

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Petra Kostanjevečki

**RAZVOJ NOVE, NETOKSIČNE TEHNIKE MODIFIKACIJE  
POVRŠINE ČELIKA S CILJEM POBOLJŠANJA  
KOROZIJSKE STABILNOSTI U MORSKOM OKOLIŠU**

Zagreb, 2016.

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom doc. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.*

## Popis oznaka

---

$b_a$	nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek
$BK$	brzina korozije, mm/god
$b_k$	nagib katodnog Tafelovog pravca, V/dek
$C_{dl}$	kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F cm <sup>-2</sup>
$E$	potencijal, V
$E_{kor}$	korozijski potencijal, V
$EM$	ekvivalentna masa
$E_{ok}$	potencijal otvorenog kruga, V
$F$	Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4$ C/mol
$I$	jakost struje, A
$I_{kor}$	jakost korozijske struje, A
$j$	gustoća struje, A/cm <sup>2</sup>
$j_0$	gustoća struje izmjene, A/cm <sup>2</sup>
$j_{kor}$	gustoća korozijske struje za netretirani uzorak, A/cm <sup>2</sup>
$K_1$	konstanta, $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3}$ mm g/ $\mu$ A cm god
$R$	opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J/K mol
$R_{el}$	otpor elektrolita, $\Omega$ cm <sup>2</sup>
$R_p$	polarizacijski otpor, $\Omega$ cm <sup>2</sup>
$S$	površina elektrode, cm <sup>2</sup>
$T$	termodinamička temperatura, K
$Z$	djelotvornost inhibitora, %
$Z$	impedancija, $\Omega$ cm <sup>2</sup>
$ Z $	apsolutna vrijednost impedancije, $\Omega$ cm <sup>2</sup>
$z$	broj elektrona
$\alpha$	koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
$\gamma_{lv}$	slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N/m
$\gamma_{sl}$	slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina, N/m
$\gamma_{sv}$	slobodna energija međupovršine krutina/para, N/m
$\Delta E$	razlika potencijala, V
$\Delta j$	razlika gustoća struje, A/cm <sup>2</sup>
$\eta$	prenapon, $\eta = E - E^0$ , mV
$\theta_Y$	Youngov kontaktni kut, °
$\rho$	gustoća metala, g/cm <sup>3</sup>

## Sadržaj rada

---

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJA I CILJEVI RADA</b> .....	3
<b>2.1. Ciljevi rada</b> .....	3
<b>2.2. Korozija i klasifikacija korozivskih procesa</b> .....	4
2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja.....	4
2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozivskog oštećenja.....	5
2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama .....	6
2.2.4. Korozija u morskoj vodi .....	6
<b>2.3. Nehrđajući čelik</b> .....	9
2.3.1. Sastav i uloga legirajućih elemenata .....	9
2.3.2. Primjena nehrđajućeg čelika .....	11
2.3.3. Korozija nehrđajućeg čelika.....	11
<b>2.4. Zaštita od korozije</b> .....	12
2.4.1. Podjela inhibitora korozije .....	13
2.4.2. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije.....	14
2.4.3. Modifikacija površinskog sloja metala .....	14
2.4.4. Karboksilne kiseline.....	15
2.4.4.1. Stearinska kiselina .....	16
2.4.5. Fosfonske kiseline .....	16
2.4.5.1. Oktadecil fosfonska kiselina.....	17
2.4.6. Samoorganizirajući monoslojevi.....	18
2.4.6.1. Način formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metala .....	19
<b>3. MATERIJALI I METODE RADA</b> .....	20
<b>3.1. Provedba eksperimenta</b> .....	20
3.1.1. Postupak izrade radnih elektroda .....	20
3.1.2. Priprema otopina .....	20
3.1.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva .....	21

<b>3.2. Elektrokemijska mjerenja .....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	24
3.2.2. Metoda linearne polarizacije .....	27
3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	29
<b>3.3. Analiza površinskih karakteristika .....</b>	<b>31</b>
3.3.1. Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija.....	31
3.3.2. Goniometrija .....	32
3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija .....	33
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na uzorcima oksidiranim različitim temperaturama .....</b>	<b>35</b>
4.1.1. Stearinska kiselina.....	35
4.1.1.1. Utjecaj temperature oksidacije na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva.....	36
4.1.2. Oktadecil fosfonska kiselina .....	39
4.1.2.1. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva.....	39
<b>4.2. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na kemijski oksidiranim uzorcima .....</b>	<b>40</b>
4.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom .....	40
4.2.2. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom i vodikovim peroksidom.....	41
4.2.2.1. Utjecaj koncentracije cerijeva klorida heptahidrata na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva .....	41
4.2.2.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	44
4.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom, vodikovim peroksidom i dušičnom kiselinom .....	46
4.2.3.1. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	49
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na uzorcima oksidiranim različitim temperaturama .....</b>	<b>51</b>
5.1.1. Stearinska kiselina.....	51

5.1.1.1. Utjecaj temperature oksidacije na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva.....	52
5.1.2. Oktadecil fosfonska kiselina .....	53
5.1.2.1. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva.....	54
<b>5.2. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na kemijski oksidiranim uzorcima .....</b>	<b>54</b>
5.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom.....	54
5.2.2. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom i vodikovim peroksidom .....	55
5.2.2.1. Utjecaj koncentracije cerijeva klorida heptahidrata na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva.....	55
5.2.2.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	57
5.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom, vodikovim peroksidom i dušičnom kiselinom .....	59
5.2.3.1. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva.....	60
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>62</b>
<b>7. ZAHVALE .....</b>	<b>64</b>
<b>8. POPIS LITERATURE.....</b>	<b>65</b>
<b>9. SAŽETAK.....</b>	<b>69</b>
<b>10. SUMMARY.....</b>	<b>70</b>
<b>11. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>71</b>

## 1. UVOD

Morska voda je korozivan medij koji zbog kloridnih iona izrazito agresivno djeluje na industrijsku opremu, kao što su rashladni sustavi i postrojenja za desalinizaciju. Kako je nužno da industrijska postrojenja rade sigurno i isplativo, vrlo često se za izvedbu postrojenja koriste visokootporne legure poput nehrđajućeg čelika 1.4404. Osim u industriji, navedena legura ima široku primjenu u medicini kao biomaterijal za izradu kirurških implanata. Međutim, ovaj materijal je sklon lokaliziranoj koroziji u kloridnom mediju zbog pucanja pasivnog oksidnog filma, što uzrokuje propadanje materijala i otpuštanje Fe, Cr i Ni iona koji mogu djelovati kao alergeni i kancerogeni. Stoga se nameće potreba za modifikacijom površine nehrđajućeg čelika s ciljem povećanja korozijske otpornosti.

Kako bi se produljio vijek trajanja metalnih konstrukcija i smanjili proizvodni ekonomski gubici, vrlo često se u industrijskim sustavima koriste inhibitori korozije. U današnje je vrijeme nužna zamjena do sada primjenjivanih toksičnih i kancerogenih inhibitora korozije. Stoga je modifikacija površinskog sloja metala razvojem novih ekoloških i ekonomski prihvatljivih metoda zaštite, posebice u morskoj vodi, jedan od izazova s kojim se susreću korozijski inženjeri.

U ovom radu, za modifikaciju površinskog sloja kao alternativa visoko djelotvornom, ali kancerogenom  $\text{Cr}^{6+}$ , korišten je ekološki prihvatljiv cerijev klorid heptahidrat. Istraživanja na aluminiju<sup>1,2,3</sup> su pokazala da, kada su u korozivnom mediju prisutne soli cerija, na površini metala dolazi do nastanka zaštitnog sloja cerijeva oksida. Podaci o tome da li se na sličan način može zaštititi i nehrđajući čelik su vrlo oskudni zbog čega je ta mogućnost istražena u ovome radu. Drugi ispitani tip ekološki prihvatljive zaštite je modifikacija metalne površine tankim uređenim nano filmom organskih molekula, samoorganizirajućim monoslojem, koji sprječava prodiranje vode i agresivnih iona do površine metala. Stearinska i oktadecil fosfonska kiselina izabrane su za istraživanja jer su netoksični spojevi te pokazuju sposobnost stvaranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metalnih oksida. Navedene kiseline karakterizira i završna metilna skupina koja modificiranu površinu čini hidrofobnom što doprinosi povećanju korozijske otpornosti materijala.

U do sada provedenim istraživanjima utvrđeno je kako se na površini nehrđajućeg čelika 1.4404 adsorpcijom organskih kiselina formiraju samoorganizirajući monoslojevi, međutim nije ispitivana njihova stabilnost u korozivnom mediju kao ni utjecaj stanja metalne podloge

na svojstva sloja. Ovi parametri ključni su kako bi ispitivani zaštitni sustavi imali praktičnu primjenu u industriji i medicini, što je predmet ovog rada.



## **2. TEORIJA I CILJEVI RADA**

### **2.1. Ciljevi rada**

Cilj ovog rada je pronaći najpogodniju metodu stvaranja zaštitnog oksida te formiranja uređenih i stabilnih samoorganizirajućih monoslojeva dugolančanih karboksilnih i fosfonskih kiselina na površini nehrđajućeg čelika 1.4404.

Također je cilj odrediti na koji način oksidacija metalne površine utječe na formiranje filmova ispitivanih kiselina. Potrebno je pronaći optimalan postupak kemijske oksidacije koji bi bio alternativna zamjena za klasičnu oksidaciju na različitim temperaturama, čime bi postupak trajao kraće, zahtijevao manje energije te na taj način postao isplativijim i primjenjivim u industriji. Osnovna svrha je ustanoviti optimalan postupak oksidacije na ekološki, a ujedno i ekonomski prihvatljiv način.

Nakon što se definiraju optimalni uvjeti formiranja filmova, cilj je usporediti površine netretiranih i tretiranih uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o udjelu pojedinog elementa na površini ispitivanog uzorka. Također je potrebno analizirati površinu Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom te goniometrijom kako bi se ustanovilo formira li se na površini metala zaštitni film i kakvi su njegovi adhezijski parametri.

Krajnji cilj ovog rada je poboljšati korozijsku otpornost nehrđajućeg čelika u kloridnom mediju primjenom nanostrukturiranog zaštitnog sloja te ispitati trajnost dobivene zaštite u otopini koja simulira morsku vodu što je ključno za primjenu u praksi.

## 2.2. Korozija i klasifikacija korozijskih procesa

Korozija se definira kao nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.<sup>4</sup> To je spontani i ireverzibilan proces koji je posljedica težnje povratka metala u stanje niže energije, odnosno u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali).

Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal, moraju se podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije, prilikom čega je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. To smanjenje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije.<sup>5</sup>

Određeni metalni materijali poput zlata i platine imaju nisku tendenciju prema koroziji, no to se odražava na njihovu cijenu pa se u praksi koriste druge vrste metalnih konstrukcijskih materijala koji su jeftiniji. Iz tog razloga je potrebno u što većoj mjeri smanjiti brzinu korozijskog procesa kako bi konstrukcije bile dugotrajnije i da se troši manje ruda te energije potrebne za njihovu preradu.

Korozijski procesi klasificiraju se prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada te korozivnim sredinama.<sup>4</sup>

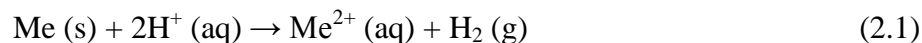
### 2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska.<sup>4</sup>

Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline pa podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. To je korozija u neelektrolitima i suhim plinovima. Otpori odvijanju kemijske korozije su najčešće niska energijska razina reaktanata i zaštitna svojstva čvrstih korozijskih produkata.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Više od 95 % korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Ova vrsta korozije metala je kemijski redukcijsko - oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit.

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:



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

1. anodni proces:



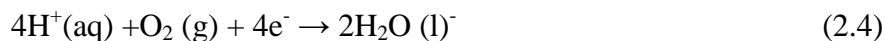
2. katodni proces:

- u kiselom mediju: katodna reakcija odvija se uz razvijanje plinovitog vodika:

a) bez kisika:



b) s kisikom:



- u neutralnom mediju: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:



### 2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema izgledu korozijskog napada korozija može biti: jednolika, pjegasta, jamasta, točkasta ili igličasta (engl. *pitting*), interkristalna i transkristalna. Jednolika korozija je najčešći i najmanje štetan oblik korozijskog napada koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Pjegasta korozija plitko zahvaća samo anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja karakteristične pjege na površini metala što rezultira neestetiskim izgledom metala. Jamasta korozija je po vanjskom izgledu vrlo slična pjegastoj koroziji, ali prodire dublje u metal pa je prema tome štetnija. Točkasta ili igličasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje destruktivno prodiranjem duboko u masu metala, a perforacija samo jednog „pita“ može dovesti do pucanja konstrukcije. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom. Transkristalna korozija je opasna vrsta korozije jer zahvaća poput presjeka veći broj kristalita materijala.<sup>4</sup>

### 2.2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

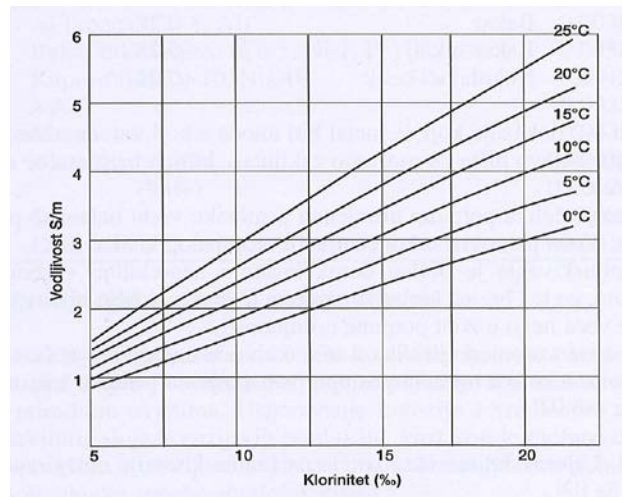
Prema korozivnim sredinama razlikuju se: atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitičkim tekućinama te korozija u elektrolitima. Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a posljedica je djelovanja dvaju čimbenika, vlage i kisika. Ova vrsta korozije izrazito je jaka u industrijskim zonama te primorskim predjelima.<sup>4</sup>

Korozija metala u tlu obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potpomognute djelovanjem vodene faze na površini metala. Na te procese utječu: vrsta tla, sadržaj vlage u tlu, pristup kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološki i kemijski sastav tla, sadržaj topljivih iona, pH vrijednost tla i slični parametri. Korozija u suhim plinovima je kemijska korozija kod koje pri visokim temperaturama i djelovanju plinova nastaju na metalima oksidi i drugi kemijski spojevi, ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je također kemijska korozija, a česta je u nafti i raznim organskim otapalima. U prisutnosti vlage i anorganskih soli, kemijska korozija prelazi u intenzivnu elektrokemijsku koroziju. Korozija u elektrolitima je izrazito elektrokemijska korozija, a dijeli se na koroziju u vodenim otopinama kiselina, lužina i soli.<sup>4</sup>

### 2.2.4. Korozija u morskoj vodi

Morska voda je jedan od najagresivnijih medija u prirodi, a pokriva preko dvije trećine zemljine površine.<sup>3</sup> Osim što se u moru ili uz more nalaze brojne konstrukcije u sklopu različitih industrijskih postrojenja, morska voda ima veliku ulogu u procesima, kao što je primjerice desalinizacija, pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi. Nehrđajući čelik je jedna od rijetkih legura koje pokazuju djelomično dobru otpornost na proces korozije u morskoj vodi, no kako bi se navedenom materijalu produžio životni vijek, potrebno je provesti adekvatnu zaštitu od korozije.

Za koroziju u morskoj vodi je vrlo važna veličina električna vodljivost spomenutog elektrolita, koja ovisi o koncentraciji klorida i temperaturi.<sup>6</sup> Na slici 2.1. prikazan je odnos između električne vodljivosti i koncentracije klorida pri raznim temperaturama, a može se zaključiti kako vodljivost raste s porastom temperature i kloriniteta.



Slika 2.1. Ovisnost vodljivosti o koncentraciji klorida u morskoj vodi na raznim temperaturama<sup>6</sup>

Otopljeni kisik je također vrlo važan faktor za koroziju metala uronjenog u morsku vodu. Pri uobičajenom salinitetu (35 ‰) u ravnoteži s atmosferskim zrakom, morska voda sadrži količine otopljenog kisika prikazan u tablici 2.1.

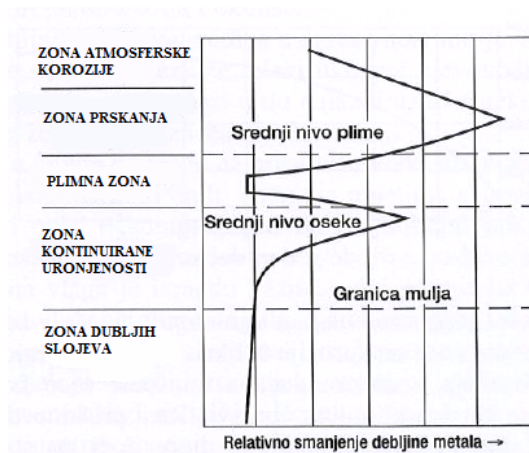
Tablica 2.1. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode, pri uobičajenom salinitetu (35‰) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom<sup>6</sup>

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

Važan faktor za brzinu korozije je i električni potencijal metala u morskoj vodi. Ovo je naročito važno onda kad su dva ili više metala međusobno spojeni u istom sustavu. Potencijal većine metala uronjenih u morsku vodu nije konstantan i ovisi o sadržaju kisika, brzini vode, temperaturi te o metalurškim osobinama metala.<sup>6</sup>

Korozija metala ovisi o njegovom položaju unutar različitih morskih zona. Brzina korozije potpuno uronjenog metala u morsku vodu nalazi se pod katodnom kontrolom, a ona ovisi o koncentraciji otopljenog kisika. U zoni zapljuskivanja je veliki dotok kisika i neprekidno vlaženje metala morskom vodom pa je i brzina korozije najveća. U tom području brzina korozije je za red veličine veća nego u zoni potpune uronjenosti. Korozija potpuno uronjenog metala u morsku vodu u početnoj je fazi vrlo velika, ali se tijekom nekoliko mjeseci postupno smanjuje na približno konstantnu vrijednost. Usporavanje korozije s vremenom treba pripisati stvaranju zaštitnog sloja korozijskih produkata, kroz koji je otežana difuzija kisika do metalne površine. Korozija se usporava i zbog prijanjanja bioloških organizama na površinu metala,

koji također sprečavaju dotok kisika. Na slici 2.2. prikazana je ovisnost brzine korozije metala s obzirom na različite morske zone.



Slika 2.2. Ovisnost brzine korozije u ovisnosti o različitim morskim zonama<sup>6</sup>

### 2.3. Nehrđajući čelik

U današnje se vrijeme metali vrlo rijetko koriste u čistoj formi, već se legiraju različitim elementima kako bi se postigla bolja svojstva konstrukcijskih materijala.

Nehrđajući čelik proizvodi se otapanjem kroma u željezu, a pripada u skupinu visokolegiranih čelika koji sadrži  $\leq 0,2$  % ugljika. Potrebna čvrstoća i otpornost prema koroziji postiže se dodatkom nikla, mangana, kroma, molibdena, titana i sličnih metala. Osnovna karakteristika nehrđajućih čelika je da sadržaj kroma mora biti iznad granice pasivnosti, odnosno više od 12 %.<sup>4</sup>

Zahvaljujući legirajućim elementima nehrđajući čelik pokazuje korozijsku otpornost u brojnim oksidirajućim medijima kao i u vlažnoj atmosferi, različitim vodenim otopinama soli, organskim i anorganskim kiselinama, lužinama i slično. Klorovodična te sumporna kiselina srednjih koncentracija pri povišenim temperaturama depasiviraju nehrđajuće čelike što dovodi do opće korozije. Od potpune depasivacije mnogo je opasnija lokalna aktivacija nehrđajućih čelika koja uzrokuje opasne oblike mjestimične korozije kao što su igličasta korozija i interkristalna korozija. Ove vrste mjestimične korozije nastaju obično u morskoj vodi i u drugim otopinama klorida.<sup>4</sup>

#### 2.3.1. Sastav i uloga legirajućih elemenata

Prema sastavu i strukturi nehrđajući čelici mogu biti feritni, perlitni, martenzitni i austenitni kao i feritno – austenitni (duplex čelici). Feritni čelici sadrže manje od 0,10 % ugljika i 13 – 17 % kroma. Austenitni čelici su krom – nikal čelici koji također sadrže ispod 0,10 % ugljika, 18 % kroma te 8 % nikla. Neki austenitni čelici sadrže pored 18 % kroma, 10 % nikla i 2 % molibdena.<sup>4</sup>

Svaki element kojim se legira željezo ima određenu ulogu, a to su:<sup>7</sup>

- Ugljik (C) – uvijek prisutan element u nehrđajućim čelicima čiji je udio vrlo nizak, osim kod martenzitnih čelika u kojima ima ulogu povećanja čvrstoće i tvrdoće. Ukoliko se ugljik veže s kromom, može štetno utjecati na stvaranje pasivnog sloja.
- Krom (Cr) – visoko reaktivni element koji je odgovoran za stvaranje pasivnog sloja na površini nehrđajućeg čelika. Kada udio kroma dosegne minimalno 10,5 %, gotovo trenutno se stvara ljepljivi i netopljivi površinski film koji sprječava daljnju difuziju

kisika na površinu i sprječava oksidaciju željeza u matrici legure. Općenito vrijedi pravilo da s porastom udjela kroma raste otpornost čelika.

- Nikal (Ni) – pojavljuje se gotovo u svim čelicima, a njegova prisutnost rezultira stvaranjem austenitne strukture koja materijalu daje visoku čvrstoću, duktilnost i tvrdoću. Iako nema direktan utjecaj na razvoj pasivnog sloja na površini materijala, rezultira značajnim poboljšanjem otpornosti na djelovanje kiselina, posebice na sumpornu.
- Molibden (Mo) – dodatak u Cr – Fe – Ni matricu povećava se 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.
- Silicij i bakar (Si, Cu) – mala količina ovih elemenata dodaje se 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 povećava otpornost na jamičastu te interkristalnu koroziju.
- Niobij (Nb) – dodatkom se sprječava interkristalna korozija, posebice kod visokih temperatura, primjerice poslije zavarivanja. Pomaže i 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) – glavni element koji se koristi za stabilizaciju nehrđajućeg čelika prije uporabe AOD (engl. *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 sprječava nastajanje kromovih karbida čije je štetno djelovanje prethodno opisano.
- Sumpor (S) – koristi se za poboljšanje obradivosti materijala, međutim smanjuje otpornost na jamičastu koroziju.



### **2.3.2. Primjena nehrđajućeg čelika**

U ovom radu provedena su istraživanja na nehrđajućem čeliku 1.4404 koji uz primjenu kao konstrukcijski materijal, ima primjenu i u biomedicini kao kirurški implantantni materijal za pločice lubanje, ortopedske pločice, zubne implantate, proteze i slične svrhe zbog niske cijene, lagane proizvodnje i biokompatibilnosti.<sup>8,9</sup> Međutim, ljudsko tijelo je elektrolit s promjenjivim pH, temperaturom te raznim agresivnim ionima koji mogu uzrokovati mehaničko propadanje implantata kao posljedica djelovanja korozivskih procesa. Štoviše, elektrokemijska korozija implantata od nehrđajućeg čelika u fiziološkom okruženju dovodi do otpuštanja željeznih, niklenih i kromovih iona koji mogu djelovati kao alergeni i kancerogeni.<sup>8,9</sup> Iz tog razloga postoji potreba za razvoj površine koja će biti inertna na interakciju sa stanicama i tkivom u okolini metala, čime se osigurava njegova biokompatibilnost i učinkovitost implantata. Veliki potencijal zaštite metalnih konstrukcija i implantatnih materijala imaju samoorganizirajući monoslojevi jer je prvenstveno riječ o ekološkoj, a potom i ekonomski prihvatljivoj metodi zaštite od korozije.

### **2.3.3. Korozija nehrđajućeg čelika**

Nehrđajući čelik je otporan na koroziju pod djelovanjem različitih okolišnih uvjeta što ga čini često primjenjivim u praksi. Vrlo često se koristi kao konstrukcijski materijal u okolišu gdje su prisutni izrazito agresivni kloridni ioni jer sadrži niski udio ugljika te legirajuće elemente Mo i Mn što ga čini otpornijim na koroziju u usporedbi s drugim metalnim materijalima. Ipak, i nehrđajući čelik može podlijeći lokaliziranoj koroziji u prisutnosti klorida. Iz tog razloga javlja se potreba za zaštitom takve vrste materijala jer mu se na taj način produljuje životni vijek, troši manje sirovina i energije.

Metali, kao nehrđajući čelik i aluminij, koji su radi stvaranja zaštitnog pasivnog sloja korozivski stabilni u morskoj vodi, podložni su intenzivnoj koroziji u uskim zazorima. Za održavanje stabilnog pasivnog sloja potreban je stalan i obilan dotok kisika. Ako se kisik iz mirujuće morske vode u pukotini troši na obnavljanje defekata u pasivnom sloju brže no što dotiče svježja količina kisika iz okoliša, u zazoru nastaju uvjeti za intenzivnu koroziju. Između slabo ozračenog zazora i ostalog dijela metala, koji je u kontaktu s morskom vodom zasićenom kisikom, formira se članak diferencijalne aeracije u kojem je zazor anoda, obično

male površine, a velika površina ostalog dijela konstrukcije katoda. Gustoća korozivne struje je radi male površine anode vrlo velika i korozija je vrlo intenzivna.<sup>6</sup>

#### 2.4. Zaštita od korozije

Metalne materijale se od korozivnih procesa može zaštititi elektrokemijski, obradom korozivne sredine te upotrebom prevlaka. Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti anodna i katodna.<sup>4</sup>

Katodna zaštita je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog pola izvora istosmjernog struje (zaštita narinutom strujom), bilo iz neplemenitijeg metala (tzv. protektora) sve dok potencijal objekta ne padne niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozivnog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun.<sup>5</sup>

Anodna zaštita je proces anodne polarizacije metala u elektrolitu, odnosno pomak njegovog potencijala u pozitivnom smjeru čime se načelno ubrzava korozija ionizacijom u katione jer se metalu oduzimaju elektroni. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit, gustoća korozivne struje pada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom, nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem.<sup>5</sup>

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure 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.<sup>4</sup>

Korozivno djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god). Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a u pravilu se radi o stvaranju barijere (tankog filma organskog inhibitora ili sloja korozivnih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Prema načinu djelovanja inhibitori se dijele na anodne, katodne i mješovite (anodno – katodne).<sup>5</sup>

### 2.4.1. Podjela inhibitora korozije

Anodni inhibitori sprečavaju ionizaciju metala, odnosno na anodnim mjestima stvaraju filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Kod anodnih inhibitora je potrebno osobito voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju primjerice jamičastu koroziju pa se stoga nazivaju i „opasni“ inhibitori. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, nitriti, molibdati, volframati i vanadati. Zbog otrovnosti nastoje se kromati i nitriti zamijeniti sličnim bezopasnim tvarima. U anodne inhibitore se ubrajaju i tzv. taložni inhibitori. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na - silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata. Premala koncentracija taložnih inhibitora ne može uzrokovati jamičastu koroziju, a primjenjuju se za zaštitu od korozije konstrukcija koje se nalaze u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim sredinama.<sup>10</sup>

Katodni inhibitori izravno usporavaju katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Najvažniji katodni inhibitori su spojevi sa arsenom, bizmutom, antimonom te taložni silikati i polifosfati.

Mješovite inhibitore čine organski spojevi koji se teže gomilaju na metalnoj površini. Najvažniji su mješoviti inhibitori amini, amidi, sumporni i fosforni spojevi. Najveći stupnjevi inhibicije postižu se sumpornim i fosfornim spojevima, ali su oni otrovniji od ostalih pa ih se treba koristiti sa povećanim oprezom. Potrebno je napomenuti da kao inhibitori služe i prirodne makromolekule koloidnog karaktera, poput škroba, dekstrina, želatine, tanina.<sup>10</sup>

Prilikom zaštite metala pomoću inhibitora vrlo se često istovremeno primjenjuju dva ili više inhibitora koji tada povećavaju stupanj inhibicije, odnosno djeluju sinergetski.

Kod inhibitora korozije vrlo je važna veličina djelotvornost dobivene zaštite koja se računa prema izrazu (2.6.) :

$$Z = \frac{\dot{J}_{kor(netretirani)} - \dot{J}_{kor(tretirani)}}{\dot{J}_{kor(netretirani)}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

### 2.4.2. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Istraživanja mehanizma korozijske inhibicije adsorpcijom inhibitora na metalnu površinu su vrlo zahtjevna zbog kompleksnosti kemijske strukture inhibitora koji se koriste u industriji. Među brojnim organskim spojevima koji su testirani i primijenjeni u industriji kao inhibitori korozije, mali je broj onih koji su netoksični. U posljednja dva desetljeća, istraživači u području korozijskih inhibitora orijentirani su na upotrebu jeftinih, djelotvornih molekula koji imaju nizak ili nemaju utjecaj na okoliš.<sup>9</sup>

Stoga je korištenje netoksičnih inhibitora postalo jedan od glavnih zahtjeva za odabir inhibitora korozije. Shodno tome, biološke molekule koje se nalaze u prirodi imaju veliki potencijal zamijeniti do sada korištene inhibitore korozije.<sup>11</sup> Zbog strogih ekoloških ograničenja u industrijskom ispustu otpadnih voda, prethodno primijenjene anorganske tvari zamijenjene su fosfonatima. Primjena fosfonskih kiselina kao inhibitora se naširoko koristi i to je jeftin način zaštite metala od korozije. Derivati fosfonskih kiselina mogu sami ili u kombinaciji s nekim aditivom efikasno inhibirati koroziju metala.<sup>9</sup>

Samoorganizirajući monoslojevi dugolančanih karboksilnih i fosfonskih kiselina predstavljaju dobru alternativu komercijalnim inhibitorima korozije jer su jednostavni za pripremu, ne djeluju štetno na okoliš, a daleko najveća prednost je mali utrošak kemikalija za prekrivanje velikih površina.

### 2.4.3. Modifikacija površinskog sloja metala

Modifikacija površinskog sloja postaje sve važnija zbog povećanja korozijske otpornosti mnogih vrsta materijala, a da se pri tome ne mijenjaju prirodna fizikalna i mehanička svojstva materijala. U prošlosti su materijali često bili štice postupkom kromiranja, no ustanovljeno je da je  $\text{Cr}^{6+}$  kancerogen i štetan za ljudsko zdravlje te okoliš, stoga su takve tvari zabranjene Europskim regulativama.<sup>12</sup> Iz tog razloga javila se potreba za zamjenom kroma komponentama koje su njemu slične, kao što su: molibdati, vanadijeve soli, permanganati, cirkonijeve i titanove soli, kobaltove soli te soli rijetkih zemnih metala.<sup>13</sup>

Stvaranje oksida cerija na površini metala pripada u napredne suvremene metode korozijske zaštite metala i legura. Dosadašnjim istraživanjima u literaturi nije do kraja razjašnjen utjecaj soli rijetkih zemnih metala u inhibiciji korozije. Prihvaćeno je da njihova prisutnost

poboljšava korozivnu stabilnost metala i legura te su zbog toga obećavajuća alternativa tradicionalnim  $\text{Cr}^{6+}$  tretmanima.

#### 2.4.4. Karboksilne kiseline

Skupini karboksilnih kiselina pripadaju masne kiseline čija je opća formula  $\text{R-COOH}$ , pri čemu je R- alkil, a  $-\text{COOH}$  karboksilna skupina karakteristična za sve karboksilne kiseline.<sup>14</sup>

Karboksilne kiseline pripadaju najvažnijim kiselinama u organskoj kemiji, ubrajaju se među prve tipove organskih spojeva koje su kemičari proučavali jer se nalaze u mnogim prirodnim materijalima.<sup>15</sup> Velika većina prirodnih masnih kiselina ima parni broj ugljikovih atoma zato što se u biosintezi uključuje acetyl - koenzim A koji pridonosi sa skupinom od dva atoma ugljika.<sup>15,16</sup> Industrijski, masne se kiseline proizvode hidrolizom estera koji se povezuju s mastima ili biološkim uljima uklanjanjem alkohola glicerola.<sup>16</sup>

Fizikalna svojstva masnih kiselina ovise o duljini lanca, stupnju nezasićenosti i razgranatosti lanca. Kiseline s kratkim lancem su kapljevine oštrog mirisa topive u vodi. Porastom duljine lanca talište im raste, a topivost u vodi pada. Topivost masnih kiselina manje molekulske mase posljedica je međumolekularnih vodikovih veza. Masne kiseline dijelimo na zasićene i nezasićene masne kiseline. Nezasićene masne kiseline i one s razgranatim lancem imaju niže talište.<sup>15</sup>

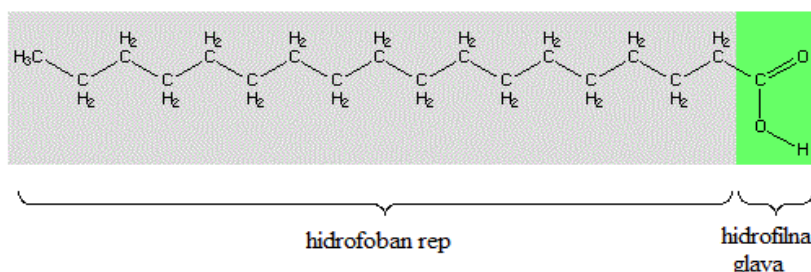
Zasićene masne kiseline ne sadrže dvostruke kovalentne veze ili druge funkcionalne skupine u molekularnom lancu. Zasićenost se odnosi na vodik koji se u maksimalnom mogućem broju veže na ugljikove atome u lancu (osim kod karboksilne skupine  $-\text{COOH}$ ), tj. ugljikovi atomi dijele maksimalno jedan elektronski par (jednostruko povezani) u kovalentnoj vezi.<sup>15,16</sup>

Nezasićene masne kiseline su kiseline oblika sličnog zasićenim, osim što kod njih postoji jedna ili više alkenih funkcijskih skupina unutar lanca gdje svaki alken zamjenjuje jednostruku ugljikovu vezu s dvostrukom vezom, što znači da dva atoma ugljika dijele dva elektronska para (dvostruko povezani) u kovalentnoj vezi.<sup>15,16</sup>

### 2.4.4.1. Stearinska kiselina

Stearinska kiselina (oktadekanska kiselina) je viša masna zasićena kiselina s lancem koji sadrži osamnaest ugljikovih atoma,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . Bijeli je zrnasti prah masna opipa, netopljiv u vodi, a topljiv u organskim otapalima. U obliku estera s glicerolom pojavljuje se praktički u svim biljnim i životinjskim mastima što je čini ekonomski i ekološki prihvatljivom.<sup>17,18</sup> Talište stearinske kiseline iznosi oko  $69^\circ\text{C}$  pri atmosferskome tlaku dok je vrelište na  $376^\circ\text{C}$ . Topivost u vodi pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $0,597 \text{ mg/L}$ .<sup>17</sup>

Primjena stearinske kiseline temelji se na bifunkcionalnome karakteru, polarnoj (hidrofilnoj) glavi koja može biti pričvršćena na metalnim kationima i topiva je u vodi te nepolarnog (hidrofobnog) lanca koji je topiv u organskim otapalima, odnosno netopiv u vodi (slika 2.3.).



Slika 2.3. Struktura stearinske kiseline uz prikaz bifunkcionalnog karaktera<sup>17</sup>

Stearinska kiselina se uglavnom koristi u proizvodnji detergenata, sapuna, šampona, proizvoda za brijanje, svijeća, farmaceutika i sličnih proizvoda. Sapuni se ne dobivaju direktno od stearinske kiseline, već indirektno saponifikacijom triglicerida koji se sastoje od estera stearinske kiseline. Koristi se još i u proizvodnji gipsanih kalupa, olovnih baterija, kao učvršćivač bombona zajedno sa šećerom te kao premaz metalnog praha u pirotehnici u svrhu sprječavanja oksidacije.

### 2.4.5. Fosfonske kiseline

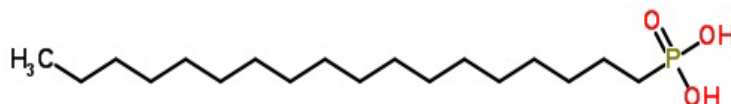
Fosfonske kiseline su oksokiseline u kojima je jedan kisikov atom vezan dvostrukom kovalentnom vezom i dvije hidroksilne skupine vezane su jednostrukim kovalentnim vezama na nesupstituirani ili supstituirani fosforov atom. One su organski spojevi koji sadrže  $\text{R-PO}(\text{OH})_2$  skupine, gdje R može biti alkilni lanac ili aromatski prsten. Na sobnoj temperaturi su u krutom stanju te imaju svojstvo stabilnosti u agresivnim uvjetima poput dugotrajnog izlaganja visokim temperaturama. Topljive su u polarnim otapalima, a neke i u vodi, što ovisi

o R skupni vezanoj za fosfonsku skupinu. Postižu snažne interakcije s površinama zbog čega se očekuje malo ili nikakvo otpuštanje metalnih iona u okoliš čak i u ekstremnim uvjetima. Većina metalnih materijala prekrivena sa samoorganizirajućim monoslojevima fosfonata pokazuju povećanu hidrofobnost.<sup>19</sup>

Fosfonske kiseline također spadaju u skupinu ekološki prihvatljivih organskih kiselina koje mogu stvarati samoorganizirajuće monoslojeve na površini metalnih oksida. Na mehanizam kemisorpcije fosfonskih kiselina na metalne okside uvelike utječu reakcijski uvjeti, kao što su temperatura, pH vrijednost, koncentracija i vrsta otapala, vrsta metalnog oksida i slično. Prisutnost tri kisikova atoma u adhezijskoj skupini omogućava fosfonskim kiselinama mono, bi- i tridentatni način vezanja u kombinaciji s mogućim elektrostatskim i interakcijama vodikovim vezama. U pravilu, sva tri kisikova atoma mogu se vezati na isto mjesto na metalu (kelacija) ili se povezati na različite atome metala na površini.<sup>20</sup>

#### 2.4.5.1. Oktadecil fosfonska kiselina

Prema literaturi su fosfonske kiseline jače od karboksilnih što bi trebalo utjecati na njihovo bolje vezanje na površinu metala i metalnih oksida<sup>21,22</sup> pa je u ovom radu za formiranje samoorganizirajućih monoslojeva korištena oktadecil fosfonska kiselina (engl. *Octadecylphosphonic acid*, ODPA), čija je struktura prikazana na slici 2.4.



Slika 2.4 Struktura oktadecil fosfonske kiseline<sup>23</sup>

Molekulska formula ODPA je  $C_{18}H_{39}O_3P$ , a molekulska masa iznosi 334,5 g/mol. Modificirane površine na kojima se koriste ugljikovodici koji sadrže fluor pokazuju veću hidrofobnost, uz veći iznos kontaktnog kuta, što znači da je kvašenje površine manje što pridonosi povećanju korozijske otpornosti.<sup>24</sup>

#### 2.4.6. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi ili skraćeno SAM - ovi (engl. *Self - Assembled Monolayers*) organizirane su molekulske strukture formirane adsorpcijom površinski aktivne tvari na čvrstu površinu.<sup>22</sup> Početak razvoja samoorganizirajućih monoslojeva počinje 1946. godine kada William Albert Zisman objavljuje pripravu monomolekularnog sloja adsorpcijom površinski aktivne tvari na čistoj metalnoj površini. Razvojem područja došlo je do novih spoznaja i postignuća pa se danas mogu stvarati monoslojevi raznih spojeva poput masnih kiselina, silana, benzotiazola, tetradekanske kiseline i dr. na površinama raznih metala i njihovih oksida poput aluminijskog bakra, željeza, njihovih legura te srebra i zlata.<sup>22</sup>

Samoorganizirajući monoslojevi pronalaze primjenu u raznim područjima poput biologije, elektronike, mikroelektromehaničkim i nanoelektromehaničkim sustavima te u elektrokemiji. Primjenu pronalaze zbog malog utroška kemikalije, kontrole vlaženja i prijanjanja, otpornosti na kemikalije i molekularnog prepoznavanja za nanosenzore te nano proizvodnju. Mali utrošak kemikalija, što znači i jeftinija zaštita, su glavni razlozi zbog kojih se SAM - ovi sve više koriste u zaštiti od korozije. Kada djeluju kao zaštitne prevlake, SAM - ovi su fizičke barijere koje blokiraju pristup uzročnika korozije na zaštićene površine sa učinkovitosti zaštite koja je ovisna o duljini alifatskog lanca i prirodi skupine repa.<sup>25</sup>

Studije o utjecaju veličine lanca na svojstva SAM filmova pokazale su da korištenje dugolančanih molekula povećava životni vijek premaza i učinkovitost zaštite, vjerojatno zbog kondenzacije kompaktnih i kristaličnih monoslojeva.<sup>25,26</sup> Druge studije, uzimajući u obzir SAM - ove sa sličnim duljinama alifatskog lanca, pokazale su da skupina repa može biti optimirana na različite načine. Korištenje hidrofobnih skupina pospješuje svojstva zaštite od korozije poboljšanjem učinka barijere, ali jednom kada korozija počne, film se brzo raspada. Korištenje hidrofilnih skupina (-OH i -COOH) na položaju repa smanjuje učinkovitost blokiranja, ali kad počne korozija, adsorbirane molekule mijenjaju orijentaciju na površini i zaštita od korozije je poboljšana.<sup>25,27</sup> Uz prirodni blokirajući učinak, SAM - ovi se također mogu koristiti kao bazni premaz, u cilju poboljšanja adhezije sekundarne prevlake te za pružanje dodatne zaštite. U tom slučaju skupina repa može biti izabrana tako da poboljšava prijanjanje premaza preko fizičke interakcije ili stvaranja kemijskih veza sa sekundarnom prevlakom. Mogućnost dvostruke funkcije premaza dodatno pridonosi razvoju zaštitnih premaza od korozije na temelju SAM - ova.<sup>25,28</sup>

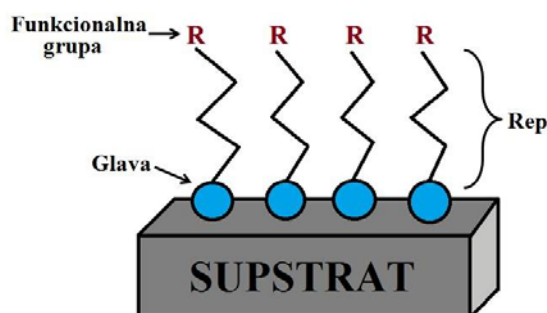


### 2.4.6.1. Način formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na površini metala

Molekule koje se koriste kao SAM - ovi imaju tri glavne karakteristične skupine/grupe:

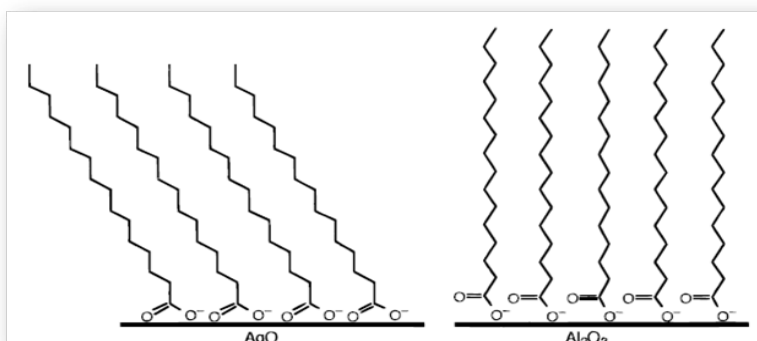
- 1) funkcionalnu grupu koja se kemisorpcijom veže na površinu i zaslužna je za adheziju na supstrat. Ta grupa naziva se još i grupa glave;
- 2) alifatski lanac koji djeluje na proces samoorganizacije;
- 3) funkcionalnu grupu izloženu na vrhu sloja, također zvanom grupa repa.

Grupa glave kemisorbira se na površinu supstrata iz parne ili kapljevite faze što je popraćeno organizacijom molekula repa te međusobnim povezivanjem lanaca Van der Waalsovimi ili nekim drugim vezama. Povezanost dugih lanaca je preduvjet da sloj bude kompaktan. Grupe glave zajedno se organiziraju na površini supstrata, dok se grupe repa organiziraju daleko od površine (slika 2.5.).<sup>25</sup>



Slika 2.5. Struktura SAM - a na površini supstrata

Veliku važnost pri vezanju molekule na supstrat ima funkcionalna skupina glave. Jakost kemijske veze između nje i supstrata diktira stabilnost sloja na površini metala, odnosno oksida metala. Primjerice, kod vezanja molekule masne kiseline koja čini samoorganizirajući monosloj na površinu oksida metala, karboksilna skupina kemisorbira se na površinu oksida metala (slika 2.6.).<sup>22,25</sup>



Slika 2.6. Shematski prikaz monosloja masne kiseline na AgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>22</sup>

### 3. MATERIJALI I METODE RADA

#### 3.1. Provedba eksperimenta

##### 3.1.1. Postupak izrade radnih elektroda

Sastav ispitivanih elektroda nehrđajućeg čelika 1.4404 prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav elektrode nehrđajućeg čelika 1.4404

ELEMENT	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
MASENI UDIO, %	64,5	0,03	17,3	12	2,5	1,8	0,8	0,045	0,025

Iz šipke nehrđajućeg čelika izrezani su uzorci debljine 0,5 cm na koje je zalemljena bakrena žica. Tako pripremljeni uzorci zaliveni su u dvokomponentnu epoksidnu smolu kako bi se mogla provoditi elektrokemijska mjerenja, pri čemu je izložena površina legure 1,13 cm<sup>2</sup>. Postupak pripreme uzoraka prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Izrada radnih elektroda – zalijevanje elektroda u epoksidnu smolu

##### 3.1.2. Priprema otopina

U radu je ispitivano zaštitno antikorozivno djelovanje karboksilne i fosfonske kiseline koje imaju sposobnost formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na metalima i legurama. Za ispitivanje djelovanja karboksilne kiseline izabrana je stearinska kiselina (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) molekulske mase 284,5 g/mol koju proizvodi Sigma Aldrich. Ispitivana je koncentracija od 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> koja je dobivena korištenjem 96 % etanola (proizvod tvrtke Kefo) kao otapalom. U svrhu ispitivanja vezanja i potencijalnog zaštitnog korozijskog djelovanja fosfonskih kiselina odabrana je oktadecil fosfonska kiselina (C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>P) molekulske mase 334,5 g/mol, čistoće 97 % koju proizvodi Sigma Aldrich. Otopina 3 % NaCl - a koja simulira morsku vodu pripremljena je iz redestilirane vode i NaCl, p.a. (TTT d.o.o.).

Za pripremu sloja cerijeva oksida upotrebljavane su kemikalije:  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$ . Korišten je 99 % - tni  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  proizvođača Acros Organics, 30 % - tni  $\text{H}_2\text{O}_2$  proizvod tvrtke Gram – mol d. o. o. molarne mase 34,01 g/mol te 65 % -tni  $\text{HNO}_3$  koju proizvodi tvrtka Sigma – Aldrich molarne mase 63,01 g/mol. Otopine za oksidaciju površine pripremane su iz redestilirane vode i navedenih kemikalija.

### 3.1.3. Postupak formiranja samoorganizirajućih monoslojeva

Uzorci su prije svakog nanošenja monosloja mehanički obrađeni brušenjem i poliranjem na uređaju Buehler MetaServ 250 Grinder - Polisher (slika 3.2.), brusnim papirima gradacije 80, 240, 400, 800, 1200 i 2500.



Slika 3.2. Uređaj za poliranje

Nakon mehaničke pripreme, uzorci su odmašćeni etanolom u ultrazvučnoj kupelji isprani vodovodnom vodom, a zatim redestiliranom vodom.

Potom su elektrode podvrgnute različitim vrstama oksidacije kako bi se odabrao optimalan postupak formiranja oksidnog filma na koji će se najbolje vezati ispitivane kiseline. Prvo je provedena oksidacija čelika na sobnoj i povišenoj temperaturi. Uzorci su bili oksidirani na dvije različite temperature, kao što je prikazano u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Postupak formiranja oksidnog sloja različitim temperaturama

Postupak br.	Temperatura, °C	Vrijeme
1.	25	24 sata
2.	80	24 sata

Sloj cerijeva oksida formiran je pomoću cerijeva klorida heptahidrata ( $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ) te u kombinaciji s vodikovim peroksidom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i dušičnom kiselinom ( $\text{HNO}_3$ ) što je prikazano u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Postupak formiranja oksidnog sloja kemijskom oksidacijom

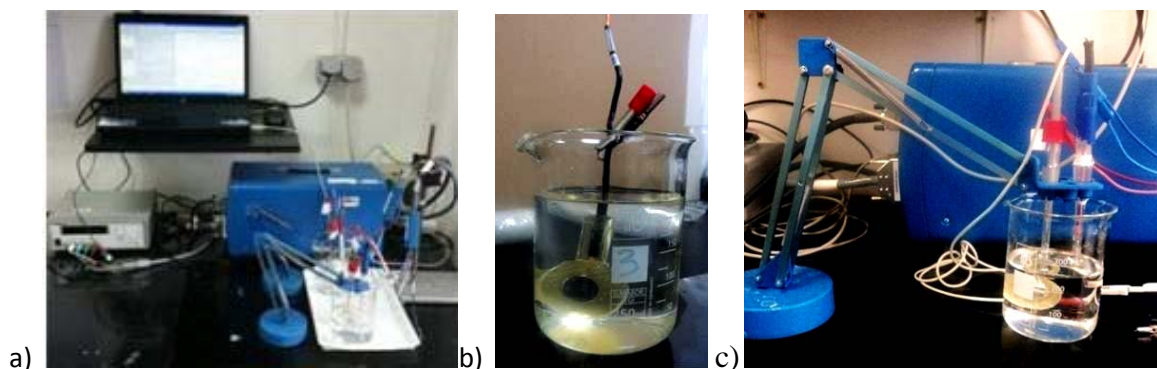
Postupak br.	Koncentracija $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$	Koncentracija $\text{H}_2\text{O}_2$	Koncentracija $\text{HNO}_3$	Vrijeme	Temperatura / °C
1.	0,01 M	/	/	5 sati	25
2. a)	0,01 M	3 mL/L	/	20 minuta	25
2. b)	0,003 M	3 mL/L	/	20 minuta	25
3.	0,01 M	3 mL/L	pH = 2	10 minuta	25

Adsorpcija kiseline na oksidiranu površinu nehrđajućeg čelika 1.4404 odvijala se u peći u vremenskom periodu od 20 h pri temperaturi 40°C. Uzorci su bili postavljeni okomito u čaše koje sadrže alkoholne otopine stearinske i oktadecil fosfonske kiseline.

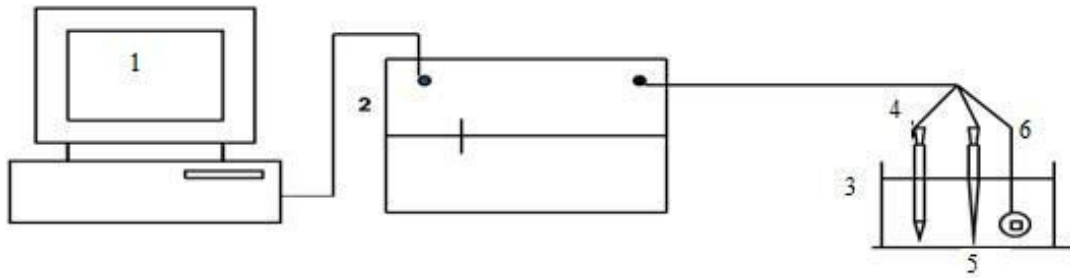
Završno formiranje monosloja vrši se sušenjem u peći u vremenskom intervalu od 5 h pri temperaturi od 50°C.

Nakon formiranja monosloja, elektrode se uranjaju u simuliranu otopinu morske vode, odnosno 3 % otopinu NaCl - a. Uzorci su podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima, odnosno metodama Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Elektrokemijskim ispitivanjima određuje se korozijska otpornost različito tretiranih uzoraka iz čega se mogu procijeniti zaštitna svojstva nastalih filmova.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su pomoću aparature prikazane na slikama 3.3. i 3.4.



Slika 3.3. a) Uređaj za mjerenje (potenciostat) i računalo, b) radna elektroda, c) troelektrodni sustav



Slika 3.4. Shematski prikaz aparature<sup>28</sup>

1. Računalo sa software - om za ispitivanja (EC-Lab V 10.32)
2. Potenciostat Bio Logic SP - 300
3. Elektrokemijska ćelija
4. Protuelektroda – Pt elektroda
5. Referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda
6. Radna elektroda – elektroda od nehrđajućeg čelika 1.4404

### 3.2. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC - tehnike, engl. *direct current technics*) te s izmjeničnom strujom (AC - tehnike, engl. *alternating current technics*).<sup>5</sup>

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u pojedinom mediju.<sup>6</sup>

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO<sub>4</sub> ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, tada je riječ o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.).

Upotrebom elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što za posljedicu ima promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC - tehnika moguće ozbiljnije pogreške kod kontrole potencijala.<sup>4</sup>

#### 3.2.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Uzorci su nakon sat vremena izlaganja kloridnom mediju ispitivani metodom Tafelove ekstrapolacije kako bi se ustanovila brzina korozije te djelotvornost dobivenog zaštitnog sloja.

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler - Volmerovoj jednadžbi (3.1), koja je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike i njome se opisuje ukupna struja koja prolazi

kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:<sup>4</sup>

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.1)$$

gdje je:  $j$  gustoća struje, A/cm<sup>2</sup>

$j_0$  gustoća struje izmjene, A/cm<sup>2</sup>

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

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

$\eta$  prenapon,  $\eta = E - E^0$  mV

$T$  termodinamička temperatura, K

$z$  broj elektrona

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

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

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3.2)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

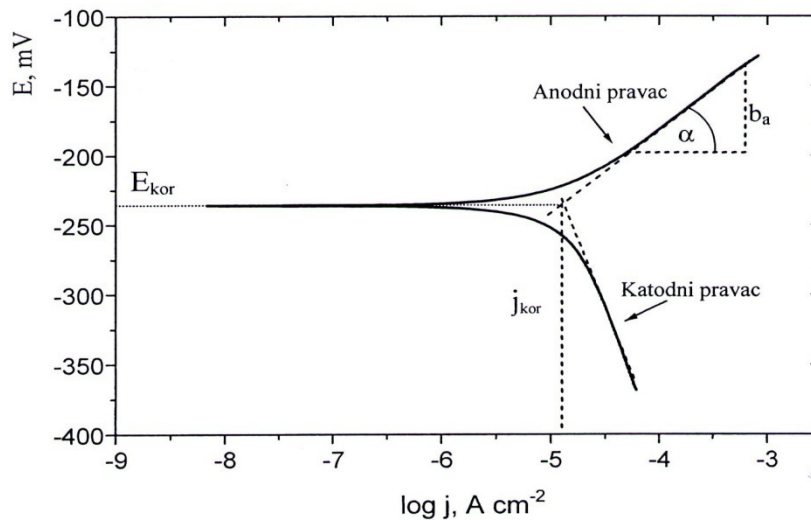
$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j \quad (3.3)$$

i može se pisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (3.4)$$

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

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala u odnosu na korozijski potencijal ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV) 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 3.5.



Slika 3.5. Metoda Tafelove ekstrapolacije<sup>4</sup>

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ ) te poznate ekvivalentne mase materijala  $EM$  i gustoće materijala  $\rho$  ( $\text{gcm}^{-3}$ ) prema normi ASTM G 102 – 89<sup>29</sup> izračunata je brzina korozije (BK) za ispitivane uzorke prema izrazu (3.5):

$$BK = K_1 \frac{j_{kor}}{\rho} EW \quad [\text{mm/god}] \quad (3.5)$$



### 3.2.2. Metoda linearne polarizacije

Kako bi se dobio uvid u dugotrajnost i stabilnost dobivenih zaštitnih filmova u vremenu, uzorci su bili ispitivani metodom linearne polarizacije kojom su se pratile vrijednosti polarizacijskih otpora. Ova metoda je izabrana zahvaljujući svojoj nedestruktivnosti, što znači da formirani zaštitni sloj nije oštećen tokom mjerenja.

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji ( $R_p$ ) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obratno.<sup>5</sup>

Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor ( $R_p$ ) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (3.6):<sup>4</sup>

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (3.6)$$

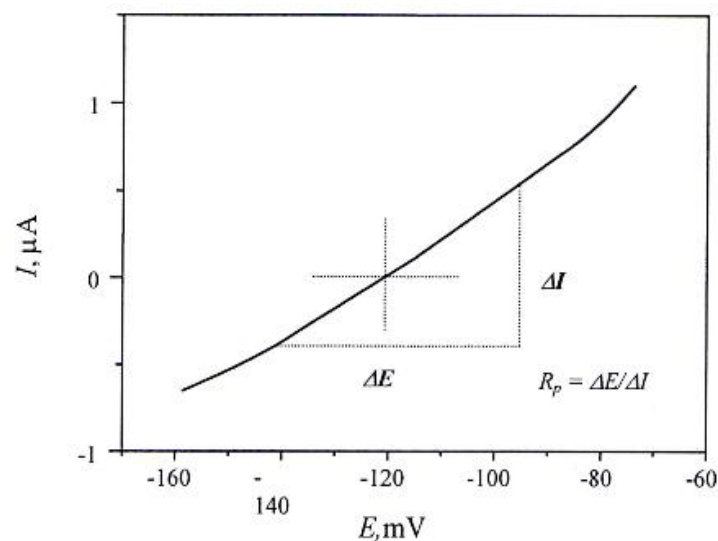
$R_p$ - polarizacijski otpor,  $k\Omega \text{ cm}^2$

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

$E$ - potencijal, mV

$I$ - jakost struje, A

Na slici 3.6. prikazan je postupak određivanja polarizacijskog otpora u potencijalu u blizini korozijskog potencijala.



Slika 3.6. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu<sup>4</sup>

Iz slike je vidljivo da se polarizacijski otpor određuje prema potencijalu otvorenoga strujnoga kruga ( $E_{ok}$ ) u području polarizacije  $\pm 20$  mV. zbog čega ova metoda također spada u nedestruktivne metode i omogućuje mjerenja polarizacijskog otpora uzoraka u vremenu. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala u mediju u kojem se nalazi.

Na temelju Wagner – Traudove jednadžbe (3.7) elektrodnog potencijala:<sup>4</sup>

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (3.7)$$

$I_{kor}$  – jakost korozivne struje, A

$E_{kor}$  – korozivni potencijal, mV

$b_a$  i  $b_k$  – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca, mV dek<sup>-1</sup>

M.Stern i A.L.Geary su postavili jednadžbu (3.8) koja omogućava izračunavanje korozivne struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:<sup>4</sup>

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.8)$$

Konstanta  $B$  iz prethodnog izraza može se izračunati prema jednadžbi (3.9):

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (3.9)$$

### 3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kako bi se provjerila stabilnost primijenjene korozijske zaštite u agresivnom mediju uzorci su u vremenu ispitivani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća polarizacijski otpor počeo se određivati pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). 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.<sup>30</sup>

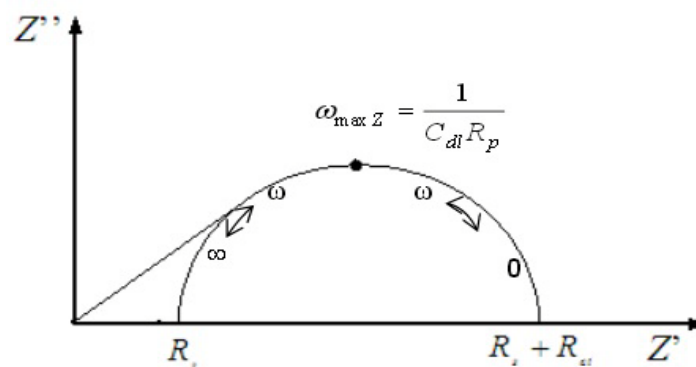
Kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa vrijedi jednadžba:

$$E = I * Z \quad (3.10)$$

gdje je  $Z$  Faradavska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se prikazati Nyquistovim i Bodeovim dijagramima.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Iz slike 3.7. je vidljivo da je na višim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je na nižim frekvencijama uvjetovana otporom prijenosu naboja.<sup>30</sup>

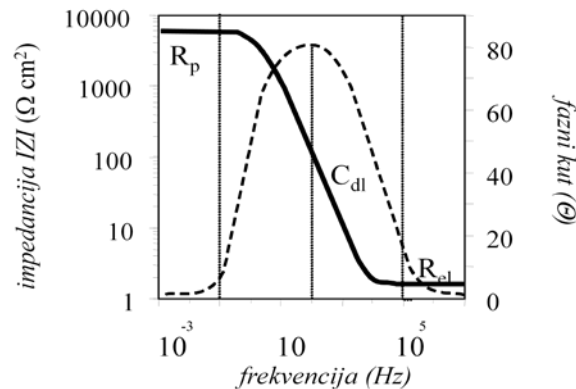


Slika 3.7. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, određivanje  $R_p$ <sup>30</sup>

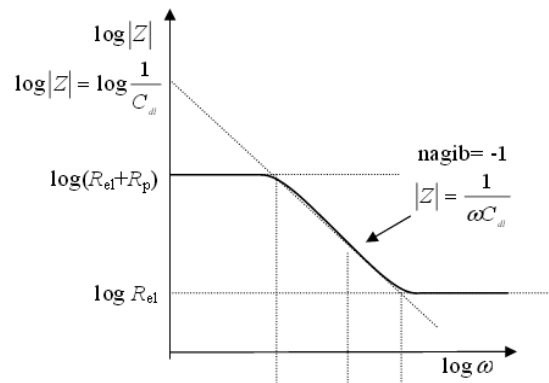
Iz odnosa 3.8. može se odrediti gustoća korozijske struje ukoliko su poznati  $B$  (jednadžba 3.9) i vrijednost  $R_p$  (polarizacijski otpor).

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $Z$  i faznog kuta  $\varphi$  o logaritmu frekvencije  $f$ . Na

slici 3.8. 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 3.8. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav<sup>30</sup>



Slika 3.9. Dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav, određivanje  $R_p$  i  $C_{dl}$ <sup>30</sup>

Iz prikaza sa slike 3.9. može se odrediti otpor elektrolita, polarizacijski otpor i kapacitet elektrokemijskog dvosloja ( $C_{dl}$ ). Kapacitet dvosloja se određuje pomoću jednadžbe (3.11):

$$|Z| = \frac{1}{\omega C_{dl}} \quad (3.11)$$

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.

### 3.3. Analiza površinskih karakteristika

Osim elektrokemijskim metodama, uzorci su bili podvrgnuti različitim metodama analiza površina s ciljem dobivanja izgleda površine te kvalitativni i kvantitativnih podataka čime se mogu potvrditi rezultati dobiveni elektrokemijskim metodama. Analize i određivanje struktura površina provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), a urednost filmova ispitana je goniometrijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR).

#### 3.3.1 Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija

Kako bi se dobila informacija o strukturi zaštitnih filmova, uzorci su analizirani Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR) koja se provodi na principu propuštanja infracrvenog zračenja kroz uzorak, prilikom čega uzorak apsorbira dio zračenja, a dio transmitira. Dobiveni spektar prikazuje molekularnu apsorpciju i transmisiju kreirajući pri tome jedinstveni i karakteristični spektar pojedinog uzorka, koji predstavlja apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala.<sup>31</sup> FTIR (slika 3.10.) je nedestruktivan i prikladan za snimanje u širokom spektralnom području.



Slika 3.10. Uređaj za Fourier transformacijsku infracrvenu spektroskopiju

Osnovna karakteristika FTIR - a je osjetljivost na funkcionalne skupine, što omogućuje identifikaciju nepoznatog materijala, kvalitetu ili izgled uzorka i udio komponente u smjesi. Kombinacija osnovnih vibracija i rotacija različitih funkcionalnih skupina u molekuli i interakcije tih skupina s drugim atomima u molekuli daju jedinstveni, kompleksni IR spektar za svaku funkcionalnu skupinu. U literaturi se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine. Više funkcionalnih skupina može apsorbirati zračenje pojedine frekvencije, no obično svaka skupina ima više karakterističnih apsorpcijskih područja. Stoga je za zaključak o kojoj se funkcionalnoj skupini radi potrebno analizirati cijeli dobiveni spektar.<sup>32</sup>

### 3.3.2. Goniometrija

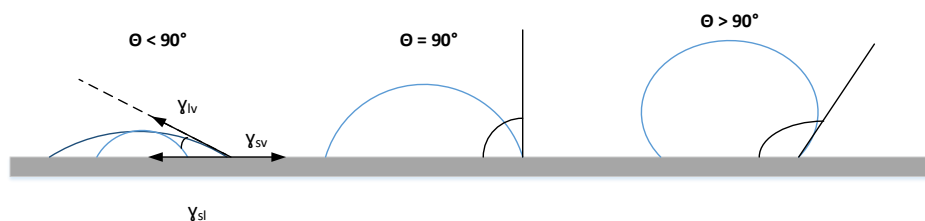
Uzorci su analizirani i pomoću goniometra, čime je određen kontaktni kut vode na ispitivanoj površini. Općenito je goniometar uređaj koji služi za određivanje površinskih karakteristika ispitivanih uzoraka na temelju mjerenja kontaktnog kuta testnih kapljevina, koje mogu biti polarne ili nepolarne.<sup>33</sup> Prikaz goniometra na kojem su provedena mjerenja je na slici 3.11.



Slika 3.11. Goniometar

Prednost ove metode je mala količina potrebne testne kapljevine i mala površina uzorka na kojoj se provodi mjerenje. Iz dobivenih rezultata je moguće, uz pomoć odgovarajućih programa, prema teorijskim modelima, osim vrijednosti kontaktnog kuta, odrediti i druge površinske karakteristike uzorka.

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



Slika 3.12. Ilustracija kontaktnih kutova kapljevine formiranih na ravnoj homogenoj čvrstoj površini<sup>34</sup>

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 3.12.

Vlaženje je posljedica sila međudjelovanja između kapljevine i krutine. Niske vrijednosti kontaktnih kutova ( $<90^\circ$ ) upućuju na bolje vlaženje i veću pokrivenost površine kapljevnom.<sup>34</sup> Ako je ispitivana kapljevina voda, tada govorimo da je površina hidrofilna. Kada vrijednosti kontaktnih kutova prijeđu  $90^\circ$ , površina postaje hidrofobna i smanjuje se kontakt između kapljevine i krutine. Kod superhidrofobnih površina, kutovi su veći od  $150^\circ$  i gotovo da ne postoji kontakt između ove dvije faze.

Young je 1805. godine definirao kontaktni kut, nazvan Youngov kontaktni kut, preko izraza 3.12., koji predstavlja Youngovu jednadžbu, a opisuje termodinamičko vlaženje idealne površine. U tom izrazu kontaktni kut povezan je sa slobodnom površinskom energijom, površinskom napetosti kapljevine i međupovršinskom napetosti između krutine i kapljevine. Slobodna površinska energija je višak energije sustava po jedinici površine, odnosno suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti te iste tvari.<sup>35</sup>

$$\cos\theta_Y = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (3.12.)$$

gdje je:

$\theta_Y$  – Youngov kontaktni kut,  $^\circ$

$\gamma_{sv}$  – slobodna energija međupovršine krutina/para, N/m

$\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina, N/m

$\gamma_{lv}$  – slobodna energija međupovršine kapljevina/para, N/m

### 3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Kako bi se dobio uvid u stanje modificirane površine, uzorci su podvrgnuti analizi pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). To je uređaj za karakterizaciju površine uzorka kojim se kao rezultat dobivaju slike visoke rezolucije, a povećanje kod ove vrste mikroskopa može biti i veće od 100 000 puta.<sup>36</sup> Osim kvalitativne informacije, pomoću ovog uređaja moguće je dobiti kvantitativne informacije o količinskom udjelu pojedinog elementa na površini ispitivanog uzorka. Prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa na kojem su provedena mjerenja prikazan je na slici 3.13.



Slika 3.13. Pretražni elektronski mikroskop

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa je pretraživanje linija na površini uzorka pri čemu se konstruira slika iz signala koji se emitira iz analiziranog uzorka. Naime, u elektronskom topu proizvodi se snop elektrona najčešće promjera oko 5 nm, a uz pomoć magnetskih leća snop elektrona usmjerava se do ispitivanog uzorka. Interakcijom snopa elektrona i površine uzorka dolazi do odbijanja upadnih elektrona i oni se vraćaju ili kao primarno raspršeni prema natrag na detektor povratno raspršenih elektrona, ili kao sekundarno raspršeni elektroni na detektor sekundarnih elektrona, i na taj način se stvara slika na monitoru. Raspršeni elektroni posjeduju veliku energiju, reda veličine energije upadnih elektrona. Energija sekundarnih elektrona je mala, do 50 eV pa se detektiraju samo oni koji su stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka i koji uspiju izaći iz uzorka. Oni se najlakše detektiraju jer su vrlo brojni i malih energija. Povratno raspršeni elektroni su proizvedeni elastičnim interakcijama između uzorka i snopa elektrona. Karakteristični su po visokim kinetičkim energijama i mogućnošću napuštanja uzorka pa signal dolazi i od znatno dubljih slojeva ispod površine nego kod sekundarnih elektrona. Neki od čimbenika koji utječu na razlučivanje i dubinu prodiranja elektronskog snopa u uzorak su napon, materijal uzorka te veličina presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom.<sup>36,37</sup>

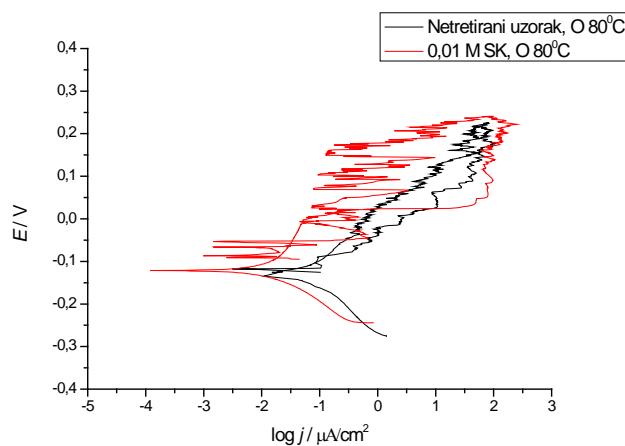


## 4. REZULTATI

### 4.1. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na uzorcima oksidiranim različitim temperaturama

Svojstva samoorganizirajućih organskih monoslojeva značajno ovise o parametrima postupka pripreme, posebice stanju metalne površine. Iz tog razloga su uspoređena svojstva monoslojeva stearinske kiseline pripremljeni na uzorcima čelika oksidiranog pri sobnoj i povišenoj temperaturi.

#### 4.1.1. Stearinska kiselina

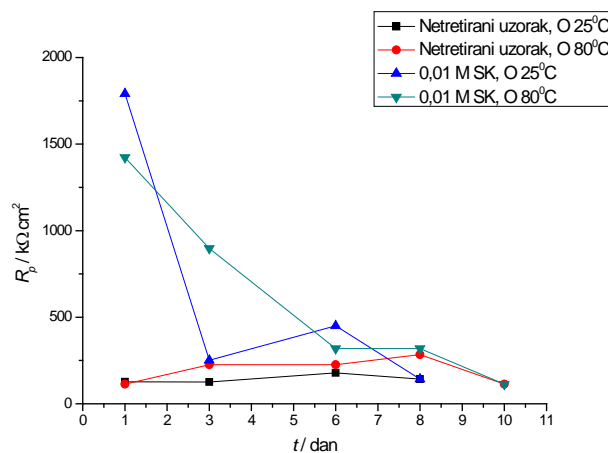


Slika 4.1. Polarizacijske krivulje dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije netretiranog uzorka oksidiranog na 80°C te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

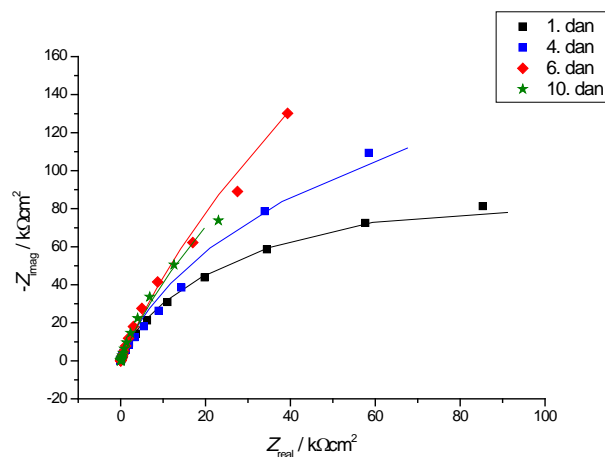
Tablica 4.1. Korozijski parametri, inhibitoriska djelotvornost ( $Z$ ) i brzina korozije (BK) za netretirani uzorak oksidiran na 80°C te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M SK

$c$ (SK) (mol/dm <sup>3</sup> )	$E_{kor}$ (mV)	$j_{kor}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dek)	$-b_k$ (mV/dek)	$Z$ (%)	BK (mm/god)
/	-129,5	0,068	120,5	104,5	/	0,0016
0,01	-120,7	0,015	140,6	77,7	77,9	0,0003

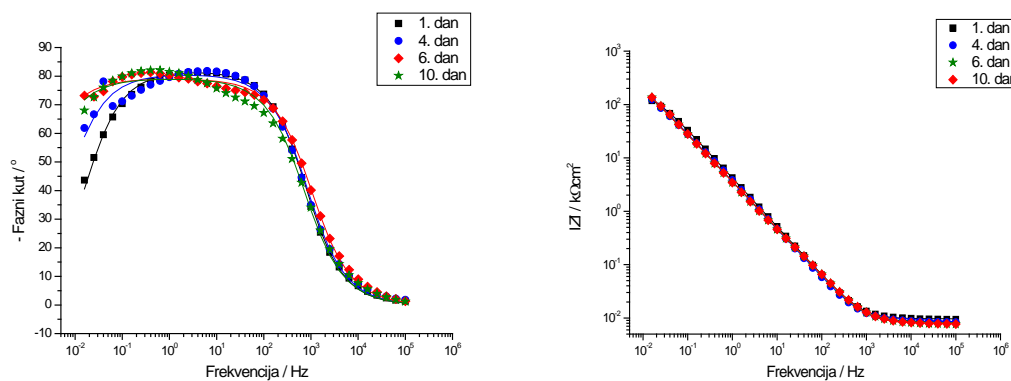
#### 4.1.1.1. Utjecaj temperature oksidacije na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva



Slika 4.2. Ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu za netretirane uzorke oksidirane na 25°C i 80°C te uzorke oksidirane na isti način i tretirane 0,01 M SK

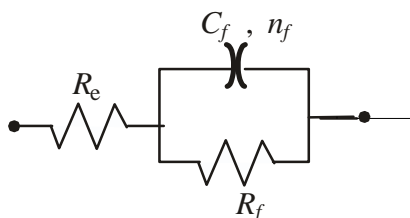


Slika 4.3. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran na 25°C



Slika 4.4. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran na 25°C

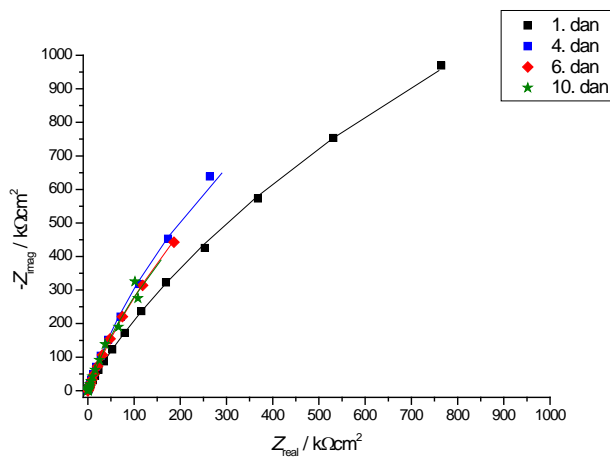
Dobiveni impedancijski spektri analizirani su pomoću modela električnog ekvivalentnog kruga 1RC prikazanog na slici 4.5. On opisuje ponašanje metala na kojem se nalazi stabilni pasivni film. Pri tome  $C_f$  predstavlja kapacitet oksida,  $R_f$  otpor oksida, a  $n_f$  koeficijent koji opisuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja što je tipično za realne sustave.



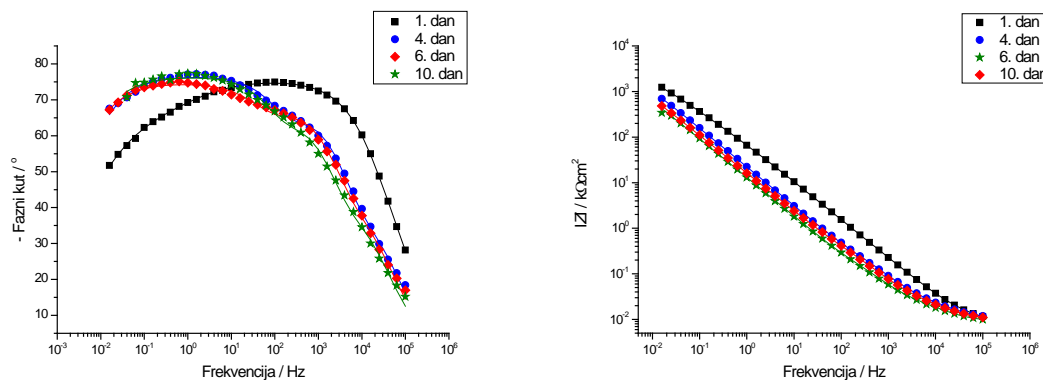
Slika 4.5. Ekvivalentni električni model 1RC

Tablica 4.2. Impedancijski parametri za netretirani uzorak oksidiran na 25°C

Dan	$C_f$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
1.	0,0479	0,80	15,9
4.	0,1229	0,80	30,5
6.	0,0570	0,80	11,4
10.	0,0982	0,88	7,16

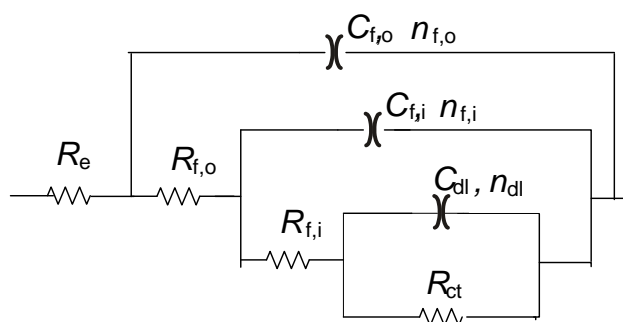


Slika 4.6. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran na 25°C i tretiran 0,01 M SK



Slika 4.7. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran na 25°C i tretiran 0,01 M SK

Impedancijski spektri dobiveni za uzorke tretirane stearinskom kiselinom pokazuju tri maksimuma faznog kuta zbog čega su spektri analizirani električnim ekvivalentnim modelom (3RC) prikazanim na slici 4.8. On pretpostavlja postojanje vanjskog poroznog filma, unutarnjeg kompaktnog filma i površine na kojoj se odvija korozivna reakcija.



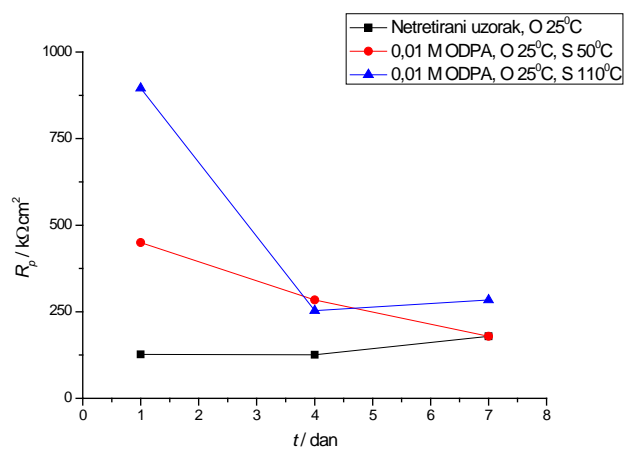
Slika 4.8. Električni ekvivalentni krug 3RC

Tablica 4.3. Kapaciteti, koeficijenti odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja i otpori za uzorak oksidiran na 25°C i tretiran 0,01 M SK

Dan	$C_{f,v}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,v}$	$R_{f,v}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{f,u}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,u}$	$R_{f,u}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )
1.	0,0004	0,85	0,04	0,0008	0,81	216	0,0083	0,53	5066
4.	0,0007	0,85	0,02	0,0016	0,83	0,82	0,0029	0,89	3316
6.	0,0009	0,83	0,03	0,0023	0,82	1,63	0,0043	0,86	3250
10.	0,0013	0,82	0,03	0,0026	0,85	0,62	0,0045	0,90	2481

## 4.1.2. Oktadecil fosfonska kiselina

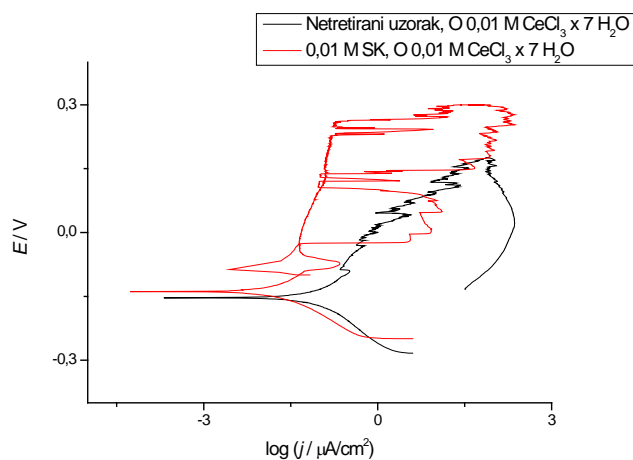
### 4.1.2.1. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva



Slika 4.9. Ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak oksidiran na 25°C te uzorke oksidirane na isti način i tretirane 0,01 M ODPA uz različite temperature sušenja

## 4.2. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na kemijski oksidanim uzorcima

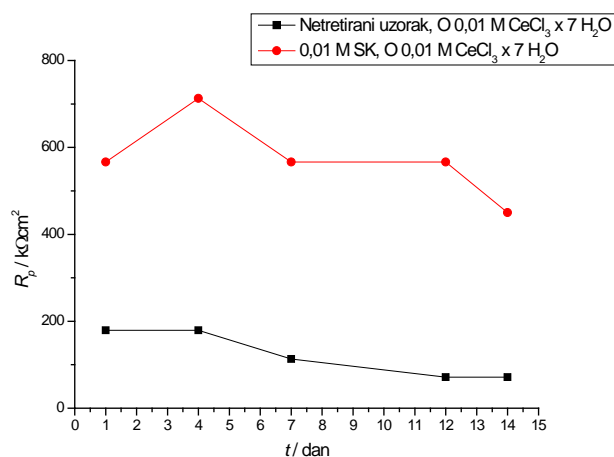
### 4.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidanim cerijevim kloridom heptahidratom



Slika 4.10. Polarizacijske krivulje dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije netretiranog uzorka oksidiranog pomoću CeCl<sub>3</sub> x 7 H<sub>2</sub>O i uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.4. Korozijski parametri, inhibitorska djelotvornost (Z) i brzina korozije (BK) za netretirani uzorak oksidirani pomoću CeCl<sub>3</sub> x 7 H<sub>2</sub>O te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M SK

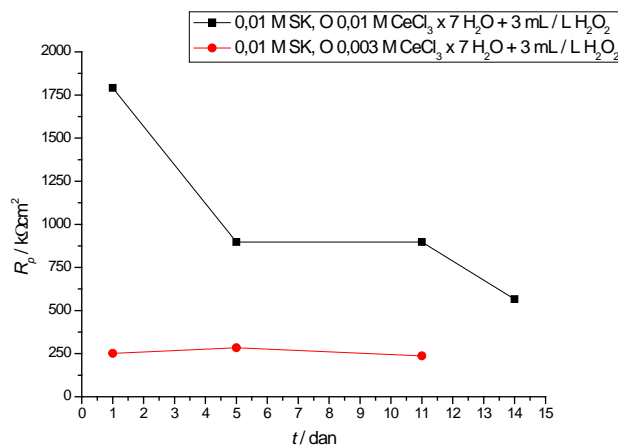
c (SK) (mol/dm <sup>3</sup> )	E <sub>kor</sub> (mV)	j <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (mV/dek)	-b <sub>k</sub> (mV/dek)	Z (%)	BK (mm/god)
/	-155,3	0,059	68,7	55,7	-	0,0014
0,01	-143,0	0,015	81,4	45,1	74,6	0,0003



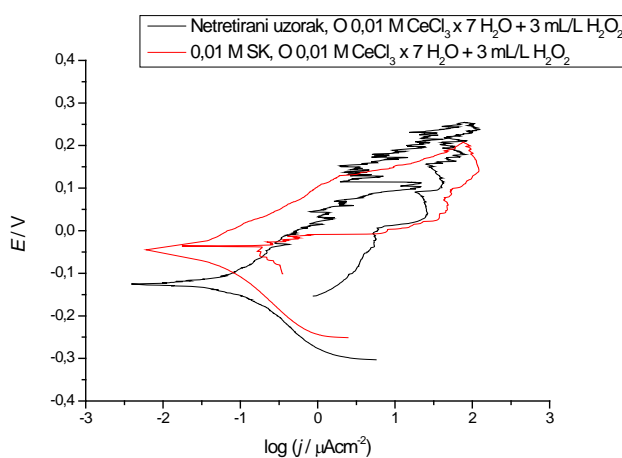
Slika 4.11. Ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak oksidiranog pomoću CeCl<sub>3</sub> x 7 H<sub>2</sub>O te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

## 4.2.2. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom i vodikovim peroksidom

### 4.2.2.1. Utjecaj koncentracije cerijeva klorida heptahidrata na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva



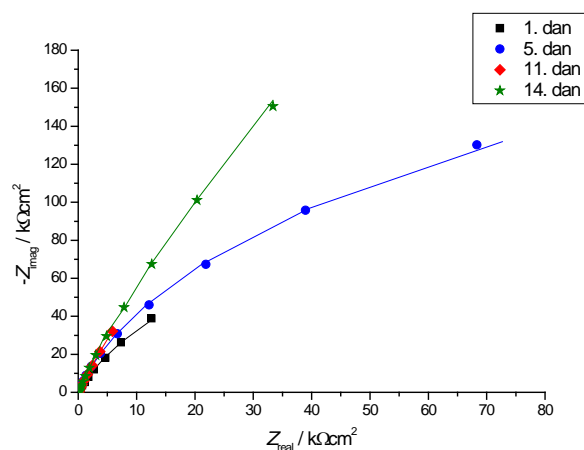
Slika 4.12. Ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu za uzorke oksidirane pomoću različitih koncentracija  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i jednakih količina  $\text{H}_2\text{O}_2$  te tretirane 0,01 M SK



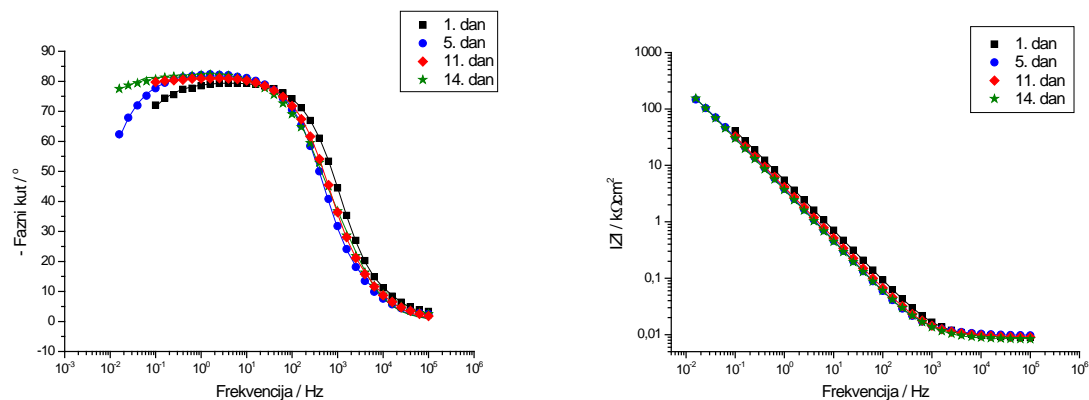
Slika 4.13. Polarizacijske krivulje dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.5. Korozijski parametri, inhibitorska djelotvornost ( $Z$ ) i brzina korozije (BK) za netretirani uzorak oksidiran pomoću 0,01 M  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i 3mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M SK,

c (SK) (mol/dm <sup>3</sup> )	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$j_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$b_a$ (mV/dek)	$-b_k$ (mV/dek)	$Z$ (%)	BK (mm/god)
/	-122,28	0,081	144,0	120,2	-	0,0019
0,01	-38,96	0,028	82,5	115,2	65,4	0,0006



Slika 4.14. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$



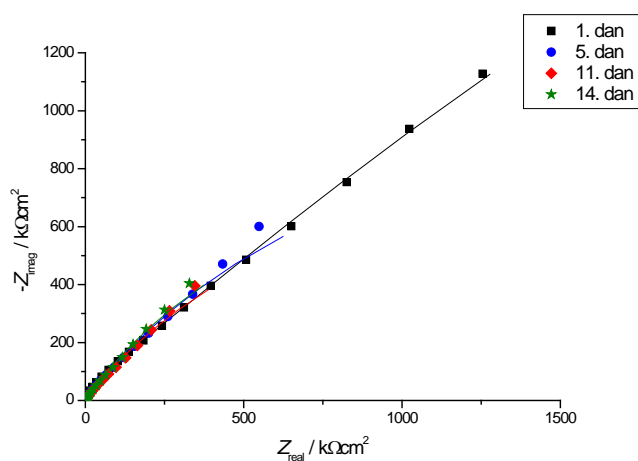
Slika 4.15. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$

Dobiveni impedancijski spektri pokazuju jedan maksimum faznog kuta pa su analizirani pomoću električnog modela prikazanog na slici 4.5.

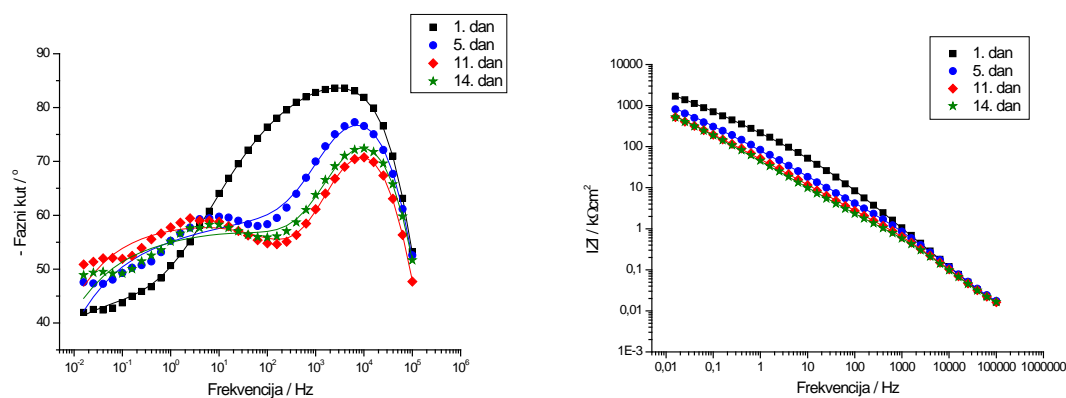


Tablica 4.6. Impedancijski parametri za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$

Dan	$C_f (\mu\text{F cm}^{-2})$	$n_f$	$R_f (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$
1.	0,0351	0,86	250,8
5.	0,0375	0,90	366,4
11.	0,0367	0,89	1158,0
14.	0,0442	0,90	11340,0



Slika 4.16. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tretiran 0,01 M SK

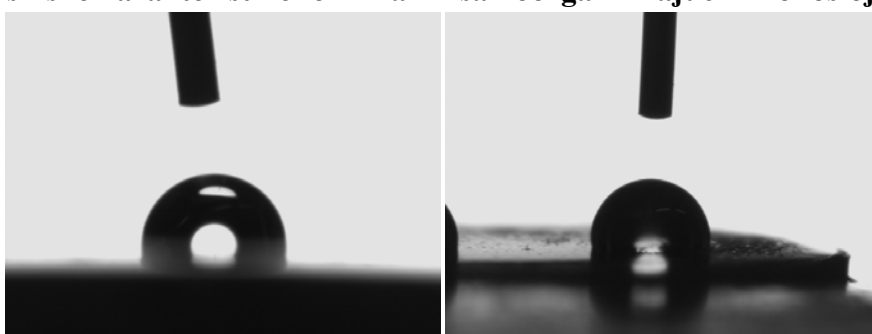


Slika 4.17. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tretiran 0,01 M SK

Tablica 4.7. Kapaciteti, koeficijenti odstupanja od idealno kapacitivnog ponašanja i otpori za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tretiran 0,01 M SK

Dan	$C_{f,v}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,v}$	$R_{f,v}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$ )	$C_{f,u}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,u}$	$R_{f,u}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$ )
1.	-	-	-	0,0002	0,80	309,1	0,0270	0,50	8570,0
5.	0,0002	0,92	2,922	0,0034	0,66	403,8	0,0401	0,57	9132
11.	0,0003	0,89	1,457	0,0089	0,64	422,6	0,0070	0,67	4210
14.	0,0003	0,88	1,155	0,0140	0,65	676,5	0,0238	0,71	7754

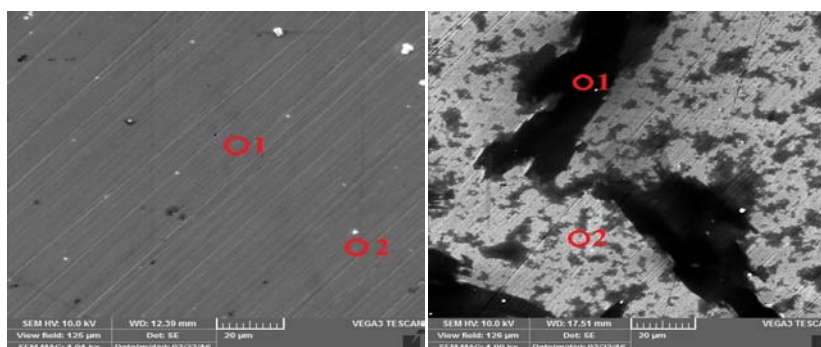
#### 4.2.2.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva



Slika 4.18. Kontaktni kut netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.8. Vrijednosti kontaktnog kuta netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

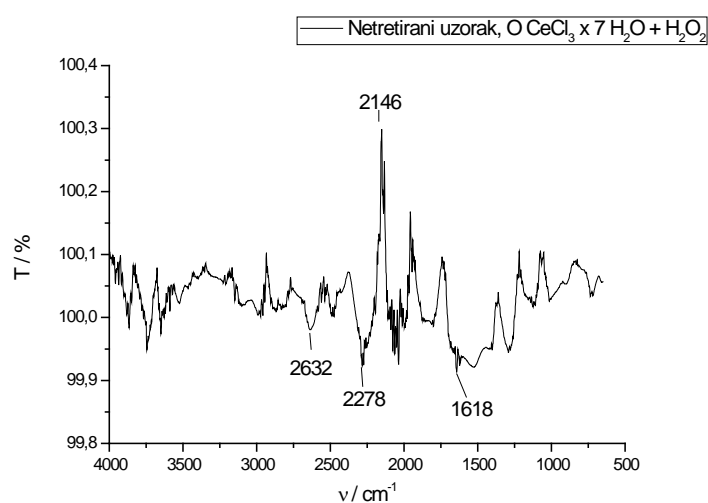
Oksidacija uzorka	Kiselina	Vrijednost kontaktnog kuta / °
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	/	106,0
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	0,01 M SK	104,9



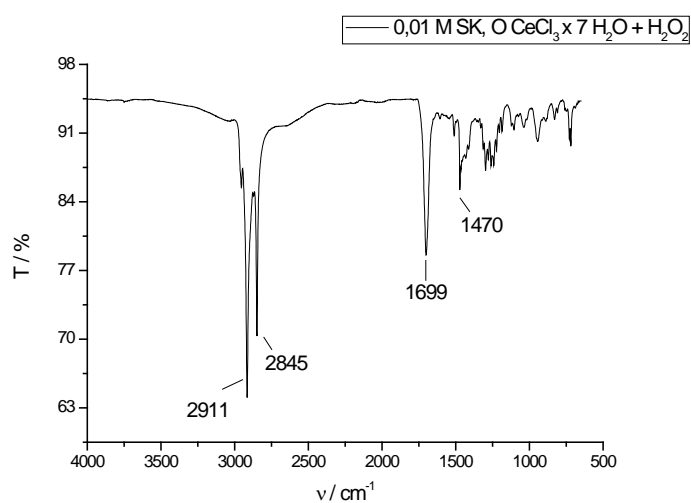
Slika 4.19. Izgled površine dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 1000x netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.9. Udjeli pojedinih elemenata na površini netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Oksidacija uzorka	Kiselina	Točka	Udio elemenata
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	/	1	Fe 71,4%; Cr 16,1 %; Cu 4,8%; F 3,2%; C 1,7%; O 1,5%, Ce 1,4%
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	/	2	Fe 66,1%; Cr 19,1%; Cu 4,9%; F 4,8%; C 2,2; O 1,5%, Ce 1,4%
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	0,01 M SK	1	C 72,0%; Fe 9,5%; N 7,4%; O 6,3%; Cr 3,3%; F 1,5%
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	0,01 M SK	2	Fe 70,3%; Cr 16,9%; C 3,7%; F 3,3%; O 3,1%; Ce 2,8%

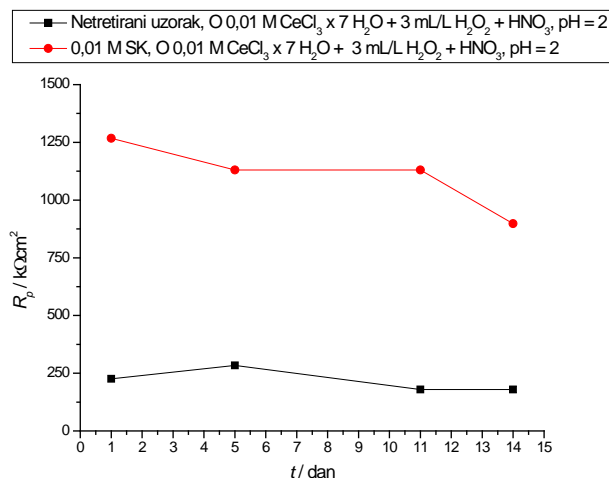


Slika 4.20. FTIR spektar za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$

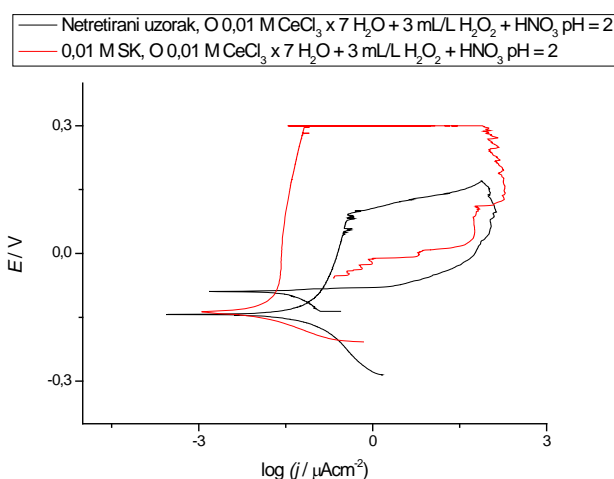


Slika 4.21. FTIR spektar za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tretiran 0,01 M SK

### 4.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom, vodikovim peroksidom i dušičnom kiselinom



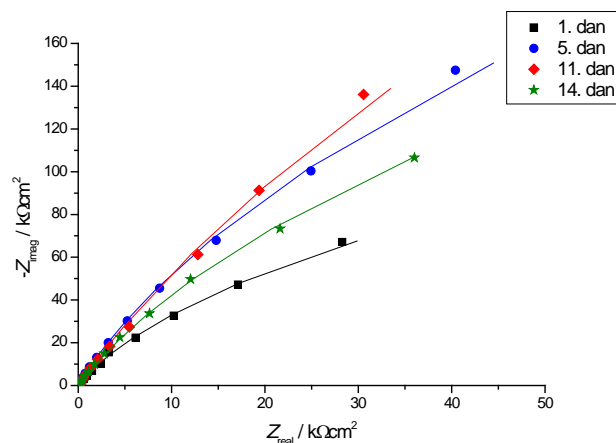
Slika 4.22. Ovisnost polarizacijskih otpora o vremenu za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M SK



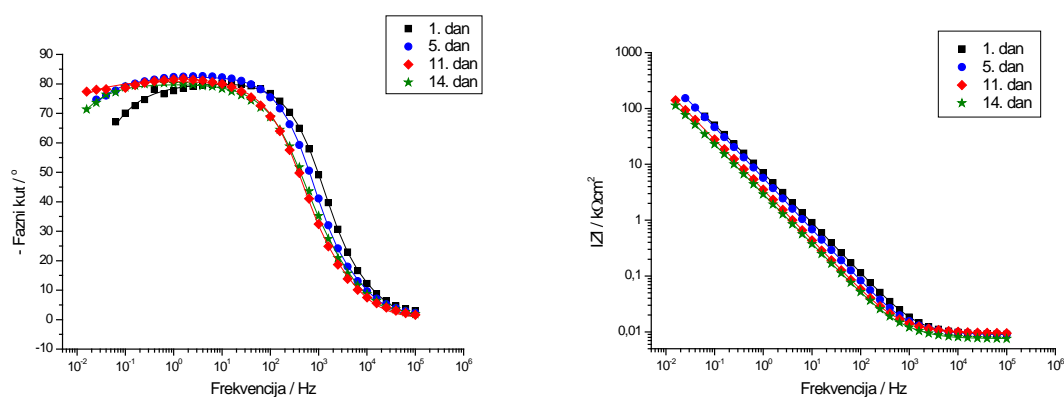
Slika 4.23. Polarizacijske krivulje dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.10. Korozijski parametri, inhibitorska djelotvornost ( $Z$ ) i brzina korozije (BK) za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M SK

c (SK) (mol/dm <sup>3</sup> )	$E_{\text{kor}}$ (mV)	$j_{\text{kor}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$b_a$ (mV/dek)	$-b_k$ (mV/dek)	$Z$ (%)	BK (mm/god)
/	-146,4	0,061	161,0	76,4	-	0,00014
0,01	-142,6	0,005	83,6	29,9	91,8	0,0001



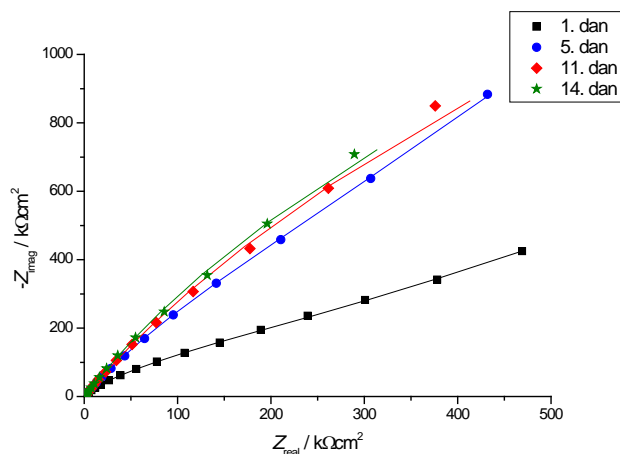
Slika 4.24. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oxidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$



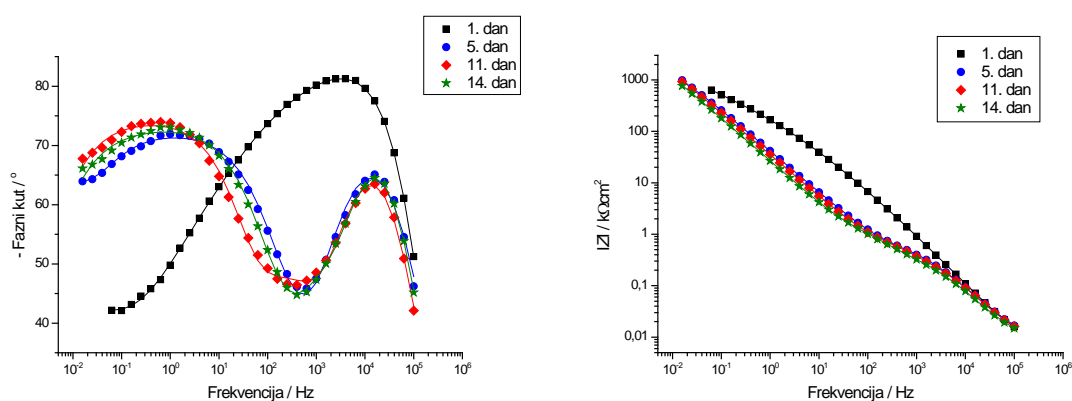
Slika 4.25. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za netretirani uzorak oxidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$

Tablica 4.11. Impedancijski parametri za netretirani uzorak oxidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$

Dan	$C_f (\mu\text{F cm}^{-2})$	$n_f$	$R_f (\text{k}\Omega \text{cm}^2)$
1.	0,0368	0,84	297,7
5.	0,0415	0,88	991,6
11.	0,0659	0,87	1731,0
14.	0,0580	0,80	650,9



Slika 4.26. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  i tretiran 0,01 M SK

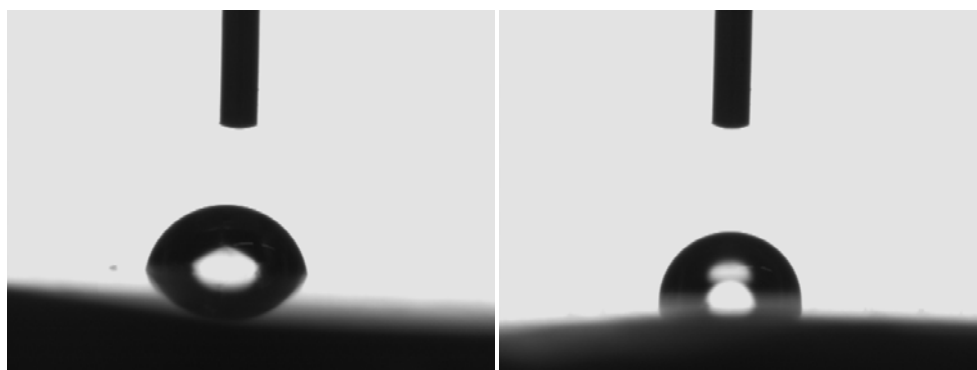


Slika 4.27. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  i tretiran 0,01 M SK

Tablica 4.12. Kapaciteti, koeficijenti odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja i otpori za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  i tretiran 0,01 M SK

Dan	$C_{f,v}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,v}$	$R_{f,v}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{f,u}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{f,u}$	$R_{f,u}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
1.	0,0002	0,95	3,116	0,0031	0,52	958,7	0,0068	0,66	6686,0
5.	0,0003	0,85	0,560	0,0104	0,80	2875,0	0,0045	1,00	5157,0
11.	0,0002	0,90	0,355	0,0005	0,93	0,5019	0,0150	0,78	5896,0
14.	0,0003	0,88	0,349	0,0014	0,80	1,852	0,0040	0,86	503,6

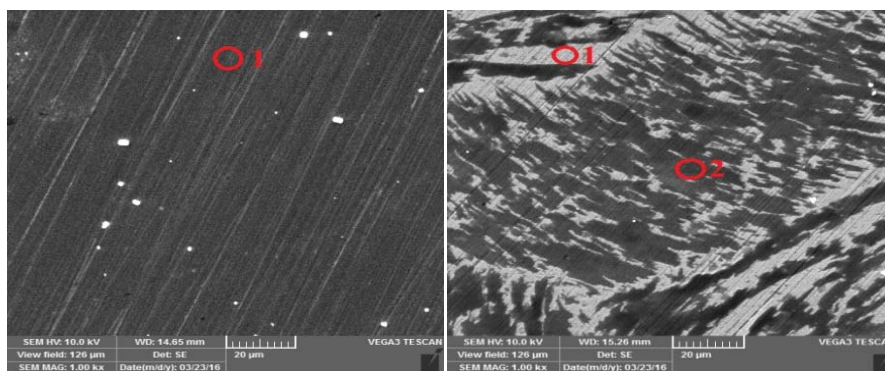
#### 4.2.3.1. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva



Slika 4.28. Kontaktni kut netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.13. Vrijednosti kontaktnog kuta netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

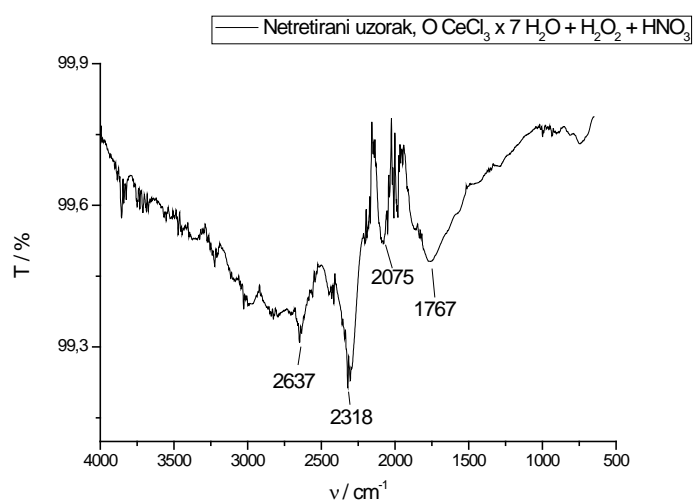
Oksidacija uzorka	Kiselina	Vrijednost kontaktnog kuta / °
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$	/	84,0
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$	0,01 M SK	100,0



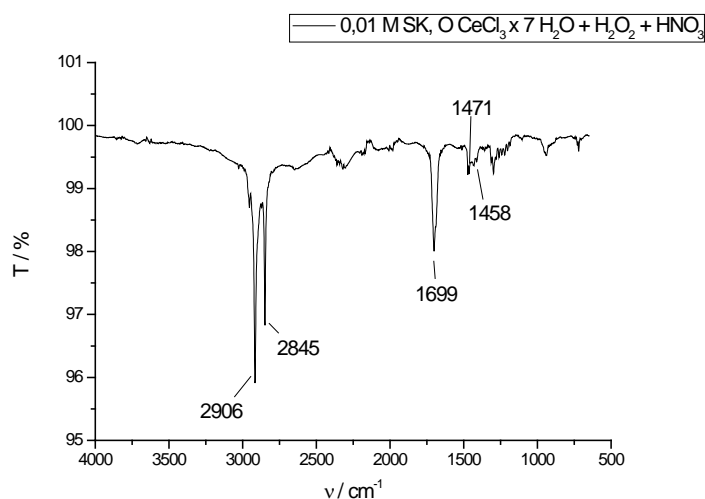
Slika 4.29. Izgled površine dobiven pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju 1000x netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Tablica 4.14. Udjeli pojedinih elemenata na površini netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK

Oksidacija uzorka	Kiselina	Točka	Udio elemenata
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$	/	1	Fe 74,8 %; Cr 19,4 %; F 3,0 %; C 2,8 %
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$	0,01 M SK	1	Fe 63,8 %; Cr 17,0 %, C 6,6 %; F 6,0 %; O 4,8 %, Ce 1,8 %
$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$	0,01 M SK	2	Fe 61,3 %; C 17,4 %; Cr 15,4 %; F 3,7 %, Si 2,2 %



Slika 4.30. FTIR spektar za netretirani uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$



Slika 4.31. FTIR spektar za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  i tretiran 0,01 M SK



## 5. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je istraživanje formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na nehrđajućem čeliku 1.4404 s ciljem povećanja korozijske otpornosti u otopini koja simulira morsku vodu. Formiranje samoorganizirajućih monoslojeva provodilo se adsorpcijom stearinske i oktadecil fosfonske kiseline na oksidni sloj metala koji je dobiven oksidacijom na različitim temperaturama te kemijskom oksidacijom pomoću cerijeva klorida heptahidrata, vodikova peroksida i dušične kiseline. Zaštitna svojstva dobivenih organskih filmova ispitivana su elektrokemijskim metodama linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije te Tafelove ekstrapolacije, a površinska svojstva uzoraka analizirana su pretražnom elektronskom mikroskopijom, goniometrijom te Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom.

### 5.1. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na uzorcima oksidiranim različitim temperaturama

#### 5.1.1. Stearinska kiselina

Formiranje samoorganizirajućih monoslojeva ne ovisi samo o vrsti korištene kiseline, već je veoma važan faktor i njezin način vezanja na površinu metala. S obzirom da se organske kiseline vežu na površinu oksida potrebno je najprije optimirati postupak oksidacije čelika kako bi se dobila adekvatna podloga za vezanje organskog filma. Prvotna istraživanja provedena su oksidacijom uzoraka na sobnoj te povišenoj temperaturi u peći kako bi se ustanovilo koja je temperatura pogodnija za formiranje oksidne površine. Nakon formiranja oksida, provedena je adsorpcija stearinske kiseline, a potom je uzorak sušen kako bi došlo do kemisorpcije kiseline na površinu metalnog supstrata i samoorganizacije molekula unutar filma.

Kako bi se ustanovila djelotvornost dobivenog zaštitnog filma i brzina korozije nehrđajućeg čelika 1.4404, provedena su elektrokemijska mjerenja metodom Tafelove ekstrapolacije na netretiranom uzorku oksidiranom na 80°C te uzorku tretiranom stearinskom kiselinom (SK) koncentracije 0,01 M što je prikazano na slici 4.1. Analizom se može uočiti histereza u cikličkoj polarizacijskoj krivulji koja ukazuje na sklonost materijala lokaliziranoj koroziji. Korozijski potencijal netretiranog uzorka ima negativnije vrijednosti u odnosu na tretirani uzorak što upućuje na stvaranje sloja boljih zaštitnih svojstava kod uzorka tretiranog stearinskom kiselinom. Polarizacijska krivulja tretiranog uzorka pomaknuta je prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje u odnosu na netretirani uzorak što znači da dolazi do

usporavanja korozivskih procesa, odnosno poboljšanja korozivske otpornosti. Za ispitivani uzorak može se uočiti viši potencijal pucanja pasivnog filma u odnosu na netretirani uzorak što ukazuje na poboljšanje otpornosti na lokaliziranu koroziju.

U tablici 4.1. prikazani su korozivski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije iz kojih se može vidjeti kako je gustoća struje netretiranog uzorka veća u odnosu na uzorak tretiran SK. Djelotvornost dobivene zaštite izračunata je prema izrazu (2.6), a brzine korozije prema izrazu (3.5). Numeričke vrijednosti iz tablice ukazuju kako je djelotvornost dobivenog zaštitnog filma 77,9 %, a brzina korozije tretiranog uzorka je pet puta manja u odnosu na netretirani uzorak.

Budući da je metodom Tafelove ekstrapolacije ustanovljeno da se stearinskom kiselinom može postići djelotvorna zaštita, ispitivana je njena dugotrajnost metodom linearne polarizacije na uzorcima koji su određeno vremensko razdoblje bili izloženi korozivnom mediju, odnosno otopini koja simulira morsku vodu. Navedenom metodom mjeren je polarizacijski otpor koji je mjera otpornosti materijala na koroziju te što su njegove vrijednosti veće, viša je otpornost materijala na koroziju.

#### **5.1.1.1 Utjecaj temperature oksidacije na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva**

Prvotna ispitivanja provedena su sa stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 M, a ispitivani parametar bila je temperatura oksidacije. Cilj je bio ustanoviti pogoduje li formiranju SAM - a viša ili niža temperatura oksidacije ispitivanih uzoraka. Netretirani uzorci oksidirani su na sobnoj temperaturi od 25°C i povišenoj temperaturi od 80°C te uspoređeni s uzorcima koji su nakon oksidacije tretirani stearinskom kiselinom i sušeni na temperaturi od 50°C (slika 4.2). Iz usporedbe dobivenih rezultata može se uočiti da su vrijednosti polarizacijskih otpora uzoraka tretiranih SK visoke u odnosu na netretirane uzorke prvog dana mjerenja, odnosno nakon jednog sata izloženosti korozivnom mediju. Međutim, vrijednosti polarizacijskih otpora padaju s vremenom te su nakon 10 dana izloženosti NaCl – u jednake za tretirane i netretirane uzorke iz čega se može zaključiti kako se stearinskom kiselinom uz ovakav način oksidacije uzoraka može postići djelotvorna, ali ne i dugotrajna zaštita od korozije samoorganizirajućim monoslojevima.

Da bi se dobio bolji uvid u procese koji se odvijaju na površini nehrđajućeg čelika i napravila usporedba sa zaštićenim uzorcima, provedeno je mjerenje elektrokemijskom impedancijskom

spektroskopijom, a rezultati su za uzorak oksidiran na 25°C prikazani Nyquistovim (slika 4.3.) i Bodeovim dijagramima (slika 4.4.). Na slici 4.3. može se uočiti kako polumjer impedancijskog polukruga raste do 6. dana izlaganja korozivnom mediju nakon čega dolazi do pada vrijednosti, što upućuje da s vremenom izlaganja kloridnom mediju dolazi do oštećenja pasivnog filma te je čelik nužno zaštititi. Iz slike 4.4. može se uočiti da se na netretiranom uzorku odvija korozijski proces što je opisano maksimumom krivulje faznog kuta, čija se vrijednost nalazi u području nižih frekvencija. Dobiveni spektar analiziran je primjenom električnog modela danog na slici 4.5. Iz dobivenih vrijednosti impedancijskih parametara prikazanih u tablici 4.2. može se uočiti kako se otpor filma kreće u rasponu vrijednosti od 7,1 kΩ cm<sup>2</sup> do 30,5 kΩ cm<sup>2</sup> što su niske vrijednosti kako je i očekivano za netretirani uzorak. Na slikama 4.6. i 4.7. prikazani su rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorak oksidiran na 25°C i tretiran 0,01 M SK. Dobiveni impedancijski spektri analizirani su primjenom električnog kruga prikazanog na slici 4.8., a kapaciteti, koeficijenti odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja i otpori prikazani su u tablici 4.3. Može se uočiti kako su vrijednosti impedancije na slici 4.6. znatno više u odnosu na netretirani uzorak što upućuje na djelotvornost dobivenog zaštitnog sloja. Vrijednosti impedancije se smanjuju s porastom vremena što upućuje na nestabilnost i nedugotrajnost nastalog zaštitnog filma. Iz slike 4.7. može se uočiti kako je maksimum krivulje faznog kuta pomaknut prema višim vrijednostima frekvencije u odnosu na uzorke koji su mjereni 4., 6. i 10. dan i to za 3 reda veličine iz čega se može zaključiti kako se ovom metodom može postići djelotvorna, ali ne i dugotrajna zaštita od korozije.

### 5.1.2. Oktadecil fosfonska kiselina

Budući da se prema literaturi<sup>24</sup> navodi kako se samoorganizirajući monoslojevi fosfonskih kiselina bolje formiraju u odnosu na SAM – ove karboksilnih kiselina zbog mogućnosti tridentatnog vezanja molekula na oksidnu površinu metala, provedena su istraživanja na oktadecil fosfonskoj kiselini (ODPA), a rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije prikazani su na slici 4.9.

### 5.1.2.1. Utjecaj temperature sušenja na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva

Budući da je kod istraživanja provedenih na stearinskoj kiselini utvrđeno kako se bolji rezultati dobivaju ukoliko je površina metala oksidirana na nižoj (sobnoj temperaturi), ispitivano je vezanje oktadecil fosfonske kiseline na površinu metalnog oksida formiranog na navedenoj temperaturi. Prema literaturnim podacima<sup>38</sup> navodi se da se samoorganizirajući sloj ODPa bolje formira ukoliko se sušenje provodi pri višim temperaturama u odnosu na stearinsku kiselinu. Analizom slike 4.9. može se zaključiti kako su veći otpori dobiveni na višoj temperaturi sušenja te da su oni znatno viši u odnosu na netretirani uzorak. Međutim, nakon tjedan dana izloženosti kloridnom mediju, vrijednost polarizacijskog otpora tog uzorka je neznatno veća u usporedbi s netretiranim uzorkom, što znači kako se primjenom ODPa sušenom na temperaturi do 110°C ne može postići dugotrajna zaštita u vremenu.

Iako bi prema navodima literature oktadecil fosfonska kiselina trebala tvoriti kompaktniji film s boljim zaštitnim svojstvima, ispostavilo se da to ne vrijedi u slučaju kada su sušenja provedena na nižim temperaturama. Naime, ODPa bi se trebala jačim kemijskim vezama vezati na površinu metalnog oksida u odnosu na stearinsku kiselinu, no prema literaturi je za to potrebna temperatura od 120 °C.<sup>38,39,40</sup> To je uzrok zbog kojeg su dobiveni neočekivani rezultati, odnosno zbog kojeg su polarizacijski otpori veći za stearinsku kiselinu u odnosu na ODPa. Budući da su ispitivani uzorci zalijevani u dvokomponentnu epoksidnu smolu, nisu mogli biti izloženi tako visokim temperaturama zbog pucanja smole i propadanja uzoraka. Stoga su daljnja istraživanja provedena sa stearinskom kiselinom koja dobru korozijsku zaštitu pruža i nakon oksidacije i sušenja pri nižim temperaturama.

## 5.2. Samoorganizirajući monoslojevi formirani na kemijski oksidiranim uzorcima

Budući da su se oksidacijom na sobnoj temperaturi formirali samoorganizirajući monoslojevi djelotvornih, ali ne i dugotrajnih zaštitnih svojstava, daljnja ispitivanja provedena su na uzorcima koji su bili kemijski oksidirani pomoću cerijeva klorida heptahidrata. On je odabran jer predstavlja potencijalnu alternativu do sad korištenom toksičnom Cr<sup>6+</sup>.

### 5.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom

Snimljene su polarizacijske krivulje za uzorak oksidiran pomoću CeCl<sub>3</sub> x 7 H<sub>2</sub>O u trajanju od 5 sati te za uzorak oksidiran na isti način i tretiran stearinskom kiselinom koncentracije 0,01

M, a rezultati su prikazani na slici 4.10. Usporedbom polarizacijskih krivulja tretiranog i netretiranog uzorka može se uočiti kako je korozijski potencijal netretiranog uzorka negativniji u odnosu na tretirani što upućuje na stvaranje sloja boljih zaštitnih svojstva kod uzorka tretiranog stearinskom kiselinom. Polarizacijska krivulja tretiranog uzorka pomaknuta je prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje u odnosu na netretirani što znači da dolazi do poboljšanja korozijske otpornosti. Analizom polarizacijskih krivulja dobiveni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 4.4. Stupanj zaštite koju pruža tako dobiveni sloj iznosi 74,6 % što je neznatno manje u usporedbi s uzorcima koji su oksidirani na sobnoj temperaturi. Budući da je brzina korozije tretiranog uzorka gotovo pet puta manja u usporedbi s netretiranim uzorkom, metodom linearne polarizacije ispitana je korozijska otpornost zaštitnog sloja u ovisnosti o vremenu. Na slici 4.11. može se uočiti kako su vrijednosti polarizacijskih otpora trostruko više u odnosu na netretirani uzorak i dobivena vrijednost otpora ne smanjuje se niti nakon 14 dana izloženosti kloridnim ionima. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako su formirani monoslojevi djelotvorni i pružaju dugotrajnu zaštitu od korozije.

### **5.2.2. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom i vodikovim peroksidom**

Prema istraživanjima Wanga i suradnika<sup>41</sup> utvrđeno je kako se bolji rezultati postižu ukoliko se za kemijsku oksidaciju uz  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  koristi jaki oksidans poput  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **5.2.2.1. Utjecaj koncentracije cerijeva klorida heptahidrata na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva**

U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj koncentracije  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  na formiranje samoorganizirajućih monoslojeva uz dodatak 3 mL/L vodikovog peroksida. Na ovaj način proces oksidacije se skraćuje s 5 sati na 20 minuta. Vrijednosti polarizacijskih otpora dobivene su metodom linearne polarizacije te prikazane na slici 4.12. čijom se analizom može uočiti kako formiranju zaštitnog sloja boljih svojstava pogoduje veća koncentracija  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  jer je nakon 14 dana izlaganja uzorka kloridnom mediju polarizacijski otpor veći u odnosu na uzorak s manjom koncentracijom  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ . Sumarno se može zaključiti da je koncentracija od 0,01 M  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  pogodnija u odnosu na 0,003 M jer je niža ispitivana

koncentracija preniska da bi se formirao cerijev oksid na površini supstrata te su daljnja istraživanja provedena na većoj koncentraciji.

Nakon utvrđivanja optimalne koncentracije  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ , provedena su ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom kako bi se ustanovila brzina korozije i djelotvornost dobivenog zaštitnog sloja što je prikazano u tablici 4.5. Analizom dobivenih korozijskih parametara može se ustanoviti da je brzina korozije 3 puta manja u odnosu na netretirani uzorak.

Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 4.13. može se vidjeti kako je polarizacijska krivulja za uzorak tretiran SK pomaknut prema pozitivnijim vrijednostima korozijskog potencijala pa se može zaključiti kako je nastao zaštitni film koji pruža veću otpornost koroziji. Oblik krivulje i vrijednosti potencijala na kraju ispitivanja upućuju na kasnije pucanje pasivnog filma te niže struje pasivacije što upućuje na djelotvornost ovakve vrste zaštite materijala od korozije.

Kako bi se dobio bolji uvid u korozijske procese koji se odvijaju na površini ispitivane legure, provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran stearinskom kiselinom 0,01 M. Usporedbom slika 4.14. i 4.16. može se vidjeti kako su vrijednosti impedancije znatno različite. Kod netretiranog uzorka najviša izmjerena vrijednost iznosi  $1230 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , dok za tretirani uzorak ta vrijednost iznosi  $1230 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . Naime, vrijednosti impedancije padaju u vremenu, ali je najmanja izmjerena vrijednost tretiranog uzorka pet puta veća u odnosu na najvišu vrijednost netretiranog uzorka što upućuje na djelotvornu zaštitu. Na slikama 4.15. i 4.17. prikazani su Bodeovi dijagrami za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tretiran 0,01 M stearinskom kiselinom. Iz slike 4.15. može se uočiti da se na netretiranom uzorku odvija korozijski proces što je opisano maksimumom krivulje faznog kuta, čija se vrijednost nalazi u području nižih frekvencija. Kao posljedica korozijskog procesa nastaju korozijski produkti što se može uočiti blagim proširenjem krivulje faznog kuta u ovisnosti o vremenu. Proces koji se odvijaju na površinama elektroda tretiranih uzoraka drugačiji su u odnosu na netretirani uzorak. Na slici 4.17. mogu se uočiti dva maksimuma krivulja faznog kuta. Kod nižih vrijednosti frekvencija javlja se maksimum koji opisuje korozijski proces, a kod viših frekvencija maksimum koji se može povezati s postojanjem filma masne kiseline. Vrijednosti ovog maksimuma su približno jednake u vremenu što upućuje na postojanost nastalog filma. U tablici 4.6. i 4.7. prikazane su vrijednosti kapaciteta, koeficijenta odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja te otpori za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i

$H_2O_2$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M stearinskom kiselinom. Kapacitet formiranog filma masne kiseline je obrnuto proporcionalan debljini filma te je najveći 1. dana mjerenja. Vrijednosti kapaciteta padaju 5. dana mjerenja, a potom ponovo rastu do 14. dana što se može povezati s prodiranjem vode u formirani sloj. Odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja,  $n_{f,u}$ , najizraženije je 1. dana mjerenja što ukazuje na činjenicu da iako je detektiran najdeblji sloj, on posjeduje i najviše defekata. U vremenu se mogu uočiti više vrijednosti  $n_{f,u}$  koeficijenta, što govori kako se smanjuju defekti formiranog filma stearinske kiseline.

Vrijednost kapaciteta dvosloja,  $C_{dl}$  pokazuje sposobnost pohrane električne energije na graničnoj plohi između površine elektrode i otopine elektrolita te je proporcionalna dielektričnoj konstanti. Kod tretiranog uzorka nakon jedanaestog dana kapacitet dvosloja raste. Ova pojava se može objasniti djelomičnom desorpcijom molekula masnih kiselina s površine metala. Sumarne vrijednosti dobivenih otpora su u značajnoj mjeri veće u odnosu na netretirani uzorak oksidiran na 25°C te netretirani uzorak oksidiran pomoću  $CeCl_3 \times 7 H_2O$  i  $H_2O_2$  što upućuje na djelotvornu i dugotrajnu zaštitu nehrđajućeg čelika samoorganizirajućim monoslojevima stearinske kiseline ukoliko se prethodno provede oksidacija uzorka pomoću  $CeCl_3 \times 7 H_2O$  i  $H_2O_2$ .

#### **5.2.2.2. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva**

Određivanje kontaktnog kuta vode provedeno je na netretiranom uzorku oksidiranom pomoću  $CeCl_3 \times 7 H_2O$  i  $H_2O_2$  te uzorku oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK što je prikazano na slici 4.18., a dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 4.8. Očekivano je da je površina metalnog oksida hidrofilna zbog njegove polarnosti kao i mogućnosti ostvarivanja vodikove veze preko kisikova atoma. Međutim, izmjereni kontaktni kut za netretirani uzorak iznosi 106,0° što ukazuje na hidrofobnost površine. Uzrok tome je elektronska struktura cerijevog oksida koja inhibira stvaranje vodikove veze. Naime, cerijevi oksidi mogu imati kontaktni kut i do 160° ukoliko je površina posebno predobrađena, a prosjek je 115°.<sup>42</sup> Slobodne orbitale su 4 f koje su zaklonjene vanjskim popunjenim 5 s i 5 p orbitalama pa nije moguće ostvariti dijeljenu vezu elektrona, tj. vodikovu vezu što je razlog hidrofobnosti cerijevih oksida. Voda se donekle može vezati na kisik iz oksida, ali je polarni udio malen i to u tolikoj mjeri da je molekula hidrofobna. Vrijednost dobivenog kontaktnog kuta tretiranog uzorka iznosi 104,9°, što upućuje na hidrofobnost formiranog zaštitnog sloja.

Pretražnim elektronskim mikroskopom dobiven je vizualni prikaz površine uzorka oksidiranog  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 M što je prikazano na slici 4.19. U tablici 4.9. prikazan je udio pojedinih elemenata na analiziranoj površini dobiven spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX). Usporedbom podataka dobivenih za netretirani uzorak može se uočiti prisutnost cerija i kisika na površini ispitivanog supstrata, što upućuje na stvaranje cerijeva oksida. Također se može uočiti kako je sastav površine u točki 1 i 2 približno jednak što znači da je formirana relativno homogena površina oksidnog filma. Analizom udjela pojedinih elemenata na površini uzorka tretiranog stearinskom kiselinom iz tablice 4.9. u točki 1 može se zaključiti kako se na tamnijim dijelovima detektira visoki udio ugljika (72 %) što upućuje na formiranje višeslojnog filma kiseline na površini. Udio ugljika u točki 2 (3,7 %) upućuje na stvaranje tankog samoorganizirajućeg monosloja jer je navedeni udio veći u odnosu na netretirani uzorak. Vizualnom analizom može se zaključiti kako se formira zaštitni sloj različitih debljina na cijeloj površini uzorka.

Na slici 4.20. prikazane su apsorpcijske vrpce netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  dobivene Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom u području valnih brojeva od  $1618 \text{ cm}^{-1}$  do  $2632 \text{ cm}^{-1}$ . Apсорpcijske vrpce uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK prikazane su na slici 4.21. Prisutnost vrpce karakteristične za  $\text{COO}^-$  simetrične vibracije pri vrijednostima od  $1470 \text{ cm}^{-1}$  upućuje na disocijaciju karboksilne adhezijske skupine. Prisutnost vrpce na  $1699 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na postojanje  $\text{C}=\text{O}$  skupine. Analizom dobivenog spektra može se uočiti dublet na vrijednostima  $2911 \text{ cm}^{-1}$  i  $2845 \text{ cm}^{-1}$  koje su karakteristične za simetrične i asimetrične vibracije  $\text{CH}_2$  skupine. Prema istraživanjima dostupnima u literaturi<sup>43,44,45</sup> navodi se da ukoliko su vrijednosti  $\text{CH}_2$  (sim.)  $\leq 2850 \text{ cm}^{-1}$  i  $\text{CH}_2$  (antisim.)  $\leq 2918 \text{ cm}^{-1}$ , tada je na površini vezan dobro uređen sloj okarakteriziran alkilnim lancima u trans konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom. Analizom cjelokupnog spektra može se zaključiti da se na površini nehrđajućeg čelika formirao dobro uređeni sloj stearinske kiseline.



### 5.2.3. Samoorganizirajući monoslojevi stearinske kiseline na uzorcima oksidiranim cerijevim kloridom heptahidratom, vodikovim peroksidom i dušičnom kiselinom

Prema radu Wanga<sup>41</sup> i suradnika najuredeniji zaštitni filmovi cerijeva oksida dobiveni su ukoliko se oksidacija površine privede na pH vrijednosti 2. U ovom radu je u svrhu istraživanja utjecaja pH na formiranje sloja cerijevog oksida korištena dušična kiselina. Prednost ove vrste kemijske oksidacije je najkraće vrijeme trajanja procesa u odnosu na druge metode, odnosno 10 minuta.

Budući da je ustanovljeno kako je optimalna koncentracija  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  0,01 M, a količina  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 mL/L, provedeno je istraživanje u kiselom mediju na pH 2. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije prikazani su na slici 4.22. Može se vidjeti kako su vrijednosti polarizacijskih otpora uzorka tretiranog SK izrazito visoke u odnosu na netretirani uzorak što upućuje na mnogo bolja zaštitna svojstva dobivenog filma. Nakon 14 dana izloženosti kloridnom mediju, vrijednost polarizacijskog otpora tretiranog uzorka je neznatno manja u odnosu na prvi dan što upućuje na dobru korozijsku otpornost ovako nastalog sloja u vremenu. Najveće vrijednosti polarizacijskih otpora u vremenu dobiveni su ovom metodom oksidacije, što znači da se uz kemijsku oksidaciju u kiselom mediju i stearinsku kiselinu formira samoorganizirajući monosloj koji predstavlja dugotrajnu zaštitu od korozije.

Kako bi se odredila djelotvornost ovako tretiranog uzorka, provedena je metoda Tafelove ekstrapolacije kojom su dobiveni korozijski parametri navedeni u tablici 4.10. Za ovaj tip uzoraka dobivene su najniže vrijednosti gustoća korozijskih struja, a djelotvornost formiranog zaštitnog sloja je 91,8 %. Analizom polarizacijskih krivulja na slici 4.23. može se uočiti da je područje zaštite tretiranog uzorka šire i pomaknuto prema pozitivnijim vrijednostima potencijala u odnosu na netretirani uzorak i to za red veličine što ukazuje da je postignuta djelotvorna zaštita od korozije. Također je krivulja tretiranog uzorka pomaknuta prema nižim vrijednostima gustoće korozijske struje te dolazi do kasnijeg pucanja pasivnog filma što također govori kako je ovakva vrsta zaštite materijala od korozije djelotvorna.

Kako bi se dobio bolji uvid u korozijske procese koji se odvijaju na površini ispitivane legure, provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M stearinskom kiselinom. Usporedbom slike 4.24. i 4.26. može se vidjeti kako su vrijednosti impedancije znatno različite, odnosno kod uzorka tretiranog stearinskom kiselinom za red veličine veće

nego kod netretiranog uzorka što znači da se korozijski proces odvija 10 puta sporije. Na slikama 4.25. i 4.27. prikazani su Bodeovi dijagrami za uzorak oksidiran pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran stearinskom kiselinom 0,01 M. Iz slike 4.25. može se uočiti da se na netretiranom uzorku odvija korozijski proces što je opisano maksimumom krivulje faznog kuta, čija se vrijednost nalazi u području nižih frekvencija. Kao posljedica korozijskog procesa nastaju korozijski produkti što se može uočiti blagim proširenjem krivulje faznog kuta u ovisnosti o vremenu. Međutim, maksimum krivulja faznog kuta netretiranog uzorka je postignut na višim vrijednostima u odnosu na uzorak koji nije oksidiran dušičnom kiselinom što upućuje na stvaranje metalnog oksidnog filma boljih svojstava. Procesi koji se odvijaju na površinama elektroda tretiranih uzoraka imaju dva maksimuma krivulja faznog kuta. Kod nižih vrijednosti frekvencija javlja se maksimum koji opisuje korozijski proces, a kod viših frekvencija maksimum opisuje film masne kiseline. Vrijednosti drugog maksimuma ne mijenjaju se značajno u vremenu što upućuje na postojanost nastalog filma. U tablici 4.11. i 4.12. prikazane su vrijednosti kapaciteta, koeficijenta odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja te otpori za uzorak pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorak oksidiran na isti način i tretiran 0,01 M stearinskom kiselinom. Vrijednosti  $n_{f,u}$  i  $n_{dl}$  su veće nego prvog dana što znači da su odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja filma i elektrokemijskog dvosloja manja, odnosno da s vremenom ima manji broj defekata na površini.

### 5.2.3.1. Površinske karakteristike formiranih samoorganizirajućih monoslojeva

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK prikazani su na slici 4.28 i tablici 4.13. Vrijednost kontaktnog kuta netretiranog uzorka iznosi  $84^\circ$ , a tretiranog  $100^\circ$ . Hidrofilnost netretiranog uzorka posljedica je manje količine cerijeva oksida na površini supstrata. Uzrok tome je dušična kiselina koja u reakciji s cerijevim ionima i oksidima daje cerijev nitrat, odnosno sol koja je topiva u vodi. Površina uzorka tretiranog stearinskom kiselinom je hidrofobna što je u skladu s očekivanjem ako se pretpostavi nastanak uređenog sloja s  $\text{CH}_3$  skupinom usmjerenom prema okolini.

Pretražnim elektronskim mikroskopom dobiven je vizualni uvid u stanje površine uzorka oksidiranog  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  te uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 M što je prikazano na slici 4.29. U tablici 4.14.

prikazan je udio pojedinih elemenata na analiziranoj površini dobiven spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX). Vizualnom analizom dobivene površine može se zaključiti kako je površina metalnog oksida u većoj mjeri homogena. Analizom udjela pojedinih elemenata na površini uzorka tretiranog stearinskom kiselinom iz tablice 4.14. u točki 1 može se zaključiti kako se na tamnijim dijelovima detektira udio ugljika u vrijednosti od 6,6 %, a u točki 2 taj udio iznosi 17,4 %. Udjeli ugljika se razlikuju u puno manjoj mjeri u odnosu na uzorke koji su oksidirani bez dušične kiseline što ukazuje kako je nastali zaštitni film homogeniji. Također su navedeni udjeli ugljika nižih vrijednosti što znači da je veća vjerojatnost za formiranje monosloja, nego debljih filmova kao što je slučaj s uzorcima koji su oksidirani bez kiseline.

Na slici 4.30. prikazane su apsorpcijske vrpce netretiranog uzorka oksidiranog pomoću  $\text{CeCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HNO}_3$  dobivene Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom u području valnih brojeva od  $1767 \text{cm}^{-1}$  do  $2637 \text{cm}^{-1}$ . Apsorpcijske vrpce uzorka oksidiranog na isti način i tretiranog 0,01 M SK prikazane su na slici 4.31  $\text{cm}^{-1}$ . Prisutnost vrpce karakteristične za  $\text{COO}^-$  simetrične vibracije pri vrijednostima od  $1471 \text{cm}^{-1}$  i  $1458 \text{cm}^{-1}$  upućuje na disocijaciju karboksilne adhezijske skupine. Prisutnost vrpce na  $1699 \text{cm}^{-1}$  ukazuje na postojanje  $\text{C}=\text{O}$  skupine. Analizom dobivenog spektra može se uočiti dublet na vrijednostima  $2906 \text{cm}^{-1}$  i  $2845 \text{cm}^{-1}$  koje su karakteristične za simetrične i asimetrične vibracije  $\text{CH}_2$  skupine. Dobivene vrijednosti apsorpcijskih vrpce upućuju na dobro uređen sloj okarakteriziran alkilnim lancima u trans konfiguraciji uz nagib svih lanaca pod istim kutom. Analizom cjelokupnog spektra može se zaključiti da se na površini nehrđajućeg čelika formirao dobro uređeni sloj stearinske kiseline.

## 6. ZAKLJUČCI

Korozija metalnih konstrukcija uzrokuje gubitak njihove funkcionalnosti, a samim time nanosi i znatne štete u gospodarstvu te uzrokuje onečišćenje okoliša kao i ugrožavanje ljudskih života. To su glavni razlozi zbog kojih se razvijaju različite metode za zaštitu od korozije, a jedna od mogućih je i primjena tankih zaštitnih filmova.

U ovom radu istraživana je mogućnost zaštite nehrđajućeg čelika 1.4404 samoorganizirajućim monoslojevima stearinske i oktadecil fosfonske kiseline na različito pripremljenim oksidnim površinama. U tu svrhu ispitan je utjecaj temperature oksidacije materijala na formiranje monosloja. Utvrđeno je kako su bolji rezultati dobiveni ukoliko se uzorci oksidiraju na nižim temperaturama, međutim takva vrsta zaštite je djelotvorna, ali ne i dugotrajna. Ispitan je i utjecaj temperature sušenja na svojstva dobivenog filma te je zaključeno kako se stearinska kiselina kemisorbira na površinu pri nižim temperaturama sušenja, dok je za oktadecil fosfonsku kiselinu potrebna povišena temperatura od 120°C.

Istražena je i mogućnost kemijske oksidacije čelika za što je korišten cerijev klorid heptahidrat koji predstavlja izvrsnu alternativu do sad često korištenim kancerogenim kromovim (VI) spojevima. Elektrokemijskim metodama ustanovljeno je kako se najbolja svojstva zaštitnih filmova dobivaju ukoliko se oksidacija provodi cerijevim kloridom heptahidratom u kombinaciji s vodikovim peroksidom te dušičnom kiselinom. Takav postupak oksidacije traje 10 minuta, što je znatno manje u usporedbi sa spontanom oksidacijom na zraku kada proces traje 24 sata. Korozijska otpornost ovako tretiranih uzoraka deseterostruko je veća od one koju pokazuje netretirani nehrđajući čelik te se ne mijenjaju značajno u vremenu što upućuje na dugotrajnu zaštitu koja je ključna kako bi formirani zaštitni sustavi imali praktičnu primjenu.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom i spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDX) potvrđeno je nastajanje zaštitnih filmova na površini nehrđajućeg čelika, a Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom potvrđeno je da filmovi stearinske kiseline imaju uređenu strukturu. Goniometrijom je utvrđena hidrofobna površina tretiranog supstrata što potvrđuje formiranje uređenih samoorganizirajućih monoslojeva na površini.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je moguće značajno poboljšati korozijsku otpornost nehrđajućeg čelika u kloridnom mediju relativno jednostavnim,

ekonomičnim i ekološki prihvatljivim postupkom koji uključuje kemijsku oksidaciju čelika te formiranje samoorganizirajućih monoslojeva dugolančanih masnih kiselina.

## 7. ZAHVALE

*Od srca se zahvaljujem svojoj dragoj mentorici doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na nesebičnoj i stručnoj pomoći, korisnim sugestijama, podršci, ukazanom povjerenju te brojnim dobronamjernim savjetima usmjerenim na podizanju znanstvene razine rada. Hvala joj što je bila strpljiva, puna razumijevanja i pružala podršku tijekom izrade ovog znanstvenog rada.*

*Veliko hvala Ekatarini Kristan Mioč, mag.ing. cheming, bez čije bi pomoći i beskonačnog strpljenja ovaj rad bilo puno teže realizirati. Prvenstveno joj zahvaljujem na prijateljskoj podršci, a potom na uloženom vremenu, pomoći, organizaciji i korisnim savjetima.*

*Neizmjernu zahvalnost dugujem dr. sc. Zani Hajdari i Franu Jazbecu, univ. bacc. ing. cheming., na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, kao i na svim raspravama te savjetima koji su uvelike pomogli pri izradi rada. Zahvaljujem se i svim ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju i kolegama na suradnji i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Od srca se želim zahvaliti i svim prijateljima koji su bili puni razumijevanja i nisu odustali od mene.*

*Mojoj obitelji najveće hvala na nesebičnoj potpori i razumijevanju, a posebno majci te bratu koji su strpljivo bili uz mene i pratili svaki moj napredak.*

*Hvala Vam svima!*

## 8. POPIS LITERATURE

1. Dabala, M., Armelao, L., Buchberger, A., Calliari, I., Cerium – based conversion layers on aluminium alloys, *Applied Surface Science*, **172** (2001) 312-322.
2. Twite, R. L., Bierwagen, G. P., Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys, *Progress in Organic coatings*, **33** (1998) 91-100.
3. Xingwen, Y., Chuan, C., Zhiming, Y., Derui, Z., Zhongda, Y., Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminium alloy LY 12, *Corrosion Science*, **43** (2001) 1283-1294.
4. Stupnišek – Lisac, E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007., str. 19-21, 75-92, 107-118.
5. Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014., str. 5, 43-48, 162-164.
6. Jarić, B., Rešetić, A., *Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita*, Korexpert, Zagreb, 2003., str. 270-274.
7. [http://www.ssina.com/overview/alloyelements\\_intro.html](http://www.ssina.com/overview/alloyelements_intro.html), (pristup 27. veljače 2016.)
8. Felhosi, I., Telegdi, J., Palinkas, G., Kalman, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 2335-2340.
9. Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., Tounsi, A. Synergistic corrosion inhibition of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid–Zn<sup>2+</sup> system, *Corrosion Science*, **50** (2008) 124-130.
10. Patni, N., Agarwal, S., Shah, P., Greener Approach towards Corrosion Inhibition, *Chinese Journal of Engineering*, **vol. 2013** (2013) 1-10.
11. Ghareba, S., Omanović, S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with carbon steel surface: Towards the development of green corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, **52** (2010) 2104-2113.
12. Schafer, H., Stock, H. R., Improving the corrosion protection of aluminium alloy using reactive magnetron sputtering, *Corrosion science*, **47** (2004) 953 – 964.
13. Hagans, P. L., Hass, C. M., Influence of Metallurgy on the Protective Mechanism of Chromium – Based Conversion Coatings on Aluminium – Copper Alloys, *Surface and interface analysis*, **vol. 21** (1994) 65-78.
14. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (2nd ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry., 1997., (Retrieved 2007) 10-31.

15. Pine, S. H., Organic Chemistry, fifth edition, Mc Graw-Hill book company, New York, 1987., str. 489-494.
16. Morrison, R. T., Boyd, R. N., Organic Chemistry, 6th Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992., str. 132-136.
17. Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, 90th ed., Florida, 2009., str. 92-96.
18. Anneken, D. J., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberner, U., Westfechtel, A., Fatty Acids in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim., 2006., str. 98-103.
19. Kavipriya, K., Rajendran, S., Sathiyabama, J., Suriya Prabha, A., A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids, *Eur. Chem. Bull.*, **1** (2012) 366-374.
20. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., Zuilhof, H., Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int- Ed.*, **53** (2014) 6322 – 6356.
21. Badia, A., Lennox, R. B., Reven, L., A Dynamic View of Self – Assembled Monolayers, *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 475 – 481.
22. Ulman, A., Formation and Structure of Self – Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533 – 1554.
23. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.70816.html> (pristup 03.ožujka 2016.)
24. Barriet, D., Lee. T. R., Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **8** (2003) 236–242.
25. Neves, R. S., Silva, D. P. B., Motheo, A. J., Corrosion protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, *ISRN Electrochemistry*, **vol. 2013** (2013) 1-9.
26. Jennings, G. K., Munro, J. C., Yong, T. H., Laibinis, P. E., Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols, *Langmuir*, **vol. 14, 21** (1998) 6130–6139.
27. Zamborini, F. P., Crooks, R. M., Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group, *Langmuir*, **vol. 14, 12** (1998) 3279–3286.
28. Maege, I., Jaehne, E., Henke, A., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, *Progress in Organic Coatings*, **vol. 34, 14** (1997) 1–12.



29. ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Annual Book of ASTM Standards, pdf. 7 str.
30. Otmačić – Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Interna skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008., str. 29-31.
31. Kovačević, V., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M., Inženjerstvo površina, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, 2012., str. 24-26.
32. Günzler, H., Gremlich U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006, str. 41–43, 53–59, 101–104.
33. Yuan, Y., Randall Lee, T., Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties, in. Surface Science Techniques, Ed. G. Bracco, B. Holst, **Vol. 51**, 2013., str. 54-59.
34. Leskovac, M., Karakterizacija površine, Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni materijali FKIT, Zagreb, 2014. / 2015., str. 34-36.
35. Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **95** (1805), 65-87.
36. Egerton, R. F., The scanning electron microscope, in. Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM and AEM, Springer, 2005., str. 127–137.
37. Hanke, L. D., Handbook of Analytical Methods for Materials, Material Evaluation and Engineering, Inc. USA, 2001., str. 485-493.
38. Sonnenschein, M. F., Cheatham, C. M., Effect of interfacial energetics on the protection of steel and aluminum surfaces by alkyl acid coating, *Langmuir* **18** (2002) 3578-3584.
39. Gawalt, E. S., Modified metal composition, process for preparing the same, and biomaterials resistant to surface cell adhesion., United patent (2007).
40. Gawalt, E. S., Process for depositing an organic acid on the surface of a metal composition, United States patent (2013).
41. Wang, C., Jiang, F, Wang, F.,The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science*, **46** (2004) 75-89.
42. Azimi, G., Dhiman, R., Kwon, H. M., Paxson, A. T., Varanasi, K. K., Hydrophobicity of rare – earth oxyde ceramics, *Nature materials*, **vol. 12** (2013) 315 – 320.
43. Shustak, G., Domb, A. J., Mandler, D., Preparation and characterization of *n*-alkanoic acid self – assembled monolayers adsorbed on 316L stainless steel, *Langmuir*, **20** (2004) 7499 – 7506.

44. Grubač, Z., Škugor Rončević, I., Metikoš-Huković, M., Babić, R., Petravić, M., Peter, R., Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys , *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) 253-258.
45. Sahoo, R. R., Biswas, S. K., Frictional response of fatty acids on steel, *Journal of colloid and Interface Science*, **333** (2009) 707 – 718.

## 9. SAŽETAK

Većina industrijskih postrojenja pozicionirana uz obalu koriste morsku vodu, koja je korozivan medij i agresivno djeluje na izložene površine brojnih metalnih konstrukcija. Nehrdajući čelik 1.4404 često se koristi u navedenim uvjetima, a osim u industriji pronalazi i široku primjenu u medicini. Međutim, zbog nepostojanosti zaštitnog pasivnog filma u kontaktu s kloridnim ionima dolazi do propadanja čeličnih konstrukcija te se nameće potreba za adekvatnom zaštitom koja bi omogućila njihovo sigurnije i dugotrajnije korištenje.

Cilj ovih istraživanja je pronalaženje djelotvorne, a istovremeno i ekonomične metode zaštite čelika od korozije u kloridnom mediju primjenom spojeva koji nemaju negativan učinak na okoliš. Jedna od mogućnosti je primjena samoorganizirajućih monoslojeva koji se formiraju adsorpcijom iz otopina dugolančanih organskih kiselina na površinu oksidom prekrivenog metala. Velika prednost ove metode je mali utrošak kemikalija, što znači i jeftiniju zaštitu. Kako bi se postigla što bolja zaštita ispitan je utjecaj podloge, metalnog oksida, na adsorpciju organske kiseline. Oksidni sloj formiran je spontanom oksidacijom čelika pri različitim temperaturama kao i kemijskim postupkom pomoću cerijeva klorida heptahidrata koji predstavlja „zelenu“ alternativu do sada korištenom toksičnom  $\text{Cr}^{6+}$ .

Zaštitno djelovanje dobivenih tankih filmova utvrđeno je elektrokemijskim ispitivanjima, metodama Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Osim elektrokemijskih ispitivanja, uzorci su podvrgnuti analizama pretražnom elektronskom mikroskopijom, goniometrijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o dobivenom zaštitnom sloju. Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da je moguće značajno poboljšati korozijsku otpornost nehrđajućeg čelika u kloridnom mediju relativno jednostavnim, ekonomičnim i ekološki prihvatljivim postupkom koji uključuje kemijsku oksidaciju čelika te formiranje samoorganizirajućih monoslojeva dugolančanih organskih kiselina.

**Ključne riječi** : *korozija, nehrđajući čelik 1.4404, kemijska oksidacija, samoorganizirajući monoslojevi*

## 10. SUMMARY

Most industrial facilities are located at the coast and use sea water, which is a corrosive medium that acts aggressive on exposed metal surfaces of many metal structures. Stainless steel 1.4404 is commonly used under aforementioned conditions, not only in industry, but also in medicine, where it is widely applied. However, due to the instability of the protective passive film in contact with chloride ions, steel constructions deteriorate, so there is a need for adequate protection, which would enable safer and prolonged use.

The goal of this research is to find efficient and cost - effective methods to protect steel from corrosion in chloride media by using compounds that have no negative impact on the environment. One possibility is application of self – assembled monolayers of organic acids formed by adsorption from the solution on the surface of metal oxides. The great advantage of this method is the small consumption of chemicals, which leads to cheaper protection. To achieve the best possible protection, influence of substrate and metal oxide on adsorption of organic acid is tested. Oxide layer is formed by spontaneous oxidation of steel at different temperatures or with a chemical process using cerium chloride heptahydrate, which presents a „green“ alternative to the toxic  $\text{Cr}^{6+}$  that was used so far.

The protective effect of obtained thin films was determined by electrochemical methods such as Tafel extrapolation, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Apart from the electrochemical tests, the samples were subjected to analysis by scanning electron microscopy, the goniometry and Fourier transform infrared spectroscopy, in order to obtain qualitative and quantitative information on the formed coating. Based on the analysis of the results it can be concluded that it is possible to significantly improve corrosion resistance of stainless steel in hydrochloric medium with relatively simple, economical and environmentally friendly process which involves chemical oxidation of steel and formation of self – assembled monolayers of long - chain organic acids.

**Key words:** *corrosion, stainless steel 1.4404, chemical oxidation, self - assembled monolayer*

## 11. ŽIVOTOPIS

Petra Kostanjevečki, univ. bacc. ing. cheming, rođena je 20. lipnja 1992. godine u Zaboku. Gimnaziju Antuna Gustava Matoša završila je 2011. godine te je iste godine upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2014. godine završava preddiplomski studij s temom „Napredni oksidacijski procesi za razgradnju pesticida u vodi”. Od 2011. do 2016. godine je stipendist Općine Konjščina. Od 2013. godine radi kao ispomoć u Zagrebačkim otpadnim vodama upravljanje i pogon, gdje provodi svakodnevne analize unutar internog laboratorija i vodi sustav gospodarenja otpadom, a od veljače 2016. je u procesu stručnog usavršavanja u navedenom poduzeću. 2014. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Članica je Hrvatskog društva kemijskih inženjera od 2015. godine. Na matičnom fakultetu radi kao demonstratorica na kolegijima: Metalni materijali, korozija i zaštita i Konstrukcijski materijali i zaštita na Zavodu za elektrokemiju te Projektiranje I na Zavodu za katalitičko i reakcijsko inženjerstvo. 2015. godine sudjelovala je na stručno - znanstvenom dijelu Tehnologijade, a 2016. godine na kongresu 12. Skup mladih kemijskih inženjera. 2016. održala je radionicu „Ljepota korozije u umjetnosti“ u sklopu 14. Festivala znanosti. U radu na računalu koristi Microsoft Office te programske pakete Origin, Chemcad i Matlab.