Zaštita korodiralih površina dugolančanim organskim kiselinama

Raspor, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:135165

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Raspor

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Raspor

ZAŠTITA KORODIRALIH POVRŠINA DUGOLANČANIM ORGANSKIM KISELINAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Izv.prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv.prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Doc.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula

Doc.dr.sc. Jozefina Katić

Zagreb, srpanj 2019.

Zahvala

Mentorici izv.prof.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković zahvaljujem na stručnom vodstvu, savjetu strpljenju te povjerenju prilikom izrade ovog rada. Zahvalila bih se i doc.dr.sc. Ekatarini Mioč te mag.appl.chem. Dajani Mikić što su mi pomogle prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvalila bih se i svima koji su bili uz mene tijekom preddiplomskog studija, čak i onda kad sam mislila da neću uspjeti jer bez njih danas ne bih bila tu gdje jesam.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnost zaštite korodiralih površina pomoću dugolančanih organskih kiselina. Eksperiment se proveo u simuliranoj morskoj vodi, odnosno 3%-tnoj otopini NaCl. Ispitivane su Cu/Ni elektrode koje su najprije bile izložene korozivnom mediju a potom se formirao film dugolančanih organskih kiselina uranjanjem u etanolne otopine 0,01M stearinske odnosno oktadecilfosfonske (ODPA) kiseline.

Rezultati korozijskih ispitivanja provedenih linearnom polarizacijom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te Tafelovom ekstrapolacijom, pokazuju kako se korodirale površine mogu zaštiti pomoću navedenih kiselina budući da im je otpornost prema koroziji veća nego kod netretiranih površina. Usporedbom rezultata dobivenih za filmove stearinske i oktadecilfosfonske kiseline utvrđeno je da filmovi ODPA pružaju bolju korozijsku zaštitu.

Ključne riječi: korozija, korozijska zaštita, samoorganizirajući monoslojevi, legura bakar nikal, stearinska kiselina, oktadecilfosfonska kiselina

SUMMARY

The aim of this study was to examine the possibility of protecting corroded surfaces by utilizing long-chain organic acids. The experiment was conducted in simulated sea water, i.e. in a 3% NaCl solution. Cu/Ni electrodes, which were first exposed to the corrosive medium, were tested. After the formation of a film of long-chain organic acids, the electrodes were immersed in a 0.01M ethanolic solution of stearic and octadecylphosphonic (ODPA) acid.

The results of the corrosion tests carried out by linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy and the Tafel extrapolation have shown that the corroded surfaces can be protected by the above listed acids since their corrosion resistance is higher than that of non-treated surfaces. By comparing the results obtained from the films of stearic and octadecylphosphonic acid it has been found that ODPA films provide better corrosion protection.

Keywords: corrosion, corrosion protection, self-organizing monolayers, copper-nickel alloy, stearic acid, octadecylphosphonic acid

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Korozija 2
2.2. Podjela korozije 3
2.2.1. Podjela prema mehanizmu djelovanja 3
2.2.2. Podjela korozijskih procesa prema sredini u kojoj se odvijaju[4] 5
2.2.3. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada[4] 7
2.3. Zaštita od korozije 7
2.3.1. Zaštita obradom korozijske sredine 7
2.3.2. Elektrokemijska zaštita od korozije 8
2.3.3. Zaštita od korozije prevlakama 9
2.4. Stearinska kiselina 9
2.5. Oktadecilfosfonska kiselina, ODPA 10
2.6. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) 10
3. EKSPERIMENTALNI DIO 12
3.1. Priprema otopina 12
3.2. Postupak rada 12
3.3. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa 13
3.3.1. Linearna polarizacija[4] 14
3.3.2. Tafelova ekstrapolacija[4] 15
3.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 17
4. REZULTATI 19
4.1. Rezultati za netretirane uzorke 19
4.1.1. Linearna polarizacija 19
4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 21
4.1.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije 22
4.2. Rezulati za uzorke tretirane stearinskom kiselinom 23
4.2.1. Linearna polarizacija 23
4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 25
4.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije 26
4.3. Rezultati za uzorke tretirane ODPA kiselinom 26
4.3.1. Linearna polarizacija 27

4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 29
5. RASPRAVA 30
6. ZAKLJUČAK 31
LITERATURA 32
ŽIVOTOPIS 33

1. UVOD

U današnje vrijeme se sve više stavlja naglasak na koroziju i njeno razarajuće djelovanje na metalne konstrukcije.

Radi se o spontanom procesu trošenja metala, uslijed reakcije okoline u kojoj se metal nalazi i samog metala. Najčešće to dovodi do oštećenja površine i pogoršanja mehaničkih svojstava metala.

Danas je korozija jedan od važnijih čimbenika svjetske krize materijala i energije, a osim toga je glavnim uzrokom velikih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Koliko je razorno njeno djelovanje govori i podatak iz studije provedene 2003. godine u SAD-u gdje je proračunato da direktni troškovi korozije iznose 3,1% BDP-a, odnosno 276 milijardi US$, a radi se o 1000 US $ godišnje po stanovniku.[1]

Prema navedenom, da se zaključiti kako korozija sama po sebi uzrokuje velike troškove, a i poteškoće u svim industrijama i sličnim postrojenjima. Prema tome sve se više pridaje naglasak na zaštitu od korozije i njeno sprječavanje.

Za zaštitu se učestalo koriste prevlake, elektrokemijska zaštita i inhibitori korozije. Također, ona se sprječava konstrukcijskim mjerama, odnosno adekvatnim odabirom materijala i pravilnim projektiranjem konstrukcije.

U ovom radu će se proučavati mogućnost zaštite već korodiralih metalnih materijala pomoću dugolančanih organskih kiselina, čija je zadaća inhibicija već postojeće korozije. Molekule ispitivanih organskih kiselina sastoje se od prijanjajuće adhezijske skupine koja se veže za površinu metala te dugačkog alkilnog lanca koji povezuje adhezijsku s funkcionalnom završnom grupom, a omogućuje organizaciju molekula u uređene slojeve.[2]

2. OPĆI DIO

2.1. Korozija

Metali i njihove legure se koriste tijekom cijelog čovječanstva i dio su ljudske svakodnevnice. Unatoč tome, trajnost metalnih predmeta i konstrukcija ograničena je zbog procesa oksidacije metalnih materijala uslijed čega materijal propada, a taj proces nazivamo korozijom.

Upravo zbog toga je važno zaštiti materijal od korozije i usporiti korozijske procese posebice danas kada je upotreba metala povećana u svim područjima tehnologije, zbog specijalne primjene pojedinih metala, uporabe rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtjeva posebne mjere opreza te pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla.[3]

Dakle, korozija (lat. *Corrodare* – nagrizati) je nepoželjno trošenje ili propadanje konstrukcijskih elemenata načinjenih od metala, kemijskim djelovanjem okoline. Korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija se odvija između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline. Najčešće, posljedično nastaju spojevi oksida ili sulfida. Medij, u kojem se odvija reakcija je najčešće vrući plin kao što su dimni plinovi te u nevodenim tekućinama poput goriva i maziva. Naravno, radi se o neelektrolitima, odnosno tekućinama koje ne vode električnu struju.

Ipak, u praksi će prije doći do elektrokemijske korozije, odnosno korozije u elektrolitima. Do toga dolazi kada se atom metala gubitkom elektrona (proces oksidacije) pretvara u slobodni ion (kation). Kako se radi o redoks procesu, uz oksidaciju mora se odvijati i redukcija (primanje slobodnih elektrona). Najčešće se radi o redukciji otopljenog kisika ili prisutnih vodikovih iona.

Ovakav tip korozije je češći jer se odvija u brojnim medijima pa se tako može javiti u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama lužina, soli, kiselina i drugih tvari te u tlu i atmosferi. Iako atmosfera nije elektrolit, uslijed kondenzata koji nastaje na metalnoj površini zbog vlažnosti zraka, dolazi do stvaranja elektrolita te se pokreću navedeni procesi.

Upravo taj spontani proces uzrokuje velike gospodarske gubitke koji ne uzrokuju samo direktne, već i indirektne troškove, a u nekim slučajevima uzrokuju i one nepovratne gubitke poput ljudskih života ili trajnog onečišćenja okoline.

Ipak, uz pomoć već provjerenih metoda, kao i istraživanjem novijih i učinkovitijih metoda se uvelike može usporiti i spriječiti korozija.[3]

2.2. Podjela korozije

2.2.1. Podjela prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja, postoje kemijska i elektrokemijska korozija.

Do kemijske korozije dolazi reakcijom između metala i okoline, odnosno dolazi do reakcije s molekulama nekog plina na višoj temperaturi, pri čemu nastaje novi spoj odnosno dolazi do nastanka korozijskog produkta. Korozijski produkti su najčešće oksidi i sulfidi. Takvi korozijski produkti, ovisno o debljini i sastavu daju različite boje na površini.

Jednadžba koja opisuje navedene promjene koje se događaju na metalu prilikom kemijske korozije:[4]

$$xMe + \frac{y}{2}O_2 \leftrightarrow Me_xO_y \qquad (1)$$

Me je metal, a Me_xO_y je pripadajući metalni oksid.

Brzina kemijske korozije ovisi o:

- Svojstvima metala
- Svojstvima korozivnog okoliša (tlak, temperatura, sastav, brzina gibanja)
- Korozijskim produktima

Elektrokemijska korozija je redoks proces u sustavu metal/elektrolit. Redoks proces je definiran kemijskom reakcijom u kojoj se odvija proces redukcije i oksidacije. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari veže elektrone te na taj način nastaje druga tvar ili skupina tvari. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

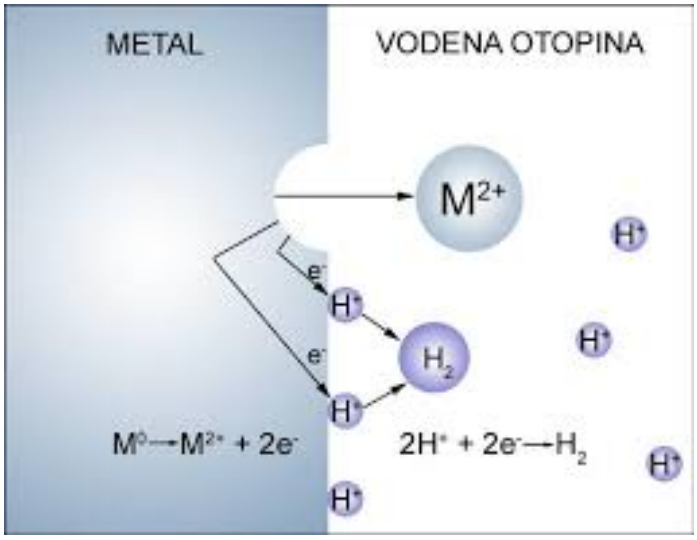
Otapanjem metala u kiselini se može prikazati elektrokemijska korozija:

$Me + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2$ (2)

Anodni proces: $Me_{(s)} \rightarrow Me^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (3)

Katodni proces: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$ (4)

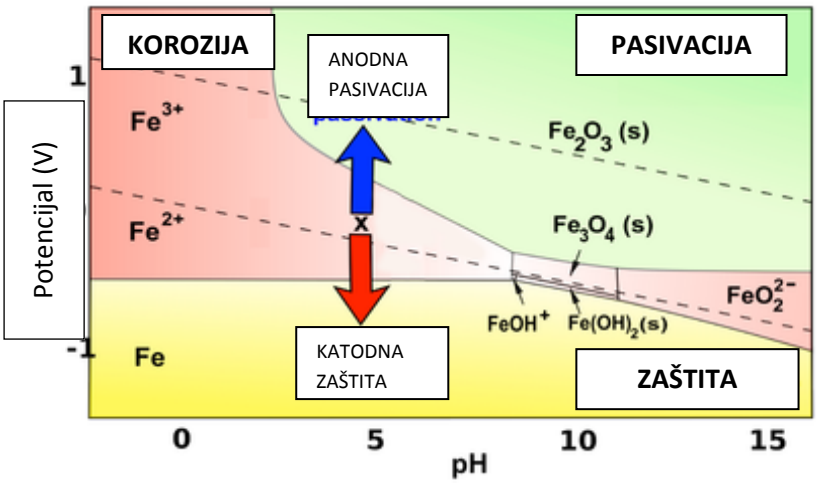
U prisutnosti kisika: $4H^+_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (5)



Slika 1: Prikaz elektrokemijske korozije[3]

Na slici 1. je vidljivo da do korozije dolazi na površini metala uronjenog u elektrolit zbog razlike potencijala između anodnih i katodnih mjesta. Metal se ionizira na anodnim područjima, a sama redukcija teče na katodnim mjestima.[3]

Korozijski procesi su većinom uzrokovani elektrokemijskom korozijom. Kako bi se ti procesi lakše pratili i tumačili, najviše je doprinio rad belgijskog znanstvenika M.Pourbaixa koji je izradio elektrokemijske ravnotežne dijagrame vodenih otopina. Radi se o grafičkom prikazu potencijal-pH dijagrama gdje su potencijali iskazani u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE) u ovisnosti o pH pri određenim koncentracijama i temperaturama.[3]



Slika 2: Primjer Pourbaxiovog dijagrama[5]

2.2.2. Podjela korozijskih procesa prema sredini u kojoj se odvijaju[4]

- ✓ Atmosferska korozija
- ✓ Korozija u tlu
- ✓ Korozija zbog lutajućih struja
- ✓ Korozija u suhim plinovima
- ✓ Korozija u neelektrolitima
- ✓ Korozija u moru
- ✓ Korozija u betonu
- ✓ Korozija u ljudskom tijelu
- ✓ Kontaktna korozija

Atmosferska korozija je rezultat djelovanja kisika i vlage te je jedna od najraširenijih oblika korozije. Do ovakve vrste korozije neće doći u nedostatku jednog od navedenih čimbenika nastanka atmosferske korozije. Upravo zbog toga je korozija zanemariva u polarnim djelovima te u vrućim pustinjskim predjelima. Osobit utjecaj ovakvog tipa korozije se osjeti u industrijskim zonama i primorskim predjelima.[6]

Za razliku od atmosferske korozije, do korozije u betonu dolazi uslijed depasivacije čelika zbog karbonatizacije, odnosno smanjuje se pH porne vode u betonu te zbog penetracije Cl^- iona. Mijenjaju se mehanička svojstva materijala, te se smanjuje nosivost konstrukcije jer se gubi poprečni presjek armature u betonu.[4]

Slika 3: Prikaz korozije u armiranom betonu[7]

Nadalje, korozija u morskoj vodi, je jedna od elektrokemijskih vrsta korozije koja se odvija u otopinama soli. Morska voda se uglavnom koristi u svrhu hlađenja, ubrizgavanje vode u naftna polja te u postrojenjima za desalinaciju. U navedenim sustavima su problemi s korozijom uvelike prisutni te su se tijekom godina izvršila mnoga istraživanja, no ipak se nisu uspjeli riješiti.

Glavna svojstva morske vode:

- Visoka koncentracija natrijeva klorida (NaCl)
- Visoka električna provodljivost
- Relativno visoka i konstantna pH vrijednost
- Pogodna za topljivost plinova, od kojih su kisik i ugljikov dioksid bitni za koroziju
- Prisutnost živih organizama

Glavno svojstvo morske vode je salinitet, a govori o ukupnoj količini soli otopljenih u jednom kilogramu morske vode.[8]

2.2.3. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada[4]

Jednolika korozija

Jednolika korozija je jedan od najčešćih oblika korozije, a zahvaća čitavu površinu metala. Takva vrsta korozije se može vrlo lako uočiti i pratiti pa je zbog toga lakše predvidjeti kada zamijeniti korodirani predmet s novim.

Jamičasta korozija

Uzrokovana je lokalnom depasivacijom metala, kao što je nehrđajući čelik. Depasivacija metala podrazumijeva djelomično ili potpuno razaranje pasivnog sloja (tanki zaštitni sloj od korozije na metalnoj površini). Ovakav oblik korozije je opasniji od jednolike korozije jer se teško prati i uočava.

Korozija u procjepu

Lokalizirani tip korozije koji se uobičajeno pojavljuje u blizini pukotina, procjepa ili razmaka između površina. Zbog odgovarajućih uvjeta uzrokovanih elektrokemijskom reakcijom u unutarnjem dijelu pukotine; povećanje kiselosti otopine (povećanje pH vrijednosti), razlike u koncentraciji kisika te klorida, javlja se korozija u procjepu. Unutarnji dio procjepa je tada anodno, a vanjski dio je katodno područje.[3]

Interkristalna korozija

Također jedna od lokaliziranih oblika korozije, koja se odvija uz granicu zrna metala ili legure, a spada u jednu od najopasnijih vrsta korozije.[6] Širi se neprimjetno u dubinu materijala, te vrlo brzo mijenja fizička svojstva, smanjuje čvrstoću i žilavost. Krajnja posljedica je lom materijala.[3]

2.3. Zaštita od korozije

2.3.1. Zaštita obradom korozijske sredine

Ako se zaštita metala od korozije provodi na način da se obrađuje korozijska sredina, onda se ona vodi na način da se mijenjaju vanjski faktori koji utječu na koroziju.

Kod korozije metala u vrućim oksidativnim plinovima i u vodenim medijima, za zaštitu se koristi potpuna zamjena medija. Smjesom dušika i vodika se zamjenjuje vrući zrak i oksidativni plinovi koji su nastali izgaranjem.

Nadalje, promjena koncentracije oksidativne tvari se danas često primjenjuje kako bi se provela zaštita od korozije. Ovisno uklanja li se kemijskim ili fizikalnim putem, poznato je

više metoda. Primjerice, u vodenim otopinama se korozivnost može smanjiti uklanjanjem ili smanjenjem udjela korozivnih sastojaka.

Primjenjuje li se pak vakuum kao metoda zaštite metala od korozijske sredine, tada dolazi do sniženja tlaka plinova pa tako i tlaka korozivnog plina.[9]

Osim uklanjanjem vanjskih faktora, zaštita se može provesti i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Njihova primjena je najčešća kod korozije uzrokovane atmosferskim uvjetima, vodenim sustavima, primarnoj i sekundarnoj proizvodnji nafte te procesima rafinacije nafte.[3]

Klasifikacija inhibitora: [3]

A) Prema sastavu i svojstvima

Tablica 1: Podjela inhibitora prema sastavu i svojstvima[3]

anorganski	topljivi	alkalni	hlapivi
organski	netopljivi	neutralni	nehlapivi

B) Sigurni i opasni inhibitori

C) Prema mehanizmu djelovanja

- ✓ Anodni inhibitori
- ✓ Katodni inhibitori
- ✓ Mješoviti inhibitori

2.3.2. Elektrokemijska zaštita od korozije

2.3.2.1. Katodna zaštita

Metoda zaštite metalnih konstrukcija zasnovana na polarizaciji štićene konstrukcije na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna zaštita, a anodna reakcija se ne odvija ili je brzina njenog odvijanja zanemarivo mala.

Može se odvijati na dva načina; djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom, odnosno žrtvovanom anodom (protektorom).

Najčešće se koristi za zaštitu metalnih konstrukcija u vlažnom tlu, morskoj vodi i drugim vodljivim sredinama.[4]

2.3.2.2. Anodna zaštita

Anodna zaštita se primjenjuje onda kada katodna zaštita nije funkcionalna, u jakim kiselim ili lužnatim medijima. Zaštita se postiže anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati, a može se provesti uz vanjski izvor struje i protektorom.[6]

2.3.3. Zaštita od korozije prevlakama

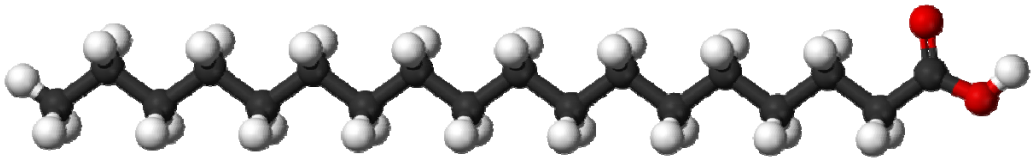
Zaštita od korozije prevlakama je najčešći oblik zaštite koji se primjenjuje. Glavni zadatak prevlake na metalima je da izolira materijal sklon koroziji, od negativnih utjecaja medija koji ga okružuje i potiče koroziju. Upravo zbog toga prevlaka mora biti postojana. Postoji li bilo koji dio metala, a da nije prekriven može doći do razvoja korozije na tom mjestu.

Prije nanošenja prevlake, potrebno je pripremiti površinu za zaštitu. Ako podloga za nanošenje prevlake nije ispravno pripremljena, tada prevlaka, zbog slabe adhezije, neće biti funkcionalna. Priprema podloge podrazumijeva, mehaničku, kemijsku, termičku te elektrokemijsku obradu i naposljetku odmašćivanje.

Prevlake se mogu podijeliti u 3 glavne skupine: metalne, organske i anorganske prevlake.[6]

2.4. Stearinska kiselina

Stearinska ili oktadekanska kiselina je zasićena masna kiselina koja se sastoji od 18 ugljikovih atoma, povezanih u ravni lanac. Bijeli je zrnasti prah, masna na opip. Netopljiv u vodi, ali topljiv u organskim otapalima. Molekulska formula je $C_{18}H_{36}O_2$. U prirodi se javlja prvenstveno kao miješani trigliceridi ili masti s ostalim dugolančanim kiselinama te kao ester visokomolekulskih alkohola. Zastupljenija je u životinjskoj masti u usporedbi s biljnim masnoćama.

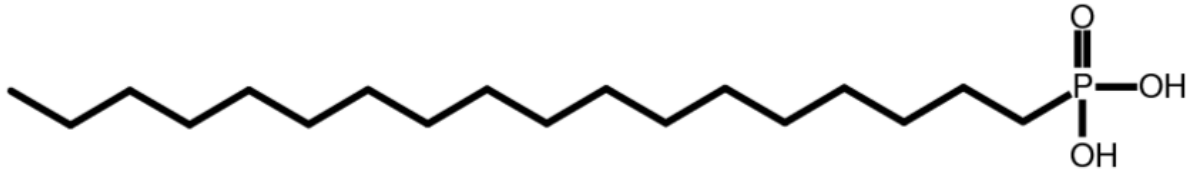


Slika 4: Stearinska kiselina[10]

Stearinska kiselina dobivena u komercijalne svrhe je smjesa približno jednake količine palmitinske i stearinske kiseline s manjim količinama oleinske kiseline. Koristi se u proizvodnji svijeća, kozmetike, maziva i farmaceutika.[11]

2.5. Oktadecilfosfonska kiselina, ODPA

Oktadecilfosfonska kiselina, molekulske formule, $C_{18}H_{39}O_3P$, je jedna od fosfonskih kiselina. To je vrsta kiselina kod kojih su jedan kisik dvostrukim kovalentinim vezama i dvjema hidroksilnim skupinama jednostrukim kovalentnim vezama vezani na supstituirani ili nesupstituirani fosforov atom.[12]



Slika 5: Oktadecilfosfonska kiselina[13]

Zbog jako dobrih svojstava koristi se kao inhibitor korozije, za ekstrakciju metala ili biokemijske svrhe poput sprječavanja kalciniranja.[14]

2.6. Samoorganizirajući monoslojevi (SAM)

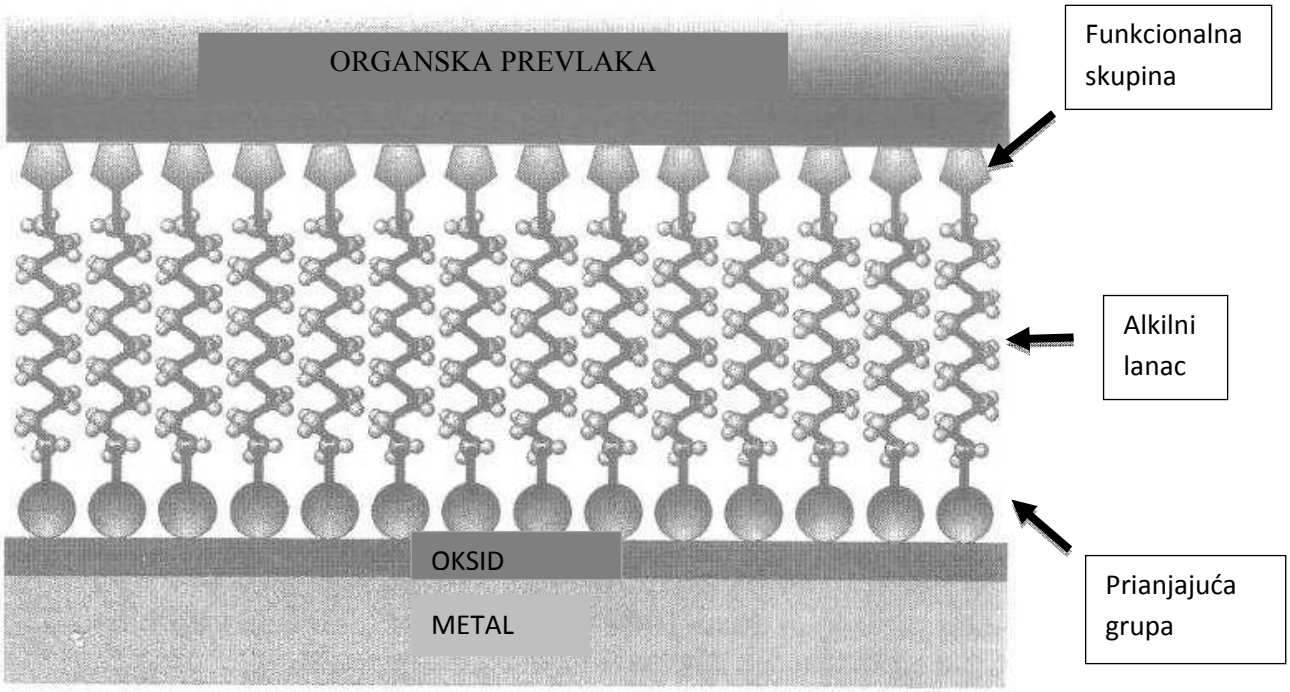
Samorganizirani monoslojevi su dio organiziranih molekularnih sklopova (OMA). To su visoko uređeni filmovi sintetizirani vrlo jednostavnim procesima te imaju vrlo mali broj defekata. Jako su bitni u dokazivanjima mehanizama kompleksnih procesa kao što su korozija, trenje, habanje, adhezije te raspodjela površinskog naboja.

Formiraju se spontanom adsorpcijom, preraspodjelom i kemijskom reakcijom molekulskih vrsta iz tekuće faze na krutu površinu. Takvi adsorbati imaju snažan afinitet prema metalnoj podlozi. Spontanost formiranja monoslojeva naznačuje da su takvi sustavi termodinamički stabilni. Stabilniji su od Langmuir-Blodgett (LB) filmova čije su molekularne komponente fizikalno adsorbirane na površini supstrata. Činjenica da SAM-ovi formiraju *in*

situ ukazuje na to da se djelomično formirani, neorganizirani monoslojevi mogu pretvoriti u potpuno formirane, organizirane monoslojeve koji imaju sposobnost samoobnavljanja u prisutnosti molekularnog adsorbata.[14]

Glavna svojstva SAM-ova korisna za tehnologiju su:

- Spontanost formiranja *in situ*
- Termodinamička stabilnost
- Sposobnost formiranja uređenih prevlaka na površinu, neovisno o obliku molekule
- Molekularno poravnanje
- Stabilnost prilikom sinteze
- Sposobnost prilagođavanja površina prema željenoj primjeni
- Visoka gustoća pakiranja i niska koncentracija defekata[14]



Slika 6: Samoorganizirajući monosloj na metalnoj površini[15]

Postoji više vrsta SAM-ova, kao što su karboksilne kiseline na Al_2O_3, Al_2O te staklu; fosfonske kiseline na di- i trivalentnim metalnim oksidima i sl. U slučaju adsorpcije na površini AgO, Tao je dokazao da se na površini dva kisikova atoma iz karboksilne kiseline vežu na površinu materijala gotovo simetrično, dok se na površini CuO i Al_2O_3 kiselina veže asimetrično.[16]

Oktadecil fosfonska kiselina (ODPA) se koristila za stvaranje monosloja na površini nitinola i nehrđajućeg čelika te je pomoću mjerenja kontaktnog kuta objašnjeno ponašanje kiseline na površini metala. Pokazali su da fosfonska kiselina daje najuređenije filmove u odnosu na sulfonske, karboksilne i hidroksamske kiseline. Filmovi ODPA najviše povećavaju hidrofobnost materijala. [17]

Inhibicija korozije je područje gdje SAM-ovi imaju izrazito važnu ulogu, iako im nije uvijek pridavana tolika važnost.[18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema otopina

Organske kiseline koje su se koristile za dobivanje zaštitnih filmova su: stearinska kiselina ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) te oktadecil fosfonska kiselina (ODPA – $C_{18}H_{39}O_3P$) koje su otopljene u etanolu da bi se dobile otopine sljedećih koncentracija.

- 0,01 mol/dm^3 SA/EtOH
- 0,01 mol/dm^3 ODPA/EtOH

3.2. Postupak rada

Ispitivanja su provedena na elektrodama načinjenim od legure bakra i nikla Cu70Ni30. Površinska obrada je izvršena pomoću brusnog papira gradacije od 400, 800, 1200 te 2500 na uređaju za poliranje Buehler Meta Serv 250 Grinder - Polisher te na kraju poliranjem glinicom kako bi se postigao zrcalni sjaj. Nakon što su se elektrode ispolirale do zrcalnog sjaja, podvrgnute su odmašćivanju u ultrazvučnoj kupelji, u etanolu, kroz 5 min. Potom su izvađene te isprane običnom i redestiliranom vodom i u konačnici etanolom.

Ovako pripravljene elektrode su se uronile u 3%-tnu NaCl (simuliranu morsku vodu) gdje su bile uronjene 10 dana kako bi došlo do formiranja korozijskih produkata na njihovoj površini. Nakon toga su elektrode uronjene u etanolne otopine ispitivanih kiselina 20h pri

temperaturi od 40°C kako bi došlo do njihove adsorpcije. Slijedilo je sušenje na temperaturi od 50°C u trajanju 5h.

Pripremljeni uzorci su se nakon sušenja isprali etanolom te su bili ponovno uronjeni u 3%-tnu otopinu NaCl gdje se provode korozijska ispitivanja. Nakon 45 minuta, kada se stabilizirao potencijal otvorenog kruga, provedena su ispitivanja metodom linearne polarizacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).

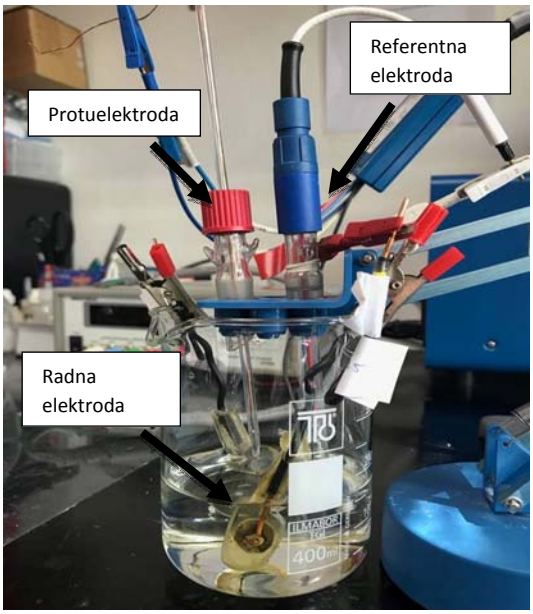
Za svako ispitivanje u pojedinoj kiselini, korišteno je 6 elektroda. Mjerenja su provedena u ovisnosti o vremenu izlaganja korozivnom mediju, odnosno nakon 1h, 1 dana, 5 dana, 8 dana i 13 dana. Navedeno je potrebno kako bi se utvrdila vremenska ovisnost korozijske otpornosti materijala.

Priprema uzoraka je provedena na isti način i za stearinsku kiselinu i za ODPA kako bi se utvrdilo koja od njih bolje inhibira koroziju CuNi elektroda.

3.3. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa

Metode korištene za ispitivanje su elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koja spada u tehniku s izmjeničnom strujom, a od tehnika s istosmjernom strujom je korištena linearna polarizacija. Pomoću takvog mjerenja se dobiva krivulja polarizacije struja-napon te se na temelju toga dobivaju slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u danom mediju.

Elektrode su prije mjerenja uronjene u 3%-tnu otopinu NaCl na 45 min, kako bi se sustav doveo u ravnotežu, odnosno kako bi se uspostavila konstantna vrijednost potencijala otvorenog kruga. Ispitivanja za obje kiseline su provedena u troelektrodnoj ćeliji, gdje je radna elektroda bila legura CuNi, referentna elektroda je bila zasićena kalomel, a platinska elektroda je predstavljala protuelektrodu. Površina radne elektrode je iznosila 1,33 cm^2.



Slika 7: Prikaz troelektrodne elektrokemijske ćelije

Korištenjem metode EIS-a, sva ispitivanja su provedena pri korozijskom potencijalu, E_{kor}. Amplituda pobude bila je 10 mV, a područje frekvencija pobude 100 kHz -10 mHz. Korozijski otpor određen je metodom linearne polarizacije, mjerenja su provedena u rasponu potencijala od -20 mV do + 20 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga.

Nadalje, pošto je metoda Tafelove ekstrapolacije izrazito destruktivnog karaktera, primijenjena je na samo dvije elektrode. Interval potencijala se kretao između -150 mV do 150 mV u odnosu na potencijal otvorenog kruga. Sva elektrokemijska mjerenja su provedena na potenciostatu *BioLogic* SP-300.

3.3.1. Linearna polarizacija[4]

Prema *Wagner – Traudovoj* jednadžbi odnos struje i potencijala u korozijskim sustavima je:

$$j = j_{kor}\left\{\left\{exp\left[\frac{2{,}303(E-E_{kor})}{b_a}\right] - exp\left[\frac{2{,}303(E-E_{kor})}{b_k}\right]\right\}\right. \qquad (2)$$

j – gustoća struje, Am^{-2}

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

E – potencijal, V

E_{kor} – korozijski potencijal, V

b_a *i* b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

Polarizacijski otpor je mjera koja pokazuje otpor metala prema koroziji, a može se definirati nagibom krivulje potencijal-struja kada je u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Odnos struje i potencijala je prema F.Mansfeldu, u tom području linearan. Iz nagiba pravca se mogu odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) prema jednadžbi:

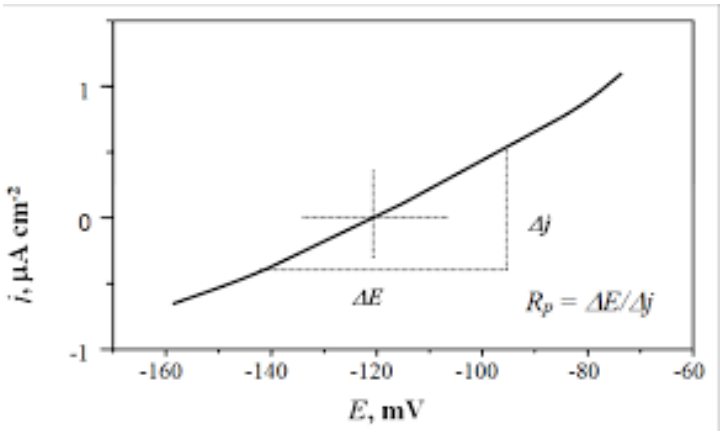
$R_p = S*\Delta E/\Delta I$ (1)

S – površina radne elektrode, m^2.

Nadalje, *M.Stern* i *A.L.Geary* su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2{,}303(b_a+b_k)} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

gdje je $$B=\frac{b_a b_k}{2{,}303(b_a+b_k)} \quad (4)$$



Slika 8: Određivanje polarizacijskog otpora prema *F.Mansfeldu*[6]

3.3.2. Tafelova ekstrapolacija[4]

Metoda Tafelove eskrapolacije se temelji na *Butler – Volmerovoj* jednadžbi.

$$j = j_0 \{exp[(1-\alpha)zF\eta/RT] - exp[(-\alpha zF\eta)/RT]\} \quad (5)$$

j – gustoća struje, Am^{-2}

j_0 – gustoća struje izmjene, Am^{-2}

η – prenapon, V

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, F = 9,648*104 C/mol

R – opća plinska jednadžba, R = 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$

T – termodinamička temperatura, K

α – koeficijent prijenosa (ima vrijednosti od 0 do 1)

Povećava li se prenapon na veličinu gdje se struja redukcije može zanemariti, tada *Butler – Volmerova* jednadžba poprima oblik:

$$j = j_0 \left\{ exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \qquad (6)$$

Logaritmiranjem te jednadžbe se dobiva oblik:

$$\eta = \left[\frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \right] logj_0 + \left[\frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \right] logj \qquad (7)$$

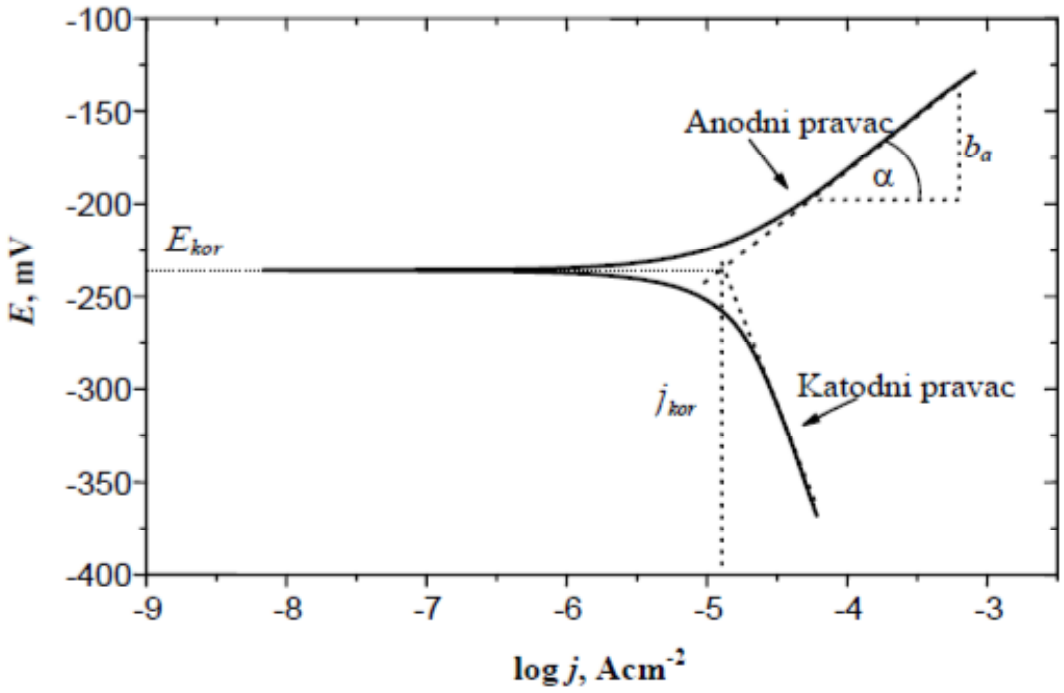
Koji se može pisati kao:

$$\eta = a + blogj \qquad \textit{Tafelova jednadžba} \qquad (8)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \qquad \text{nagib anodnog Tafelovog pravca} \qquad (9)$$

$$b_k = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \qquad \text{nagib katodnog Tafelovog pravca} \qquad (10)$$

Rezultati koji se dobiju anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250mV$) se prikazuju grafički u polulogaritamskom obliku. (E – log$j$). Ekstrapoliraju li se anodni i katodni Tafelovi pravci u njihovom sjecištu se određuje vrijednost gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala.



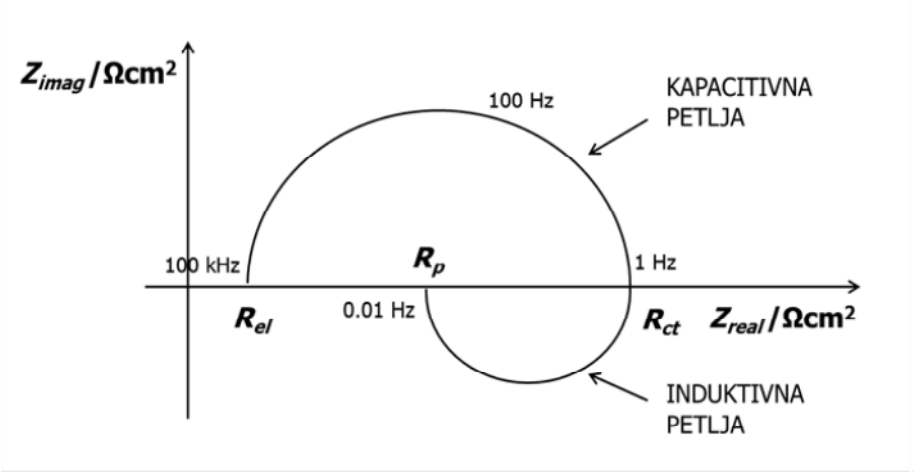
Slika 9: Princip Tafelove ekstrapolacije[4]

3.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) se zasniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Prednosti ove metode su te da se mogu proučavati mehanizmi elektrokemijskih procesa te nije destruktivna zbog male amplitude pobude. To je tehnika s izmjeničnom strujom gdje ne dolazi do narušavanja sustava, odnosno ne dolazi do promjene površine elektroda stoga je ključna metoda kod proučavanja korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza.

Nakon provedenog eksperimenta, dobivaju se rezultati koji se mogu prikazati na različite načine kao što su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram.[4]



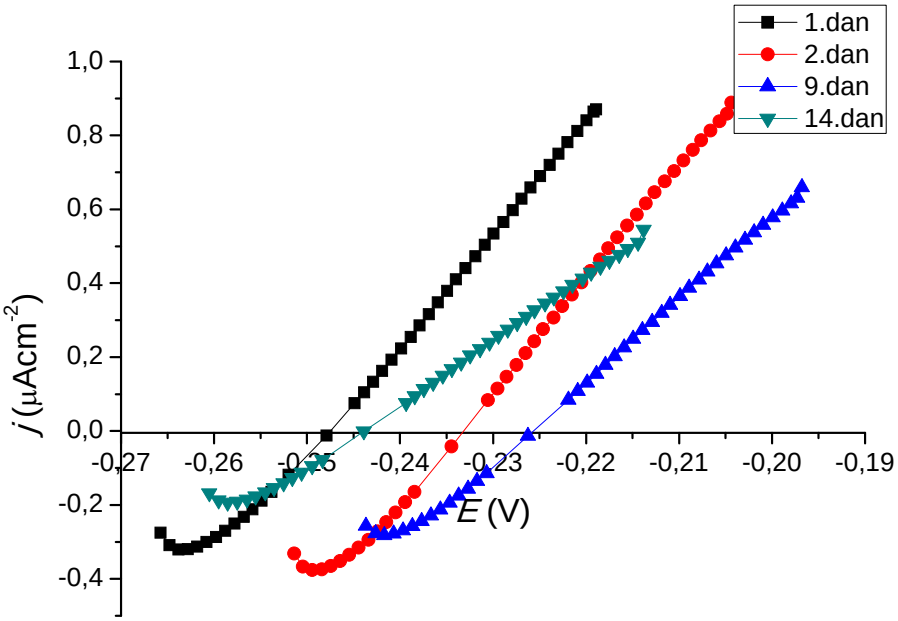
Slika 10: Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sastav[4]

4. REZULTATI

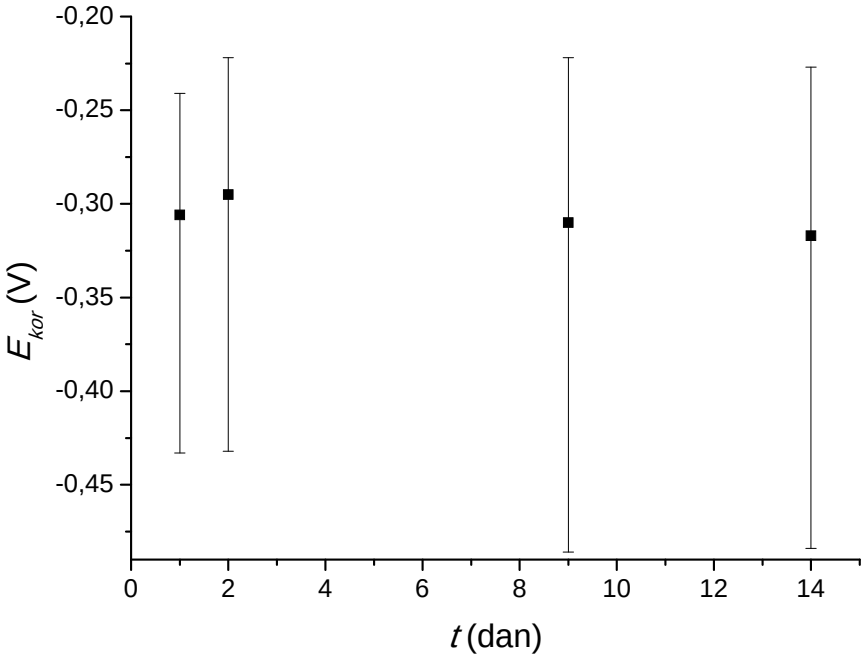
4.1. Rezultati za netretirane uzorke

Netretirani uzorci su bili uronjeni 14 dana u 3%-tnoj otopini NaCl, nakon čega su podvrgnuti mjerenjima. Mjerenja su zabilježena od 14.dana kao 1.dan mjerenja te je mjerenje trajalo 14 dana.

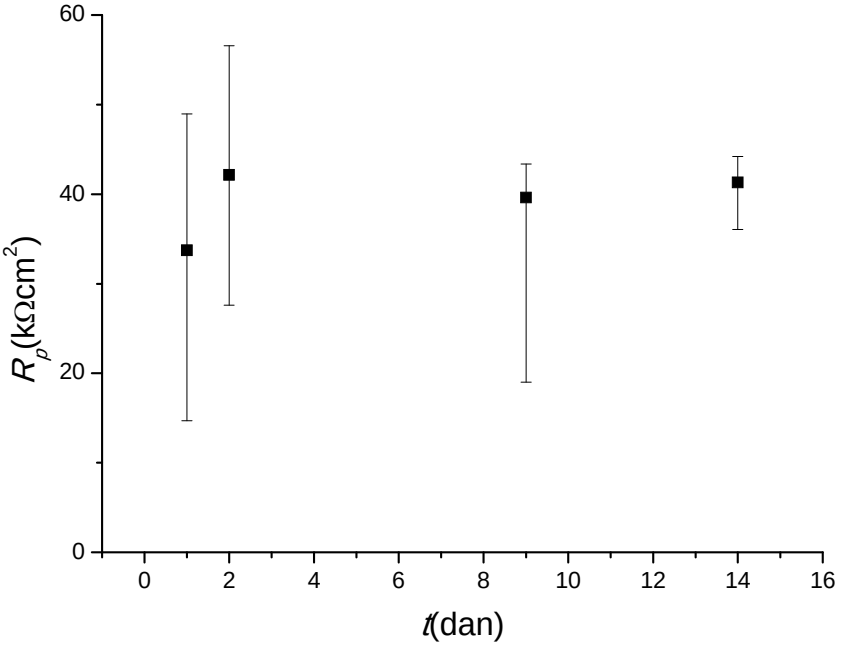
4.1.1. Linearna polarizacija



Slika 11:: Polarizacijska krivulja za netretiranu Cu/Ni elektrodu, u 1., 9. te 14. danu



Slika 12: Prikaz ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu za netretirane Cu/Ni uzorke

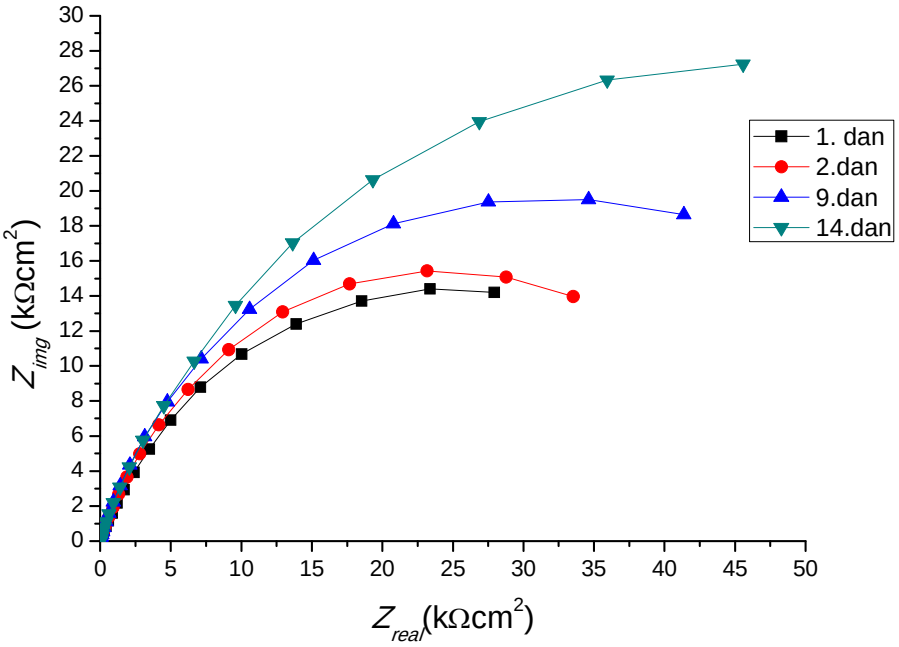


Slika 13: Prikaz ovisnosti otpora o vremenu za netretirane Cu/Ni uzorke

Tablica 2. Elektrokemijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za netretirani Cu/Ni uzorak u 1., 2., 9. te 14 danu

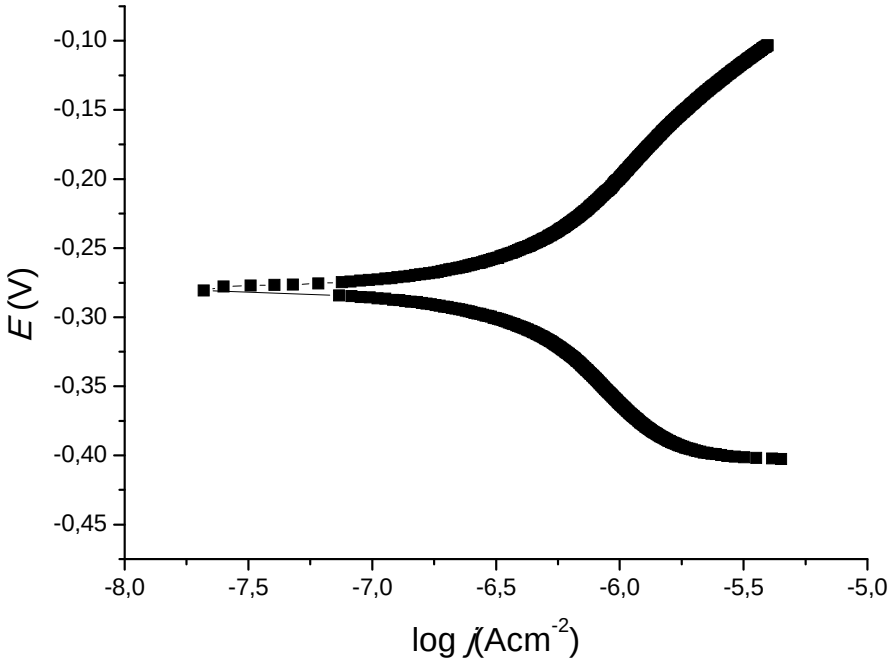
	1. dan	2. dan	9. dan	14. dan
R_p /kΩcm^2	33,74	42,13	39,62	41,30
E_{kor} / V	-306	-295	-310	-317

4.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



Slika 14: Prikaz rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za netretirane Cu/Ni uzorke

4.1.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije



Slika 15:Polarizacijska krivulja za netretirani Cu/Ni uzorak

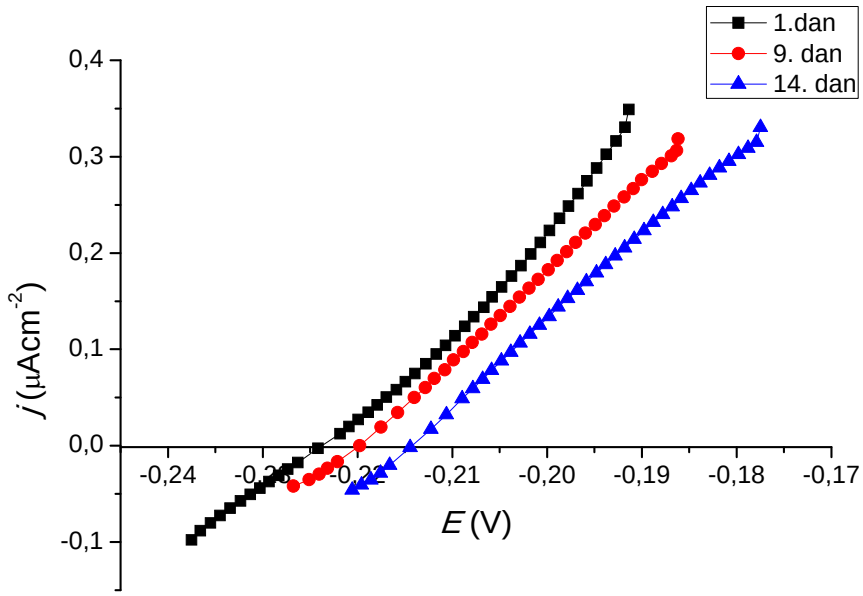
Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za netretirani uzorak

j_{kor}/μAcm^2	E_{kor}/V	b_a/Vdek^{-1}	b_k/Vdek^{-1}
0,105	-0,273	0,032	0,042

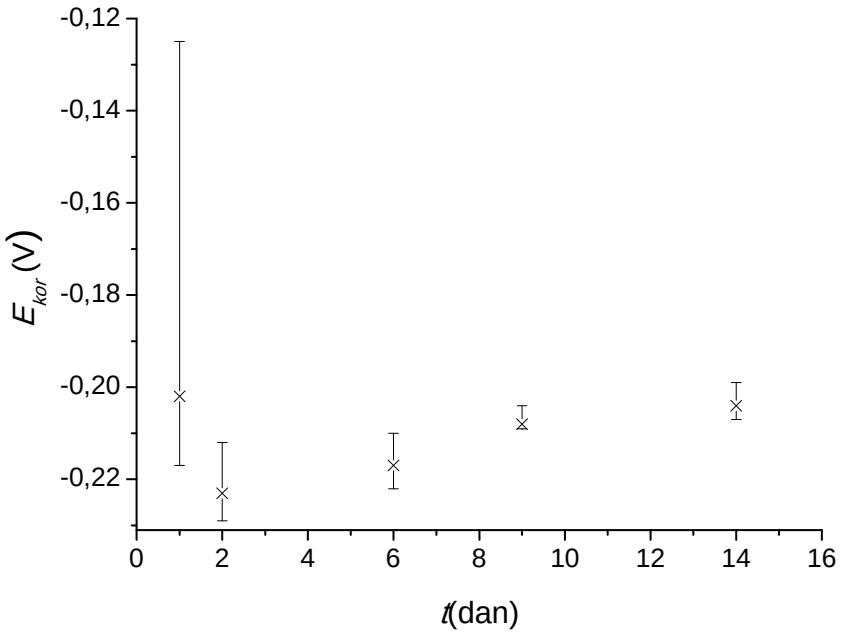
4.2. Rezulati za uzorke tretirane stearinskom kiselinom

Rezultati za uzorke tretirane stearisnkom kiselinom predstavljaju uzorke koji su prvotno bili podvrgnuti koroziji u 3%-tnoj NaCl kroz 10 dana. Nakon čega su se uronile u stearinsku kiselinu kako bi se formirao zaštitni sloj. Nakon adsorpcije, elektrode su vraćene u 3%-tnu otopinu NaCl. Nakon toga su elektrode bile spremne za mjerenje. Mjerenje se provodilo 14 dana.

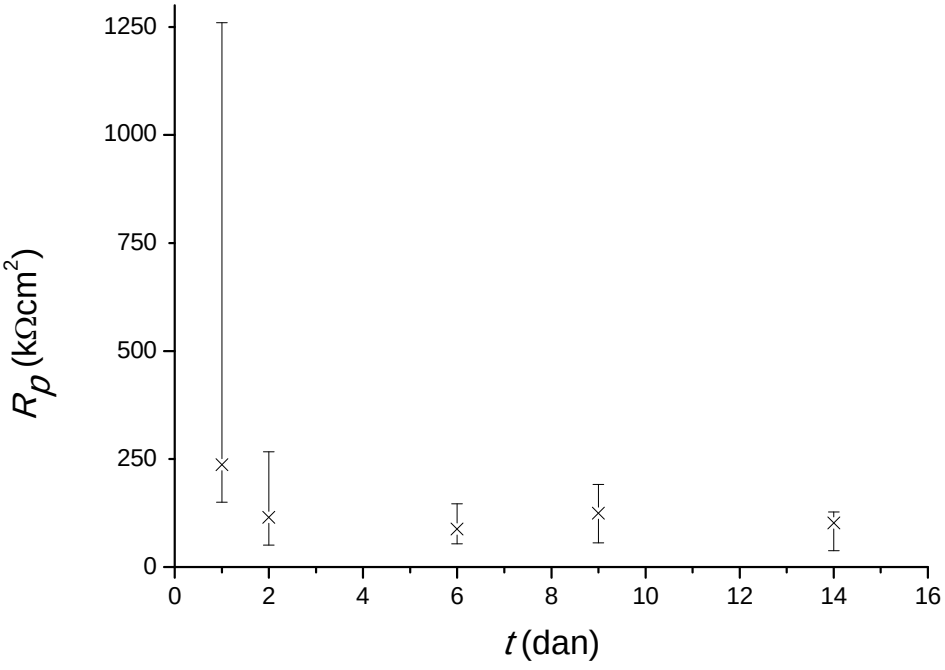
4.2.1. Linearna polarizacija



Slika 16: Polarizacijske krivulje za Cu/Ni elektrodu tretiranu 0,01M stearinskom kiselinom, u 1., 9. te 14. danu



Slika 17: Prikaz ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01 M stearinskom kiselinom

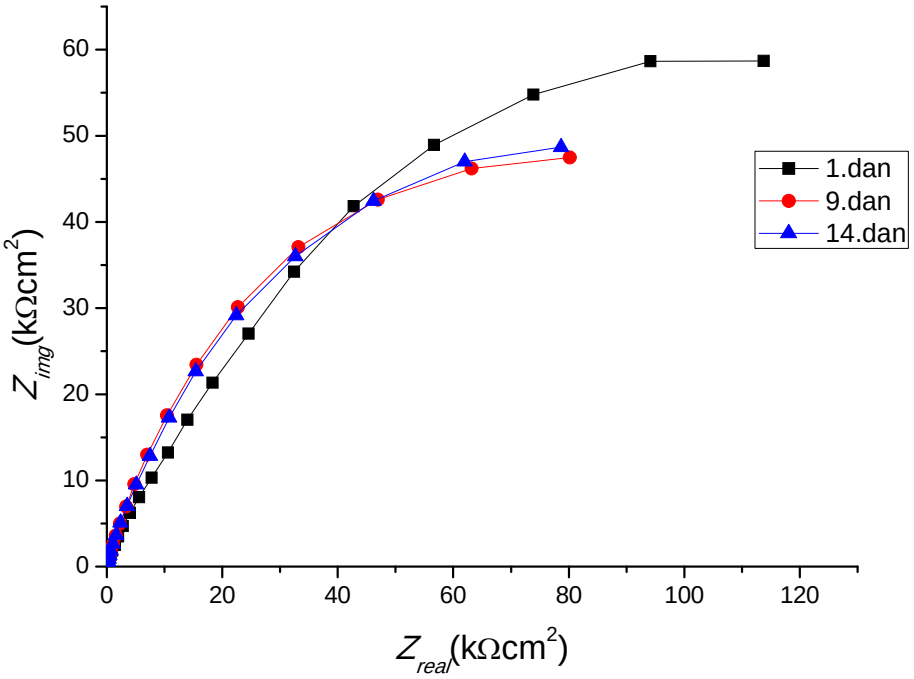


Slika 18: Prikaz ovisnosti polarizacijskog otpora o vremenu za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01M stearinskom kiselinom

Tablica 4: Elektrokemijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za Cu/Ni uzorak tretiran 0,01M stearinskom kiselinom u 1., 2., 9. te 14 danu

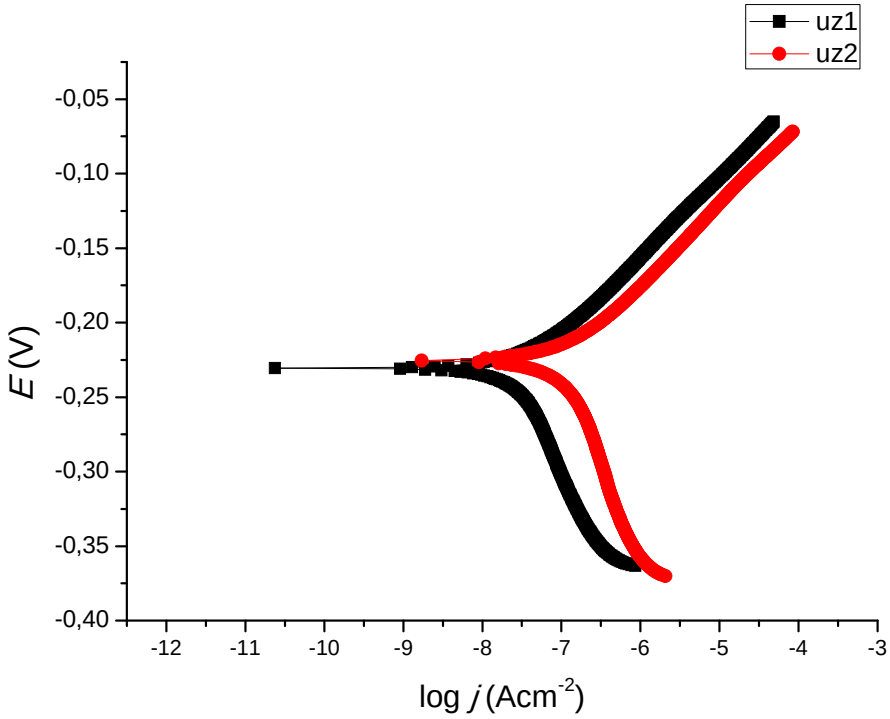
	1. dan	2. dan	9. dan	14. dan
R_p /kΩcm^2	237,186	115,190	124,762	102,762
E_{kor} / V	-0,202	- 0,223	-0,208	-0,204

4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



Slika 19:Prikaz rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01M stearinskom kiselinom

4.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije



Slika 20: Polarizacijske krivulje Cu/Ni uzoraka tretiranih 0,01M stearinskom kiselinom

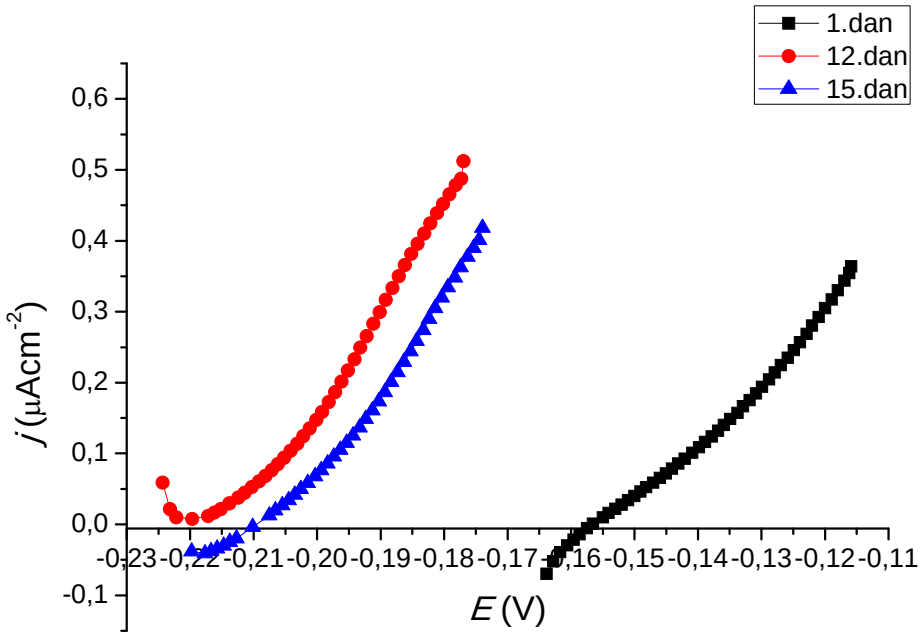
Tablica 5. Prikaz rezultata dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije za Cu/Ni uzorke tretirane stearinskom kiselinom

	j_{kor}/μAcm^2	E_{kor}/V	b_a/Vdek^{-1}	b_k/Vdek^{-1}
Uzorak 1	0,0245	-0,229	0,026	0,034
Uzorak 2	0,0145	-0,225	0,027	0,037

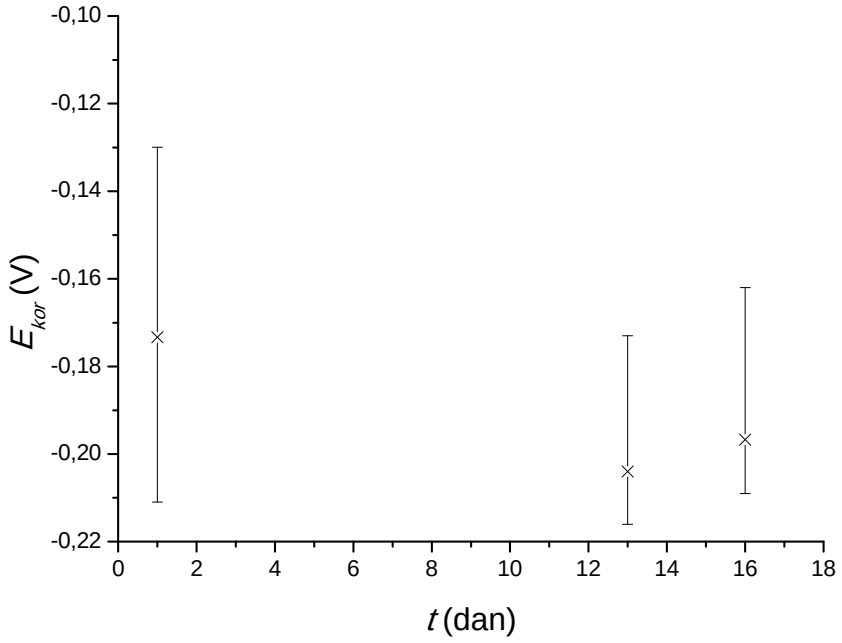
4.3. Rezultati za uzorke tretirane ODPA kiselinom

Rezultati za uzorke tretirane ODPA kiselinom predstavljaju uzorke koji su prvotno bili podvrgnuti koroziji u 3%-tnoj NaCl kroz 10 dana. Nakon toga su se uronile u ODPA kiselinu kako bi se formirao zaštitni sloj. Nakon adsorpcije, elektrode su vraćene u 3%-tnu otopinu NaCl. Elekrode su tada bile spremne za mjerenje. Mjerenje se provodilo 15 dana.

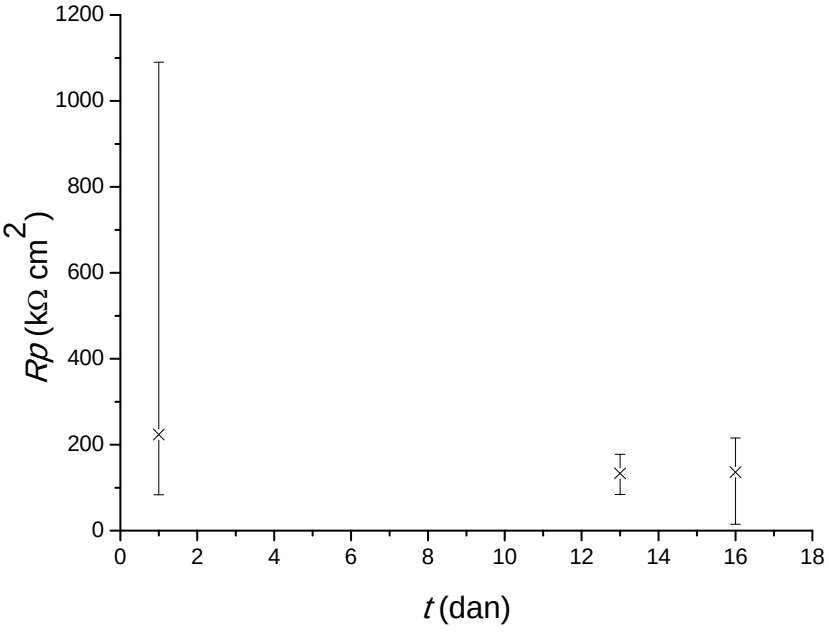
4.3.1. Linearna polarizacija



Slika 21: Polarizacijska krivulja za Cu/Ni elektrodu tretiranu 0,01M ODPA u 1., 13. te 15. danu



Slika 22: Prikaz ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01 M ODPA kiselinom

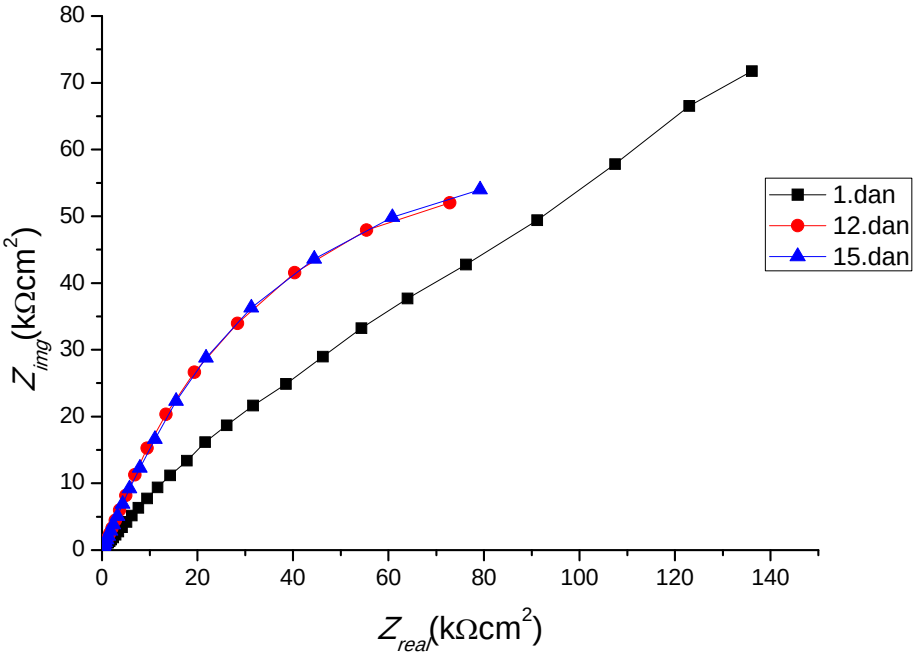


Slika 23: Prikaz ovisnosti korozijskog otpora o vremenu za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01 M ODPA kiselinom

Tablica 6: Elektrokemijski parametri dobiveni iz polarizacijskih krivulja za Cu/Ni uzorak tretiran 0,01M ODPA kiselinom u 1., 13. te 15 danu

	1. dan	13. dan	15. dan
R_p /kΩcm^2	223,507	133,649	135,758
E_{kor} / V	-0,173	-0,204	-0,209

4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija



Slika 24: Prikaz rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za Cu/Ni uzorke tretirane 0,01M ODPA kiselinom

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnost zaštite Cu/Ni elektroda, na kojima već postoje korozijski produkti, uz pomoć dugolančanih organskih kiselina. Radi se o stearinskoj i oktadecilfosfonskoj kiselini.

Da bi se utvrdila mogućnost zaštite već korodiralih površina, navedene elektrode su bile podvrgnute koroziji u simuliranoj morskoj vodi, odnosno 3%-tnoj otopini NaCl. Dio uzoraka potom je tretiran stearinskom odnosno oktadecilfosfonskom kiselinom kako bi se formirali zaštitni filmovi ovih organskih kiselina.

Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije, pokazuju da su otpori kod netretiranih uzoraka puno niži od onih tretiranih kiselinama. To dokazuje da se primjenom dugolančanih organskih kiselina, metal može zaštiti od površinske korozije.

Nadalje, kod uzoraka tretiranih oktadecilfosfonskom kiselinom je uočena veća stabilnost vrijednosti polarizacijskog otpora i bolja korozijska zaštita u odnosu na uzorke tretirane stearinskom kiselinom što je vidljivo iz tablica 4. i 6. Iako razlike nisu značajne, ipak je vidljivo da su kod elektroda tretiranih ODPA kiselinom dobiveni otpori veći.

Korozijski potencijali uzoraka koji su zaštićeni stearinskom ili oktadecilfosfonskom kiselinom pozitivniji je od potencijala nezaštićenih uzoraka što govori o izraženijoj anodnoj inhibiciji korozijskog procesa. Rezultati polarizacijskih mjerenja u širokom rasponu potencijala, koji su analizirani metodom Tafelove ekstrapolacije također potvrđuju da film stearinske kiseline značajno smanjuje brzinu korozije ispitivane legure.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu se ispitivala mogućnost inhibicije već postojeće korozije na metalnim površinama pomoću dugolančanih organskih kiselina, oktadecilfosfonske te stearinske kiseline. Dobiveni rezultati ukazuju da je korozija usporena te da se navedene kiseline mogu koristiti budući da je na elektrodama otpor veći, a struja korozije manja. Uspoređujući te dvije kiseline, vidljivo je da je inhibicija korozije bolja i stabilnija za elektrode tretirane ODPA kiselinom.

LITERATURA

1. https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf (pristup 24.09.2018.)
2. R. Buergler, Doktorski rad, Samoorganizirajući monoslojevi i vodljivi polimeri kao zaštita čelika od korozije,Zagreb, **2006**
3. V.Alar, Kemijska postojanost, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, **2015**
4. H. Otmačić Ćurković, Vježbe iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2008**.
5. https://chem.libretexts.org/ (pristup 26.02.2019.)
6. E. Lisac – Stupnišek: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb **2007**
7. https://www.gradjevinarstvo.rs/ (pristup 26.02.2019.)
8. P.R.Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill Companies, Inc., **2000.**, str.129.
9. I.Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, **2003.**
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid#/media/File:Stearic-acid-3D-balls.png (pristup 01.04.2019.)
11. https://www.britannica.com/science/stearic-acid (pristup 27.02.2019.)
12. http://struna.ihjj.hr/naziv/fosfonske-kiseline/3096/ (pristup 27.02.2019.)
13. D.Baker, Surface modification and characterization of Zinc Oxide for use in organic photovoltaic devices, Colorado School of Mines, SAD, **2011.**
14. W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, Self- Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on Metal Oxides, Langmuir, **1996.**
15. E. Kalman, Electrochemica Acta, 2001, 46, 3607-3609
16. Y.-T., Tao, J. Am.Chem.Soc. **1993**.,*115*,4350
17. A. Raman, R. Quionones, L. Barriger, R.Eastman, A.Parsi, E.S.Gawalt, Understanding organic film behaviour on alloy and metal oxides, Langmuir, **2009.**
18. G.M. Whitesides, G.S. Ferguson, D. Allara, D. Scherson, L. Speaker, A. Ulman, Organized Molecular Assembly, Critical Reviews in Surface Chemistry: 3, **1993.**

ŽIVOTOPIS

Marija Raspor [redacted] Osnovnu školu Podmurvice te srednju Salezijansku klasičnu gimnaziju, klasični smjer je završila u Rijeci. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu je upisala 2014. godine, smjer Kemija i inženjerstvo materijala.