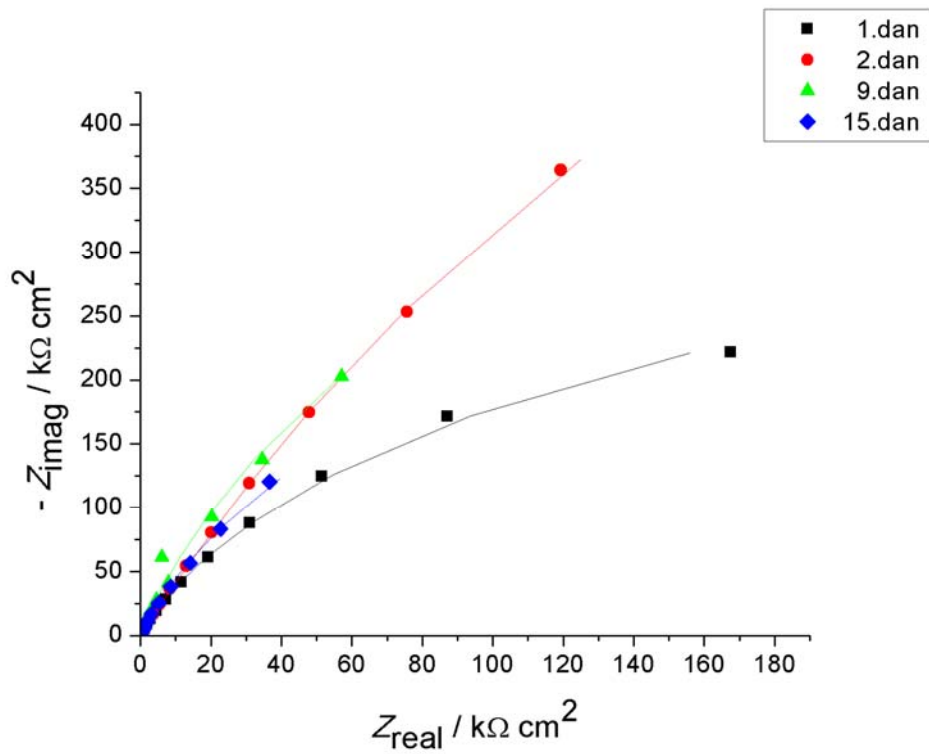
Slika 40. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS GLINICA sa debelim filmom



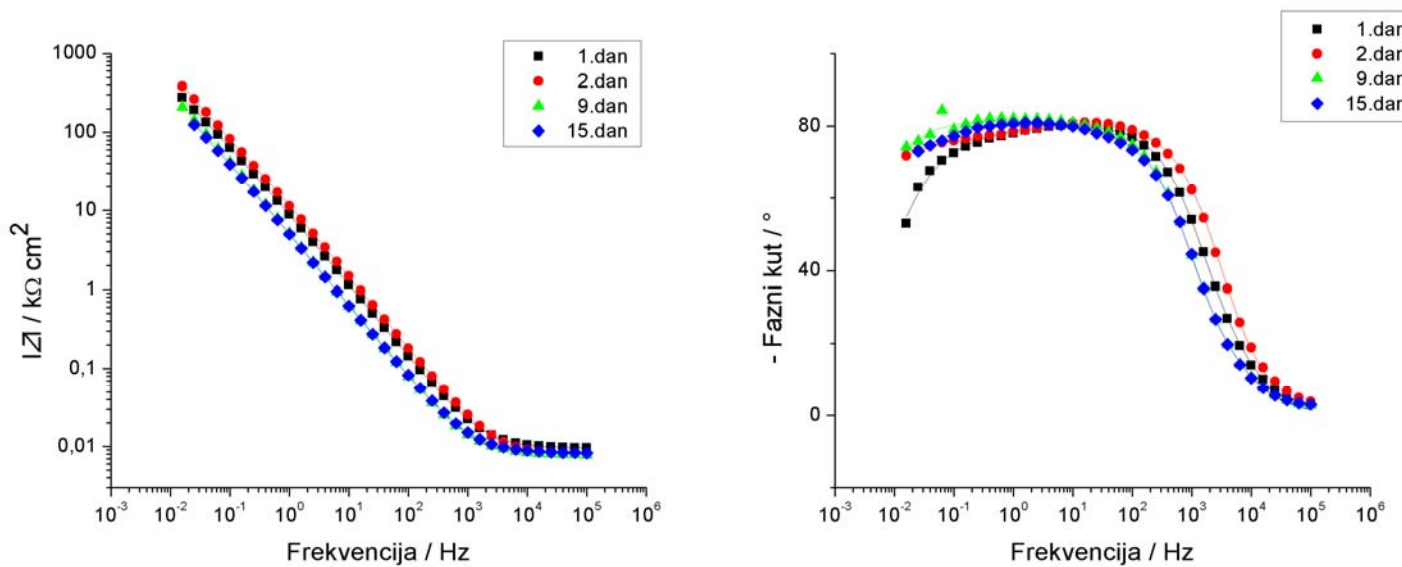
a)

b)

Slika 41. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS GLINICA sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 42. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka SS GLINICA sa monoslojem



a)

b)

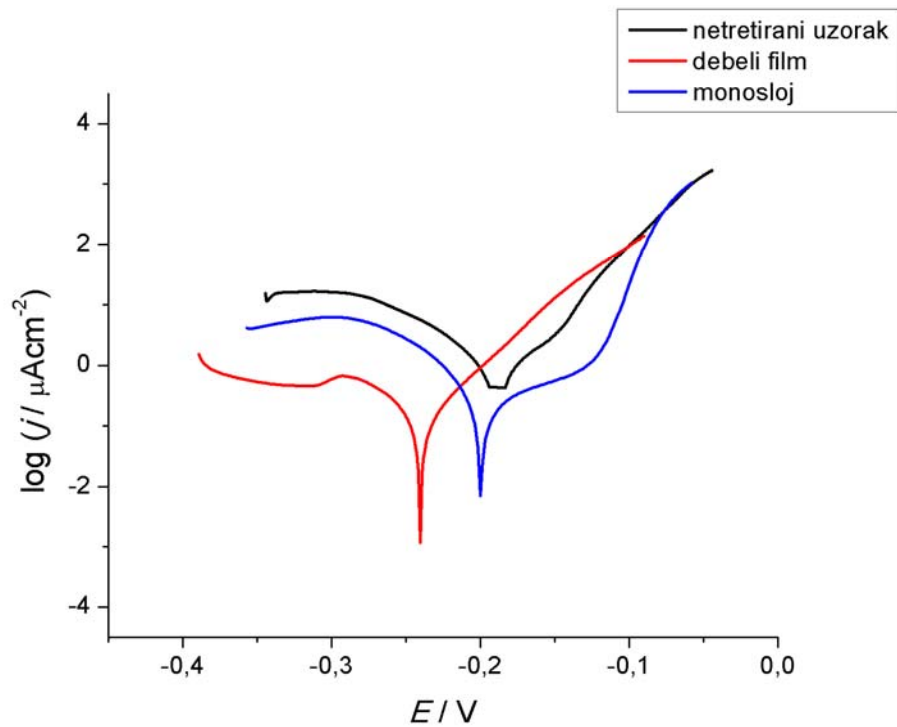
Slika 43. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka SS GLINICA sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 9. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke SS GLINICA

SS GLINICA	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	8,8	13,02	1,00	0,0053	32,58	0,88	317,7
	3	8,5	29,13	0,92	0,0119	13,03	0,92	1538
	6	9,0	38,27	0,92	0,0253	15,13	0,92	569,9
	15	6,5	41,98	0,92	0,0119	25,04	0,90	358,4
Debeli film	1	8,0	0,09	0,93	70,2	2,14	0,60	45000
	3	8,6	1,27	0,91	1166	0,78	0,57	19970
	6	8,7	1,53	0,88	5347	1,32	0,90	9345
	15	7,0	3,48	0,81	0,81	0,57	0,94	8396
Monosloj	1	9,6	6,42	0,98	0,0116	16,45	0,82	688,6
	2	8,2	16,27	0,90	219,4	3,36	0,80	2886
	9	7,8	24,93	0,91	0,014	12,02	0,90	1615
	15	8,2	26,49	0,90	0,012	12,42	0,89	879,2

4.1.2. Legura bakra i nikla

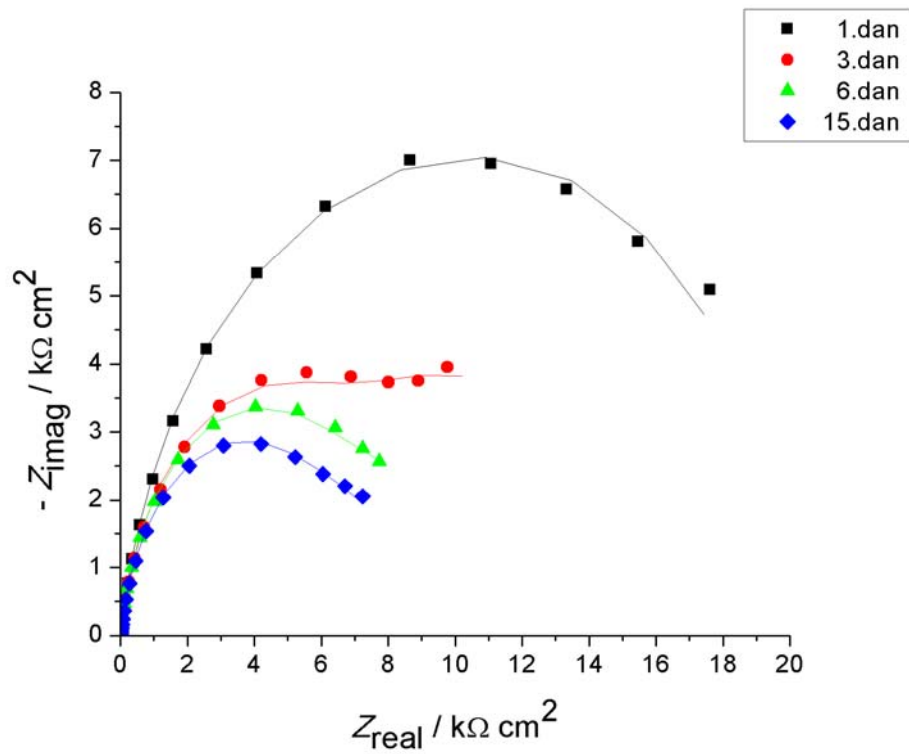
4.1.2.1. Hrapavost 80



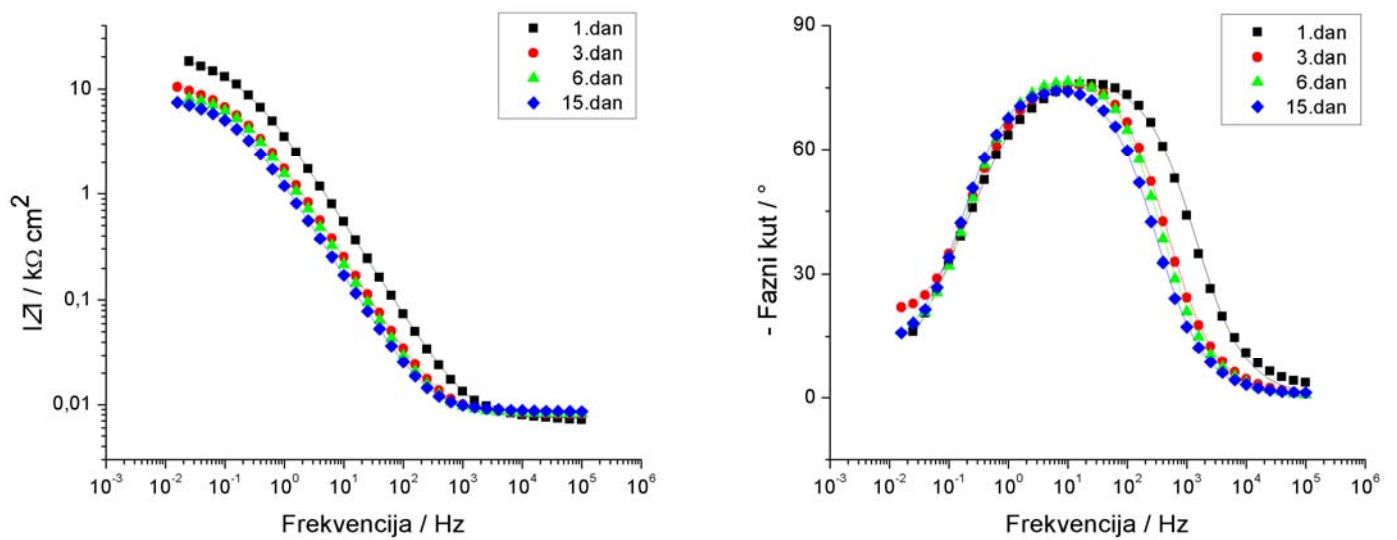
Slika 44. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi 80

Tablica 10. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke CuNi 80 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_c$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
Netretirani	-184,4	0,822	40,9	67,2	0,01404
Debeli film	-240,3	0,211	45,5	70,1	0,00360
Monosloj	-199,9	0,361	110,6	45	0,00616



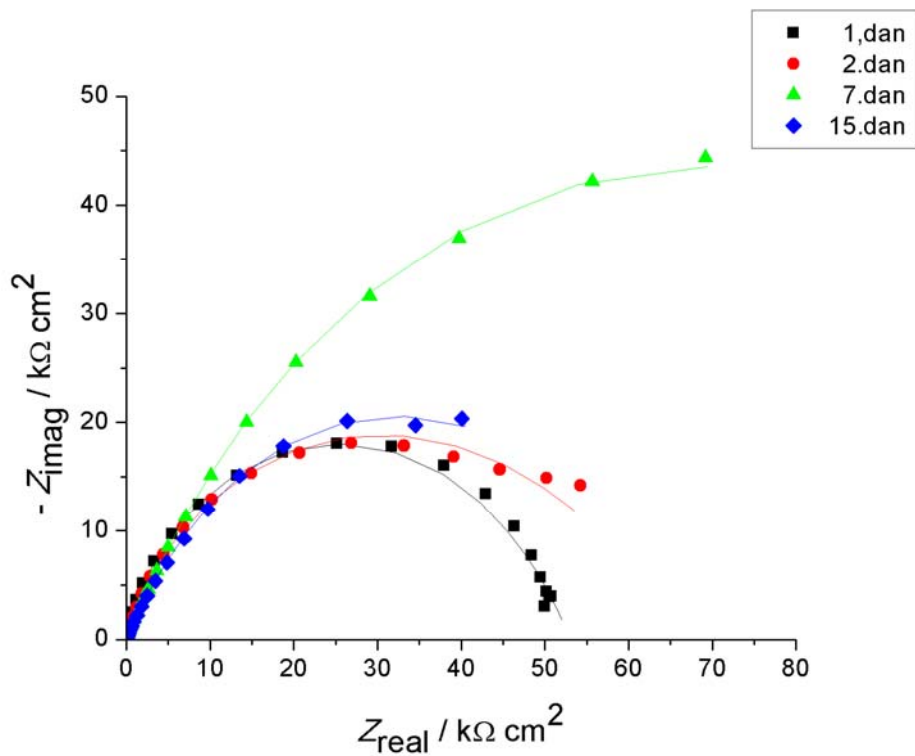
Slika 45. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi 80



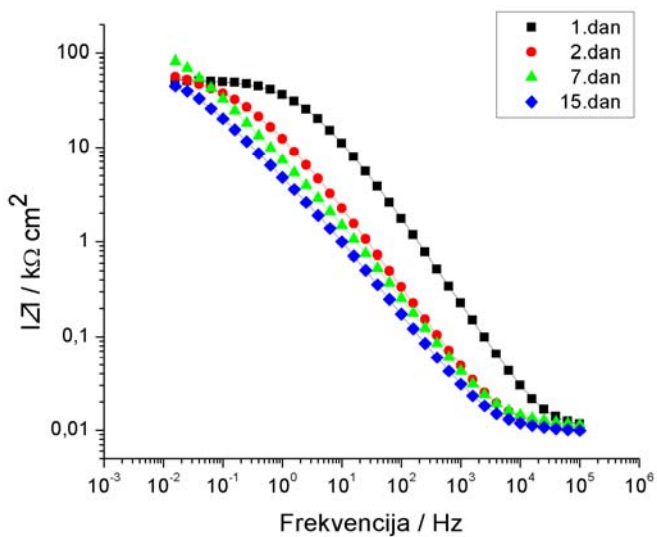
a)

b)

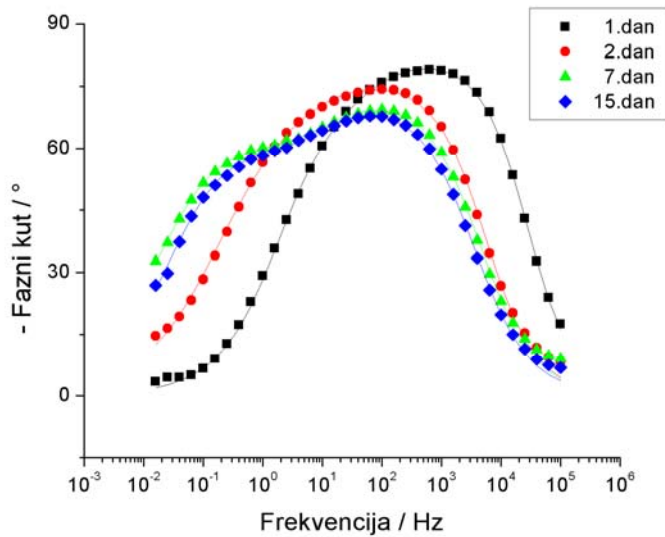
Slika 46. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi 80: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 47. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 80 sa debelim filmom

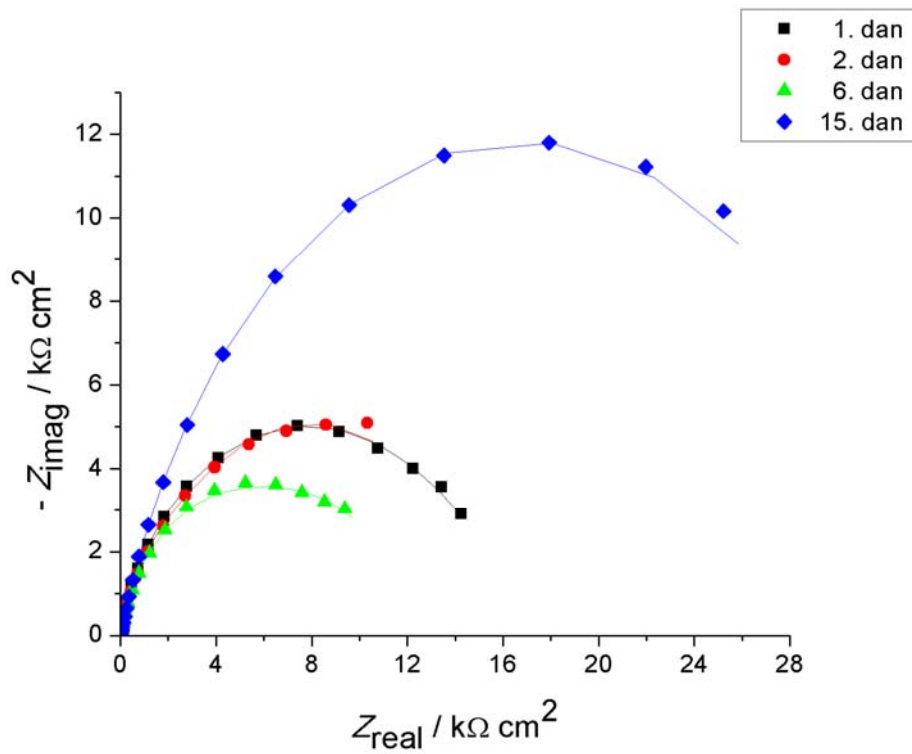


a)

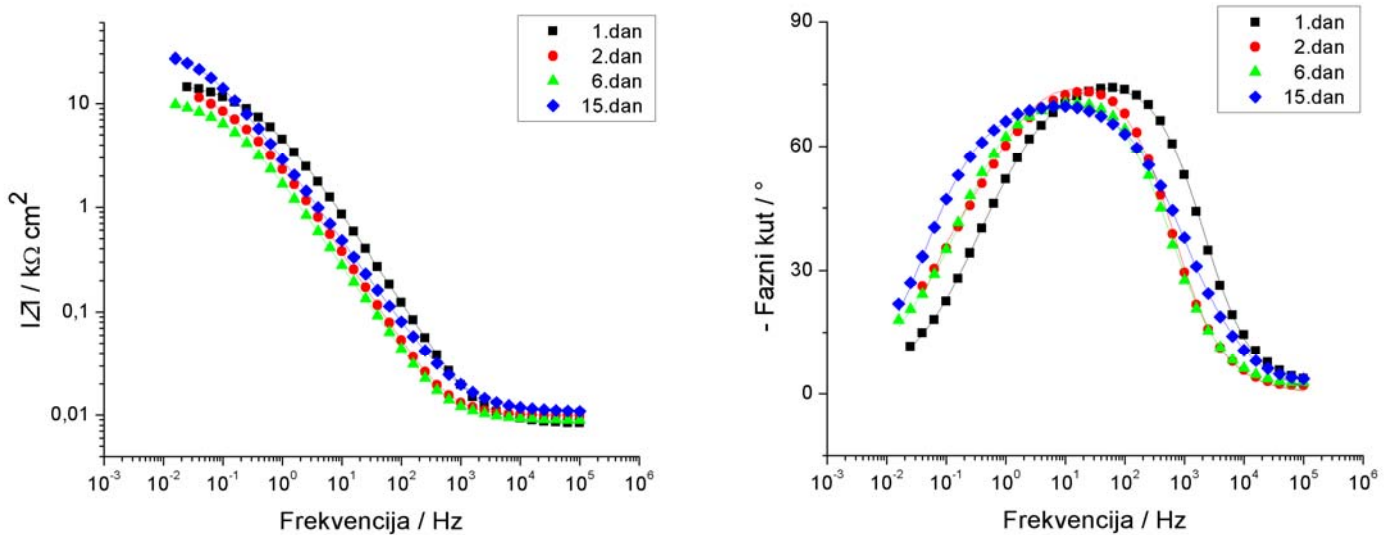


b)

Slika 48. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 80 sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 49. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 80 sa monoslojem



a)

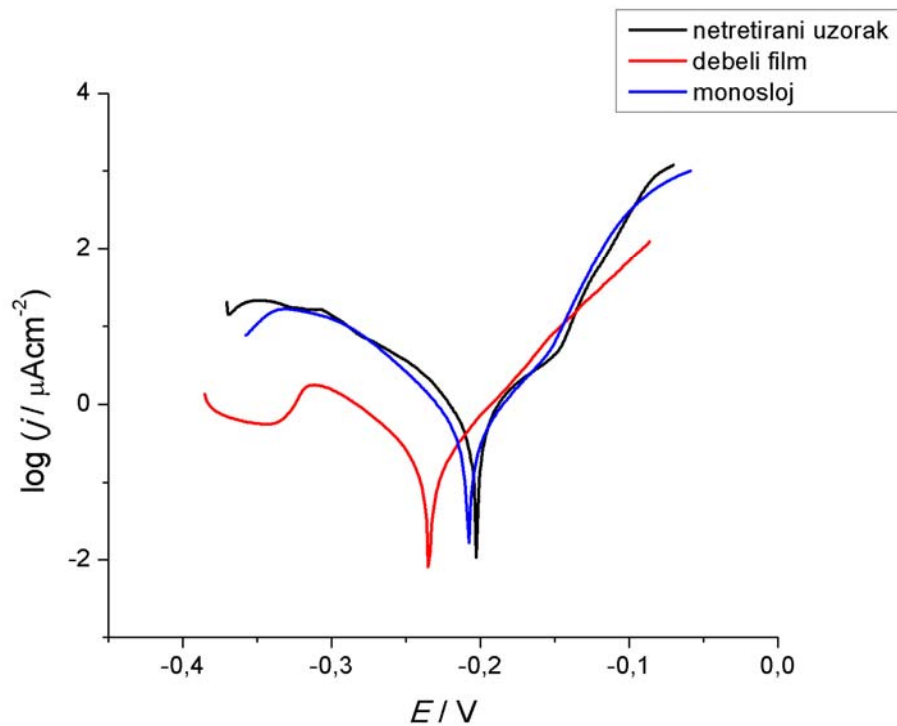
b)

Slika 50. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 80 sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 11. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke CuNi 80

CuNi 80	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	7,4	50,58	0,87	13,47	212,3	0,80	7,01
	3	8,2	105,5	0,88	8,26	1026	0,80	7,07
	6	8,2	117,2	0,89	7,64	1868	0,80	3,261
	15	8,7	159,3	0,87	6,77	2743	0,80	2,408
Debeli film	1	10,6	1,45	0,92	10,43	3,67	0,60	42,72
	2	10,7	11,94	0,86	12,54	16,95	0,50	54,40
	7	11,4	20,40	0,82	6,41	20,58	0,64	134,5
	15	9,8	32,74	0,80	5,23	31,43	0,66	59,51
Monosloj	1	8,5	29,6	0,87	4,42	55,38	0,50	12,89
	2	9,9	73,06	0,87	6,94	179,7	0,80	7,89
	6	9,0	118,8	0,83	8,195	941,5	0,80	3,94
	15	10,8	31,14	0,85	0,014	48,89	0,74	33,76

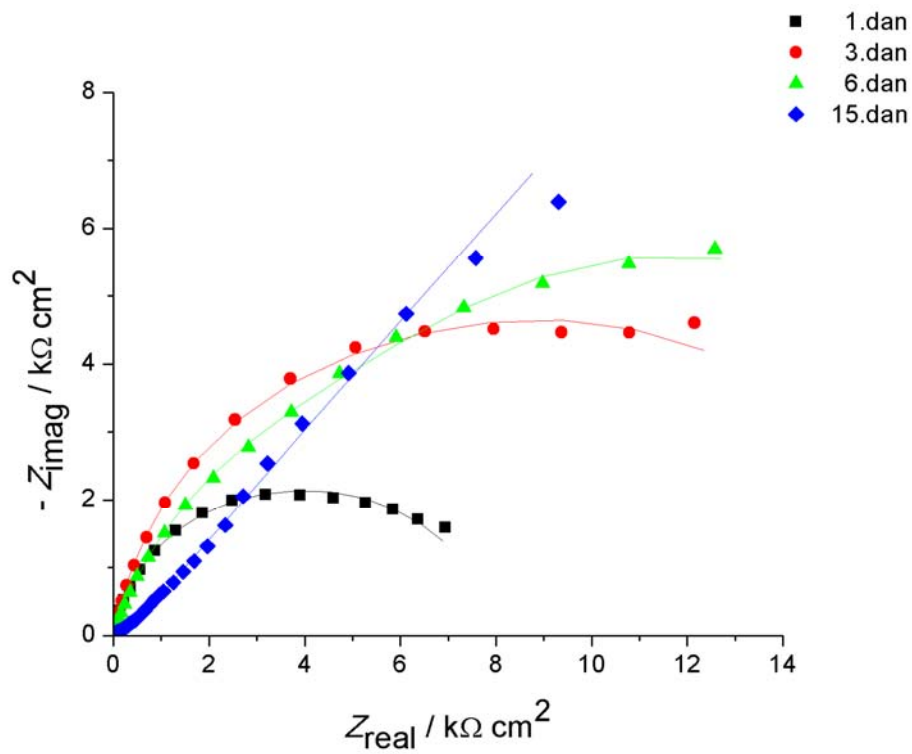
4.1.2.2. Hrapavost 2500



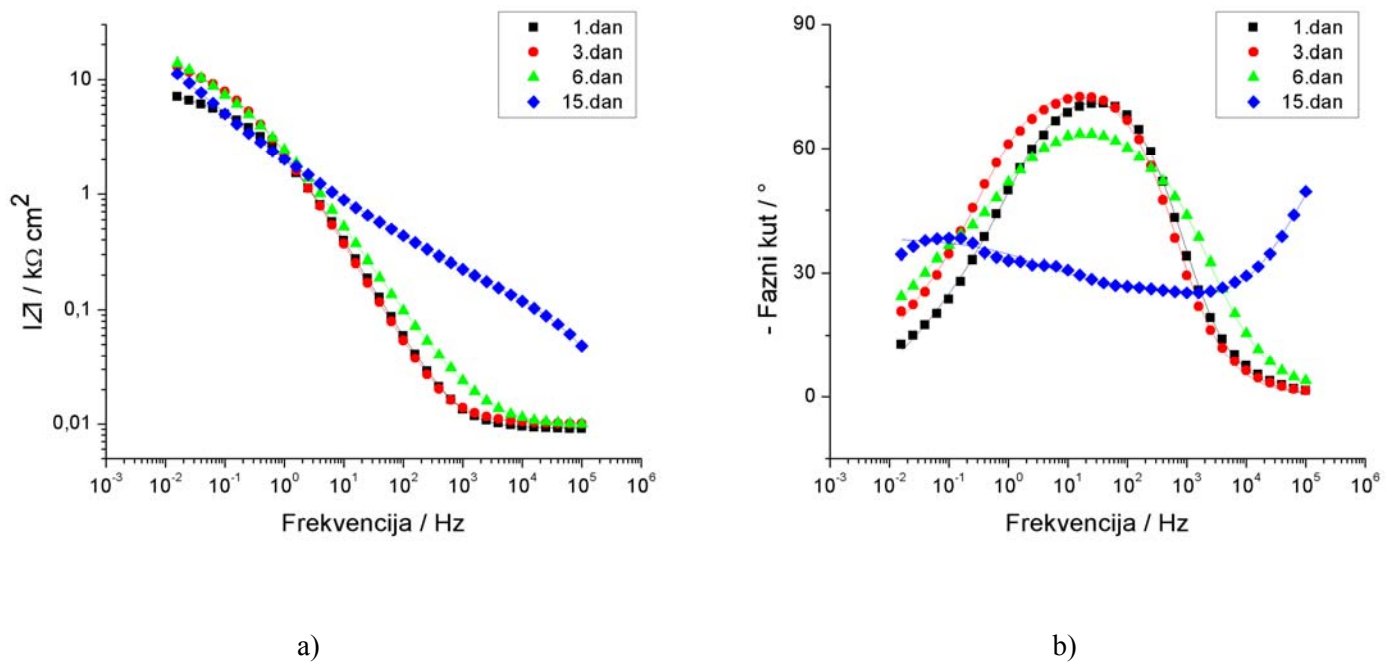
Slika 51. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi 2500

Tablica 12. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke CuNi 2500 dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

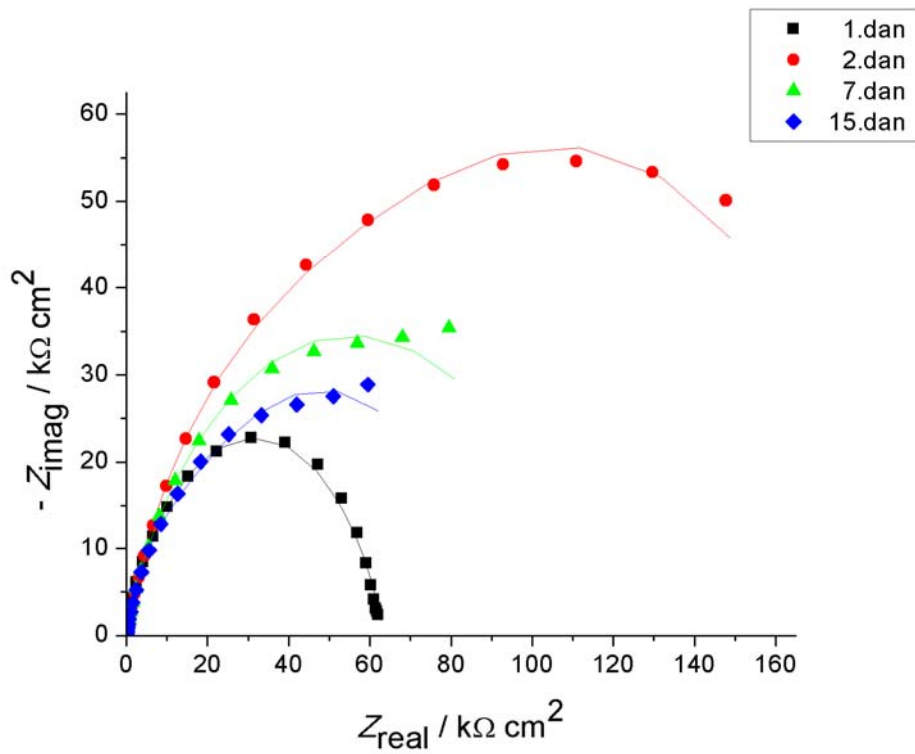
Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_c$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
Netretirani	-201,5	0,847	74,3	61,6	0,01446
Debeli film	-234,5	0,252	49,3	67	0,00430
Monosloj	-207,3	0,642	48,9	58,7	0,01096



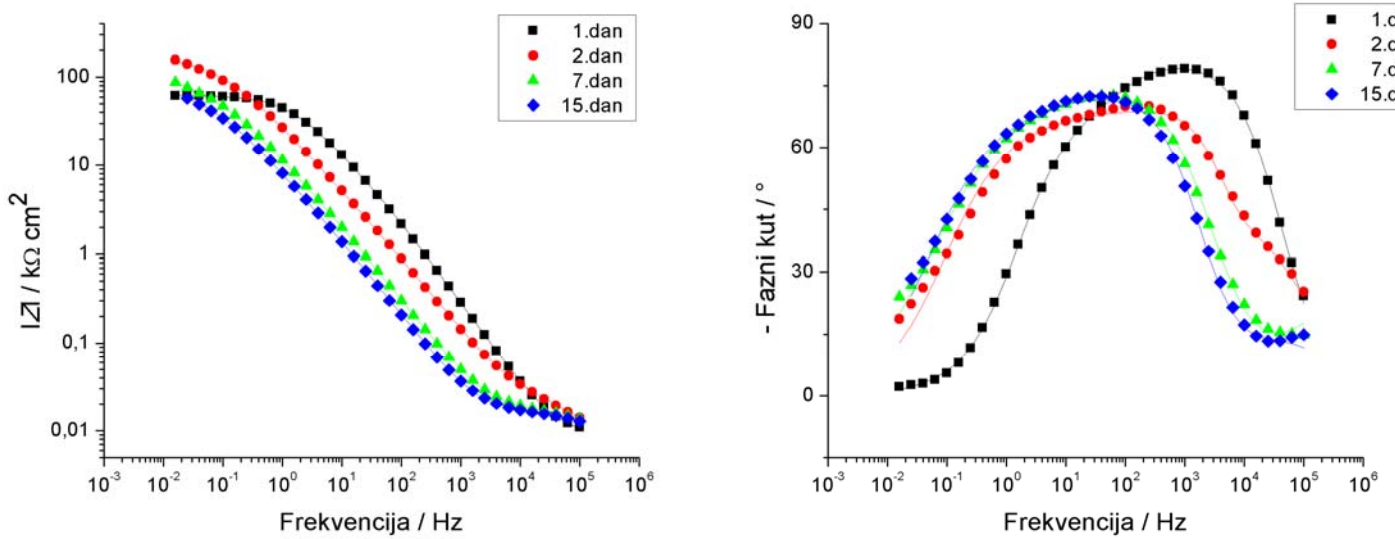
Slika 52. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi 2500



Slika 53. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi 2500: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



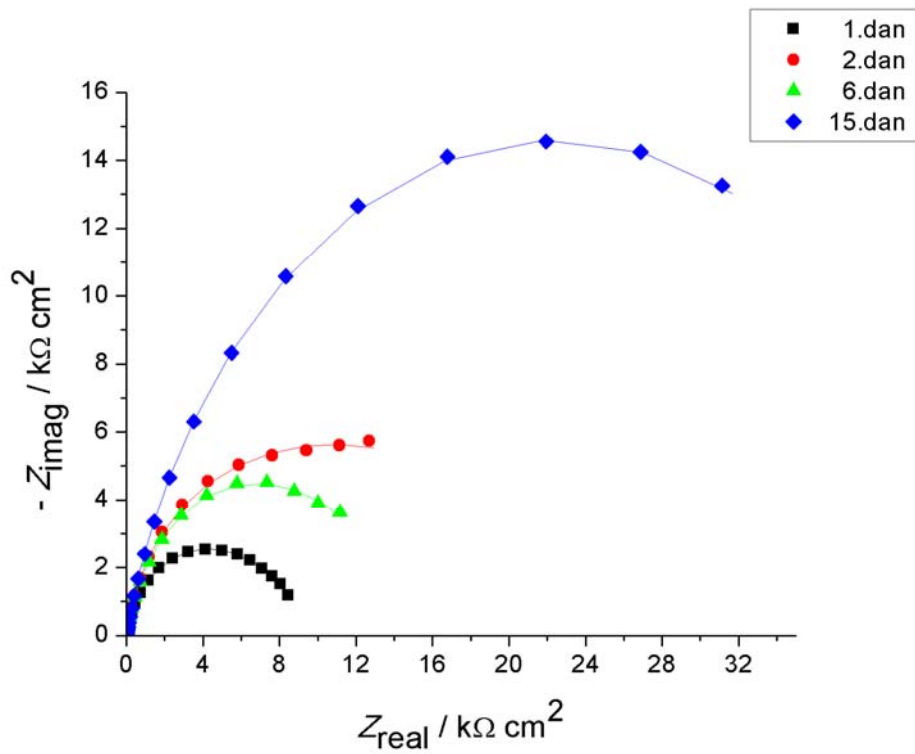
Slika 54. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 2500 sa debelim filmom



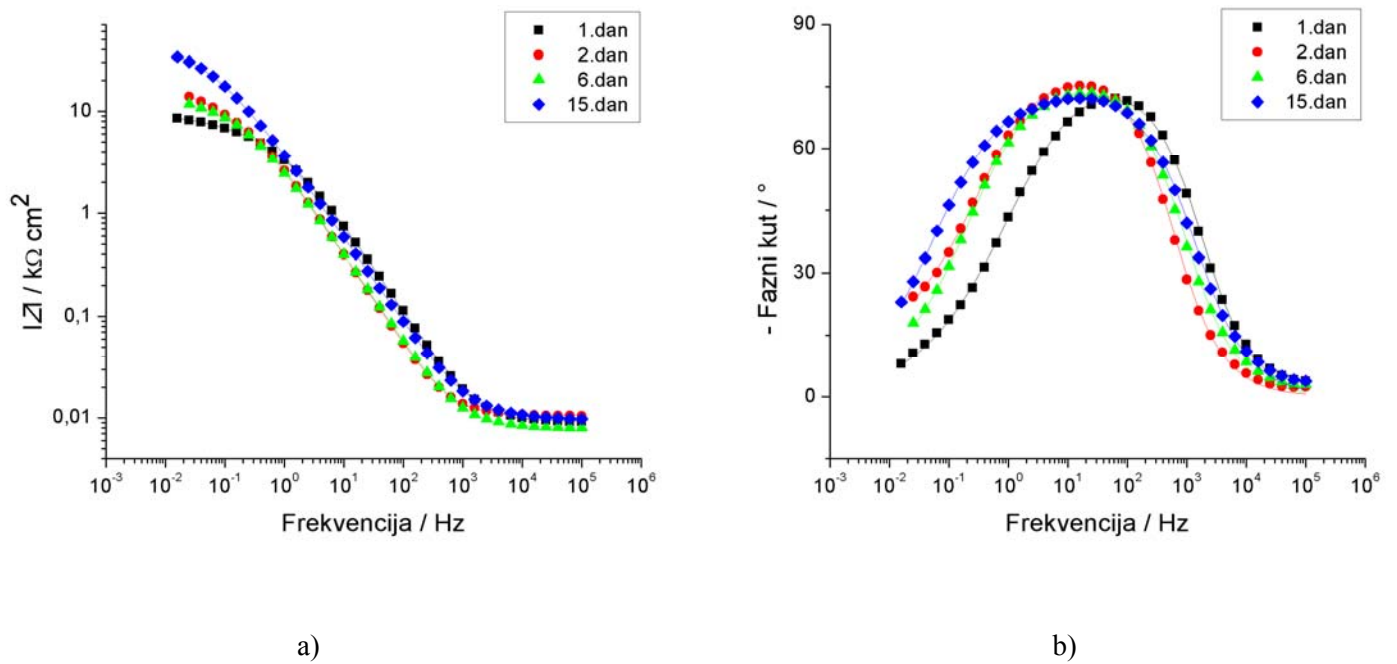
a)

b)

Slika 55. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 2500 sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 56. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 2500 sa monoslojem

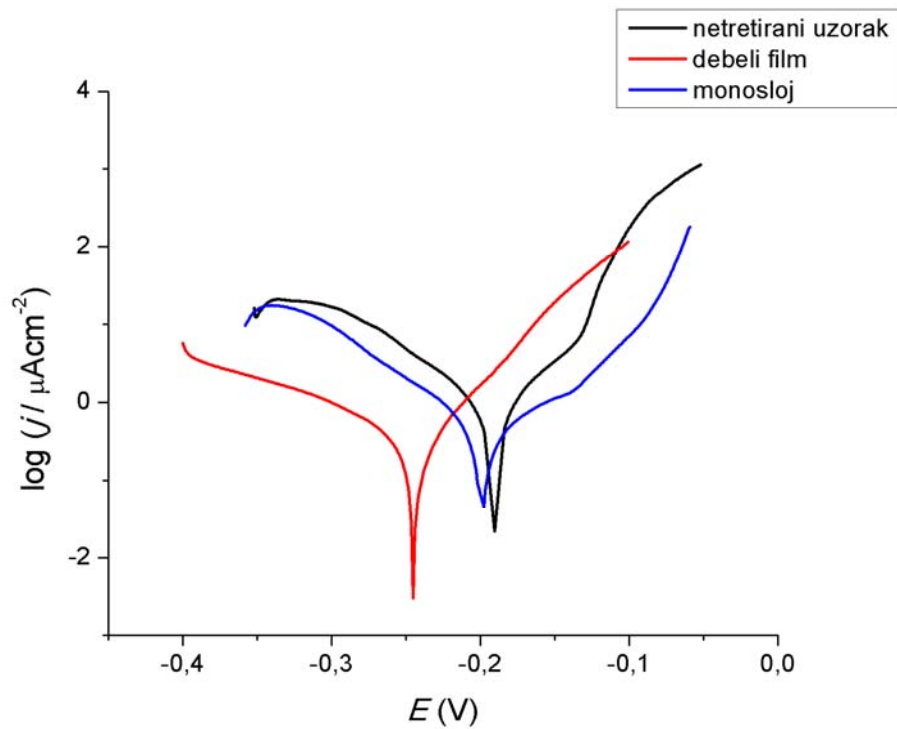


Slika 57. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi 2500 sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 13. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke CuNi 2500

CuNi 2500	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	9,1	72,53	0,85	3,43	317,7	0,60	4,871
	3	10,2	79,85	0,85	7,16	263,5	0,60	10,97
	6	9,7	90,36	0,73	8,45	295,8	0,70	12,46
	15	10,0	0,372	0,79	0,088	170,5	0,80	1,672
Debeli film	1	9,5	1,173	0,92	11,58	2,32	0,68	51,81
	2	10,0	8,701	0,73	0,084	0,32	1,00	169,1
	7	5,7	22,44	0,57	0,019	10,40	0,87	117,3
	15	10,0	22,85	0,68	0,011	7,74	0,92	79,79
Monosloj	1	9,2	35,12	0,86	3,28	131	0,50	6,50
	2	10,6	65,17	0,88	7,05	172,1	0,50	17,94
	9	8,1	73,52	0,85	7,66	209,6	0,50	8,32
	15	9,9	55,78	0,83	21,26	61,38	0,50	27,20

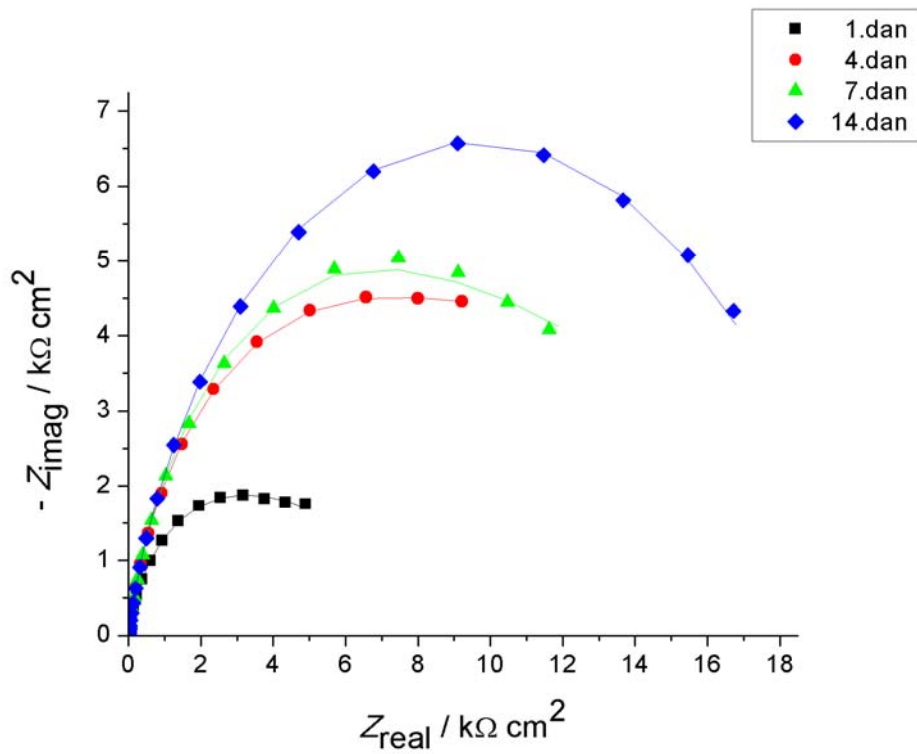
4.1.2.3. GLINICA



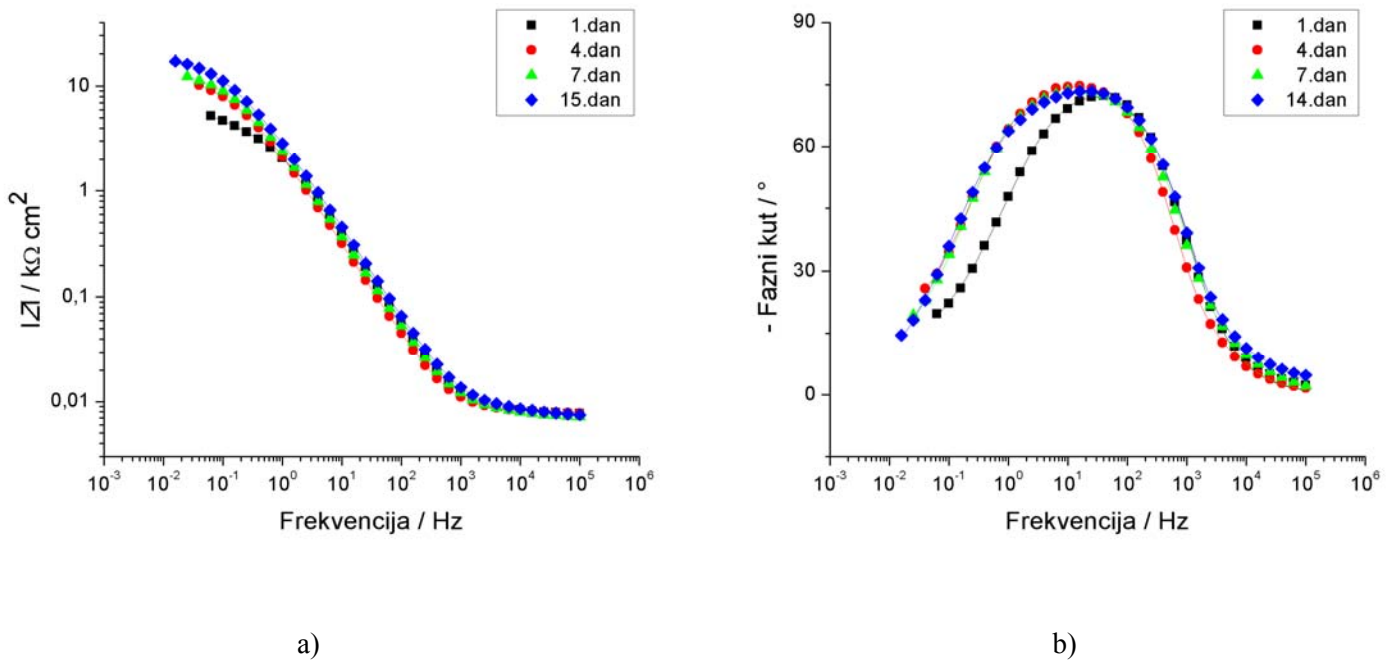
Slika 58. Polarizacijske krivulje u širokom području potencijala za uzorke CuNi GLINICA

Tablica 14. Korozijski parametri za netretirani i tretirane uzorke CuNi GLINICA dobiveni iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije

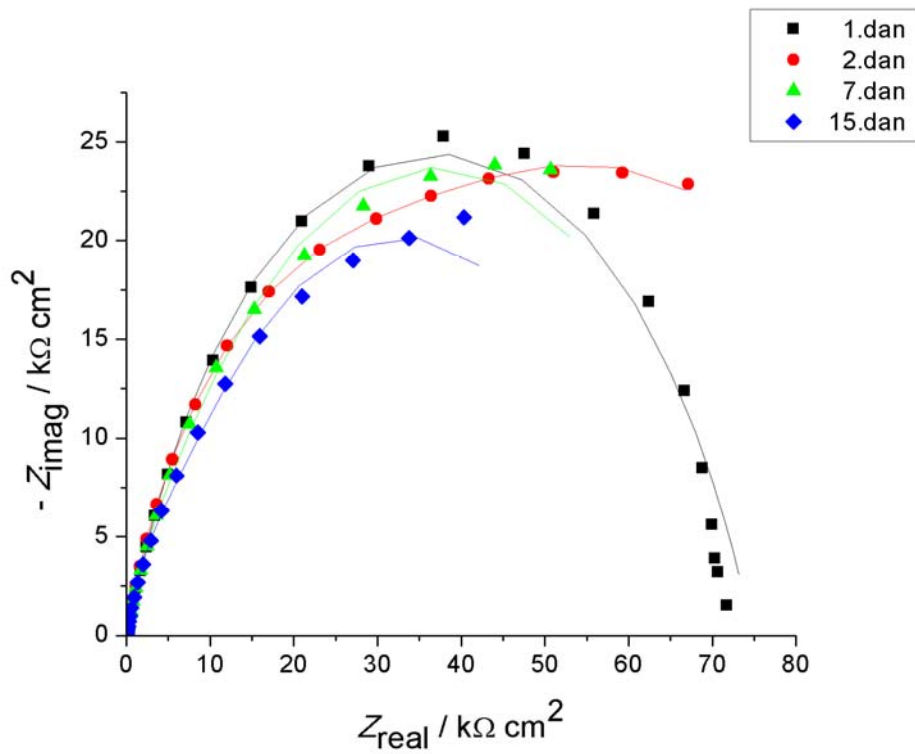
Uzorak	E_{kor} (mV)	j_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_c$ (mV dek ⁻¹)	BK (mm god ⁻¹)
Netretirani	-180,1	1,150	61,2	101,2	0,01964
Debeli film	-244,9	0,355	49,4	92,2	0,00606
Monosloj	-199,2	0,657	104,2	81,6	0,01122



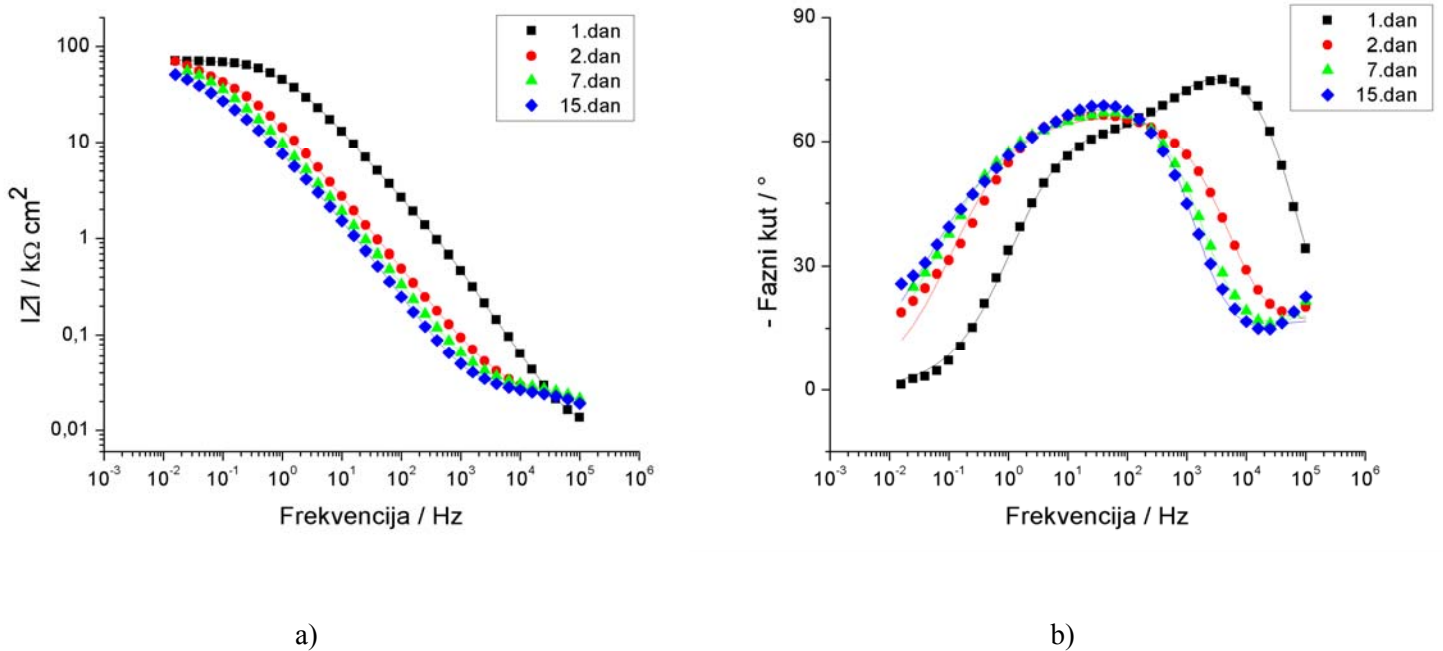
Slika 59. Nyquistov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi GLINICA



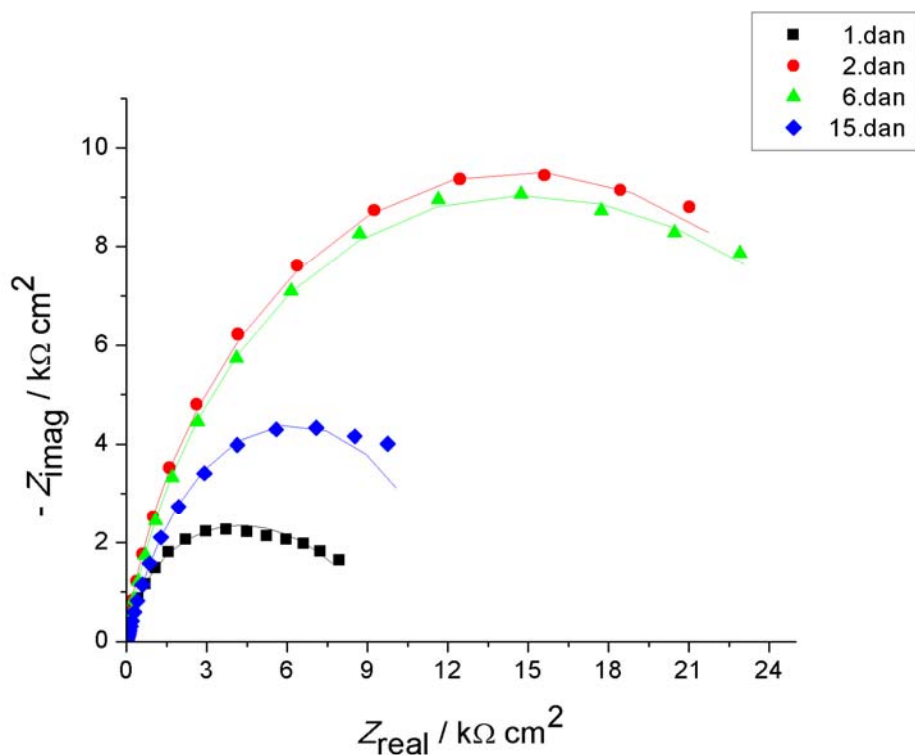
Slika 60. Bodeov prikaz EIS spektara netretiranog uzorka CuNi GLINICA: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



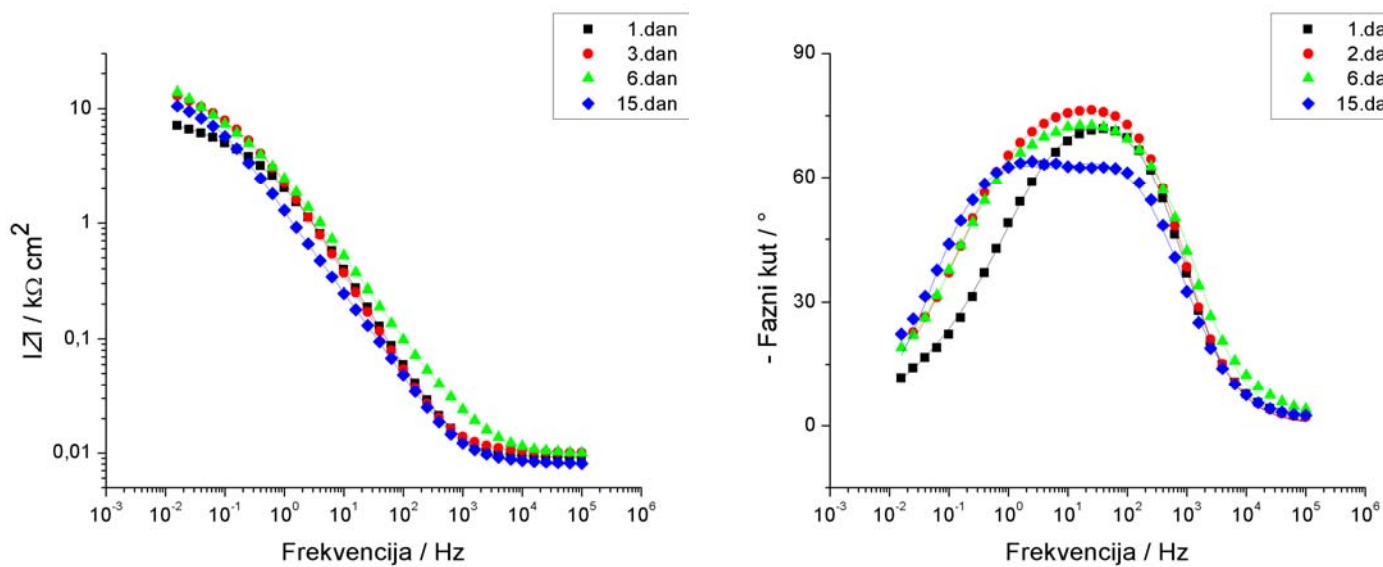
Slika 61. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi GLINICA sa debelim filmom



Slika 62. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi GLINICA sa debelim filmom: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji



Slika 63. Nyquistov prikaz EIS spektara uzorka CuNi GLINICA sa monoslojem



a)

b)

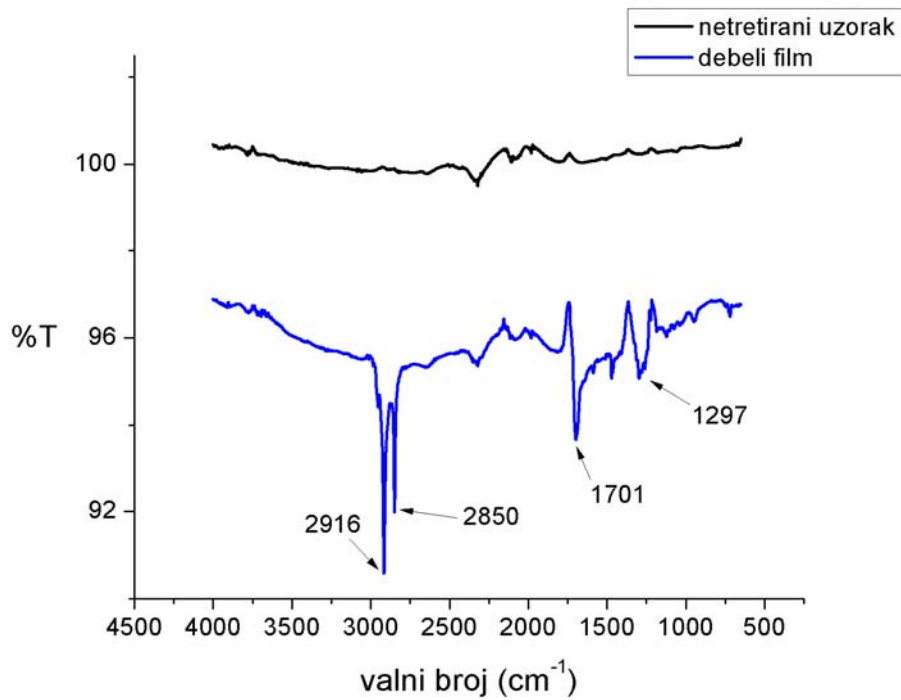
Slika 64. Bodeov prikaz EIS spektara uzorka CuNi GLINICA sa monoslojem: a) ovisnosti modula impedancije o frekvenciji; b) ovisnost faznog kuta o frekvenciji

Tablica 15. Impedancijski parametri u ovisnosti o vremenu za uzorke CuNi GLINICA

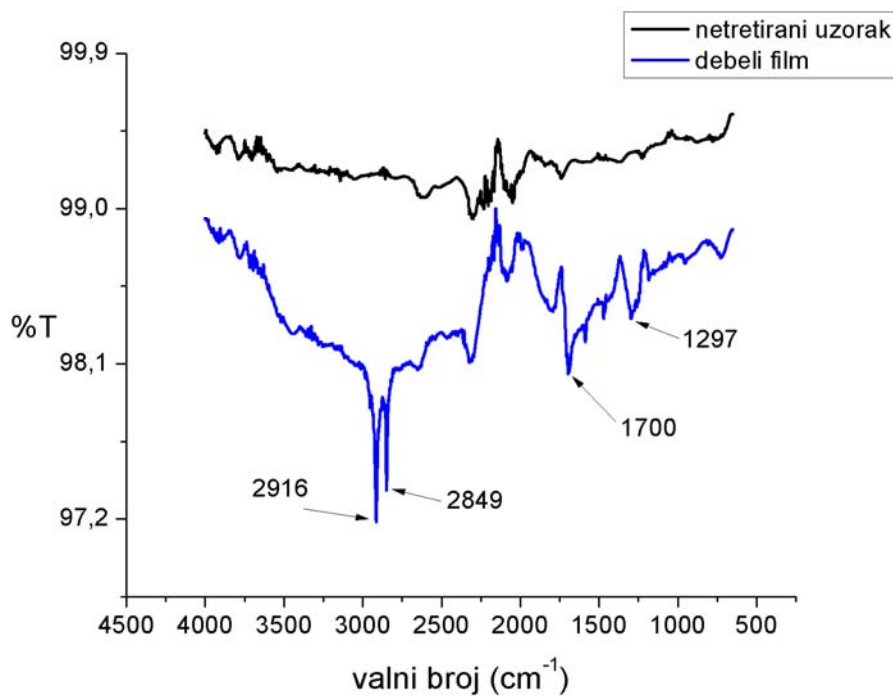
CuNi GLINICA	Dan	R_{el} / Ωcm^2	Q_f / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_f	R_f / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Q_d / $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Netretirani uzorak	1	10,0	66	0,86	2,676	286,1	0,50	5,903
	4	10,0	65,06	0,83	6,813	194,8	0,50	13,53
	7	10,0	65,81	0,82	9,836	301,4	0,50	7,905
	14	10,0	39,8	0,86	5,532	51,02	0,50	15,21
Debeli film	1	9,9	0,72	0,91	2,70	2,88	0,68	72,15
	2	10,0	0,21	0,94	0,010	64,41	0,65	65,43
	7	10,0	1,15	0,80	0,017	32,62	0,78	66,60
	15	7,2	43,56	0,81	6,56	51,96	0,79	54,57
Monosloj	1	9,8	54,92	0,87	3,05	207,4	0,50	6,79
	2	10,1	42,61	0,89	8,84	58,58	0,50	24,44
	6	9,8	52,25	0,83	15,61	133,9	0,50	19,25
	15	8,0	138,8	0,79	1,303	56,2	0,8	11,03

4.2. Ispitivanje površinskih svojstava

4.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovim transformacijama

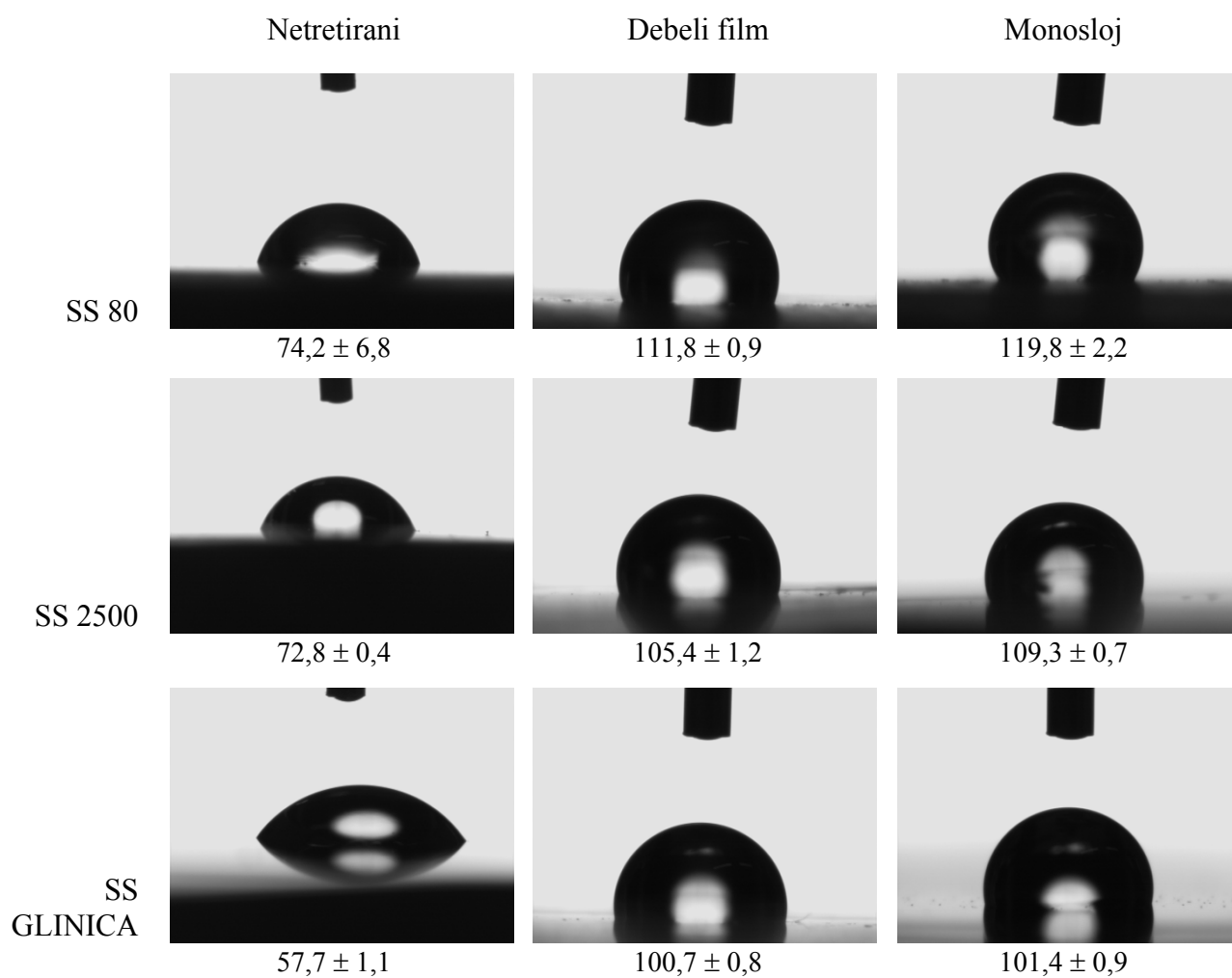


Slika 65. FTIR-ATR spektar uzoraka nehrđajućeg čelika poliranih do glinice

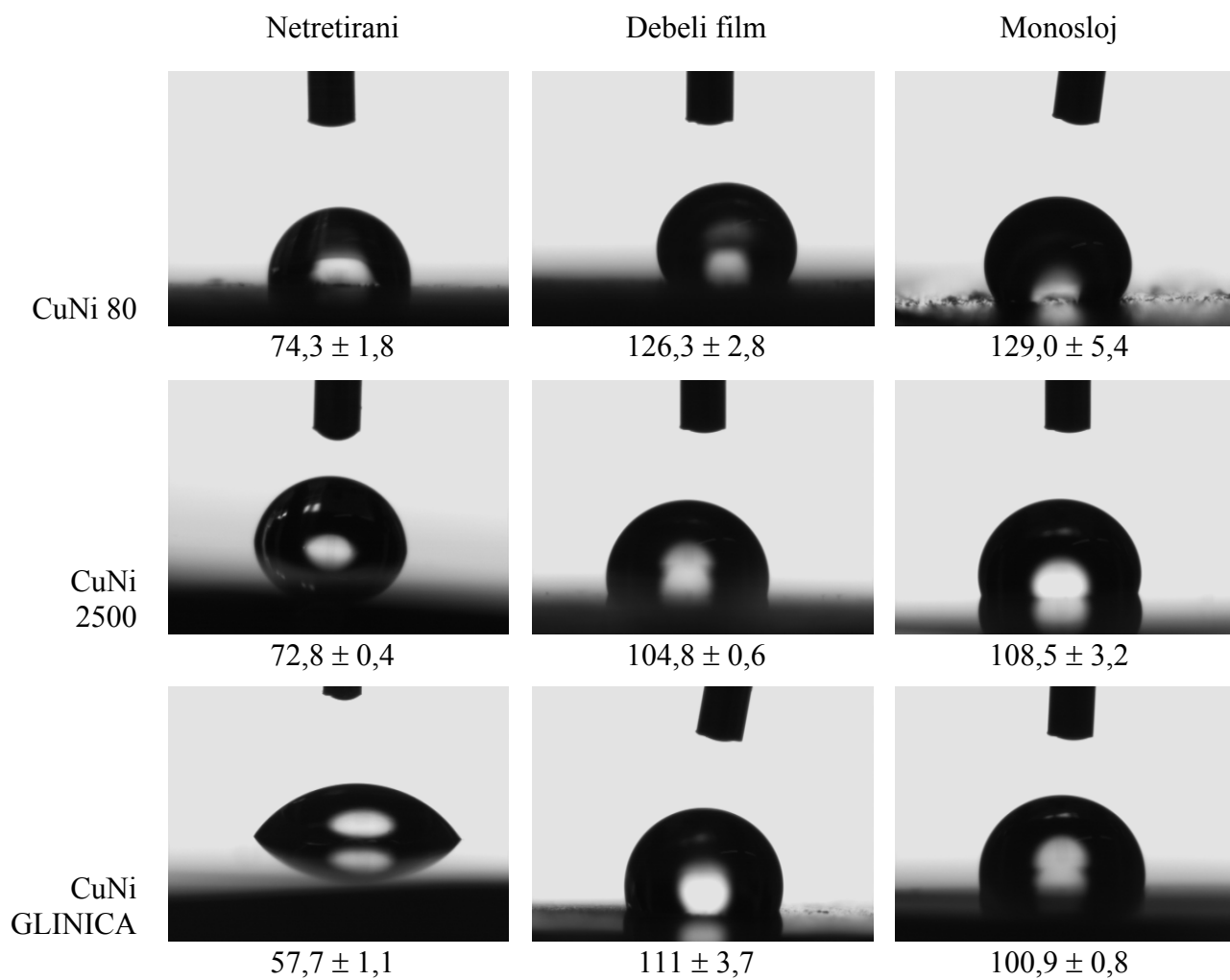


Slika 66. FTIR-ATR spektar uzoraka legure bakra i nikla poliranih do glinice

4.2.2. Kontaktni kut



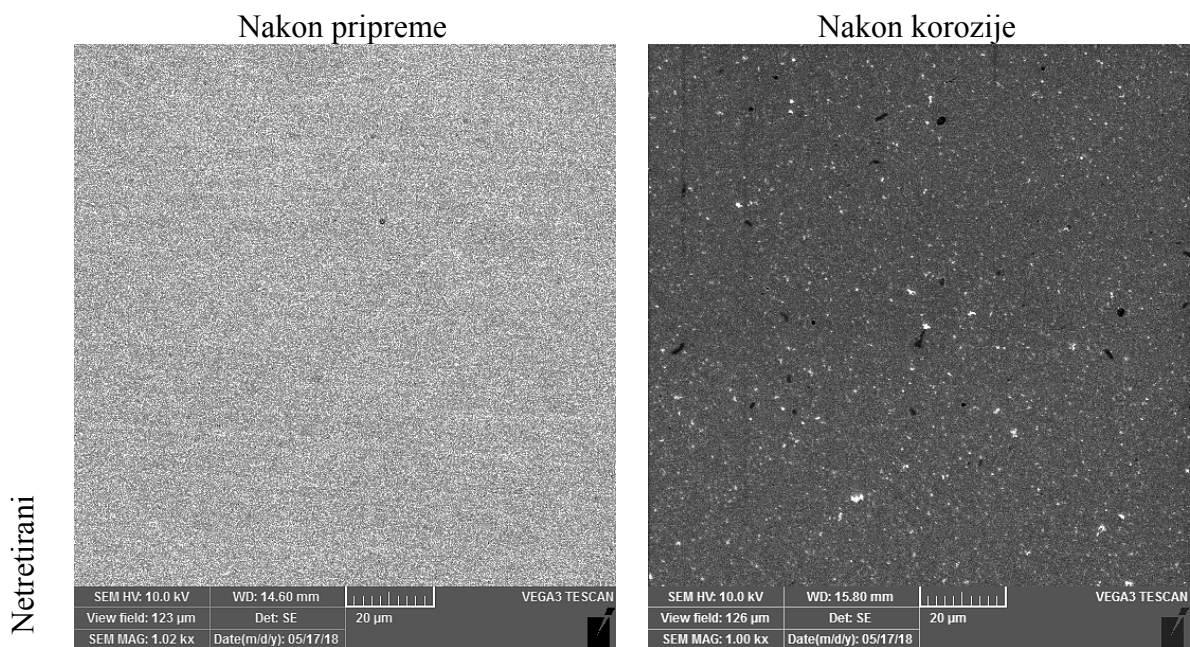
Slika 67. Kontaktni kutevi vode na uzorcima nehrđajućeg čelika



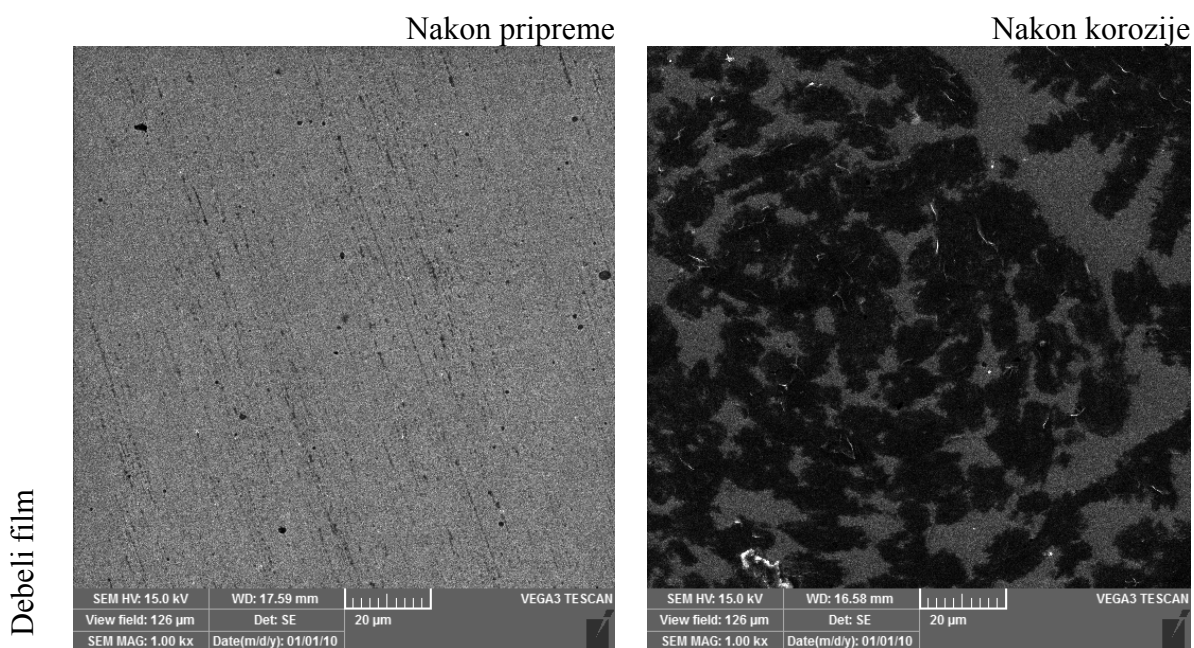
Slika 68. Kontaktni kutevi vode na uzorcima legure bakra i nikla

4.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija

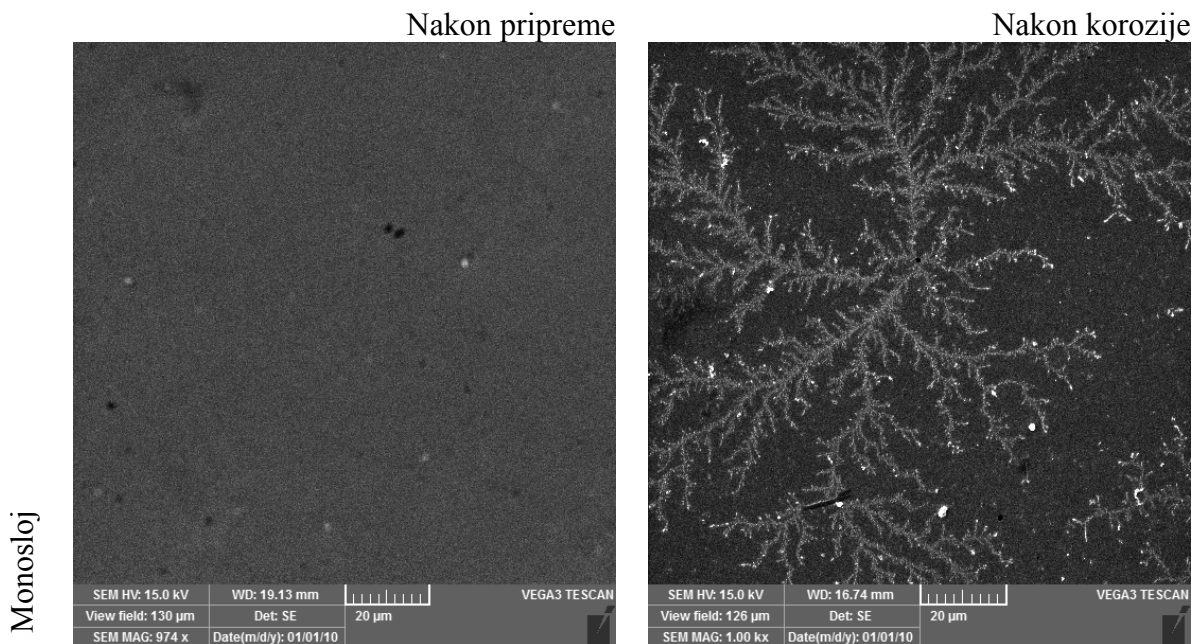
4.2.2.1. Nehrdajući čelik



Slika 69. Površina netretiranog uzorka SS GLINICA

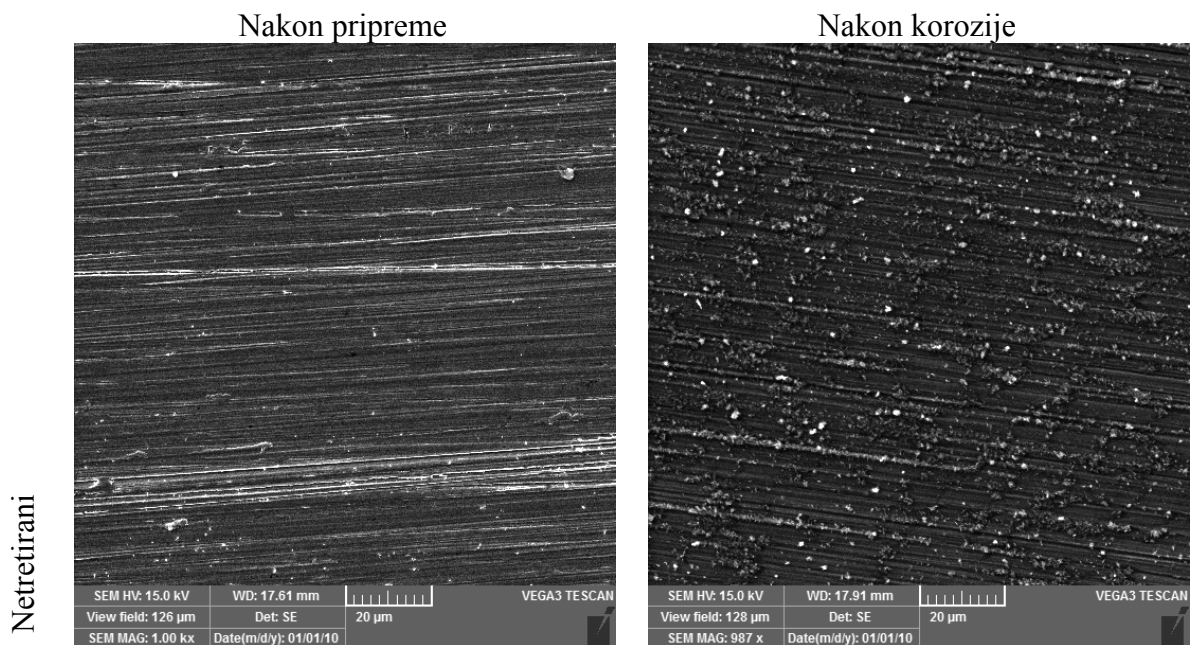


Slika 70. Površina uzorka SS GLINICA sa debelim filmom



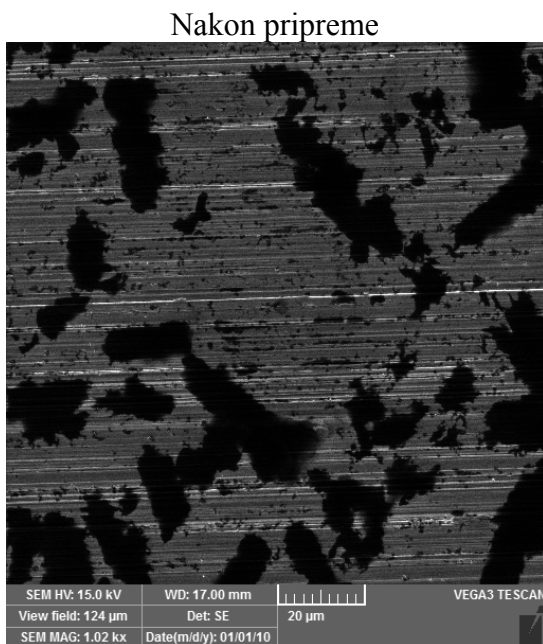
Slika 71. Površina uzorka SS GLINICA sa monoslojem

4.2.2.2. Legura bakra i nikla



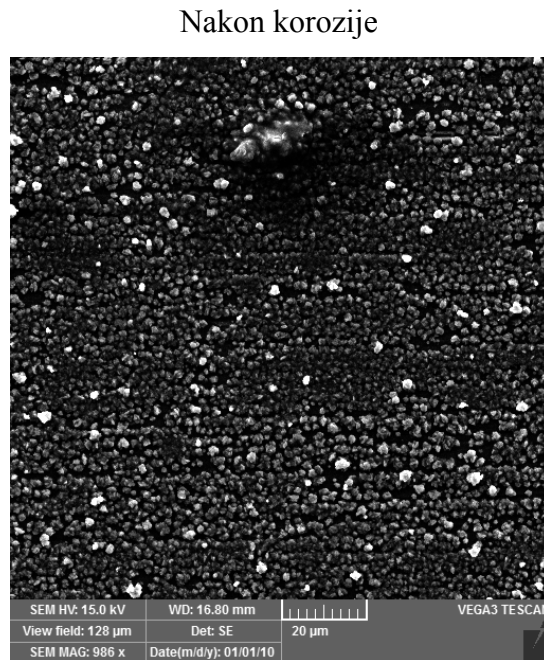
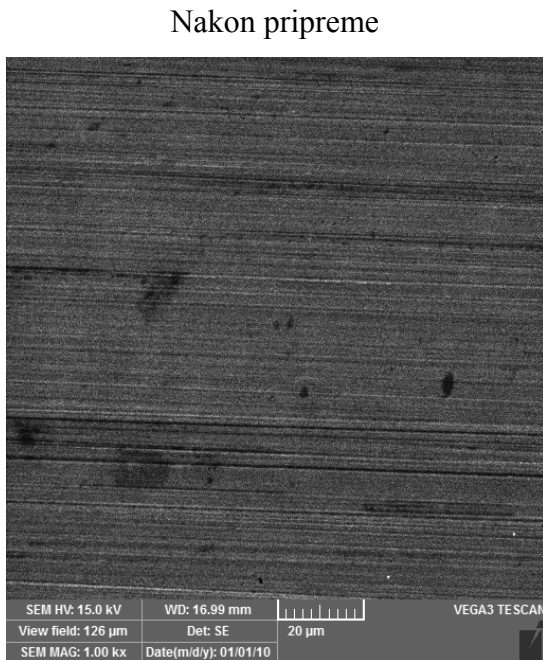
Slika 72. Površina netretiranog uzorka CuNi 2500

Debeli film



Slika 73. Površina uzorka CuNi 2500 sa debelim filmom

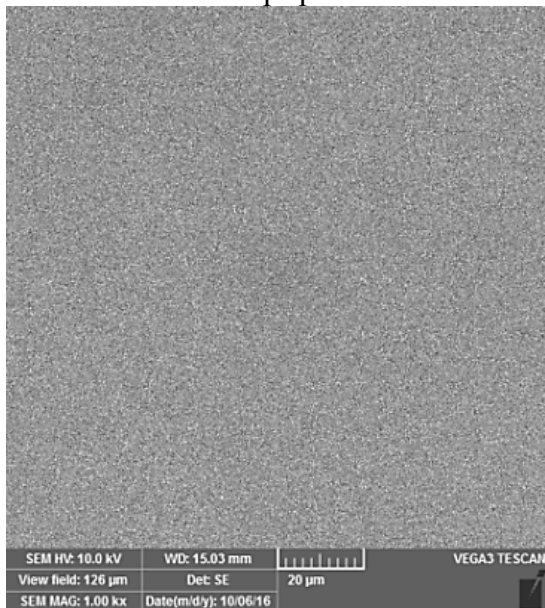
Monosloj



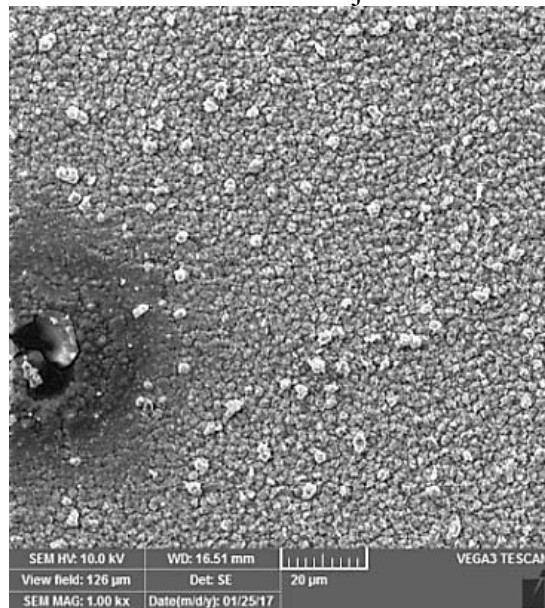
Slika 74. Površina uzorka CuNi 2500 sa monoslojem

Netretirani

Nakon pripreme



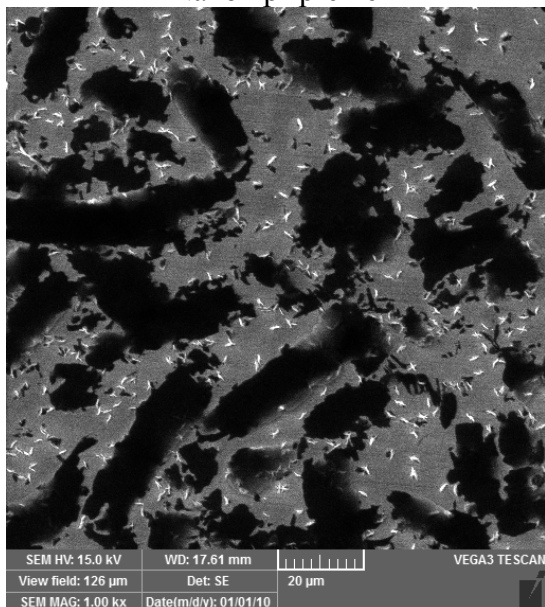
Nakon korozije



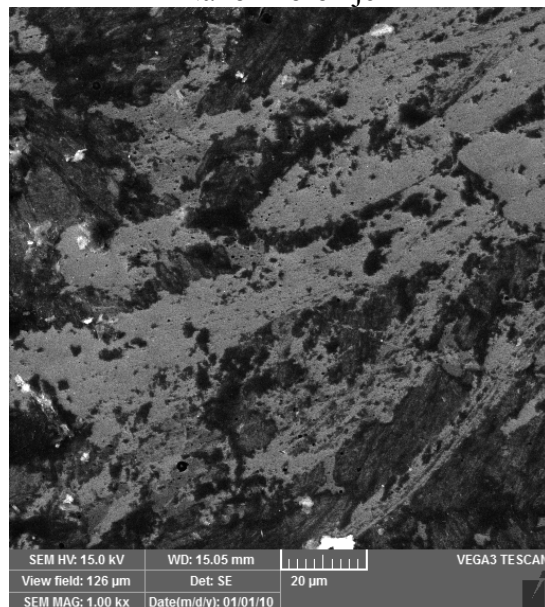
Slika 75. Površina netretiranog uzorka CuNi GLINICA

Debeli film

Nakon pripreme



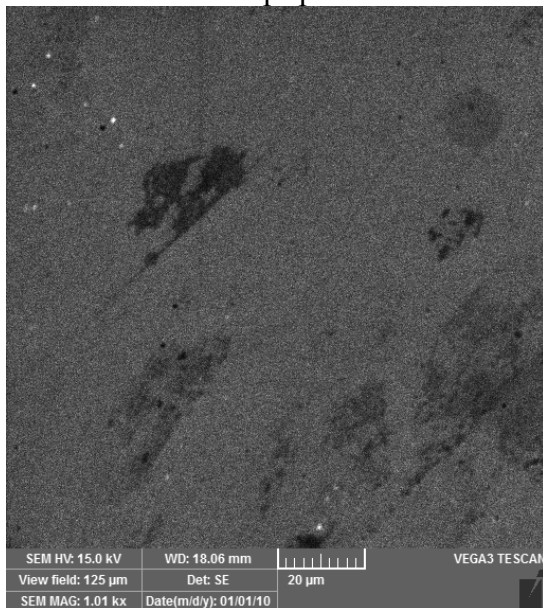
Nakon korozije



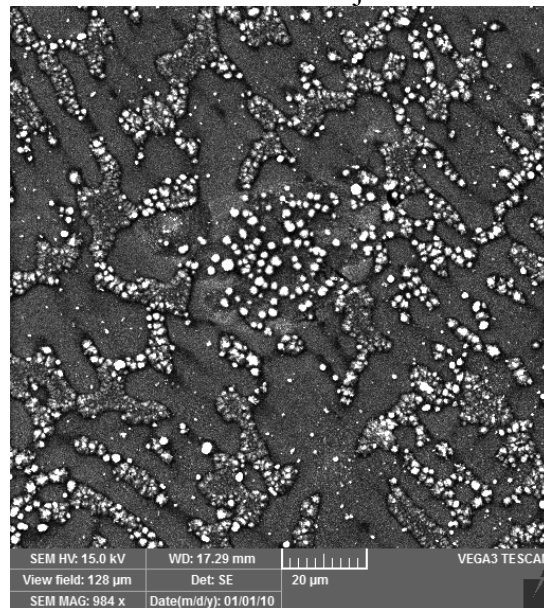
Slika 76. Površina uzorka CuNi GLINICA sa debelim filmom

Monosloj

Nakon pripreme



Nakon korozije



Slika 77. *Površina uzorka CuNi GLINICA sa monoslojem*

5. RASPRAVA

Kako bi se ispitala korozijska otpornost i barijerna svojstva koju pružaju nastali filmovi u ovisnosti o koncentraciji otopine stearinske kiseline i u trajanju adsorpcije provedena su mjerenja u simuliranoj otopini morske vode u trajanju od 15 dana.

5.1. Elektrokemijska mjerenja

5.1.1. Tafelova ekstrapolacija

Prikazane su polarizacijske krivulje netretiranih i tretiranih uzoraka nakon 45 min stabilizacije u kloridnoj otopini za nehrđajući čelik (Slika 22.,29.,36.) i leguru bakra i nikla (slika 43.,50.,57.).

Kod nehrđajućeg čelika za sve razine hrapavosti površine za debeli film i monosloj, došlo je do smanjenja gustoće korozijske struje, naspram gustoće struje netretiranih uzoraka, što upućuje na to da je došlo do poboljšanja korozijske otpornosti. (Tablica 4.,6.,8.) Gustoća korozijske struje kod uzoraka sa debelim filmovima je najmanja, slijedi ju monosloj, dok je na nezaštićenoj metalnoj površini najveća, što je u skladu s očekivanjima. Taj trend se primjećuje na svim hrapavostima. Nastali slojevi predstavljaju barijeru difuziji kisika do metala pri čemu se smanjuje katodna korozijska reakcija. Smanjenje anodnih struja vidljivo je samo kod uzorak hrapavosti 2500 i zrcalnih površina. Ako se promatra hrapavost površine, formirani filmovi pružaju najbolju zaštitu na zrcalnim, a najmanju na najhrapavijim površinama. Razlog tome je bolje slaganje ravnolančanih molekula stearinske kiseline na glatkim površinama pri čemu nastaje kompaktniji sloj s manje defekata. Treba istaknuti da je na površini poliranoj glinicom brzina korozije uzorka sa debelim filmom za dva reda veličine manja od brzine korozije netretiranog uzorka i za jedan red veličine manja od brzine korozije uzorka sa monoslojem

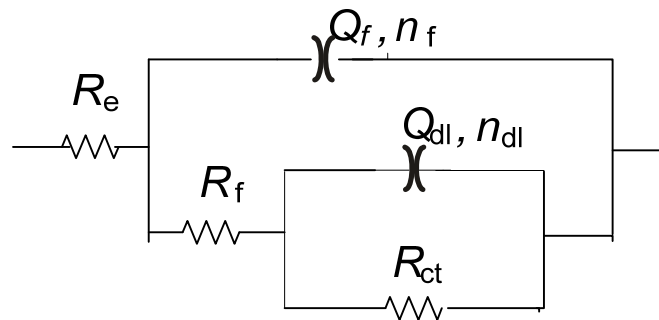
Kod legure bakra i nikla također dolazi do smanjenja gustoće korozijske struje za uzorke sa formiranim filmovima, na svim razinama hrapavosti (Tablica 10.,12.,14.). Ponovno se uočava najeveće smanjenje korozijskih struja kod uzoraka sa debelim filmovima, pogotovo na zrcalnim površinama.

Uzorci sa monoslojem stearinske kiseline štite metalne površine, ali ne u tolikoj mjeri kao debeli filmovi.

5.1.2. EIS

Metodom Tafelove ekstrapolacije utvrđeno je da ispitivani filmovi stearinske kiseline pruža djelotvornu korozijsku zaštitu. Kako bi se promatrala stabilnost pripremljenih monoslojeva i debelih filmova stearinske kiseline, uzorci su bili izloženi kloridnom mediju u trajanju od 15 dana. Ispitivanja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Rezultate dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom moguće je prikazati pomoću ekvivalentnog električnog kruga (slika 68.) gdje R_{el} predstavlja otpor elektrolita, R_f otpor filma oksida ili inhibitora, Q_f konstantno fazni element koji opisuje kapacitivno ponašanje površinskog sloja oksida ili inhibitora, R_{ct} otpor prijenosu naboja i Q_{dl} konstantno fazni element koji se odnosi na kapacitet dvosloja. Koeficijenti n_f i n_{dl} govore o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja.



Slika 68. Ekvivalentni električni krug korišten za analizu impedancijskih spektara

Rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazani su Nyquistovim i Bodeovim dijagramom te analizirani pomoću ekvivalentnog električnog kruga. Parametri modela procijenjeni su pomoću programa Zsimp Win koji se bazira na simpleks metodi.

5.1.2.1. Rezultati za nehrđajući čelik

Iz Nyquistovih prikaza za netretirane uzorke nehrđajućeg čelika (slika (23., 30.,38.) može se primijetiti porast impedancijskog polumjera u prvim danima ispitivanja, te njegov pad u zadnjim danima. Ta pojava odgovara nastajanju oksidnog metalnog sloja, koji zbog djelovanja klorida iz otopine biva razoren. Na impedancijskim spektrima netretiranih uzoraka nehrđajućeg čelika uočava se da sa smanjenjem hrapavosti površine maksimumi krivulje faznog kuta pokazuju sve širi ravni plato, tipičan za metale kod kojih dolazi do nastanka pasivnog filma. (Slika 24.,31.,38.). Vrijednosti maksimuma nalaze se u području srednjih frekvencija i padaju s vremenom pri čemu se šire kod nižih frekvencija, što odgovara nastajanju korozivskih produkata.

Kod uzoraka nehrđajućeg čelika koji na svojim površinama imaju formiran stabilan film stearinske kiseline iz Nyquistovih prikaza (slika 25.,27.,32.,34.,39.,41.) primjećuje se porast impedancijskog polukruga i općenito impedancije. Vrijednosti koje impedancija postiže veće su za uzorke sa formiranim debelim filmom. Utjecaj hrapavost može se također primijetiti, glatka površina ima daleko veće vrijednosti impedancije. Kod monoslojeva dolazi do pada impedancije u vremenu, te polukrug poprima oblik netretiranog uzorka.

Impedancijski parametri za uzorke nehrđajućeg čelika prikazani su u tablicama 5.,7.,9.

Za uzorke nehrđajućeg čelika hrapavosti 80 kod netretiranog uzorka kapacitet dvosloja je otprilike konstantan, pad se očituje zadnji dan. Kod uzoraka sa formiranim filmom, kapacitet dvosloja je prvih dana nizak, a pred kraj raste i dostiže približnu vrijednost netretiranog uzorka. Do ovog pada vjerojatno dolazi zbog desorpcije molekula stearinske kiseline sa metalne površine. Otpor filma prvih dana se bitno razlikuje i veći je za tretirane uzorke. Kod monosloja je najveći, ali brzo propada u vremenu. Vrijednosti otpora prijenosu naboja tretiranih uzoraka veće su od netretiranih tijekom svih 15 dana ispitivanja. Kapacitet filma, koji je obrnuto proporcionalan debljini filma, za deblje filmove poprima niže vrijednosti od monosloja. Kod debelog filma dolazi s vremenom do blagog porasta kapaciteta filma, što se može objasniti prodoranjem elektrolita u film.

Za uzorke nehrđajućeg čelika hrapavosti 2500, kapacitet dvosloja u prisutnosti debelog filma ima niske vrijednosti, koje teže rastu zadnji dan. Kod monosloja kapacitet dvosloja je prvih dana velik, a zadnjih dana poprima 4-5 puta niže vrijednosti, istovremeno pak dolazi do porasta kapaciteta filma što govori o određenim preslagivanjima u strukturi filma, a može također ukazivati na formiranje oksidnog filma na mjestu oštećenja sloja stearinske kiseline. Za debeli film, kapacitet filma je nizak tijekom svih 15 dana, što ukazuje

da je nastao deblji sloj. Smanjena hrapavost površine ovdje je potpomogla stvaranje kompaktnijeg sloja u koji teže prodire elektrolit. Otpor prijenosu naboja tretiranih uzoraka je za red veličine veći od netretiranog uzorka.

Uzorci nehrđajućeg čelika sa zrcalno glatkom površinom pokazuju slično ponašanje kao i uzorci hrapavosti 2500, uz još bolju korozijsku zaštitu. Glatka površina svakako pogoduje stvaranju kompaktnog filma stearinske kiseline. Otpori prijenosu naboja su iznimno visoki za debele filmove, ali pokazuju tendenciju padu. Jasno je da elektrolit s vremenom prodire u sloj. Monosloj se na glinici pokazao dobrim prvih dana, ali kapacitet filma ponovo pokazuje da je oko devetog dana došlo do njegovog većeg razaranja.

5.1.2.2. Rezultati za leguru bakra i nikla

Iz Nyquistovih prikaza za netretirane uzorke legure bakra i nikla (slika (44., 51.,58.) u većini slučajeva može se primijetiti porast impedancijskog polumjera u vremenu. Razlog tome je stvaranje korozijskih produkata bakra koji imaju zaštitna svojstva u pogledu korozije.

Kod uzoraka legure bakra i nikla tretiranih stearinskom kiselinom, iz Nyquistovih prikaza (slika 46.,48.,53.,55.,60.,62.), mogu se primijetiti impedancijski polukrugovi većih promjera nego li je to kod netretiranih uzoraka. Za uzorke s monoslojevima je karakterističan porast impedancijskog polukruga u zadnjim danima mjerenja što se može objasniti razaranjem monosloja i presvlačenjem površine zaštitnim slojem oksida. Debeli filmovi prvih dana imaju nekoliko puta veće vrijednosti impedancije od monoslojeva. Impedancijski parametri za uzorke legure bakra i nikla prikazani su u tablicama 11.,13.,15.

Za uzorke legure bakra i nikla hrapavosti 80, kapacitet dvosloja netretiranog uzorka bilježi konstantan rast tijekom 15 dana. Vrijednosti za uzorak sa formiranim debelim filmom prate isti trend, ali su vrijednosti oko 10 puta niže. Kod monosloja u prvim danima dolazi do rasta kapaciteta dvosloja, dok zadnji dan dolazi do velikog pada. Kapacitet filma raste u vremenu za sve uzorke. Vrijednosti kapaciteta debelog filma su manje, što potvrđuje da je na površini formiran deblji film. Kapacitet filma monosloja s vremenom dosegne vrijednosti netretiranog uzorka. Otpor prijenosu naboja je očekivano najveći za debeli film, ali samo za jedan red veličine u odnosu na netretirani uzorak. Monosloj je pružao značajniji otpor prijenosu naboja samo prvi dan.

Kod uzoraka legure bakra i nikla hrapavosti 2500 još jednom se potvrđuje pozitivan utjecaj manje hrapavosti površine. Kapacitet filma je najveći kod netretiranog uzorka, dok za debeli film poprima niske vrijednosti, što bi značilo da su nastali debeli filmovi kompaktne

strukture. Monosloj je prvi dan imao dva puta manji kapacitet filma od netretiranog uzorka, ali već drugi dan vrijednost se približila onoj netretiranog uzorka. Otpor prijenosu naboja najveći je za debeli film, ali pada u vremenu. Monosloj nije dao dobru zaštitu, a porast otpora prijenosu naboja u zadnjim danima može se objasniti nastajanjem zaštitnih korozivskih produkata.

Uzorci legure bakra i nikla poliranih glinicom pokazali su vrlo dobre rezultate, koji se ne razlikuju puno od vrijednosti za hrapavost 2500. Debeli film je pokazao manji kapacitet dvosloja tijekom svih 15 dana u usporedbi sa netretiranim uzorkom i monoslojem. Kapacitet filma za uzorak sa formiranim debelim filmom je prvih dana bio niži za red veličine od ostalih uzoraka. Zadnji dan je porastao što bi se moglo reći da je propustio. To potvrđuju i vrijednosti otpora prijenosu naboja koji su zadnji dan za debeli film pale. Kod monosloja su vrijednosti otpora prijenosu naboja zadnji dan značajno narasle što može biti posljedica nastanka korozivskih produkata.

5.2. Analiza površine

5.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Zbog pokazane izvrsne korozivske otpornost prilikom elektrokemijskih mjerenja, metali polirani do glinice i zaštićeni debelim filmom stearinske kiseline su ispitani metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama. Na slikama 64. i 65. prikazani su FTIR-ATR spektri uzoraka nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla, poliranih do glinice. Prvi pogled na spektre netretiranog uzorka i uzorka sa debelim filmom odmah ukazuje na postojanje zaštitnog filma stearinske kiseline, zbog postojanja karakterističnih pikova funkcionalnih skupina stearinske kiseline. Na 2916 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} koji se povezuju sa C-H istezanjem, 1701 cm^{-1} koji označava C=O istezanje i 1297 koji označava C-O istezanje. Dobivene vrijednosti apsorpcijskih pikova za C-H istezanje ukazuju na uređenu strukturu filma. FTIR spektri nisu snimani na uzorcima s tankim filmom (monoslojem) jer je prethodno pokazano da FTIR uređaji dostupni na Fakultetu nisu dovoljno osjetljivi za njihovu analizu.

5.2.2. Kontaktni kut vode

Provedena su mjerenja kontaktnog kuta za sve uzorke nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla, što je prikazano na slikama 66. i 67. Vrijednosti kontaktnih kuteva za netretirane uzorke su manje od 90° što ukazuje da je oksidirana metalna površina hidrofilna i da takvu površinu voda vlaži. Za tretirane uzorke vrijednosti su redovito veće od 90° , jer je površina postala hidrofobna. Različite vrijednosti kontaktnih kuteva upućuju da nastaju zaštitni slojevi različitih struktura i homogenosti. Najveće vrijednosti pojavile su se kod uzoraka hrapavosti 80, čemu pridonose uklopci zraka u porama između metalne površine i vode. Općenito su dobivene veće vrijednosti kontaktnog kuta za površine zaštićene monoslojem nego za površine zaštićene debljim filmom.

5.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Provedena je i analiza površine pretražnim elektronskim mikroskopom radi dobivanja informacija o stanju površine elektrode.

Na slici 69. prikazana je površina netretiranog uzorka nehrđajućeg čelika poliranog glinicom nakon oksidacije i korozije u kloridnoj otopini. Oksidirana površina je homogena i bez oštećenja, dok se nakon 14 dana u kloridnoj otopini na površini vide korozijski produkti i tragovi jamičaste korozije, jer je došlo do oštećenja oksidnog pasivnog filma.

Na slikama 70. i 71. prikazane su površine uzoraka nehrđajućeg čelika poliranih glinicom. Površine uzoraka sa debelim filmom i monoslojem su nakon pripreme kompaktne i jednolične, dok se nakon korozije u trajanju od 15 dana u kloridnoj otopini može primijetiti oštećenje filmova i nastali korozijski produkti.

Kod uzoraka legure bakra i nikla hrapavosti 2500 na slici 72. može se vidjeti netretirana površina nakon pripreme i nakon korozije. Površina nakon korozije puna je korozijskih produkata, koji su ravnomjerno raspoređeni.

Tretirani uzorci legure bakra i nikla hrapavosti 2500 razlikuju se od netretiranih u velikoj mjeri. Mogu se primijetiti tamnija područja nastalih debljih filmova nakon pripreme, koja nakon korozije postaju oštećena, a prostor između njih postaje ispunjen korozijskim produktima. Određeni stupanj zaštite od korozije još je prisutan. Kod monosloja se na nekim mjestima mogu primijetiti tamnija područja na kojima su nastali deblji filmovi nakon

pripreme. Slika monosloja nakon korozije jasno pokazuje korodiranu površinu istovjetnu netretiranom uzorku.

Slika 75. prikazuje površinu netretiranog uzorka legure bakra i nikla poliranog do zrcalnog sjaja. Nakon oksidacije površina uzorka je glatka i bez oštećenja, dok se nakon korozije u kloridnom mediju na površini stvara velika količina ravnomjerno raspoređenih korozijskih produkata.

Na slikama 76. i 77. koje prikazuju uzorke legure bakra i nikla poliranih glinicom može se primijetiti sličnost sa uzorcima hrapavosti 2500. Nakon pripreme debljih filmova nastala su ravnomjerno raspoređena tamnija područja stearinske kiseline, koja nakon korozije bivaju razorena. Monosloj je nakon korozije ponovo poprimio izgled netretiranog uzorka.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitani su utjecaj strukture filma stearinske kiseline i hrapavosti površine na povećanje korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika i legure bakra i nikla.

Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da se s obzirom na hrapavost površine bolja korozijska otpornost kod oba metala postiže na zrcalno glatkim površinama. Kod hrapavih površina stupanj uredenosti slojeva je manji pa je i zaštita manja.

Ako se promatra struktura nastalih filmova, deblji filmovi nude bolju i dugotrajniju zaštitu od korozije, jer nastaju kompaktnije i deblje barijere između metalne površine i korozijskog okoliša. Monoslojevi pružaju određeni stupanj zaštite, ali u znatno manjoj mjeri nego debeli filmovi.

LITERATURA

1. <https://inspectioneering.com/news/2016-03-08/5202/nace-study-estimates-global-cost-of-corrosion-at-25-trillion-ann> (pristup: 14. lipnja 2018)
2. Petričević M., Utjecaj hrapavosti površine na svojstva samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016.
3. Matanić N., Tehnologija Materijala, Školska knjiga, Zagreb, 1961.
4. Stupnišek - Lisac E., korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
5. Jarić B., Rešetić A., Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
6. E. D. Goldberg, Composition of seawater, John Willey & Sons, USA 2000.
7. Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
8. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers / Chem. Rev. 96, 1996., 1533-1554
9. Abohalkuma, T., Shawish, F., Telegdi, J. Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 3, 151-159 (2014).
10. Felhosi, I., Telegdi, J., Palinkas, G., Kalman, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochim. Acta* 47, 2335-2340 (2002)
11. Whitesides, G. M., Ferguson, G. S., Allara, D., Scherson, S., Speaker, L., Ulman, A. Organized molecular assemblies. *Critical Reviews in Surface Chemistry* 3, 49-65 (1993).
12. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 6322-6356 (2014).
13. Aramaki K., Shimura T., Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corrosion Science*, 46 (2004), 313–328
14. Antonijević M.M., Petrović M.B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008), 1-28
15. Žerjav G., Milošev I., Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. Electrochem. Sci.*, 9 (2014), 2696-2715
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid (pristup 14. lipnja 2018.)
17. Kožuh S., Specijalni čelici – skripta, Sisak 2010.

18. http://www.ssina.com/overview/alloyelements_intro.html (pristupljeno 20. lipnja 2018.)
19. Klassert A., Tikana L., Copper-nickel alloys- an overview, Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2007.
20. Drach A., Tsukrov I., DeCew J., Aufrecht J., Grohbauer A., Hofmann U., Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater, Corrosion Science, 76 (2013), 453-464
21. CopperDevelopmentAssociation,
https://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Copper_NickelAlloys_PropertiesandApplications_12007_.pdf , Copper - nickel alloys, properties and applications, 1982.
22. Esih, I. ; Dugi, Z. : Tehnologija zaštite od korozije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1992.
23. Otmačić Ćurković H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008.
24. STM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Annual Book of ASTM Standards, pdf. 7 str.
25. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Termo Nicolet Corporation, 2001. URL: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
26. Günzler, H., Gremlich, H. U. Uvod u infracrvenu spektroskopiju. 41-43, 53-59, 101-104 (Školska knjiga, 2006).
27. Y. Yuan, T. Randall Lee, Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties, in. Surface Science Techniques, Ed. G. Bracco, B. Holst, Vol. 51, 2013., str. 54-59.
28. M. Leskovic, Karakterizacija površine, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, 2014./2015. str. 34-36.
29. Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 95 (1805), 65-87.
30. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf> (pristupljeno 20.lipnja 2018.)
31. Perlog, M., Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO₂ fotokatalitičkih nanokompozita, FKIT, Zagreb, 2015.
32. <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm> (pristup 20. lipnja 2018.)

ŽIVOTOPIS

Mario Petričević [REDACTED] Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije upisao je 2012. godine preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon završenog preddiplomskog studija sa završnim radom *Utjecaj hrapavosti površine na svojstva samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina*, pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Helene Otmačić Ćurković, 2016. godine upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala.

Tijekom diplomskog studija radio je kao demonstrator na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sudjelovao je na 12.Susretu mladih kemijskih inženjera, 2018. godine s radom *Utjecaj hrapavosti površine na svojstva samoorganizirajućih filmova stearinske kiseline*.