Poboljšanje korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika primjenom fosfonskih kiselina

Žuljević, Damir

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:013205

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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 DIPLOMSKI STUDIJ

Damir Žuljević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Damir Žuljević

POBOLJŠANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI NEHRĐAJUČEG ČELIKA PRIMJENOM FOSFONSKIH KISELINA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:
Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković
Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
Dr. sc. Juraj Šipušić, izv. prof.

Zagreb, srpanj 2015.

Najljepša hvala doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na srdačnom i vrlo strpljivom mentorstvu, te stručnim i nesebičnim savjetima tijekom ovog rada. Također se zahvaljujem svima ostalima sa Zavoda za elektrokemijku na ugodnoj, veseloj i vrlo prijateljskoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se Zani Hajdari na SEM mikrografijama.

Hvala mojoj obitelji na podršci i pomoći tijekom studija.

Najveća hvala mome ocu koji je svojom nesebičnošću i velikom žrtvom uz obilje ljubavi i podrške omogučio ostvarenje ovog životnog puta.

SAŽETAK

Nehrđajući čelik je danas jedan od najčešće korištenih materijala u različitim dijelovima industrije zbog svojih zavidnih svojstava. To je legirani materijal s minimalnim udjelom kroma od 10,5 % te maksimalnim udjelom ugljika od 1,2 %. Zbog određenog udjela kroma nehrđajući čelik tvori pasivni sloj na površini materijala čime se sprječava korozija materijala. Premda se radi o materijalu koji pasivira, ipak je podložan pojavi pittinga. Stoga je u ovom radu provedeno istraživanje s ciljem dodatne zaštite nehrđajućeg čelika i njegovo poboljšanje korozijske otpornosti primjenom oktadecil fosfonske kiseline (ODPA) te stearinske kiseline tehnologijom stvaranja samoorganizirajućih monoslojeva (SAM-ova) na površini materijala.

U ovom istraživanju ispitivan je polarizacijski otpor netretiranog nehrđajućeg čelika tipa 316 te obrađenog čelika stearinskom i fosfonskom kiselinom koncentracija 0,005M, 0,0005M i 0,01M metodom linearne polarizacije, te su određeni polarizacijski parametri metodom tafelove ekstrapolacije u svrhu određivanja korozijske struje i korozijskog potencijala. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije određivana je promjena faznog kuta te modula Z koji predstavalja promjenu otpora u ovisnosti o frekvenciji. Uvid u površinsko stanje o mogućoj pojavi korozije (pittinga) postignut je elektronskim pretražnim mikroskopom (EIS).

Rezultati su pokazali da korozijska stabilnost nehrđajućeg čelika tretirana različitim koncentracijama stearinske i oktadecil fosfonske kiseline ovisi o temperaturi i koncentraciji. U istraživanju je pokazano kako najveći polatizacijski otpor kao i njegovo povećanje, a time i najbolje zaštita od korozije, ima uzorak tretiran 0,01M oktadecil fosfonskom kiselinom pri temperaturi oksidacije od 80°C. Sličan trend prati i stearinsku kiselinu, no usporedno sa ODPA, stearinska kiselina ima niže polarizacijske otpore u odnosu na ODPA iste koncentracije i temperature oksidacije. Površinska analiza je pokazala kako bez obzira na to tretira li se nehrđajući čelik s ODPA ili stearinskom kiselinom, pojava pittinga je i dalje prisutna te će daljnja zaštita nehrđajućeg čelika od pittinga biti predmet daljnjih istraživanja.

Ključne riječi: stearinska kiselina, ODPA – oktadecil fosfonska kiselina, SEM, SAM, polarizaijski otpor, EIS, Tafel

ABSTRACT

Stainless steel is one of the most commonly used materials in different parts of industry because of its enviable properties. It is alloyed material with a minimum chromium content of 10.5% and a maximum carbon content of 1.2%. Because of certain content of chromium, stainless steel forms a passive layer on the surface of the material which prevents corrosion. Although this is a material which is passivated, it still undergoes to pitting. In this work, research has been conducted with the aim of additional protection of stainless steel and improvement of its corrosion resistance by using octadecyl phosphonic acid (ODPA) and stearic acid technology to create self-assembling monolayers (SAMs) on the surface of the material.

In this research the polarization resistance of untreated stainless steel type 316 and processed steel stearic and phosphonic acid concentration 0,005M, 0,0005M and 0.01 M have been investigated by linear polarization method, and specific polarization parameters of Tafel extrapolation method have been expressed to determine the corrosion current and corrosion potential. The method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) determined phase angle and module Z that represent a change of resistance as function of frequency. Insight into the surface condition on the possible occurrence of corrosion (pitting) has been achieved with scanning electron microscope (EIS).

The results showed that the corrosion stability of stainless steel treated with different concentrations of stearic acid and octadecyl phosphonic acid depends on the temperature and concentration. In this research it has been shown that highest polarization resistance and its increase, and therefore the best corrosion protection, has a sample treated with a 0.01 M octadecyl phosphonic acid oxidated at temperature of 80°C. A similar trend is monitored with stearic acid, but compared to ODPA, stearic acid has a lower polarization resistance regarding to the same concentration and oxidation temperature of ODPA. Surface analysis showed that regardless of whether the treated stainless steel with ODPA or stearic acid, pitting phenomenon is still present, so the better protect of stainless steel from pitting will have to be the subject of further research.

Keywords: stearic acid, ODPA - octadecyl phosphonic acid, SAM, SAM, polarization resistance, EIS, Tafel

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1.KOROZIJA 4
2.2.METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE 8
2.2.1.KATODNA ZAŠTITA[1] 8
2.2.2.ANODNA ZAŠTITA[7] 10
2.2.3.ZAŠTITA OD KOROZIJE OBRADOM KOROZIVNE SREDINE 11
2.2.4.ZAŠTITA METALA PREVLAKAMA 13
2.3.SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI (SAM) 16
2.3.1.FORMIRANJE I STRUKTURA SAM-ova 17
2.4.NEHRĐAJUĆI ČELIK 21
2.5.STEARINSKA KISELINA 24
2.6.FOSFONSKE KISELINE 26
3.EKSPERIMENTALNI DIO 29
3.1.KORIŠTENI MATERIJAL: 30
3.2.POSTUPAK RADA 30
3.3.ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKIH PROCESA 31
3.3.1.TEHNIKE S ISTOSMJERNOM STRUJOM (DC – TEHNIKE)[1] 31
3.3.2.ELEKTROKEMIJSKE TEHNIKE S IZMJENIČNOM STRUJOM (AC – TEHNIKE) 35
3.4.KARAKTERIZACIJA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA METODOM PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE (SEM) 37
4.REZULTATI 38
4.1.REZULTATI DOBIVENI ODREĐIVANJEM POLARIZACIJSKOG OTPORA METODOM LINEARNE POLARIZACIJE 39
4.1.1.NETRETIRANI UZORAK 39
4.1.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM 40
4.1.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM 43
4.2.REZULTATI DOBIVENI ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM 46
4.2.1.NETRETIRANI UZORAK 46
4.2.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM 48
4.2.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM 54
4.3.REZULTATI DOBIVENI METODOM TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE 60
4.4.REZULTATI PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE 64

5.RASPRAVA 66
5.1.NETRETIRANI UZORAK 67
5.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM 68
5.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM (ODPA) 70
6.ZAKLJUČAK 73
7.LITERATURA 75
8.ŽIVOTOPIS 79

1. UVOD

Korozija i korozijski procesi imaju bitnu ulogu u današnjoj tehnologiji, građevini i svim ostalim dijelovima industrije, a predstavlja nenamijerno razaranje konstrukcijskih materijala koje je uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim, kemijskim i biiloškim agensima. U današnje vrijeme koroziji se posvećuje puno više pažnje nego raznije zbog povećane uporabe metala u svim područjima tehnologije, uporabe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade, uporabe metala za specijalnu primjenu, uporabe rijetkih i skupih metala, pojačane korozivnosti okoline uspijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla, itd[1].

Zaštita od korozije ima veliko značenje, što zbog ekonomskih razloga što zbog sigurnosnih razloga. Poznato je da samo u SAD-u troškovi od korozije dosežu 137.9 milijardi $/godini.

Čisti metali se rijeko koriste, već se legiraju kako bi se njihova svojstva usmjerila u željenom smijeru. Nehrđajući čelici (engl. stainless steel, stainless – bez mrlje) su željezne legure koje se definiraju prema ASTM A941 kao legure s minimalnim udjelom kroma od 10.5 % te maksimalnim udjelom ugljika od 1.2 %. Nehrđajući čelik je legura visoke otpornosti na koroziju, no ipak je podložan pojavi pittinga, odnosno jamičaste korozije do čega najčešće dolazi zbog pucanja zaštitnog pasivnog na površini materijala uslijed nehomogenosti površine ili defekata koji se na njoj nalaze, posebice u elektrolitima koji sadrže kloride.

Stoga se koriste različite tehnike i tvari u svrhu zaštite površine materijala kako bi se osigurala njegova dugotrajnost i korozijska otpornost. Vrlo jednostavna tehnika zašitite materijala se ostvaruje stvaranjem samoorganizirajućih monoslojeva (SAM) koji predstavljaju organizirane i gusto pakirane molekule na površini materijala. U ovom radu formirani su zaštitni slojevi stearinske i oktadecil fosfonske kiseline (ODPA), dugolančanih molekula sastavljenih od hidrofilne glave i hidrofobnog alkilnog lanca. Na taj način nastojalo se poboljšati korozijsku stabilnost nehrđajućeg čelika u umjetnoj morskoj vodi.

2. TEORIJSKI DIO

2.1.KOROZIJA

Korozija (lat. corrodere = nagristi)[1] je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan proces koji nanosi ogromne štete gospodarstvu. Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije u visokoindustrijaliziranim zemljama iznose oko 3 % njihova brutto nacionalnog dohotka.[1] Prema normi HRN EN ISO 8044 korozija se definira kao kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. U današnje vrijeme potrebno je posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog povećane uporabe metala u svim područjima tehnologije, uporabe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija koje ne toleriraju korozijske napade istog instenziteta kao teške, nekad upotrebljavane konstrukcije, uporabe metala za specijalnu primjenu (u području atomske energije), uporaba rijetkih i skupih metala čija zaštita zahtijeva posebne mjere opreza te pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla.[2] Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela korozije, i to:

- Prema mehanizmu djelovanja: *kemijska* i *elektrokemijska* korozija
- Prema izgledu korozijskog napada: *jednolika (opća)* korozija i *lokalna korozija* (pjegasta, jamasta, točkasta ili jamičasta (pitting), interkristalna, transkristalna i dr.)
- Prema korozivnim sredinama: *atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u elektrolitima i neelektrolitima*
- Posebni oblici korozije: *kontaktna korozija, korozija zbog lutajućih struja, korozija u procjepu, korozija uz naprezanje, korozijsko raspucavanje uz naprezanje* (Stress Corrosion Cracking), *korozijski zamor, erozijska korozija, biokorozija* i dr.[1]

Kemijska korozija nastaje reakcijom između atoma metala (iz kristalne rešetke metala) i okoline (s molekulama nekog metala – najčešće kisika ili nekog kemijskog spoja na višoj temperaturi) pri čemu izravno nastaju molekule spoja (korozijski produkt). To su najčešće oksidi ili sulfidi prema reakciji (1):[3]

$$xMe + y/2\ O_2 \leftrightarrow Me_xO_y \qquad (1)$$

Brzina kemijske korozije ovisi o svojstvima metala, svojstvima korozijskog okoliša – temperatura, tlak, sastav, brzina gibanja, zatim korozijskim produktima prema Pilling-Bedworthovom omjeru:

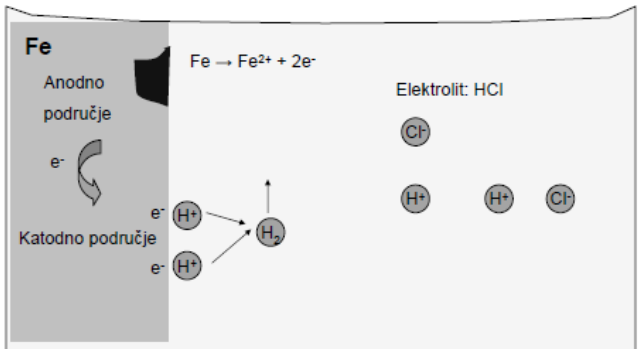
$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} \qquad (2)$$

te kompaktnim slojevima gdje je PB = 1 do 2,5.[2]

Elektrokemijska korozija se javlja na metalima i legurama u kontaktu s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.[1] Opisuje se elektrokemijskim - korozijskim člankom. Korozijski članak nastaje na površini metala uronjenog u elektrolit zbog razlike potencijala između anodnih i katodnih mjesta. Čine ga anoda, katoda, metalni vodič i vodljiva otopina-elektrolit (*slika 1.*).[2]

Ukupna reakcija u elektrokemijskom članku odgovara sumi anodne i katodne reakcije. Zbog zakona očuvanja naboja, količina naboja otpuštena u anodnoj reakciji (reakcijama) jednaka je količini naboja utrošenoj u katodnoj reakciji (reakcijama).[2]

Anodni proces (*oksidacija* ili *ionizacija metala*) je proces pri kojem neki element otpušta elektrone i postaje pozitivno nabijeni ion – kation. Katodni proces (*redukcija*) je proces pri kojem element prima otpuštene elektrone iz anodne reakcije i postaje negativno nabijeni ion – anion ili neutralni element (vodikova ili kisikova depolarizacija). Vodikova depolarizacija je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama. U slabo kiseloj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, ne može doći do vodikove depolarizacije jer je koncentracija vodikovih iona preniska. Kisikova depolarizacija najčešće se odvija zato što elektroliti sadrže u većoj ili manjoj mjeri otopljeni kisik. Kisikova depolarizacija nastaje u neutralnim, slabo kiselim ili slabo alkalnim otopinama.

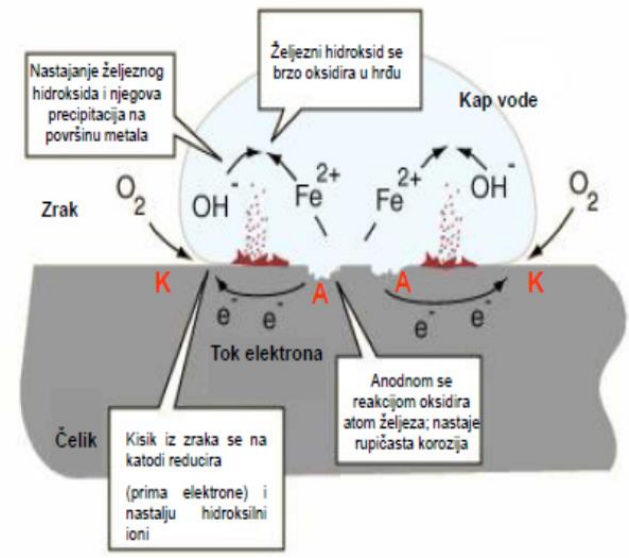


Slika 1. Korozijski članak

Elektrokemijska korozija nastaje na dva načina:

- Stvaranjem mikro elemenata kada je jedan metal uronjen u elektrolit zbog lokalne razlike potencijala na površini istog metala. Odnosno, isti metal može biti i anoda i katoda. Do otapanja metala na anodnim mjestima, i izlučivanja sastojaka vode na katodnim (molekula vodika ili kisika), dolazi zbog toga što tehnički metali nisu potpuno čisti, već je njihova površina elektrokemijski nehomogena.
- Stvaranjem galvanskog članka između dva metala, dijelova metala koji se razlikuju u sastavu ili dijelova metala koji su izloženi elektrolitu različitog sastava.

Na *slici 2* prikazan je shematski prikaz atmosferske korozije čelika ispod kapi vode.[4]

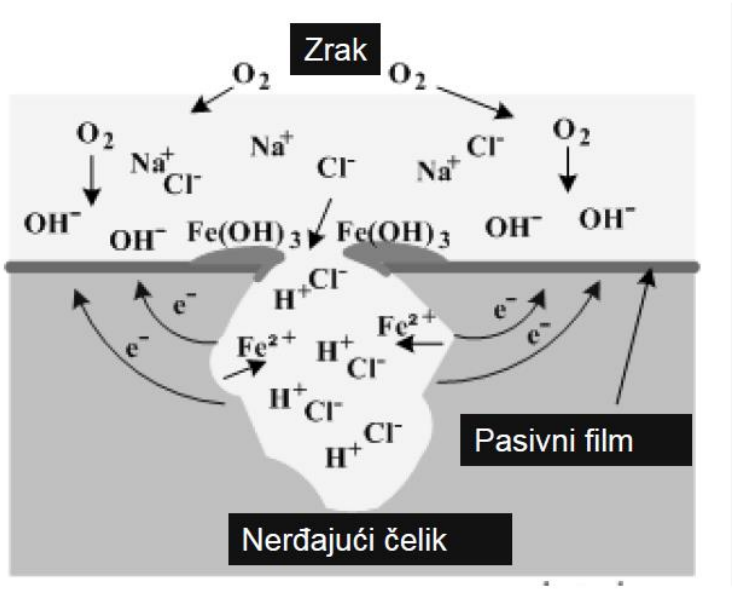


Slika 2. Atmosferska korozija čelika ispod kapi vode

Kada se neki neplemeniti metali izlože agresivnom mediju (npr. krom, nikal, željezo, aluminij), privremeno mogu prijeći u stanje pasivnosti. Pasivnost metala je stanje u kojem neki neplemeniti metali mogu prijeći privremeno, pri čemu postaju kemijski otporni poput plemenitih metala. To je stanje visoke korozijske otpornosti metala pod uvjetima pod kojima su njihove reakcije termodinamički moguće, a usporene su povišenom anodnom kontrolom. U tom slučaju, stabilni čvrsti produkt taloži se preko cijele površine metala te sprečava danje otapanje metala.[2]

Podjela korozije prema izgledu korozijskog oštećenja:

- Jednolika korozija (uniform corrosion) – najčešći oblik korozije koji se odvija preko cijele površine metala te se najlakše uočava.
- Jamičasta (pitting) korozija – lokalni oblici korozije koji najčešće nastaju zbog razlike u svojstvima korozijskog okoliša ili samog materijala na mikroskopskoj razini (pucanje pasivnog filma, defekti u zaštitinim prevlakama, nehomogenost metalne površine). Pitting je opasniji oblik korozije od jednolike korozije jer se teže uočava i kontrolira. Primjer pittinga nehrđajućeg čelika prikazan je na *slici 3.*



Slika 3. Shematski prikaz pojave pitting na nehrđajućem čeliku[2]

- Korozija u procjepu (crevice corrosion) – lokalizirani oblik korozije koji se pojavljuje na dijelu metala koji se nalazi u zaštićenom ili ograničenom okolišu u usporedbi s ostatkom metala (razlike u koncentraciji kisika, pH vrijednosti elektrolita, koncentraciji klorida itd).
- Interkristalna korozija (intergranular corrosion) – lokalizirani oblik korozije koja se odvija uz granicu zrna metala ili legure. Do korozije uz granicu zrna dolazi zbog prisutnih precipitata i segregata. Teško se primjećuje a uzrokuje promjenu fizičkih svojstava metala (čvrstoće i žilavosti)
- Transkristalna korozija – najčešće nastaje u visokolegiranim čelicima u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika

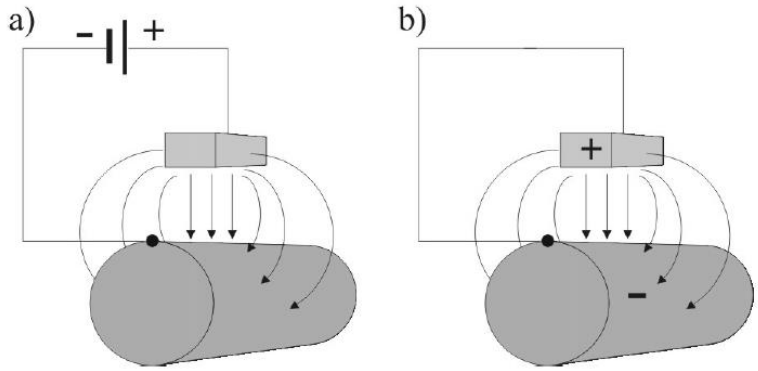
- Kontaktna (galvanska) korozija – elektrokemijska korozija uslijed kontakta dva različita metala u prisutnosti elektrolita pri čemu metali čine galvanski par.
- Selektivno otapanje – korodira samo određena faza ili element iz legure. Najčešći primjer je decinkacija mjedi pri čemu dolazi do selektivnog otapanja cinka iz legure, a ostaje porozna, bakrom bogata struktura. Ovim oštećenjem dolazi do gubitka mehaničkih svojstava legure.
- Korozija materijala izaziva velike štete na materijalima i konstrukcijama, što uzrokuje velike novčane gubitke, a u najgorim slučajevima posljedice mogu biti katastrofalne. Stoga je potrebno provesti odgovarajuće mjere zaštite materijala od korozijskih oštećenja.

2.2.METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Najvažnije metode zaštite materijala od korozije su elektrokemijska zaštita (katodna i anodna zaštita), zaštita obradom korozijske sredine, zaštita prevlakama te zaštita oplemenjivanjem.[2]

2.2.1.KATODNA ZAŠTITA[1]

Katodna zaštita je tehnika zaštite metala od korozije čiji je osnovni princip polarizacija konstrukcije koja se štiti na potencijale kod kojih proces otapanja metala prestaje ili se odvija zanemarivo malom brzinom. Polarizacija metalne konstrukcije se može provesti na dva načina: pomoću vanjskog izvora (*slika 4a*) i pomoću žrtvovane anode (*slika 4b*).



Slika 4. Katodna zaštita: a) vanjskim izvorom i b) žrtvovanom anodom

Uspostavljanjem sustava katodne zaštite sa vanjskim izvorom, metal se spaja na negativan pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal) pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi – anodi. Kao anode, obično se koriste elektrode od internih materijala koje se sporo troše za vrijeme rada sustava. U sustavu katodne zaštite žrtvovanom anodom, konstrukcija se spaja sa elektrodom od materijala elektronegativnijeg nego što je materijal konstrukcije (npr. legurama magnezija ili cinka). Žrtvovana anoda se nakon spajanja na konstrukciju počinje otapati, a na konstrukciji se uspostavlja elektrodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija – površina konstrukcije postaje katoda. Prilikom rada ovakvog sustava, anode se brže troše te ih je povremeno potrebno mijenjati. Katodna zaštita provodi se u neutralnim elektrolitima u prisutnosti kisika, npr. u morskoj vodi ili u tlu gdje se na površini nezaštićene konstrukcije odvija proces redukcije kisika:

$$O_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (3)$$

U kiselim elektrolitima, katodna reakcija je razvijanje vodika:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (4)$$

U nezaštićenoj konstrukciji, na anodnim površinama dolazi do otapanja metala:

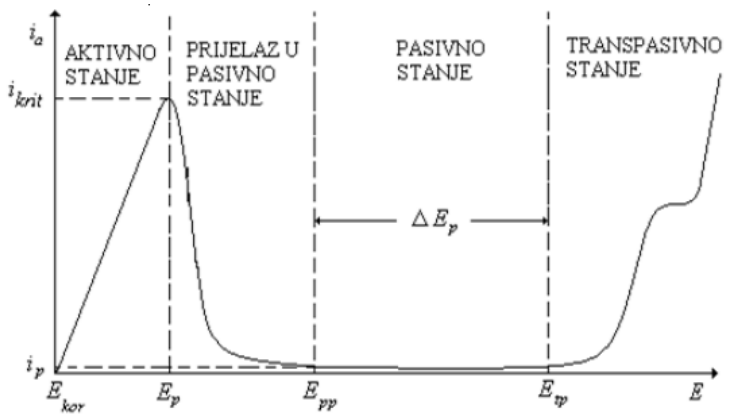
$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze^- \qquad (5)$$

Ovom metodom tretira se glavni uzrok korozije te se sprečava korozija duž cijele konstrukcije. Za razliku od klasičnih vrsta popravaka katodna zaštita djeluje na uzroke, a ne na simptome korozije. Klasični popravci često rezultiraju novom korozijom uz mjesto popravka što samo ubrzava koroziju i unutar nekoliko godina uzrokuje velike štete na konstrukcijama.[6]

Nedostaci katodne zaštite mogu biti prolazak visokih razina električne struje koje mogu imati nepovoljan učinak na čelik, nemogućnost primjene duž električnih izoliranih slojeva ili površina, a cijela konstrukcija mora biti vodljiva.[6]

2.2.2.ANODNA ZAŠTITA[7]

Anodna zaštita je elektrokemijska zaštita povećanjem korozijskog potencijala na vrijednosti kod kojih se metal nalazi u pasivnom stanju, odnosno tehnika zaštite metala od korozije koja se ostvaruje polarizacijom konstrukcije u anodno područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Na *slici 5* prikazana je anodna polarizacijska krivulja metala koja pokazuje aktivno-pasivni prijelaz.



Slika 5. Polarizacijska krivulja metala[7]

Anodna zaštita se može primijeniti samo na metalima kod koji postoji aktivno-pasivni prijelaz (čelici, nehrđajući čelici, aluminijeve, kromove i titanove legure), odnosno kod kojih su kritična struja pasivacije (i_{krit}) i struja u pasivnom stanju (i_p) dovoljno male. To znači da se u određenom području potencijala ($E_{pp} < E < E_{tp}$) uz malu gustoću struje, koju daje izvor kojim se konstrukcija polarizira može postići zaštita velikih površina. U pasivnom stanju, izvor mora davati struju pasivacije koja prolazi kroz pasivni sloj te struju potrebnu za pasivaciju oštećenja nastalih na pasivnom sloju. Primjenjivost ove metode ovisi o sastavu elektrolita koji utječe na uspostavu pasivnog stanja. Anodnom polarizacijom metala od korozijskog potencijala E_{kor} prema pozitivnijim potencijalima, gustoća struje otapanja metala raste od maksimuma struje i_{krit} (kritična gustoća struje) koja se postiže pri naponu pasivacije E_p (*slika 5*). Što je napon pasivacije negativniji, a kritična stroja pasivacije manja, metal će lakše prijeći u pasivno stanje. Kritična struja i napon pasivacije važne su karakteristike korozijskog sustava i ovise o sastavu metala, sastavu i hidrodinamici elektrolita, temperaturi i brzini polarizacije. Što je napon pasivacije negativniji, a kritična struja pasivacije manja, metal će lakše prijeći u pasivno stanje. Nakon prijelaznog stanja i uspostave pasivnog sloja na površini metala uspostavlja se struja pasivacije i_p na potencijalu potpune pasivacije E_{pp}. Potencijal na kojem prilikom polarizacije iz pasivnog stanja u katodnom smjeru dolazi do

naglog porasta struje (depasivacija) naziva se Fladeov potencijal (E_F ne mora biti jednak naponu potpune pasivacije E_{pp}). U pasivnom stanju struja ne ovisi o naponu sve do potencijala transpasivnosti E_{tp}.

Anodna zaštita može značajno smanjiti brzinu korozije, čak i do 100 000 puta. Vrlo važna prednost ove metode je primjenjivost u ekstremnim korozivnim uvjetima kao i mali zahtjevi za strujom. Anodna zaštita je najčešće korištena za zaštitu opreme za skladištenje, rukovanje i transport sulfatne kiseline no ipak se rjeđe koristi od ostalih tehinka zaštite zbog posebnih zahtjeva na samu prirodu sustava (aktivno-pasivni prijelaz). Ako se ne primjenjuje oprezno, može ubrzati koroziju.

2.2.3.ZAŠTITA OD KOROZIJE OBRADOM KOROZIVNE SREDINE

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Ove metode primjenjuju se najviše za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje, te raznih cisterni namijenjenih za transport raznih agresivnih otopina.

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina:

- Uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i
- Uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu

Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine kogu se ukloniti na više načina:

- Neutralizacijom kiselina
- Uklanjanjem kisika iz vode
- Uklanjanjem soli iz vode
- Sniženjem relativne vlažnosti zraka
- Uklanjanjem čvrstih čestica

Neutralizacija kiselina u vodenim otopinanama se obavlja pomoću vapna ili natrijeva hidroksida. S obzirom na ovisnost brzine korozije željeza o pH korozivne sredine, za zaštitu

željeza dovoljna je neutralizacija kisele otopine do vrijednosti pH = 5, pri čemu se naglo smanjuje agresivnost korozijske sredine.

Uklanjanje kisika, odnosno deaeracija vode ili vodenih otopina, postiže se toplinskom deaeracijom (zagrijavanjem), desorpcijskim uklanjanjem kisika (propuhivanjem inertnim plinom), kemijskim postupkom (dodavanjem redukcijskih sredstava u vodu ili propuštanjem vode kroz filtere napunjene čeličnim strugotinama) i dr.

Soli prisutne u vodi uklanjaju se ionskim izmjenjivačima, dok se uklanjanje vlage najčešće provodi silikagelom. Uklanjanje čvrstih čestica iz vode, zraka ili dima provodi se filtriranjem.

Inhibitori su tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Prema mehanizmu djelovanja dijele se na:

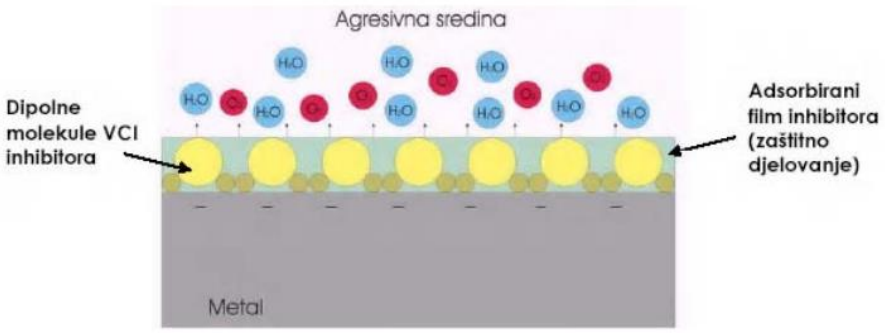
- Anodne
- Katodne te
- Mještovite (anodno-katodne).[1]

Anodni inhibitori sprečavaju ionizaciju metala, odnosno na anodnim mjestima stvaraju filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temljni metal. Kod anodnih inhibitora je potrebno osobito voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju, primjerice, pitting pa se stoga nazivaju i „opasni“ inhibitori. Pasivatori su najvažniji anodni inhibitori, tj. to su topljive soli oksidativnih aniona poput kromata, nitrita, molibdata, volframata i vanadata. Među anodne inhibitore se ubrajaju i tzv. taložni inhibitori. Vodeno staklo (Na-silikat) je vrlo važan anodni inhibitor koji na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata.

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

Mješovite, tj. anodno-katodne inhibitore čine organski spojevi koji se adsorbiraju 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 s povećanim oprezom.

Za zaštitu čeličnih konstrukcija prilikom transporta ili skladištenja moguće je koristiti hlapljive inhibitore korozije VCI (engl. volatile corrosion inhibitor). Koriste se za zaštitu od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visoki tlak para da bi sublimacijom učinile okolni zrak ili neki drugi plin učinile nekorozivnim. Koriste se u prahu ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari. Mehanizam djelovanja im se temelji na tome da isparavaju i putuju prema svim djelovima metalne površine nakon čega ju u potpunosti pokrivaju. Kad para dođe u dodir sa metalnom površinom, kondenzira se i tvori tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal kako je prikazano na *slici 6.*



Slika 6. Mehanizam djelovanja hlapljivih inhibitora[8]

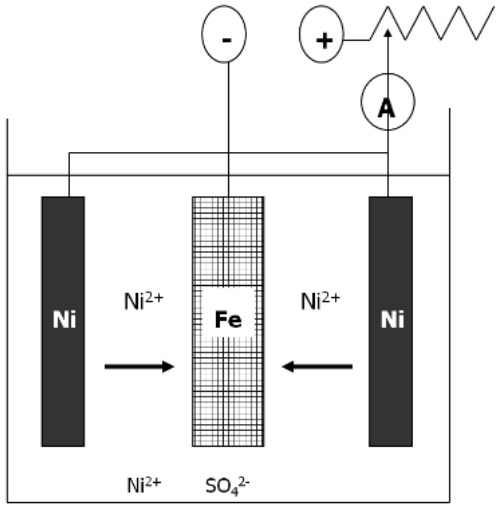
Predstavnici skupine hlapljivih inhibitora su: cikloheksilamonijev karbonat, dicikloheksilamonijev nitrit, cikloheksilamonijev benzoat, dietanolamin itd.[8]

2.2.4.ZAŠTITA METALA PREVLAKAMA

Metalne prevlake se nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno odvijaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija.[6] Nekoliko je postupaka dobivanja metalnih prevlaka:

- Elektroplatiranje (galvanizacija)
- Metalizacija vrućim postupcima
- Oblaganje
- Ionska izmjena[2]

Galvanizacija je obrada metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje. Element koji se štiti spaja se na negativan pol izvora istosmjerne struje kao katoda. Na pozitivan pol se spaja elektroda (anoda) koja može biti topljiva ili netopljiva (*slika 7*).



Slika 7. Shematski prikaz postupka galvanizacije

Galvanske kupelji su vodene otopine u kojima je glavni sastojak nositelj metala, tj. topljivi spoj čijom disocijacijom nastaju ioni koji katodnom redukcijom tvore metalnu prevlaku..[6]

Debljine slojeva su najčešće od 0,1 μm do 1mm.[6]

Metalizacija vrućim postupcima se odvija na tri načina:[2]

- Uranjanjem u rastaljeni metal (vruće uranjanje) – Cink (420 °C), kositar (232 °C) i olovo (327 °C)
- Prskanje predmeta rastaljenim metalom (štrcanje)
- Difuzija

Kod pustupka vrućeg pocinčavanja cink djeluje zaštitno, tj. stvara se cinkov hidroksikarbonat, odnosno prevlaka cinka djeluje kao zaštitna anoda (protektor). Predmet se provlači kroz talinu brzinom od 2 m/min, a debljina dobivene prevlake obično je oko 50 μm.

Metalizacija prskanjem je postupak špricanja taline metala pomoću komprimiranog zraka. Ovom metodom moguće je zaštiti velike konstrukcije i predmete u završnom stanju te je moguće prevlačenje bilo kojeg materijala (drvo, beton, staklo, karton, plastika, keramika).

Velika prednost metalizacije prskanjem je relativno jednostavan način rada što omogućava zaštitu materijala na terenu. Moguće je postići prevlaku debljine do 20 μm.

Nedostatak postupka metalizacije prskanjem je velika poroznost prevlake kod tanjih slojeva te veliki gubitak materijala pri prskanju, te je nedovoljna čvrstoća spajanja prevlake za površinu predmeta što zahtjeva posebnu predobradu pjeskarenjem.

Postupak dobivanja metalnih prevlaka dobivenih difuzijom se temelji na visokotemperaturom spontanom miješanju nekog kemijskog elementa s metalnom podlogom pri čemu nastaju legure, a udio metala koji čini prevlaku opada s odaljenošću od površine. Obično se provodi dužim grijanjem predmeta u praškastoj smjesi s velikim udjelom elemenata (ili spoja) koji difundira.[2]

Nemetalne anorganske prevlake mogu se nanositi se emajliranjem, tj. prevlačenjem alkalijskim borsilikatnim staklom ili konverzijskim postupcima pri čemu nastaju oksidne ili fosfatne prevlake.

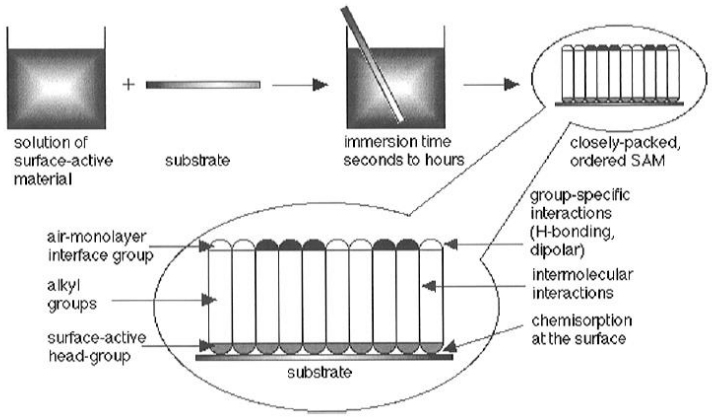
Organske prevlake na površini stvaraju zaštitnu barijeru agresivnim tvarima. Nanose se na metalne površine obično u dva ili više slojeva koji čine sustav premaza. Premazno sredstvo sastoji se od:

- Veziva (čini membranu prevlake)
- Razrjeđivača (otapa vezivo, a regulira i viskoznost)
- Pigmenata
- Punila
- Aditiva

Vezivna sredstva su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju komponente premaznog sredstva. Koriste se na bazi alkidnih smola, epoksidnih i poliuretanskih smola te bitumena. Otapalo je hlapljiva organska tvar koja fizikalno otapa veziva premaznih sredstava. Pigmenti čine premaz obojenim i neprovidnim te povećavaju zaštitna svojstva, kremijsku postojanost i toplinsku stabilnost premaza. Punila i aditivi poboljšavaju mehanička i kemijska svojstva. Valja naglasiti da zaštitni efekt premaza ovisi o prethodnom tretiranju površine metala, debljini premaza i svojstvima vezivnog sredstva, pigmentima i drugim aditivima. Debljina premaza kreće se u intervalu od 0,125 mm do 0,300 mm.[6]

2.3.SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI (SAM)

Samoorganizirani monoslojevi (engl. self-assembled monolayers) su dio organiziranih molekularnih sklopova (OMA). SAM-ovi su visoko uređeni filmovi sintetizirani vrlo jednostavnim procesima niske cijene, a imaju vrlo mali broj defekata te su bitni u istraživanjima za dokazivanje mehanizama kompleksnih procesa poput korozije, trenja, kvašenja, habanja, adhezije te rasipanja površinskog naboja.[9] U zaštiti od korozije u pravilu se koriste molekule s malim hidrofilnim i velikim hidrofobnim dijelom.[10] SAM-ovi nastaju spontano, adsorpcijom molekula na granicu faza čvrsto-tekuće i čvrsto-plinovito. S obzirom da je formiranje monoslojeva spontani proces, može se zaključiti da se radi o temodinamički stabilnom procesu. U prisutnosti molekula adsorbata, SAM-ovi se mogu samostalno obnavljati. Veliki je broj različitih vrsta SAM-ova, a najčešće primjenjivani su karboksilne kiseline na Al_2O_3, Ag_2O i staklu; fosfonske kiseline na dvo- i trovalentnim metalnim oksidima; sulfonske kiseline na Ag_2O; disulfidi i tioeteri na zlatu; tioli na zlatu, srebru, bakru i platini; alkilsiloksani na Al_2O_3, SiO_2, staklu; alkoholi i amini na platini i sl. SAM-ovi navedenih molekula nastaju egzotermnom kemisorpcijom (40 kcal/mol za dugolančane molekule na zlatu). Egzotermnost procesa ukazuje na to da ukoliko ne postoje nikakve interferencije, ovakav sustav će maksimalizirati broj adsorbiranih molekula na površinu i tako generirati vrlo blisko pakirane i uređene tvorevine, a van der Waalsove sile te vodikove veze daju najveći doprinost takvoj uređenosti i stabilnosti sustava kako je prikazano na *slici 8.*[9]



Slika 8. Formiranje samoorganizirajućih monoslojeva na aktivnoj površini materijala uronjenog u otopinu.[9]

Stoga najvažnija svojstva SAM-ova su:

- Spontanost formiranja *in situ*
- Termodinamička stabilnost
- Sposobnost stvaranja uređenih prevlaka na površini bez obzira na oblik molekule
- Visoka gustoća pakiranja i niska koncentracija defekata
- Molekularno poravnanje
- Sposobnost krojenja površine prema željenoj primjeni
- Fleksibilnost prilikom sinteze[9]

Primjena ovakvih sustava je vrlo raznolika, a svoje mjesto nalazi u elekroničkim uređajima, senzorima i biosenzorima, elektrokatalizi, medicini te korozijskoj zaštiti.[11,12]

2.3.1.FORMIRANJE I STRUKTURA SAM-ova

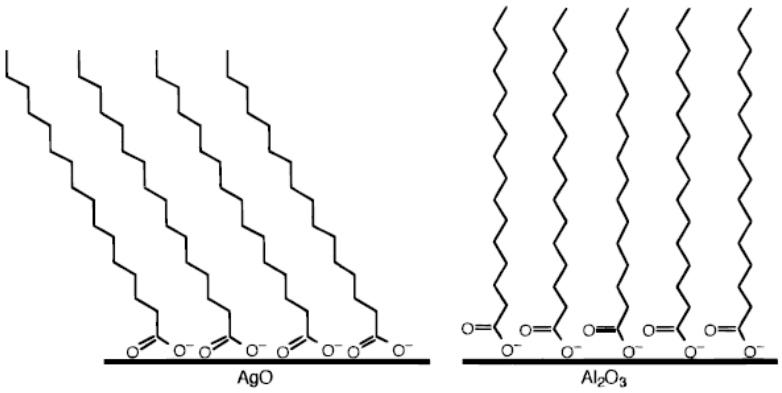
SAM-ovi su vrlo malo istraživani na željeznim površinama zbog visoke aktivnosti metala koji lako korodira u atmosferskim uvjetima. Korozija željeza i čelika je veliki problem u poetrokemijskoj industriji uslijed destruktivnog napada kemijskih i elektrokemijskih reakcija na substratu željeza. Stoga je važno pronaći nove, netoksične i efikasne organske inhibitore korozije za željezo. Izbor funkcionalne skupine „glave“ ima ključnu ulogu u stabilnosti SAM-ova. Dugolančane alifatske molekule s funkcionalnim skupinama „glave“ kao što su silani, tioli, karboksilne kiseline, fosfonske kiseline, sulfonske kiseline i hidroksiamidne kiseline se najčešće koriste za modifikaciju metalnih supstrata.[13] Nehrđajući čelik je učestalo korišten u medicinske svrhe za ortopedske implatate kao i sve ostale uređaje koji se mogu unijeti u organizam zbog svoje otpornosti na koroziju, jednostavnosti proizvodnje i dobrih mehaničkih svojstava. Ipak, još uvijek postoji potreba za modifikacijom površine implatata koji je u kontaktu sa stanicama i tkivima u svrhu poboljšanja njegove biokompatibilnosti.[14,15] Raman i suradnici[13] su koristili oktadecil fosfonsku kiselinu (ODPA) za stvaranje monosloja na površini nitinola (legura nehrđajućeg čelika) te su objasnili ponašanje kiseline na površini metala mjerenjem kontaktnog kuta.. Pokazali su kako fosfonska kiselina daje najuređenije filmove u odnosu na sulfonske, karboksilne i hidroksamske kiseline te da najviše povećava hidrofobnost materijala. Fosfonske i karboksilne kiseline stvaraju ionske veze na površini materijala. U ovakvim slučajevima gdje su veze između supstrata i molekule ionske, postavlja se pitanje koliko dugo ovakav sustav

može izdržati u agresivnom mediju.[16] Shustak, Domb i Mandler su elektrokemijskom depozicijom sintetizirali monosloj n-alkanske kiseline na nehrđajućem čeliku. Dokazali su da se dugolančane kiseline formiraju u gusto pakirane i visoko uređene SAM-ove, dok kratki lanci rezutiraju smanjenjem uređenosti. Također su pokazali kako se višestruko bolji slojevi dobiju pri kontroliranim potencijalima nego kod potencijala otvorenog kruga.

2.3.1.1.Monoslojevi masnih kiselina[12]

Adsorpcija dugolančanih masnih kiselina ($C_nH_{2n+1}COOH$) na različite substrate je istraživana nekoliko posljednjih godina. Pokretačka sila kiselo-bazne reakcije je stvaranje površinske soli između karboksilnog aniona i površinskog metalnog kationa.

Tao[17] je dokazao da se na površini AgO dva kisikova atoma iz karboksilne kiseline vežu na površinu materijala gotovo simetrično, dok se na površini CuO i Al_2O_3 karboksilna kiselina veže asimetrično, kako je pokazano na *slici 9*.



Slika 9. Shematski prikaz sloja masnih kiselina na AgO i Al_2O_3

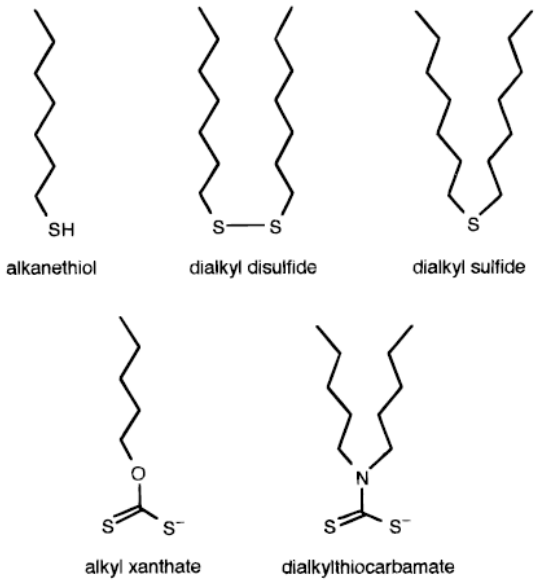
Ramanova[18] istraživanja pokazala su da je monosloj stearinske kiseline adsorbiran na glatku Ag površinu manje uređenosti nego na površini Al_2O_3 i da su lanci SAM-a na AgO površini orijentirani okomito na površinu materijala.

2.3.1.2.Monoslojevi organo-silicijevih derivata[12]

Za formiranje SAM-ova alkilklorosilana, alkilalkoksisilana i alkilaminosilana nužna je hidroksilirana površine. Pokretačka sila je *in situ* formiranje polisiloksana, koji je vezan za površinu silanolnim skupinama (-SiOH) preko Si-O-Si veza. Supstrati na kojima su do sada uspješno pripravljeni monoslojevi su SiO_2, Al_2O_3, kvarcu, staklu, ZnSe, Ge_2O_3 i Au. Visoku kvalitetu SAM-ova derivata alkiltriklorsilana je vrlo teško postići, većinom zbog zahtjeva za vrlo pažljivom kontrolom količine vode u otopini. Dok se nepotpuni monoslojevi formiraju u odsutnosti vode, višak vode rezultira laganom polimerizacijom u otopini i depoziciju polisiloksana s površine. Temperatura također ima bitnu ulogu u formiranju monoslojeva. Kritična temperatura, ispod koje se stvori uređeni monosloj, funkcija je duljine lanca (18 °C za oktadecil, 10 °C za tetradecil lanac).[12] Najčešće korišteni SAM-ovi su oni s terminalnim funkcionalnim skupinama halogena, cijanida, tiocijanida, metil etera, acetata, tioacetata, vinila, metil estera i dr.

2.3.1.3.Organosumporni adsorbati na metalu i poluvodičke površine[12]

Spojevi sumpora i selena imaju vrlo jaki afinitet da se vežu za površine prijelaznih metala. To je vjerojatno zbog mogućnosti stvaranja višestrukih veza. Posljednjih godina je objavljen veliki broj radova o sumpornim spojevima koji stvaraju monoslojeve na površini zlata, a između ostalih to su di-*n*-alkil sulfid,[19,20] di-*n*-alkil disulfid,[21] tiofenoli,[22,23] merkaptopiridini,[23] merkaptoanilini,[24] tiofeni,[25] tiokarbaminati,[26] tiokarbamati,[27] tiouree,[28] merkaptoimidazoli[29-31] i alkanselenoli.[32] Neki od njih prikazani su na *slici 10*.

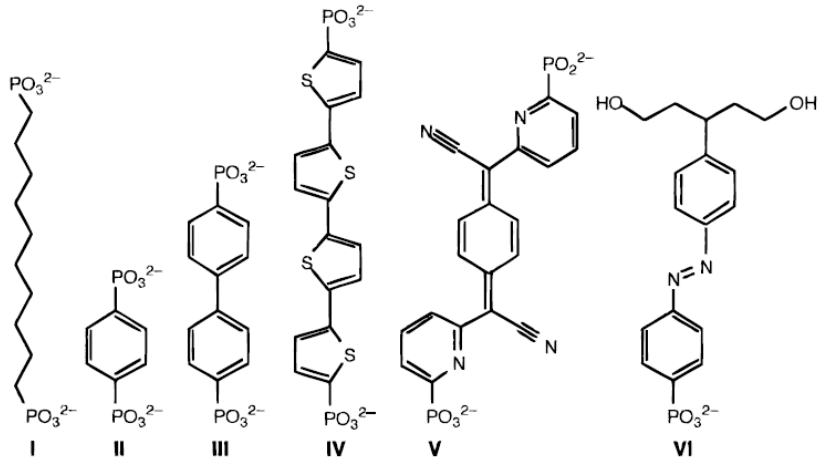


Slika 10. Površinski aktivni organosumporni spojevi koji formiraju monoslojeve na zlatu

Osim zlata, organosumporni spojevi se također čvrsto vežu na površinu Ag, Cu, Pt, Hg, Fe, nanočestice γ-Fe_2O_3, koloidne čestice zlata, GaAs i InP. Oktadekan tiol osigurava izvrsnu zaštitu metalne površine od oksidacije. Primjerice srebrne površine sa slojevima oktadekan tiola su bez gubitka boje kroz nekoliko mjeseci, dok bakrene su površine obložene istim slojem otporne su na dušičnu kiselinu.

2.3.1.4.Višestruki slojevi difosfata[12]

Logičan način u pronalaženju rekacija koje vode do stvaranja SAM-ova jest u pronalaženju reakcija koje rezultiraju nastajanjem netopljivih soli. Takvi su monoslojevi fosfata koji se temelje na vrlo niskoj topljivosti njihovih soli sa tetravalentnim metalnim ionima. U ovim solima, fosfati tvore slojevite strukture s jednom OH skupinom sa svake strane molekule. Različite difosfonske kiseline prikazane su na *slici 11*.



Slika 11. Različite difosfonske kiseline korištene za pripremu SAM-ova

2.4.NEHRĐAJUĆI ČELIK

Metali se vrlo rijetko koriste u svojoj čistoj formi. Zbog toga se legiraju kako bi se modificirala njihova svojstva u željenom smijeru. Nehrđajući čelici (engl. stainless steel, stainless – bez mrlje)[6] su željezne legure koje se definiraju prema ASTM A941 kao legure s minimalnim udjelom kroma od 10.5 % te maksimalnim udjelom ugljika od 1.2 %.[33] Godine 1913, engleski metalurg Harry Brearly je radeći na projektu poboljšanja učinka cijevi pušaka, slučajno otkrio da dodavanjem kroma niskougljičnom čeliku dolazi do pojave otpornosti na oštećenja odnosno na koroziju. Moderni nehrđajući čelik može također u sebi sadržavati i nikal, molibden i titan. [34]

Proizvode se otapanjem kroma u željezu da bi se na površini stvorio zaštitini sloj obnovljivog kromovog oksida. Spajanjem kroma iz čelika s kisikom iz zraka nastaje pasivni sloj. Nehrđajući čelici posjeduju mogućnost trajnog pasiviranja u mnogim sredinama što je uvjetovano visokim sadržajem kroma. Pasivni sloj je tanki sloj debljine 2-3 atoma na površini metala koji štiti čelik od korozije. Ako se zaštitni sloj skine ili ogrebe, dolazi do bržeg spajanja kisika i kroma, što omogućava obnavljanje zaštitnog sloja. Za obnavljanje zaštitnog sloja potreban je kisik iz atmosfere, iz čega slijedi da se otpornost nehrđajućih čelika smanjuje u područjima gdje je koncentracija kisika manja. Zbog postizanja izdržljivog i žilavog materijala, potrebna je viša koncentracija kroma i upotreba drugih elemenata poput molibdena i nikla.[6] Postoji više od 150 različitih vrsta nehrđajučih čelika s jedinstvenom kombinacijom

elemenata. Ove legure imaju poboljšanu korozijsku otpornost u različitim uvjetima te se odlikuju vrlo dobrim mehaničkim kao i drugim željenim svojstvima.[33]



Slika 12. Građevinski objekt napravljen od nehrđajućeg čelika[6]

Generalno, nehrđajući čelici mogu se podijeliti u četiri skupine:[6]

- Feritni
- Martenzitni
- Austenitni
- Duplex

Feritni čelici sadrže ferit (volumno centrirani kubični kristal) kao glavnu fazu. Ovi čelici sadrže željezo i krom, a temeljeni je tip AISI 430 s udjelom kroma od 17%. Feritni čelici su manje rastezljivi od austenitnih čelika.[35]

Martenzitne čelike karakterizira ortorombska martenzitna mikrostruktura koju je prvi puta mikroskopom primijetio njemački znanstvenik Adolf Martens oko 1890. godine. Martenzitni čelici su nisko-ugljični čelici temeljeni na tipu AISI 410 koji sadrže željezo, 12 % kroma i 0,12% ugljika. Martenzit daje nehrđajućem čeliku veliku tvrdoću, ali reducira čvrstoću i čini ga krtim.[35]

Austenitni čelici sadrže austenit kao primarnu fazu (plošno centrirani kubični kristal). Ove legure sadrže krom i nikal (ponekad magnezij i dušik), odnosno 18 % kroma i 8 % nikla. Najpoznatiji nehrđajući čelik je čelik tipa AISI 304. Tip V304 je kirurški nehrđajući čelik koji sadrži 18-20% kroma i 8-10 % nikla.[35] Visoke su otpornosti na kiseline, a otporni su na otapanje (s visokim udjelom nikla, oko 20%) i u uvjetima u kojima zbog nedostatka kisika ne može doći do stvaranja pasivnog sloja.[6] U ovom radu rađeno je s čelikom tipa AISI 316. Ovaj

čelik ima oko 2% Mo više od čelika oznake 304 (i oko 2% manje Cr) što mu znatno poboljšava otpornost na jamičastu koroziju uzrokovanu kloridima. Čelici sa slovom L u oznaci imaju snižen sadržaj ugljika na vrijednost od 0,03 %. Otporni su na interkristalnu koroziju – ako nema dovoljno ugljika za nastanak kritične količine karbida, nema ni interkristalne korozije.[36]

Duplex čelici se razlikuju u dvije mikrostrukture: austenit i ferit u omjerima od 40:60 do 60:40. Duplex najčešće sadrži 22% kroma, 5% nikla i 3% molibdena s malim dodatkom ugljika. Odlikuju se boljom otpornosti na koroziju kloridima, a otporni su i na naponsku koroziju te posjeduju veću čvrstoću od bilo koje druge vrste nehrđajućih čelika.[6]

Valja napomenuti da se za nehrđajući čelik rabe komercijalni nazivi *inox* i *prokrom*.[37]

Uloga elemenata u nehrđajućim čelicima:[33]

- Ugljik (C) – uvijek prisutan u nehrđajućim čelicima a njegova količina ima ključnu ulogu. Osim martenzitnih čelika, svi čelici imaju vrlo niski udio ugljika. U martenzitnim čelicima njegov je udio smišljeno povećan kako bi se povećala čvrstoća i tvrdoća. Ugljik također ima bitno ulogu na utjecaj korozijske otpornosti. Ako se dopusti da se ugljik veže s kromom i tvori kromov karbid, može imati štetan utjecaj na stvaranje pasivnog sloja.
- Krom (Cr) – visoko reaktivni element koji je odgovoran za stvaranje pasivnog sloja na površini nehrđajućeg čelika. Otpornost na koroziju direktan je rezultat prisustva kroma u leguri. Kada udio kroma dosegne minimum od 10.5 %, gotovo trenutno se stvara ljepljivi i netopljivi površinski film koji sprječava daljnju difuziju kisika na površinu i sprečava oksidaciju željeza u matrici legure. S povećanjem udjela kroma, raste otpornost čelika.
- Nikal (Ni) – pojavljuje se u gotovo svim čelicima kao element od velike važnosti. Prisutnost nikla rezultira stvaranjem austenitne strukture koja daje materijalu visoku čvrstoću, duktilnost i tvrdoću. Također čini materijal nemagnetičnim. Premda nikal nema direktan utjecaj na razvoj pasivnog sloja na površini materijala, rezultira značajnim poboljšanjem otpornosti na napad kiselinama, posebice na sumpornu kiselinu.
- Molibden (Mo) – dodatak molibdena u Cr-Fe-Ni matricu povećava otpornost na jamičastu koroziju i koroziju u procjepu. Što je veći udio molibdena, veća je otpornost nehrđajućeg čelika na štetne utjecaje klorida.

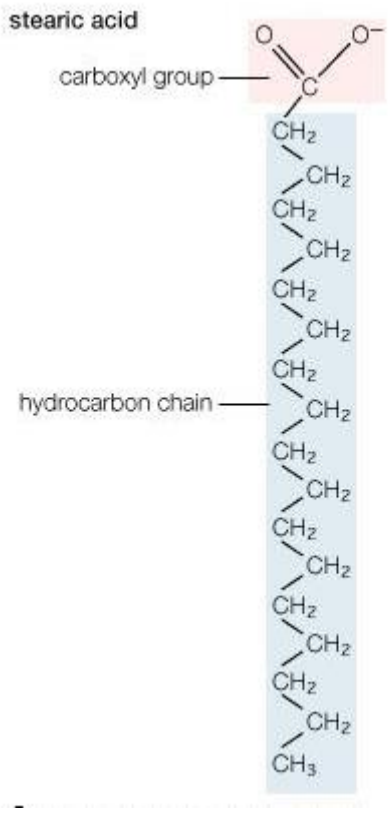
- Mangan (Mn) – dodaje se u nehrđajući čelik kako bi pomogao u deoksidaciji tijekom otapanja, i tako spriječio formiranje željezova sulfida koji ima vrlo štetan utjecaj na čelik. Također je i austenitni stabilizator.
- Silicij i bakar (Si, Cu) – mala količina silicija i bakra se obično dodaju u austenitne nehrđajuće čelike koji sadrže molibden kako bi poboljšali korozijsku otpornost na sumpornu kiselinu. Silicij također povećava oksidacijsku otpornost i stabilizator je ferita.
- Dušik (N) – u austenitnim i duplex čelicima, dušik povećava otpornost na jamičastu te intergranularnu koroziju. Također, dušik povećava otpornost na popuštanje.
- Niobij (Nb) – dodatak niobija sprječava intergranularnu koroziju, posebice u visokim temperaturnim područjima, primjerice poslije zavarivanja. Također pomaže u sprječavanju nastanka kromovih karbida koji mogu smanjiti udio kroma na površini materijala potrebnog za stvaranje pasivnog sloja. U feritnim nehrđajućim čelicima, dodatak niobija je efektivan način za poboljšanje otpornosti na zamor.
- Titan (Ti) – titan je glavni element korišten za stabiliziranje nehrđajućeg čelika prije uporabe AOD (Argon-Oxygen Decarburization) reaktora. Kada se nehrđajući čelik tali na zraku, teško je reducirati udio ugljika. Titan reagira s ugljikom i tvori titanove karbide čime sprečava nastajanje kromovih karbida čije je štetno djelovanje prethodno opisano.
- Sumpor (S) – generalno, sumpor može biti prisutan u vrlo niskim udjelima zbog mogućnosti nastajanja sulfida. Koristi se za poboljšanje obradivosti materijala, no, a smanjuje otpornost na pitting.

2.5.STEARINSKA KISELINA

Stearinska kiselina (grč. stear – loj)[38] je zasićena masna kiselina koja sadrži samo jednostruke veze u svome lancu, a dobiva se iz loja (*slika 13*) [39], a njena molekulska formula je $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.[38]

Ona je jedna od najčešćih dugolančanih masnih kiselina koja se nalazi u biljnim i životinjskim mastima. Struktura stearinske kiseline prikazana je na *slici 13*. Komercijalna stearinska kiselina je mješavina približno jednake količine stearinske i palmitinske kisline i

male količine oleinske kisline. Korištena je za proizvodnju svijeća, kozmetike, sapuna i pjena za brijanje, lubrikanata i farmaceutika.



Slika 13. Struktura stearinske kisline

U prirodi se stearinska kiselina primarno pojavljuje kao mješavina triglicerida ili masti sa drugim dugolančanim kiselinama, te kao ester masnih alkohola. Životinjske masti su puno bogatije stearinskom kiselinom nego biljne masti. Masti i loj obično sadrže i do 30% stearinske kiseline.

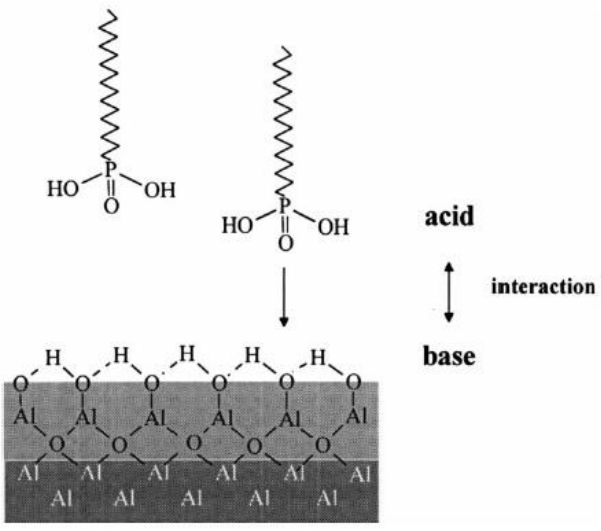
Alkalna hidroliza ili saponifikacija masti daje sapune, koji su natrijeve ili kalijeve soli masnih kiselina. Čista stearinska kiselina dobiva se iz navedenih mješavina kristalizacijom, vakuumskom destilacijom ili kromatografijom kiseline ili odgovarajućih derivata. Čista kiselina podliježe kemijskim reakcijama identičnim karboksilnim kiselinama. Stearinska kiselina je bezbojna voštana krutina koja je gotovo netopiva u vodi.[40]

2.6.FOSFONSKE KISELINE

Fosfonske kiseline su oksokiseline u kojima su jedan kisik dvostrukom kovalentnom vezom i dvije hidroksilne skupine jednostrukim kovalentnim vezama vezani na nesupstituirani ili supstituirani fosforov atom[41].

Ove kiseline nalaze posebno mjesto u formiranju SAM-ova na površini materijala čime osiguravaju njegovu zaštitu od utjecaja okoline. Cabrita i suradnici[11] su istraživali zaštitu bakrene površine monoslojevima dekanfosfonske kiseline. Pokazali su kako fosfonske kiseline čine površinu Cu i CuO hrapavijom i superhidrofobnom jer je kontaktni kut veći od 160°.[11,10] Također su pokazali kako modificiranje površine bakra fosfonskom kiselinom ne utječe značajno na poboljšanje korozijske otpornosti, ali kada je SAM fosfonske kiseline formiran na $Cu(OH)_2$ tada dolazi do značajnog poboljšanja korozijske otpornosti.[11]

Alkanfosfonske kiseline stvaraju monoslojeve na čistim oksidnim površinama metala ili legura kao što su Fe, čelik, Al ili Cu ili velikih oksida poput SiO_2.. Gawalt, Avaltroni, Koch i Schwartz[44] govore da se samoorganiziranje alkanofosfonskih kiselina na površini TiO_2 može postići jednostavnim postupkom depozicije aerosola isparavanjem otapala. Naknadno zagrijavanje stvara jake površinske interakcije te uređeni film alkanfosfonske kiseline koja je vrlo otporna na ispiranje otapalom ili mehaničko uklanjanje *Slika 14* pokazuje model vezanja fosfonske kiseline na površinu Al_2O_3.

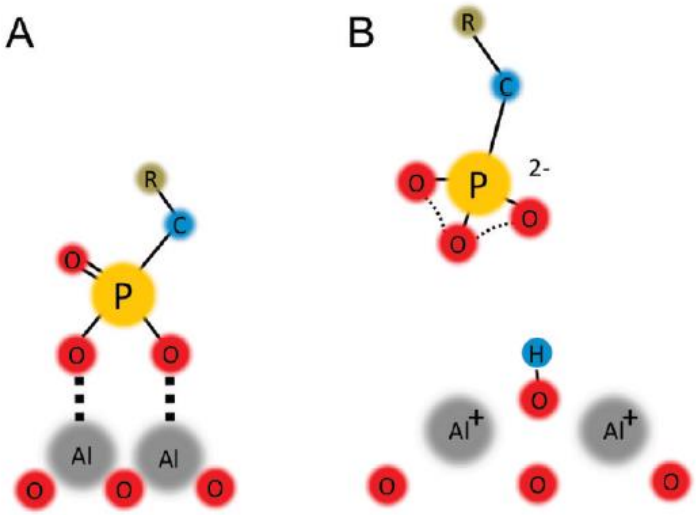


Slika 14. Model kiselo-baznih interakcija fosfonske kiseline na površinu aluminija[42]

Zbog vrlo dobrih svojstava, fosfonske kiseline se koriste kao inhibitori koroziije, za ekstrakciju metala, biokemijske svrhe poput sprečavanja kalciniranja[43], agensi za tretiranje vode zbog svoje niske toksičnosti, visoke stabilnosti te kao inhibitori korozije u neutralnim vodenim medijima.[10] Gao i suradnici[43] su pokazali kako je ZrO_2 najbolji substrat za formiranje uređenih slojeva dugolančanih fosfonskih kiselina. Oktadecil fosfonska kiselina se veže nešto slabije na TiO_2.[43]

Metoki i suradnici[45] su pokazali kako na čistim i modificiranim titanovim legurama nastaju gusto pakirani i uređeni monoslojevi alkilfosfonske kiseline što rezultira hidrofobnošću površine. Nadalje, što je dulji lanac to je značajnije reduciran prijenos elektrona kroz međupovršinu čime utječu na korozijsko ponašanje. Također su pokazali da što je energija površine veća, aktivacijska energija organiziranja molekula je manja.

Adsorpcija SAM-ova fosfonske kiseline na površinu Al_2O_3 je od velikog interesa zbog specifičnosti α-ω-bifunkcionalnih fosfonatnih monoslojeva koji se ponašaju kao adhezivi. Bifunkcionalnost omogućava vezanje fosfonskih kiselina ili aniona za površinu oksida dok sekundarne grupe (amino ili epoksi skupine) tvore kemijske veze sa organskim skupinama adheziva ili zaštitnog sloja. Stoga slijedi da organofosfonske kiseline tvore vrlo stabilni sloj na legurama aluminija prekrivenim tankim oksidnim slojem. Brzina adsorpcije oktadecilfosfonske kiseline (ODPA) je strogo ovisna o gustoći OH skupina na površini.[46]



Slika 15. Prikaz vezivanja fosfonske skupine na Al_2O_3 procesom kondenzacije i naknadne koordinacije (a) te međupovršinske interakcije fosfonske skupine sa Al_2O_3 ionskim vezama između fosfonske skupine i i pozitivno nabijene površine (b)

Thissen i suradnici[46] su pokazali da su SAM-ovi ODPA vrlo stabilni na čistom Al_2O_3 i amorfnom Al_2O_3. Suprotno tomu, nisu stabilni u vodi na kristalnoj Al_2O_3 površini te gotovo trenutno tvore micele na međupovršini kruto/tekuće. Iz ovoga slijedi da adhezijska slobodna energija, kao i lokalna atomska uređenost na površini metala, imaju ključnu ulogu za formiranje stabilnih samoorganizirajućuh slojeva na površini Al_2O_3.[46]

U ovom radu korištena je oktadecil fosfonska kiselina čija je struktura prikazana na *slici 16.*



Slika 16. Struktura oktadecil fosfonske kiseline

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.KORIŠTENI MATERIJAL:

Korozijska ispitivanja provedena su u troelektrodnom sustavu koji se sastoji od:

- Radna – Nehrđajući čelik AISI 316L
- Proturadna – Platina
- Referentna – Zasićena kalomel elektroda (ZKE)

Korištene otopine:

- Simulirana morska voda (3 % NaCl) – korozivni medij
- Formiranje samoorganizirajućih monoslojeva provedeno je u tri alkoholne otopine stearinske kiseline($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), odnosno oktadecil fosfonske kiseline (ODPA – $C_{18}H_{39}O_3P$) i to slijedećih koncentracija:
- 0,01 mol/dm^3 SA/EtOH
- 0,005 mol/dm^3 SA/EtOH
- 0,0005 mol/dm^3 SA/EtOH

te

- 0,01 mol/dm^3 ODPA/EtOH
- 0,005 mol/dm^3 ODPA/EtOH
- 0,0005 mol/dm^3 ODPA/EtOH

3.2.POSTUPAK RADA

Kako bi se na elektrodi od nehrđajućeg čelika formirao monosloj stearinske kiseline ili ODPA, najprije je bilo potrebno provesti površinsku obradu i pripremu elektroda. Elektrode su polirane brusnim papirom različite hrapavosti: 80, 240, 400, 800, 1200, 2400. Elektrode su potom uronjene u etanol i stavljene u ultrazvučnu kupelj 5 minuta, te potom ispirane običnom i redestiliranom vodom i u konačnici etanolom. Nakon priprave uzorka slijedi postupak oksidacije na 80°C u trajanju od 24 sata, a nakon oksidacije provedena je adsorpcija uranjanjem elektroda u otopinu kiseline određene koncentracije u etanolu te kao konačni stupanj pripreme jest sušenje na 50°C, odnosno 80°C u vremenu od 5 sati. Ovako pripremljeni

uzorci ispiru se etanolom te nakon sušenja uranjaju u se otopinu simulirane morske vode (3% NaCl) u kojoj se provode korozijska ispitivanja. Nakon stabilizacije potencijala otvorenog kruga kroz 1h provedena su mjerenja metodom linearne polarizacije, odnosno određivanje polarizacijskog otpora te EIS. Za svaku od gore navedenih koncentracija stearinske, odnosno fosfonske kiseline, korištene su 3 elektrode. Metoda Tafelove ekstrapolacije je destruktivna metoda te je primijenjena na elektrodi koja je pokazala najveći polarizacijski otpor. Mjerenja su provedena u ovisnosti o vremenu, odnosno nakon 1h, 3 dana, 7 dana i 10 dana kako bi se utvrdila korozijska otpornost materijala u vremenu. Nakon što je proveden cjelokupni ciklus, odnosno nakon što su elektrode sušene na 50 i 80 °C nakon adsorpcije u stearinskoj kiselini, isti navedeni postupak proveden je sa fosfonskom kiselinom kako bi se pokazalo koja od navedenih kiselina bolje inhibira koroziju nehrđajućeg čelika. Mjerenja su provedena elektrokemijskim tehnikama, a karakterizacija površine elektronskom pretražnom mikroskopijom (SEM).

3.3.ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKIH PROCESA

Ispitivanje korozije i zaštite nehrđajućeg čelika u simuliranoj morskoj vodi provedeno je elektrokemijskim metodama i to:

- DC – tehnikama (direct current techniques), tehnikama s istosmjernom strujom
- AC – tehnikama (alternating current techniques), tehnikama s izmjeničnom strujom[1]

3.3.1.TEHNIKE S ISTOSMJERNOM STRUJOM (DC – TEHNIKE)[1]

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, i to radne, tj. ispitivanog materijala, referentne te pomoćne elektrode. Elektrode se spajaju na potenciostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, ili na galvanostat pomoću kojeg se kontrolira tok električne struje. Na potenciostatičkoj

polarizaciji zasniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora.

3.3.1.1.Metoda Tafelove ekstrapolacije[47]

Ova se metoda temelji na Butler-Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu (6):

$$j = j_{\circ}\left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)\cdot z\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha\cdot z\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}\right]\right\} \qquad (6)$$

gdje je: j – gustoća struje [A m^{-2}];

j_0 – gustoća struje izmjene [A m^{-2}];

η – prenapon (elektrodni potencijal) [V], $\eta = E - E^0$

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, F = 9, 648·10^4 C mol^{-1}

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

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje. Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler-Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (7):

$$j = j_{\circ}\left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)\cdot z\cdot F\cdot \eta}{R\cdot T}\right]\right\} \qquad (7)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \left[\frac{-2{,}303\cdot R\cdot T}{z\cdot F\cdot(1-\alpha)}\right] log j_{\circ} + \left[\frac{2{,}303\cdot R\cdot T}{z\cdot F\cdot(1-\alpha)}\right] \qquad (8)$$

što se može pisati na sljedeći način:

$$\eta = a + b\, log j \qquad (9)$$

Jednadžba prikazana u ovom obliku naziva se Tafelova jednadžba. Parametri Tafelove jednadžbe su:

$$a_{\mathrm{a}} = \left[\frac{-2{,}303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)}\right] log j_{\circ} \qquad (10)$$

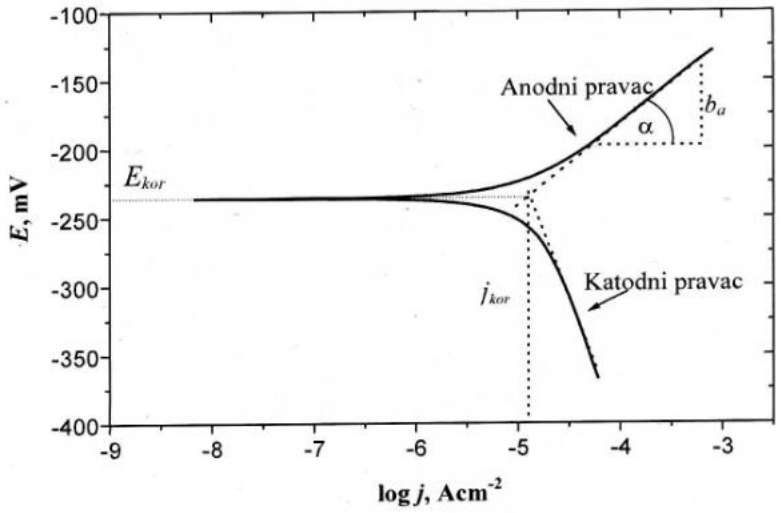
$$b_{\mathrm{a}} = \frac{2{,}303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \qquad (11)$$

$$a_k = \left[\frac{-2{,}303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha}\right] log j_{\circ} \qquad (12)$$

$$b_k = \frac{-2{,}303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \qquad (13)$$

i predstavljaju nagib (b) i odsječak (a) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala (E=E_{kor} ± 250 mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Na *slici 17* prikazuje se postupak određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



Slika 17. Princip Tafelove ekstrapolacije

U ovom radu korištena je ciklička polarizacija kao mjerna metoda kojim su se snimale polarizacijske krivulje metala pri čemu se nakon prelaska potencijala pucanja pasivnog filma polarizacija nastavlja u suprotnom smjeru (od anodnih prema katodnim potencijalima). Ova tehnika mjeri tendenciju prema jamičastoj koroziji uzorka u sustavu metal-otopina, te osigurava informacije o korozijskom ponašanju materijala i korozijskom mehanizmu. Iz

oblika povratne polarizacijske krivulje može se zaključiti o tome da li je vjerojatna pojava jamičaste korozije. Materijali koji pokazuju veće vrijednosti potencijala pucanja pasivnog filma i repasivacijskog potencijala su otporniji na jamičastu koroziju. Razlika između potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije predstavlja histerezu na cikličkoj potenciodinamičkoj polarizacijsko krivulji. Generalno, legure koje su osjetljive na jamičastu koroziju pokazuju veliku histerezu.

3.3.1.2.Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)[1]

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u posrednoj blizini korozijskog potencijala ($E=E_{kor}\pm 20mV$). Prema F. Mansfeldu[34], odnos struje potencijala u tom području je linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p, određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$Rp = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \qquad (14)$$

Gdje je: S – površina radne elektrode, m^2.

Princip određivanja polarizacijskog otpora je vrlo jednostavan. Snimi se polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor:

Na osnovi Wagner – Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:

$$I = I_{kor}\left\{\exp\left[\frac{2.303(E-E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2.303(E-E_{kor})}{b_k}\right]\right\} \qquad (15)$$

gdje je:

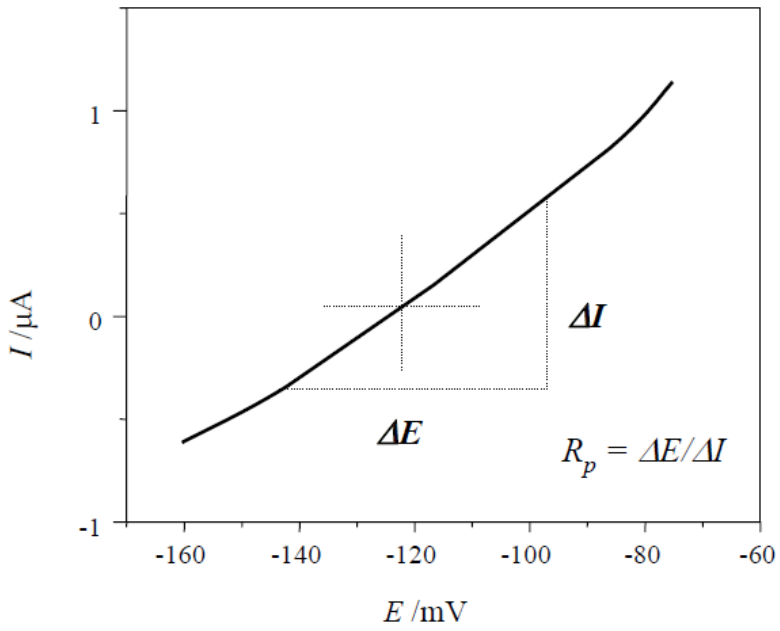
- E_{kor} – korozijski potencijal, V;
- I – jakost struje, A;
- I_{kor} – jakost korozijske struje, A.

M. Stern i A. L. Gery postavili su jednadžbu (16) koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar B se dobije iz nagiba Tafelovog pravca (17):

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \qquad (16)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303\,(b_a + b_k)R_p} \qquad (17)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na *slici 18*.



Slika 18. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu

3.3.2.ELEKTROKEMIJSKE TEHNIKE S IZMJENIČNOM STRUJOM (AC – TEHNIKE)

Pri upotrebi elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom (DC – tehnike), koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sistema, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ima široko područje primjene u istraživanju reverzibilnih elektrodnih reakcija, a naročito je pogodna za izučavanje izuzetno ireverzibilnih elektrodnih procesa, kao što su oni koji stvaraju pasivne slojeve, u ispitivanju inhibitora, zaštitnih prevlaka i organskih prevlaka i premaza.

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.

3.3.2.1.Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)[47]

Polarizacijski otpor se mjeri pomoću elektrokemijske impendancijske spektroskopije (EIS), metode koja se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Ova metoda prednjači nad DC tehnikama zbog male amplitude pobude i mogućnosti proučavanja mehanizma elektrokemijskih procesa. Osnovna teorijska prednost ove metode jest što omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava, dok se kao nedostatak navodi individualni pristup analizi.
U DC teoriji otpor je definiran Ohmovim zakonom:

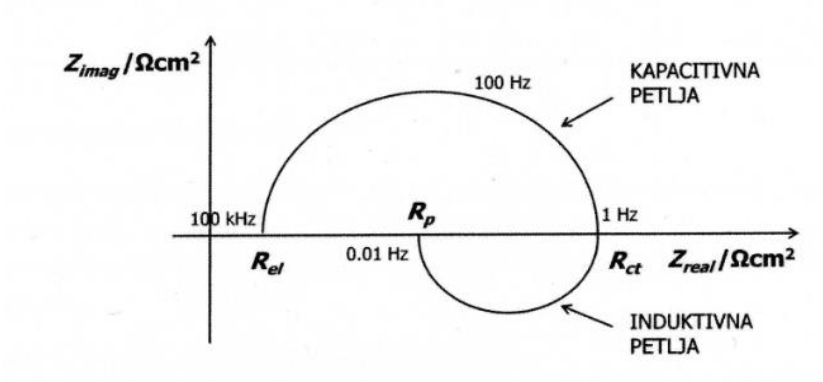
$$E = I \, x \, R \qquad (18)$$

Dakle, u DC elektrolitičkom krugu otpornik je jedini element koji zaustavlja, odnosno sprječava protjecanje elektrona. U AC teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna jednadžba je:

$$E = I \, x \, Z \qquad (19)$$

gdje je Z/Ω impedancija koja je AC ekvivalent otporu R. U AC električnom krugu, osim otpornika, zavojnice i kondenzatori sprječavaju prolaz elektrona. U nekom elektrokemijskom sustavu protok elektrona mogu spriječavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijajanje kemijske reakcije i difuzija, koji se mogu razmatrati analogno otpornicima, kondenzatorima i zavojnicama koji pružaju otpor protjecanju elektrona u AC krugu.

Nyquistov grafički prikaz je jedan od najpopularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka poznat i kao Cole-Cole, ili kompleksni impedancijski prikaz u ravnini. Nyquistov prikaz impendancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag}, o realnoj komponenti, Z_{real}, za svaku izmjerenu frekvenciju.



Slika 19. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

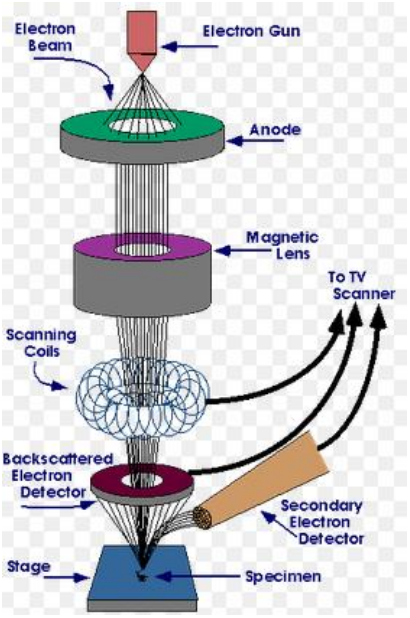
Iz jednadžbe (20) se može odrediti gustoća korozijske struje, j_{kor}.

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \qquad (20)$$

Bodeov grafički prikaz se koristi za iste podatke kao i Nyquistov prikaz. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije, |Z| te faznog pomaka impedancije, kao funkciju frekvencije.

3.4.KARAKTERIZACIJA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA METODOM PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE (SEM)

SEM mikrografi su vrlo korisni pri određivanju površinske mikrostrukture i uzorka. Prilikom pada zrake elektrona na uzorak dolazi do emisije elektrona i zračenja. Slika se stvara detektiranjem niskoenergetskih sekundarnih elektrona koji nastaju ekscitacijom primarnom elektronskom zrakom, [48] odnosno slika nastaje zbog interakcija između uzorka i elektrona, te se doznaju informacije morfologiji, kristalnoj strukturi i orjentaciji materijala. Moguće je postići povećanje i do 30 000 puta, a rezolucija se najčešće kreće od 50-100 nm.[49]

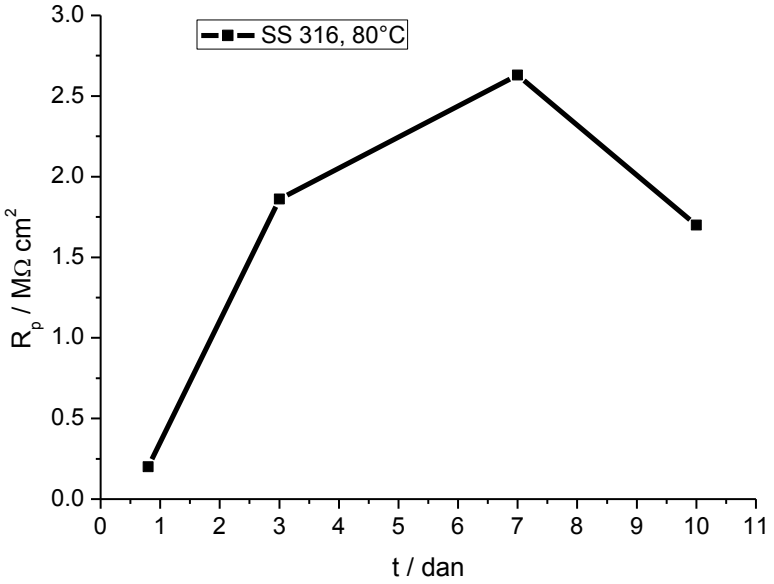


Slika 20. Shematski prikaz rada SEM-a

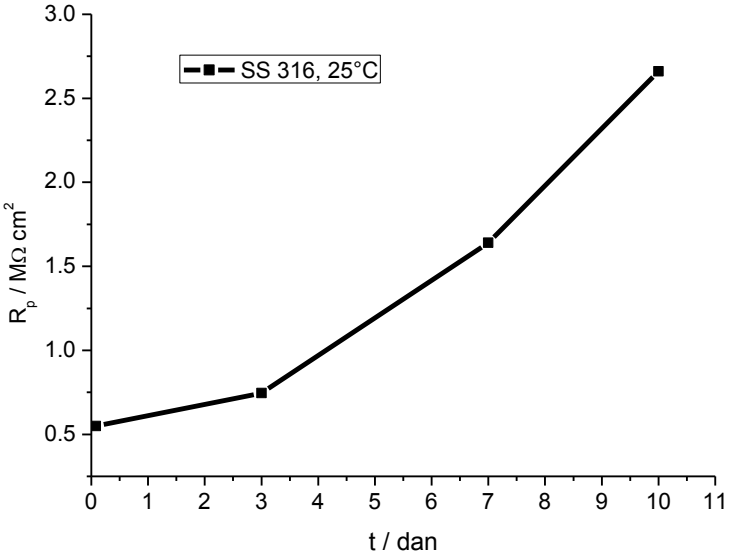
4.REZULTATI

4.1.REZULTATI DOBIVENI ODREĐIVANJEM POLARIZACIJSKOG OTPORA METODOM LINEARNE POLARIZACIJE

4.1.1.NETRETIRANI UZORAK

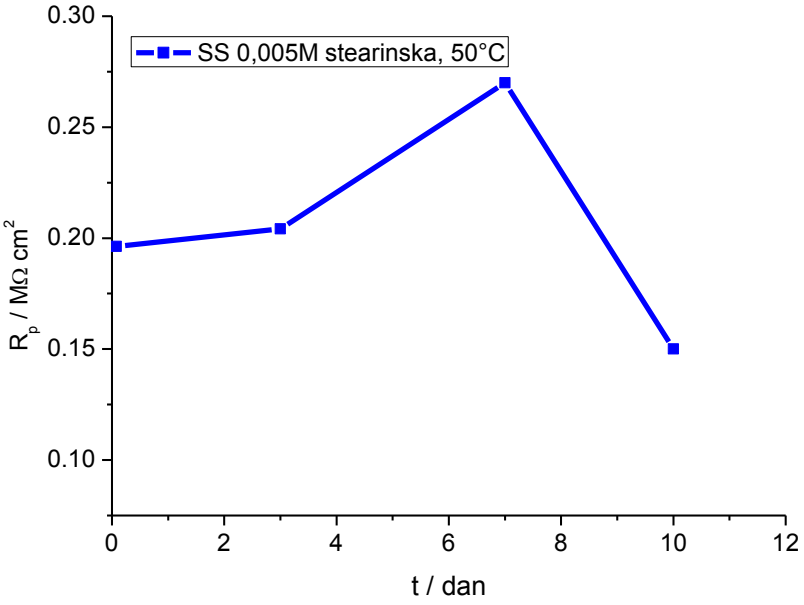


Slika 21. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod netretiranog čelika koji je oksidiran na 80°C

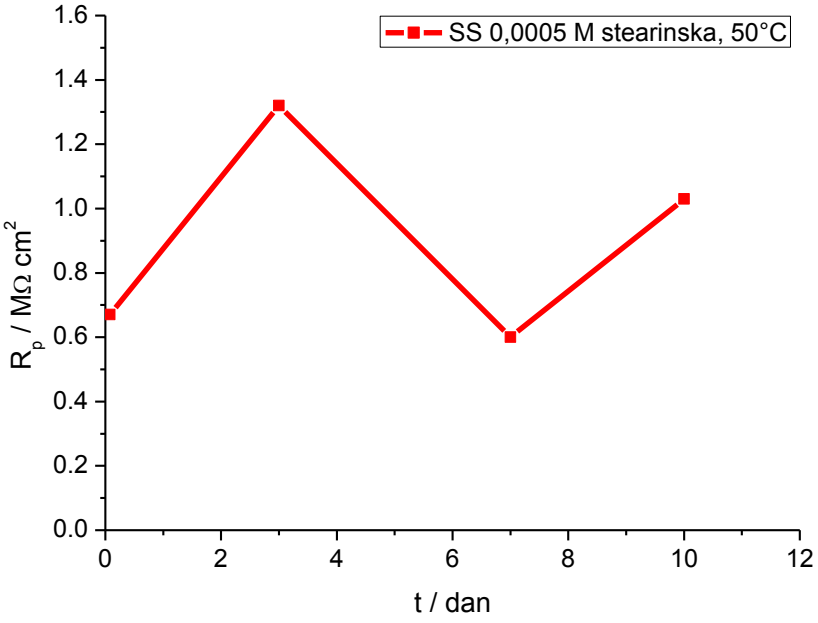


Slika 22. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod netretiranog čelika koji je oksidiran na 25°C

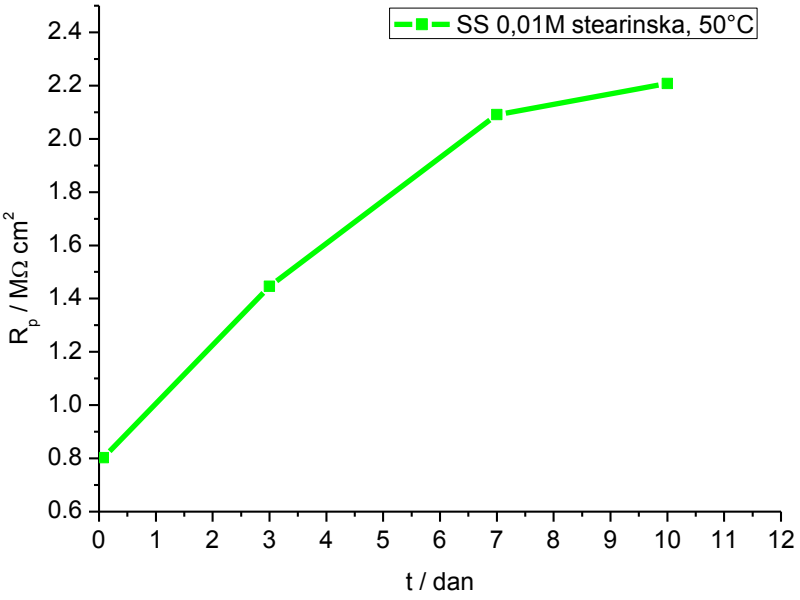
4.1.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM



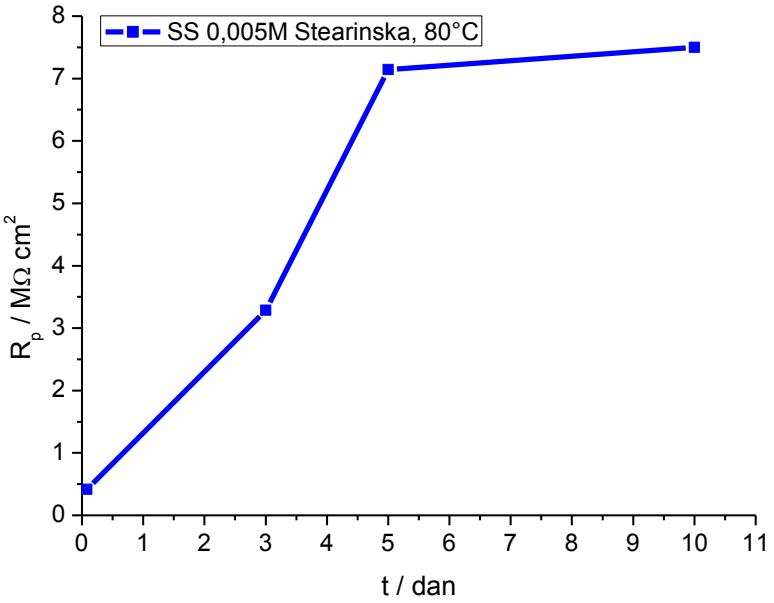
Slika 23. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom i sušenog na 50°C



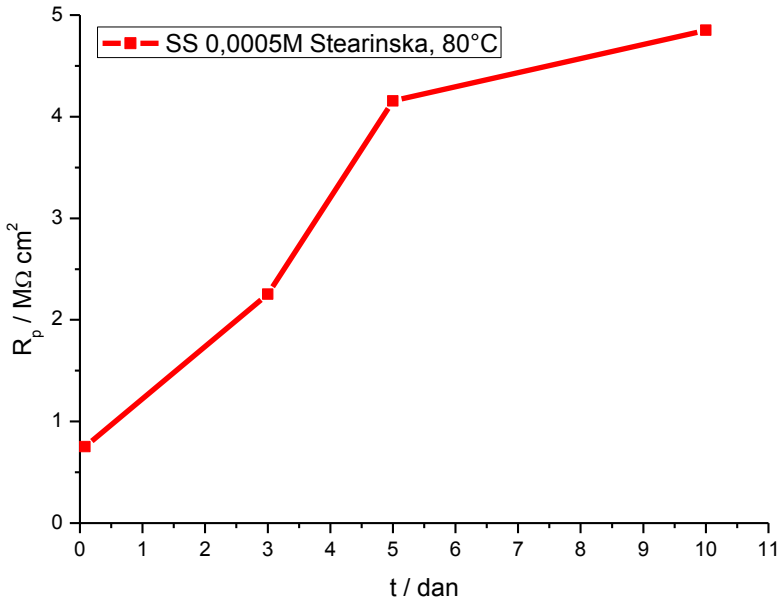
Slika 24. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,0005 mol/dm^3 i sušenog na 50°C



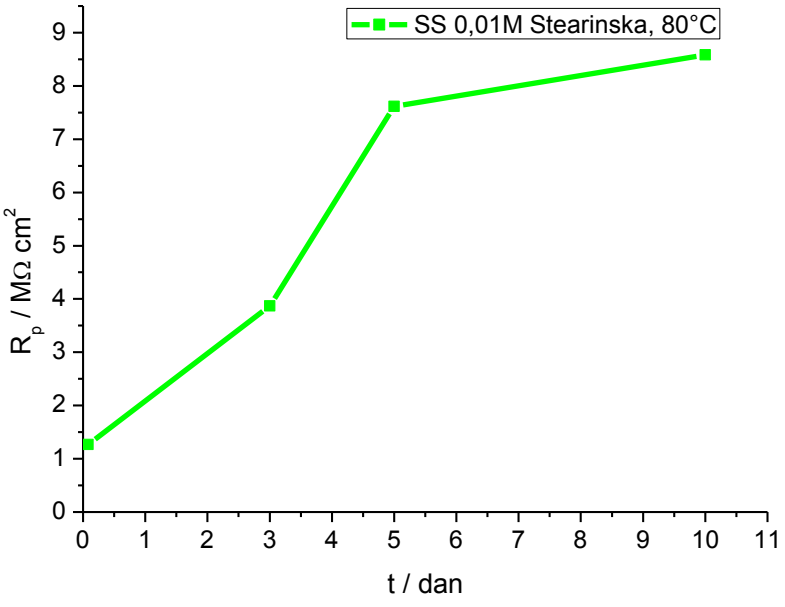
Slika 25. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm^3 i sušenog na 50°C



Slika 26. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,005 mol/dm^3 i sušenog na 80°C

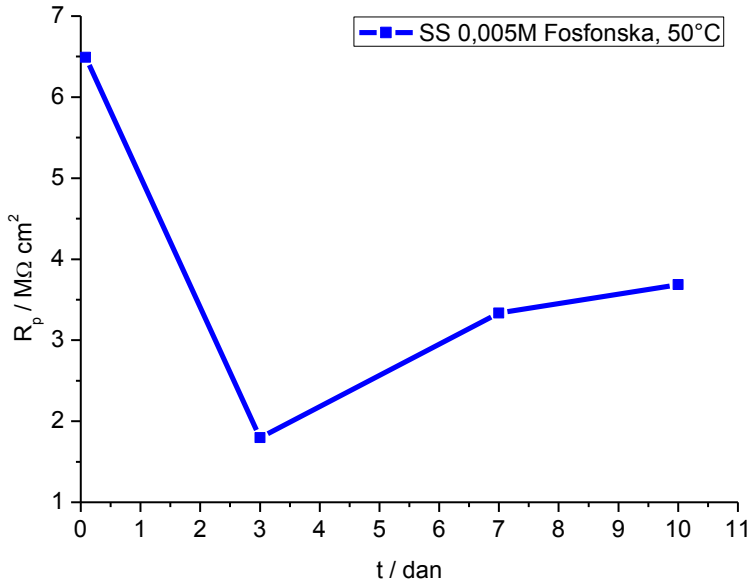


Slika 27. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,0005 mol/dm^3 i sušenog na 80°C

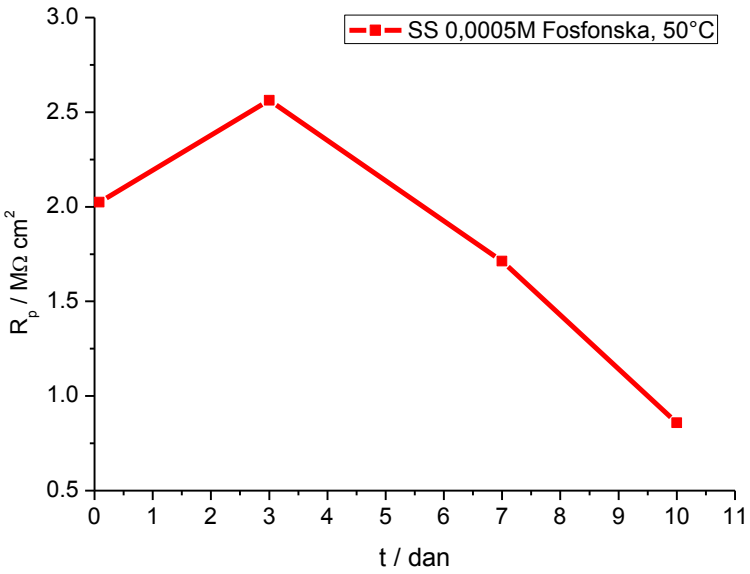


Slika 28. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm^3 i sušenog na 80°C

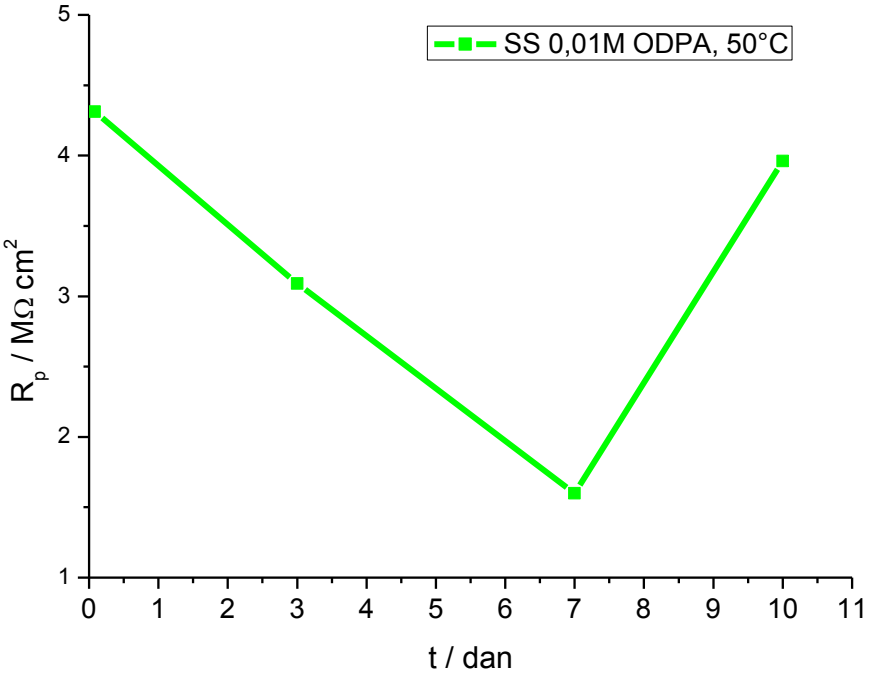
4.1.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM



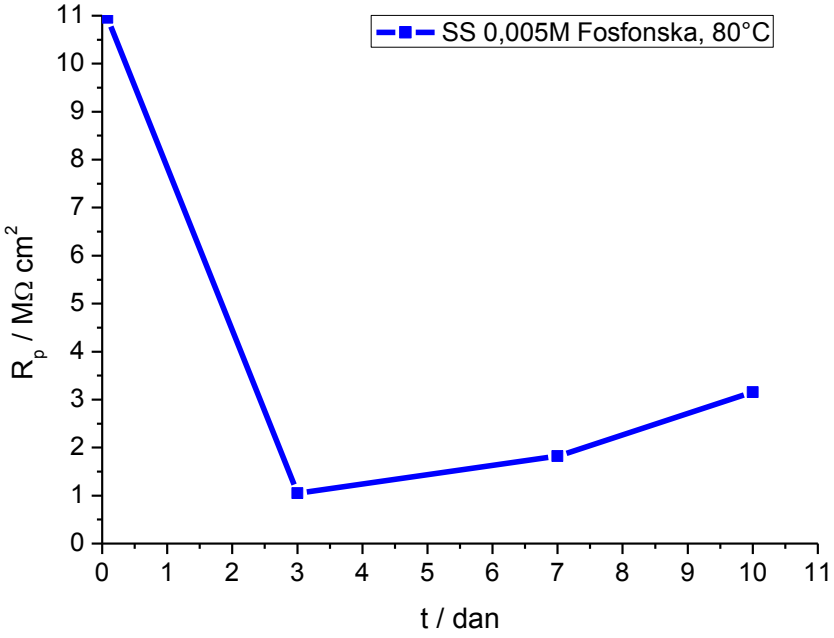
Slika 29. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu nehrđajućeg kod čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,005 mol/dm^3 i sušenog na 50°C



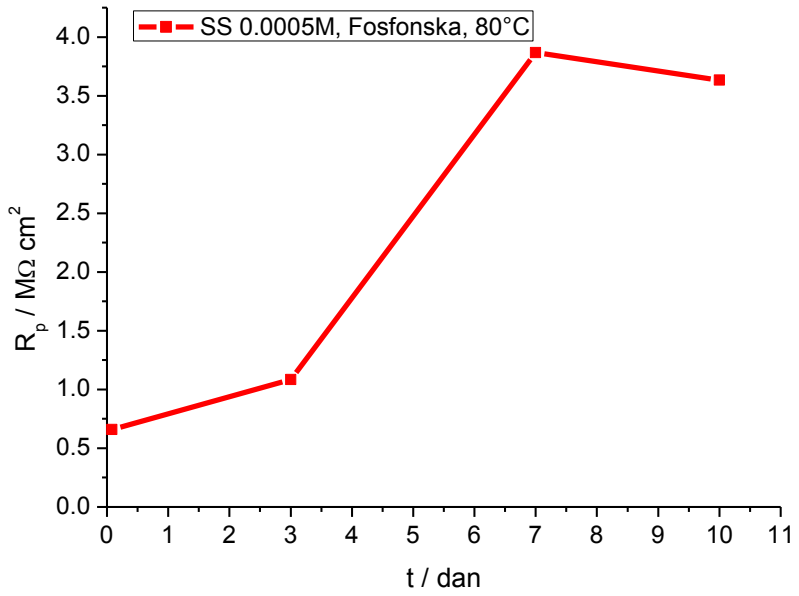
Slika 30. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,0005 mol/dm^3 i sušenog na 50°C



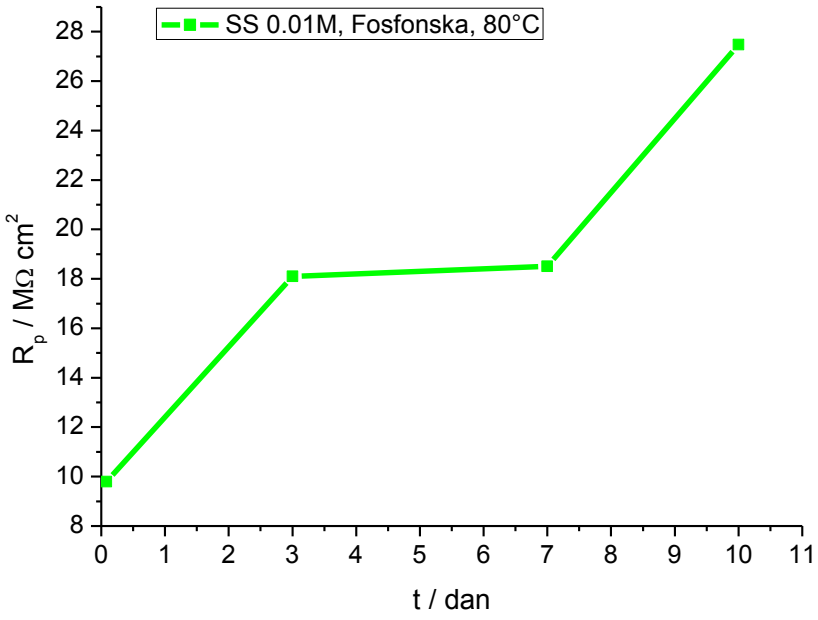
Slika 31. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm^3 i sušenog na 50°C



Slika 32. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,005 mol/dm^3 i sušen na 80°C



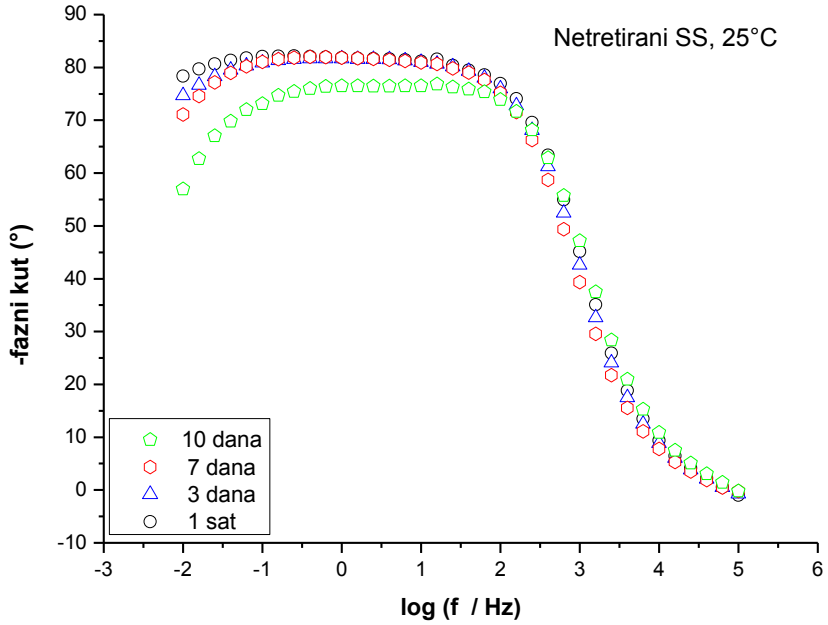
Slika 33. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,0005 mol/dm^3 i sušenog na 80°C



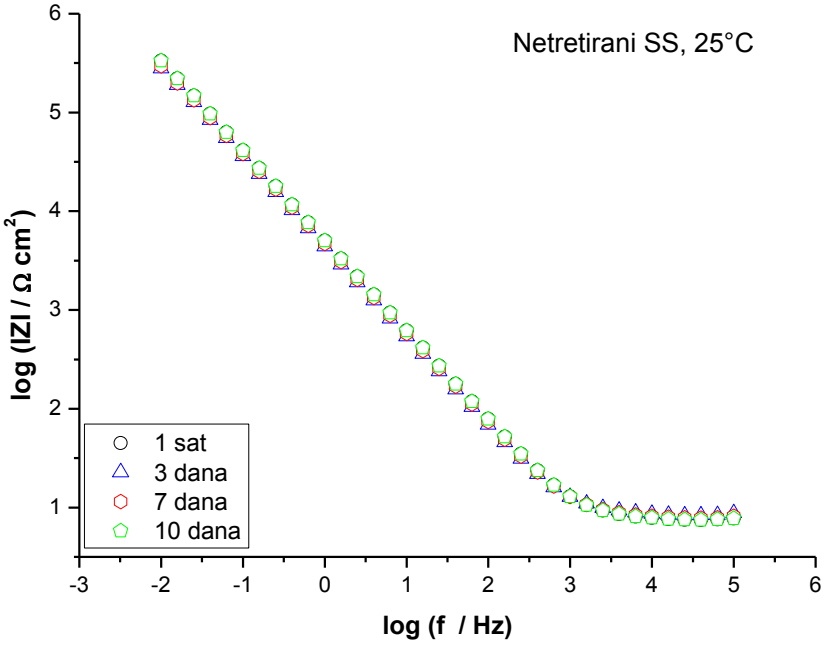
Slika 34. Promjena polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm^3 i sušenog na 80°C

4.2.REZULTATI DOBIVENI ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM

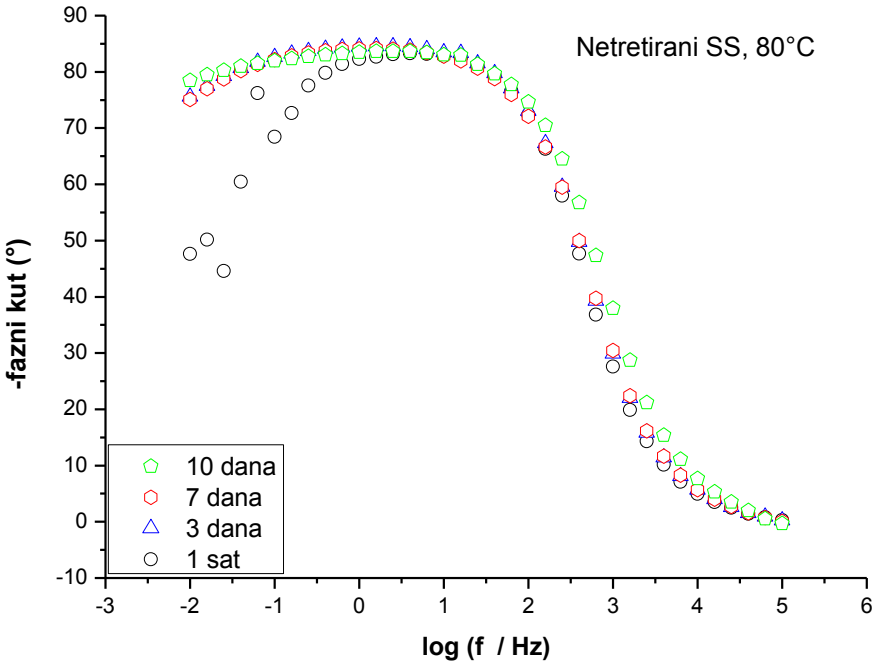
4.2.1.NETRETIRANI UZORAK



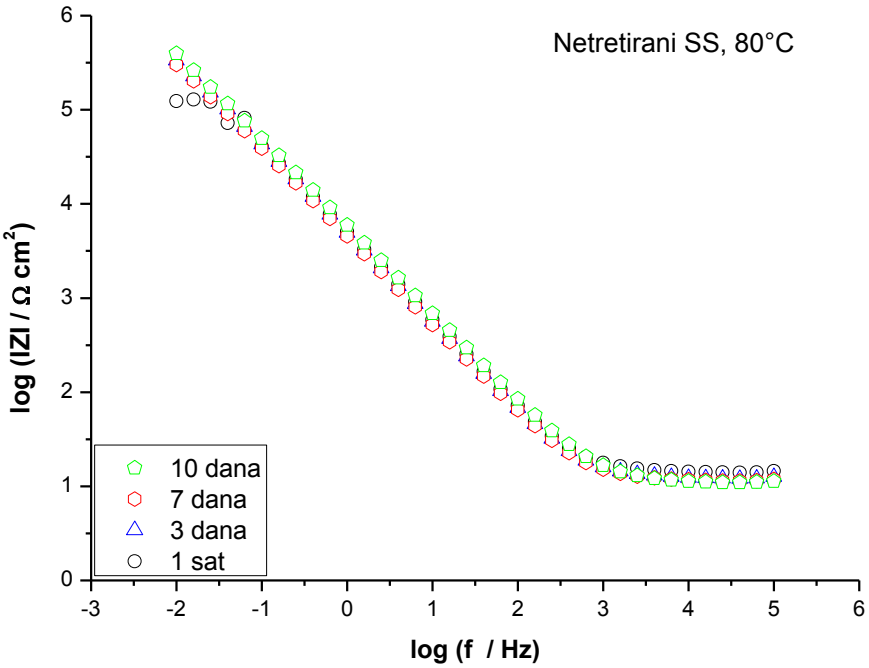
Slika 35. Rezultati EIS za netretirani nehrđajući čelik oksidiran na 25°C



Slika 36. Rezultati EIS za netretirani nehrđajući čelik oksidiran na 25°C

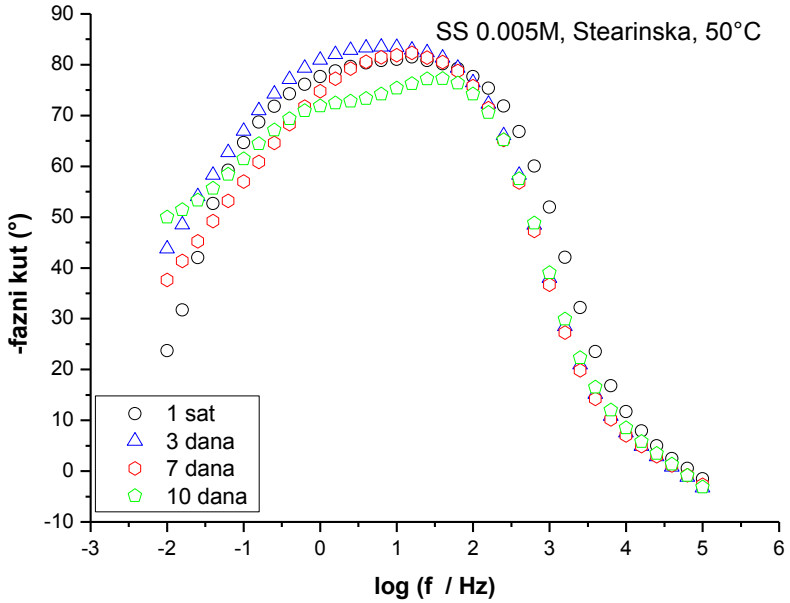


Slika 37. Rezultati EIS za netretirani nehrđajući čelik oksidiran na 80°C

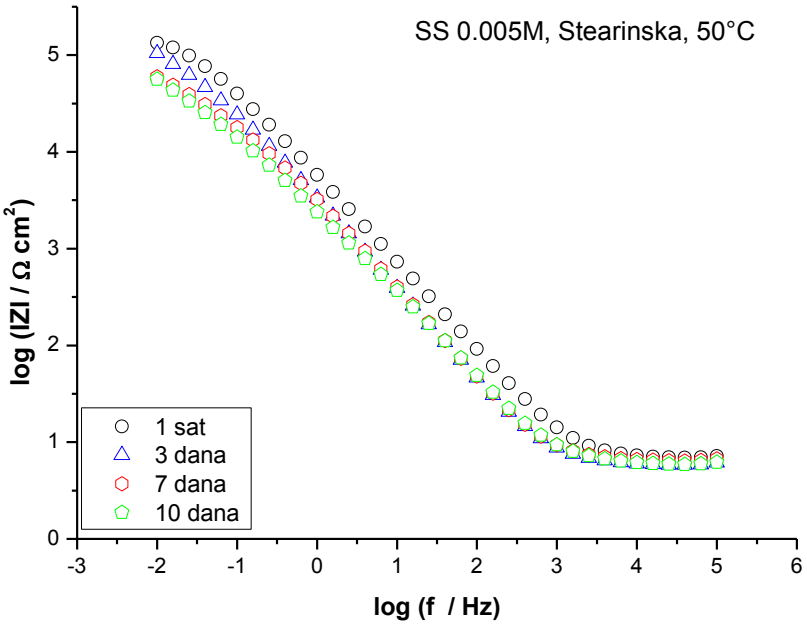


Slika 38. Rezultati EIS za netretirani nehrđajući čelik oksidiran na 80°C

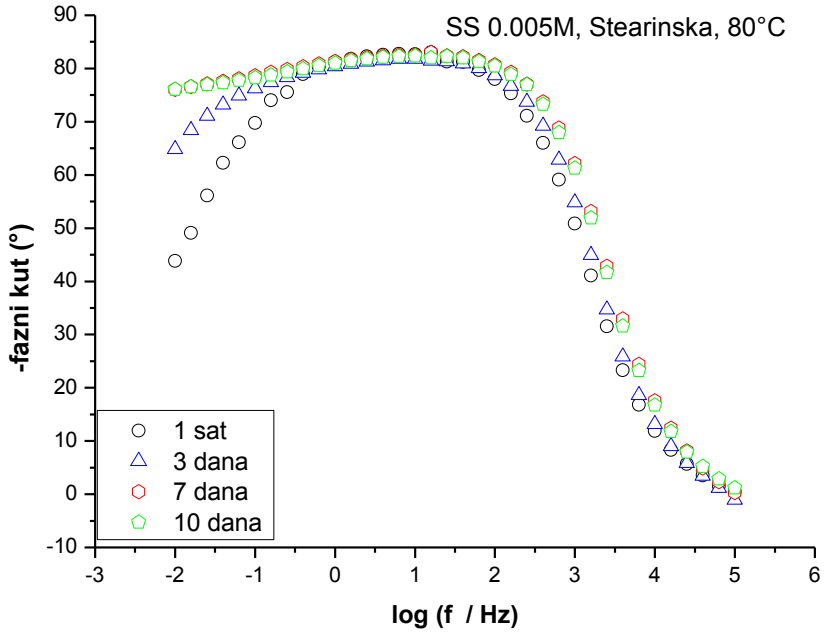
4.2.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM



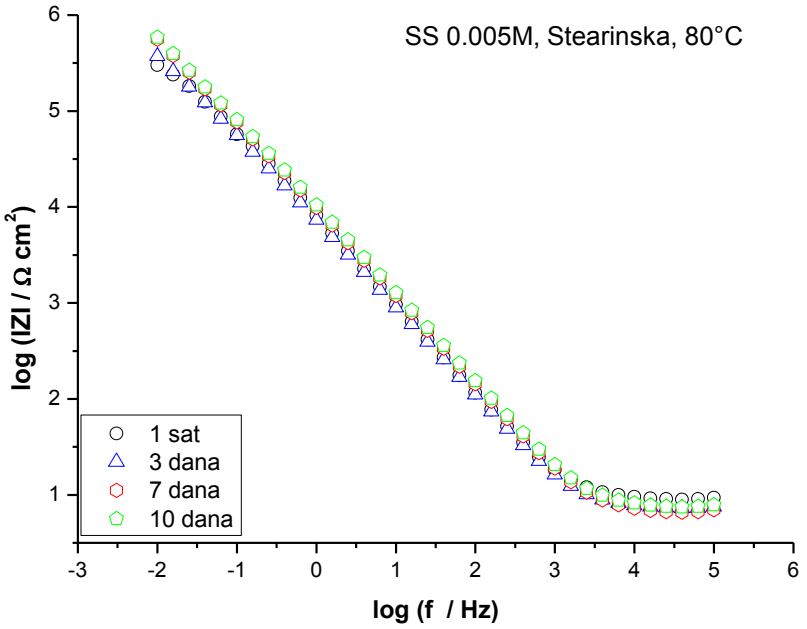
Slika 39. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C



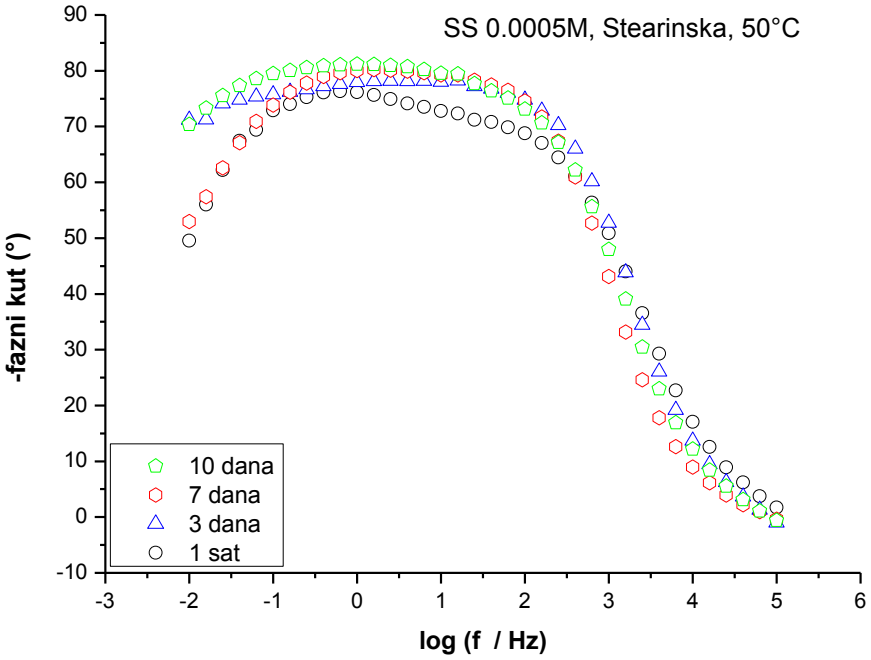
Slika 40. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C



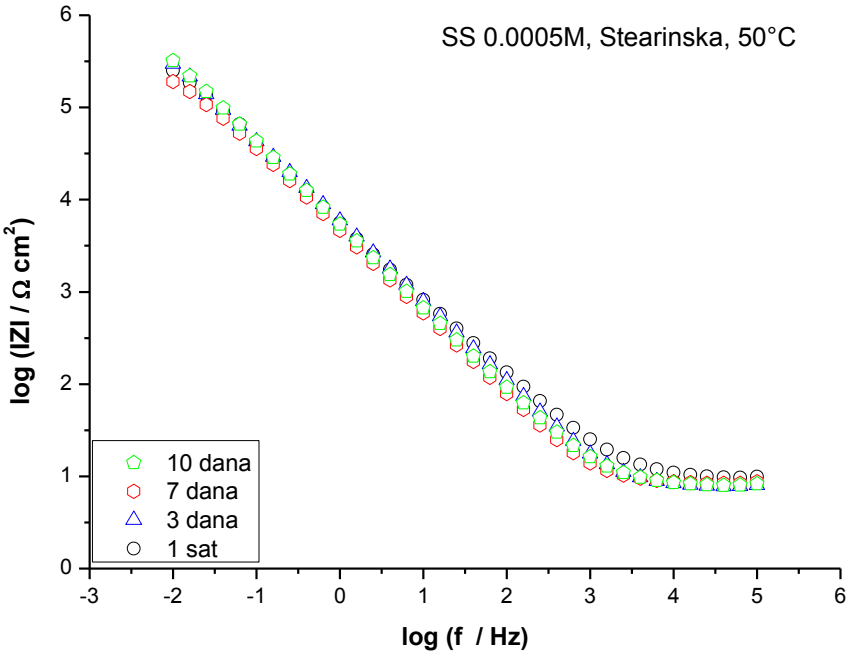
Slika 41. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C



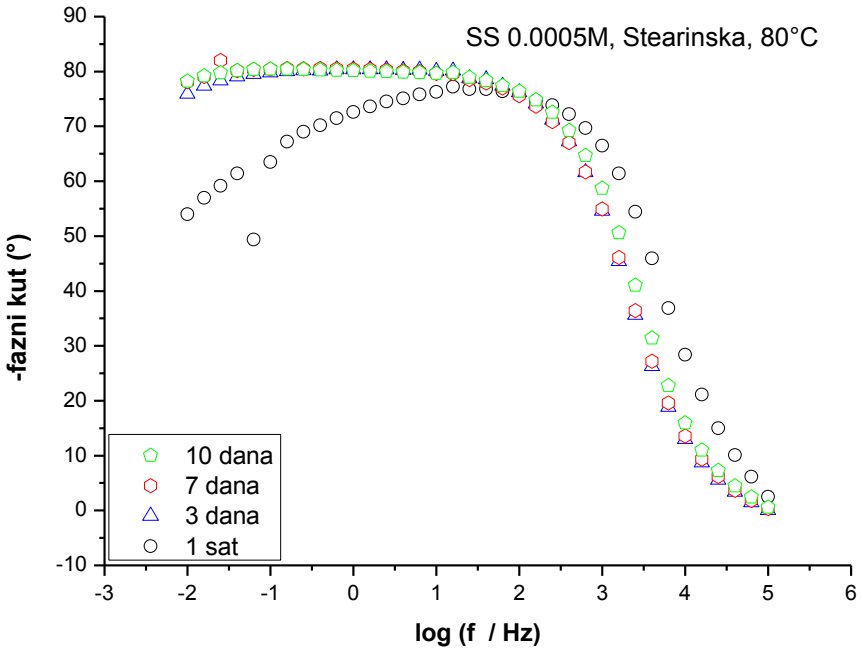
Slika 42. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C



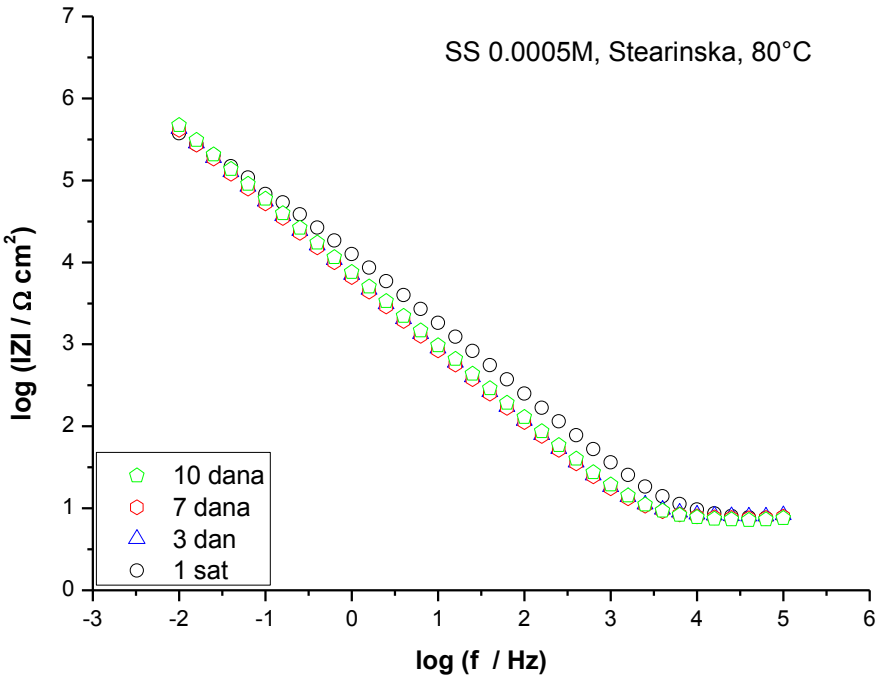
Slika 43. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C



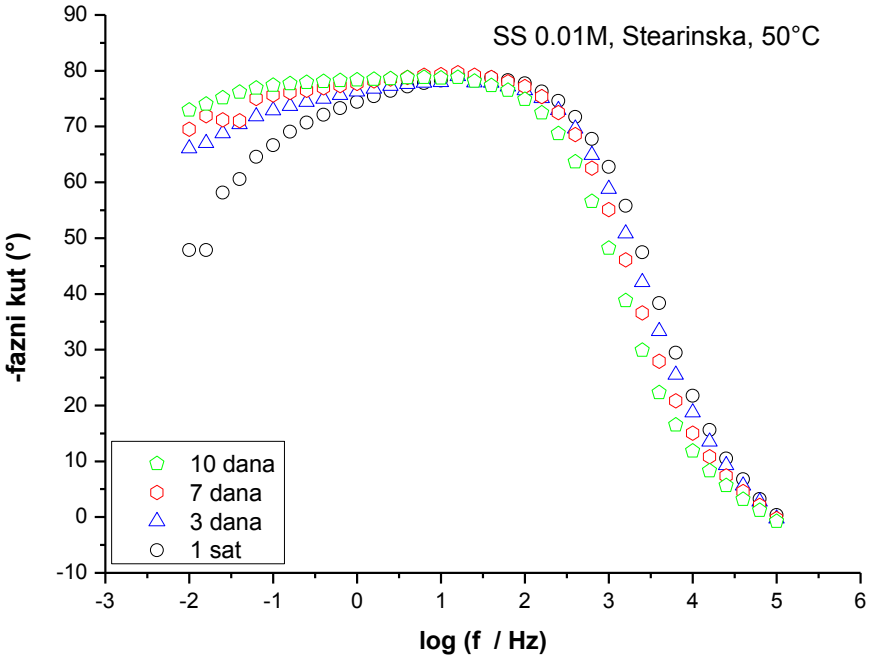
Slika 44. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C



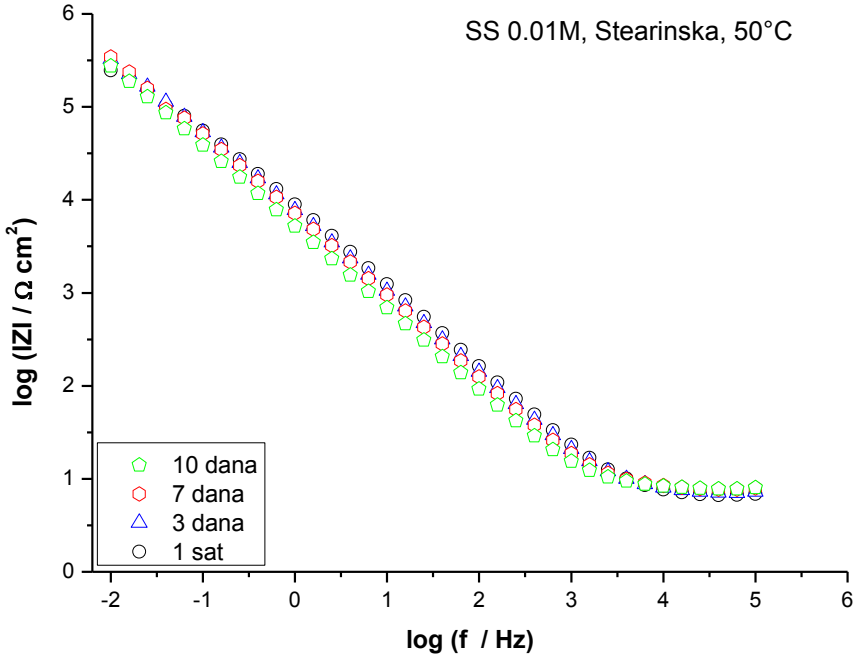
Slika 45. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C



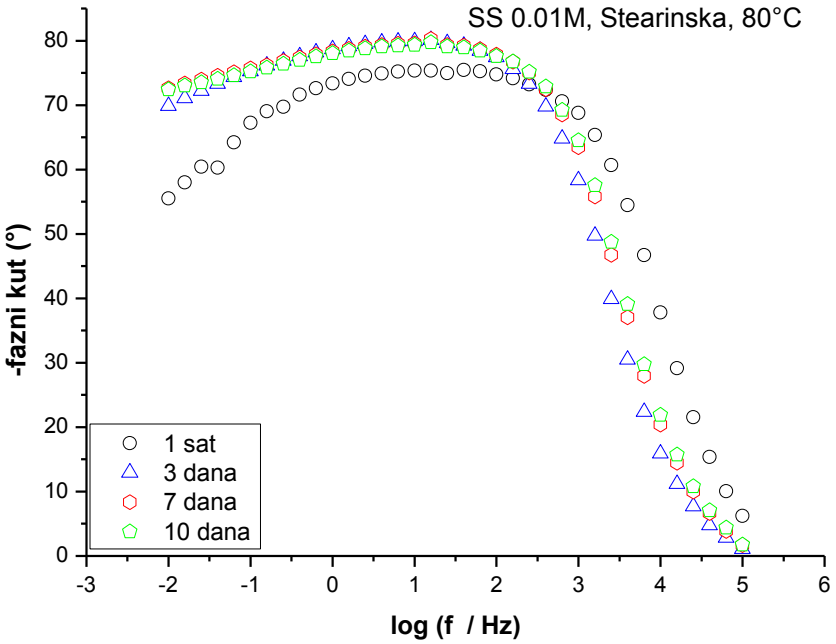
Slika 46. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C



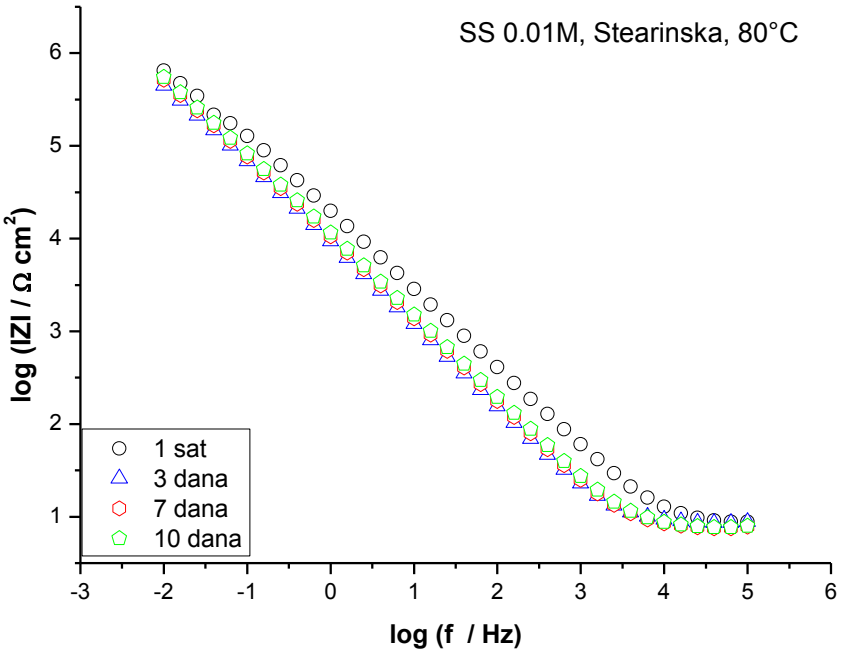
Slika 47. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C



Slika 48. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 50°C

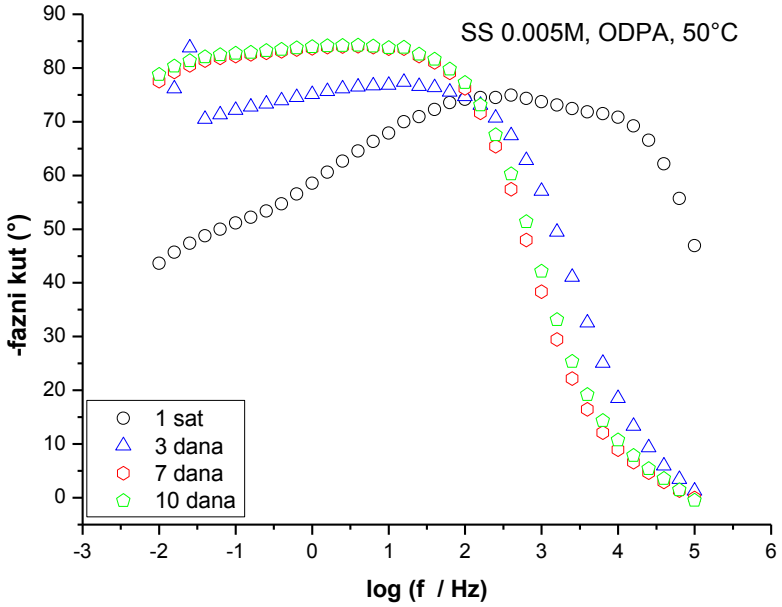


Slika 49. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C

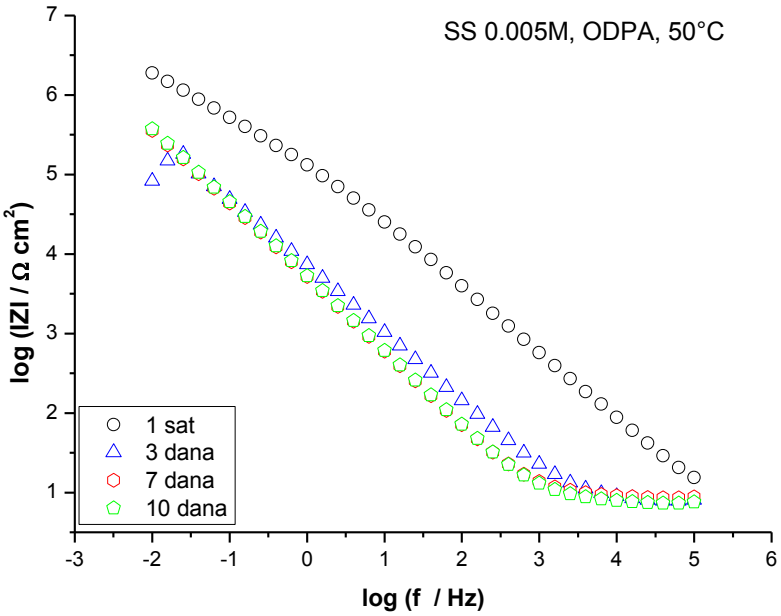


Slika 50. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran stearinskom kiselinom i sušen na 80°C

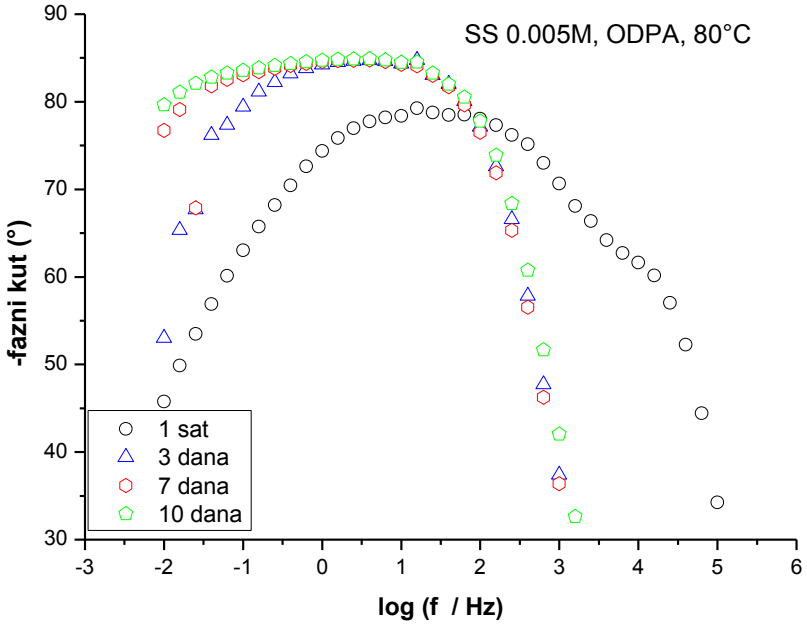
4.2.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM



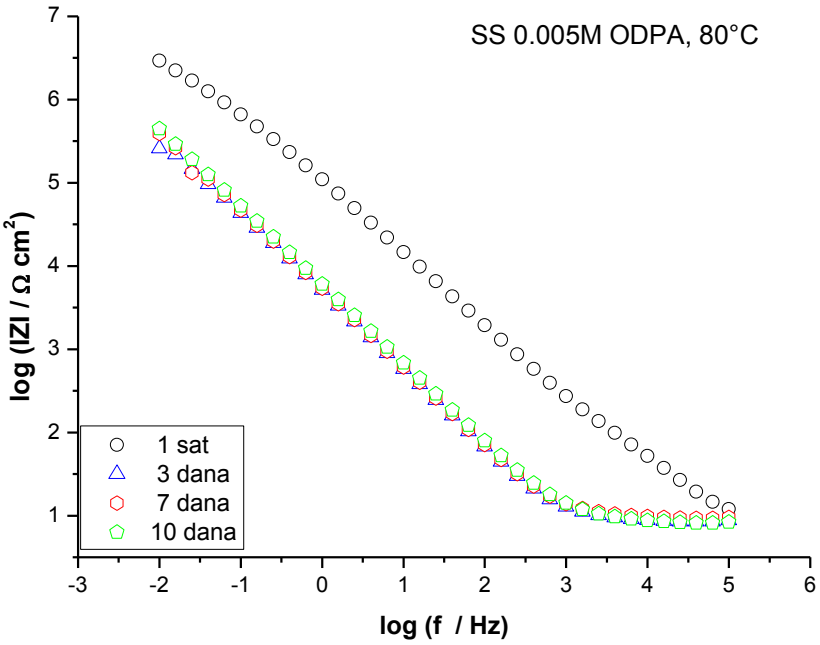
Slika 51. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C



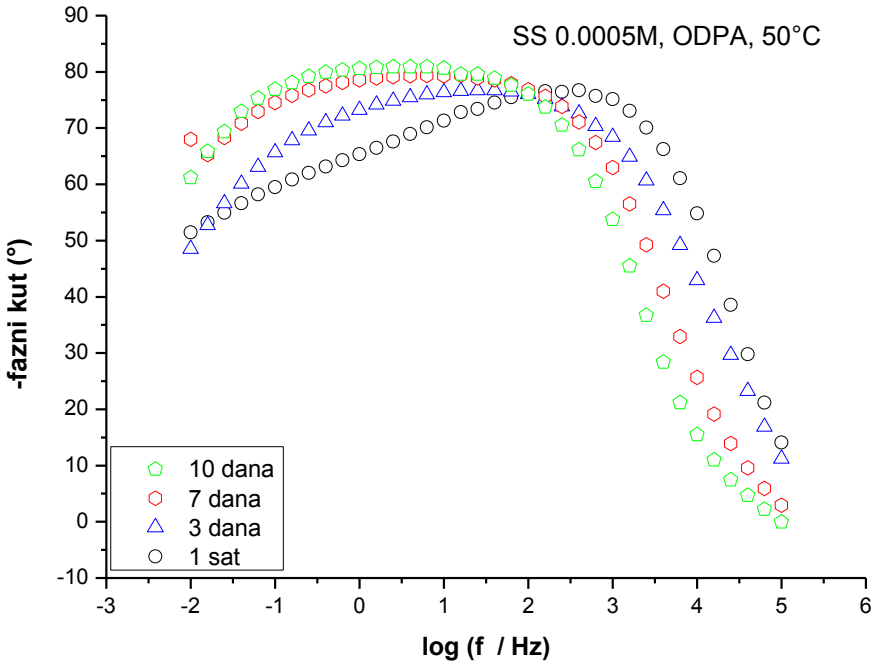
Slika 52. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C



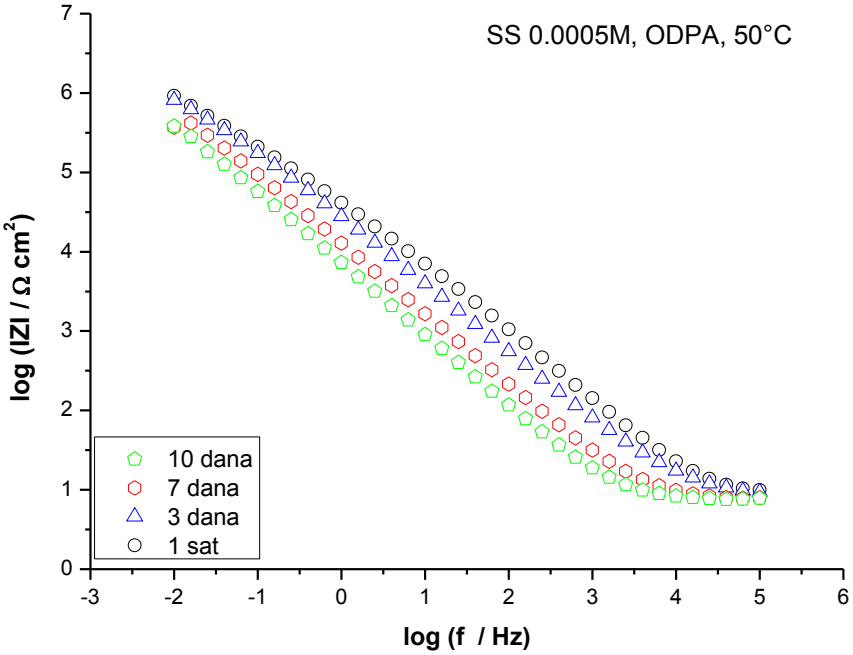
Slika 53. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C



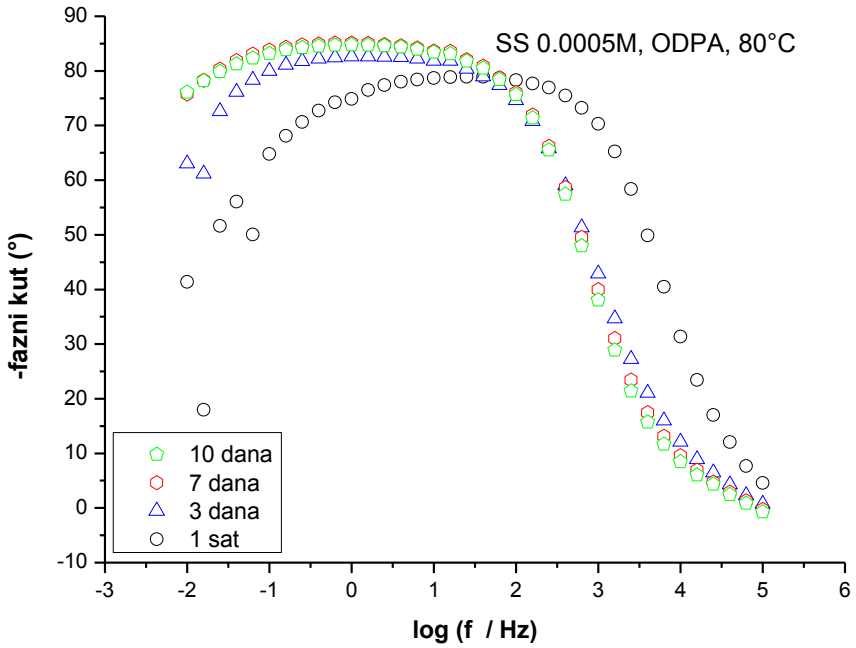
Slika 54. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C



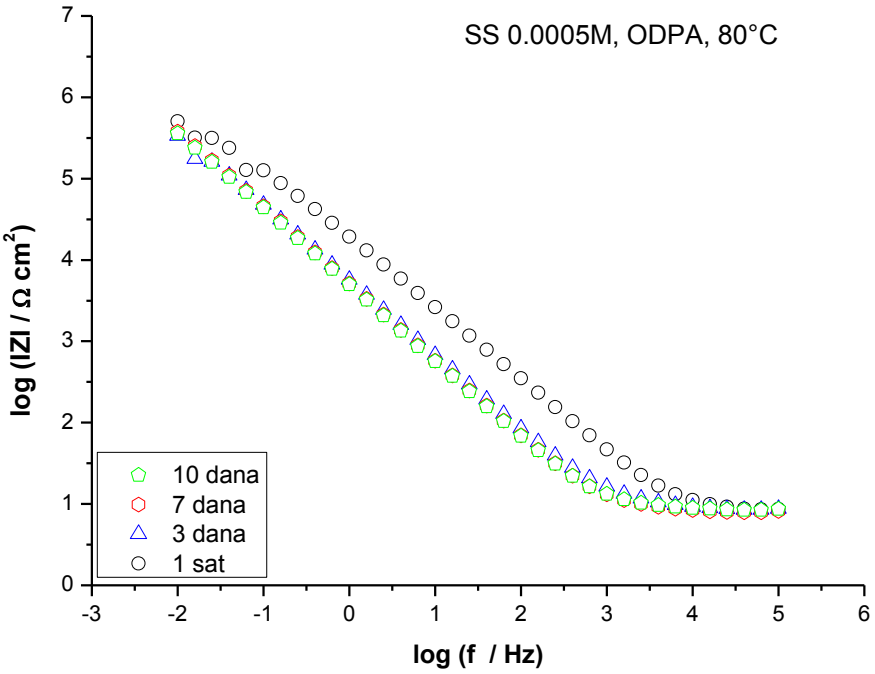
Slike 55. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C



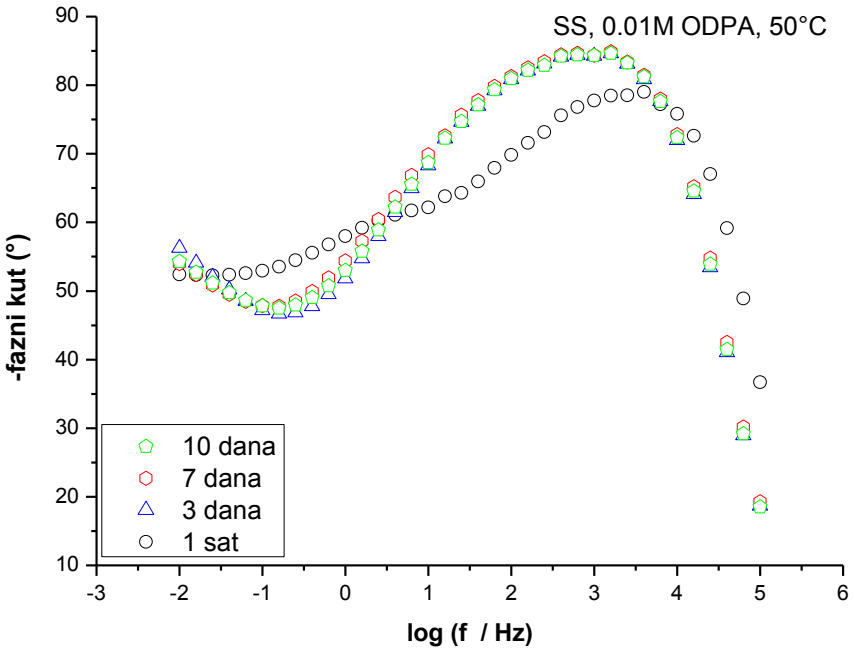
Slike 56. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C



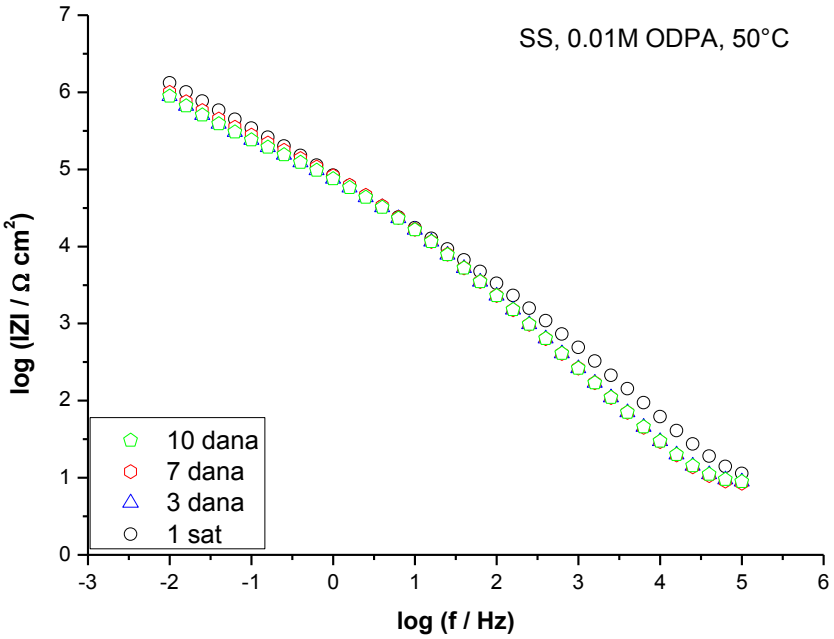
Slike 57. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C



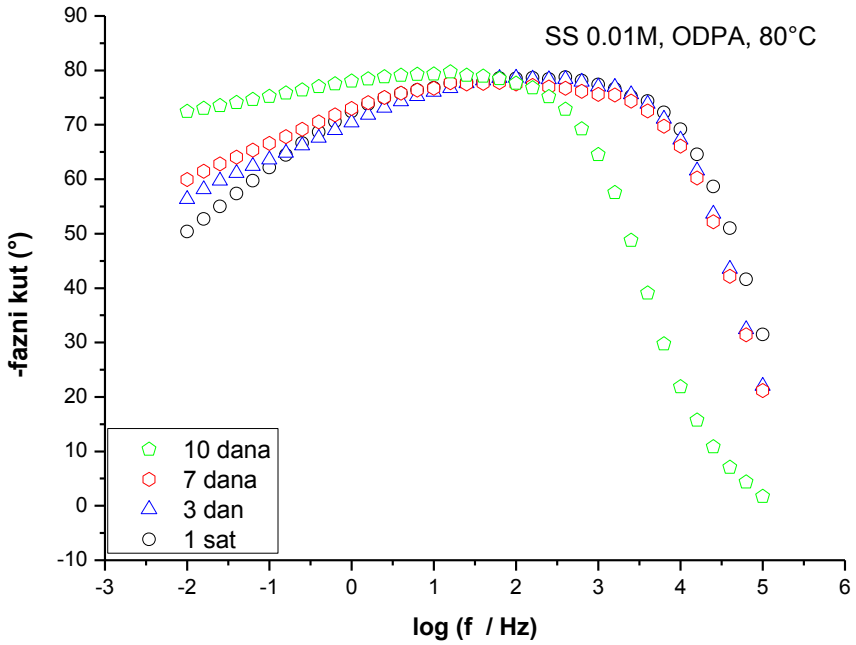
Slike 58. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C



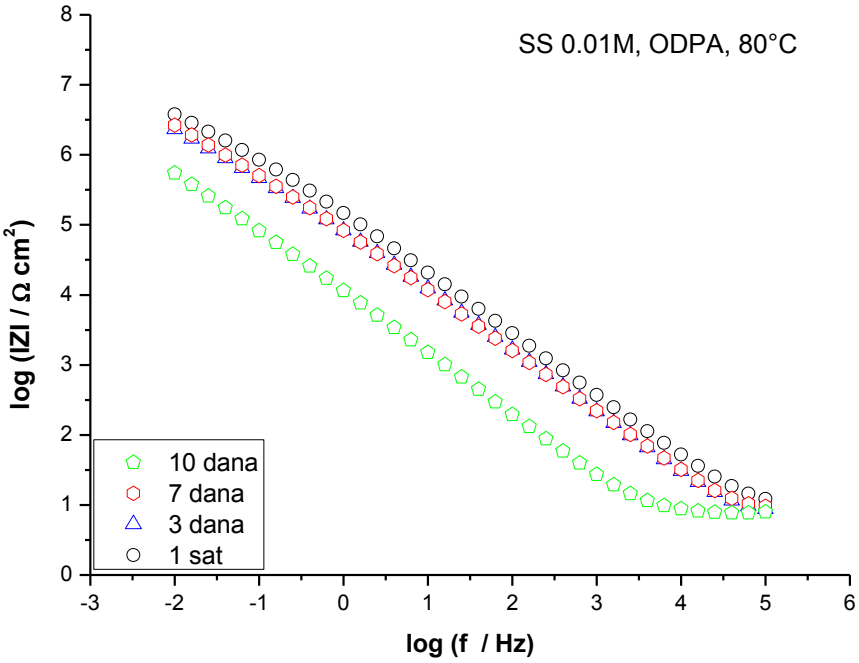
Slike 59. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C



Slike 60. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 50°C

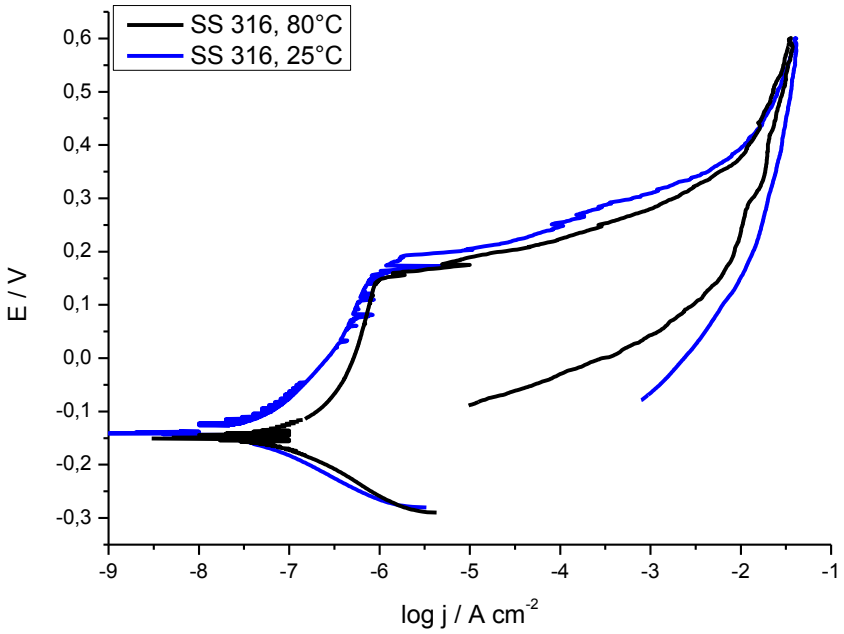


Slike 61. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C

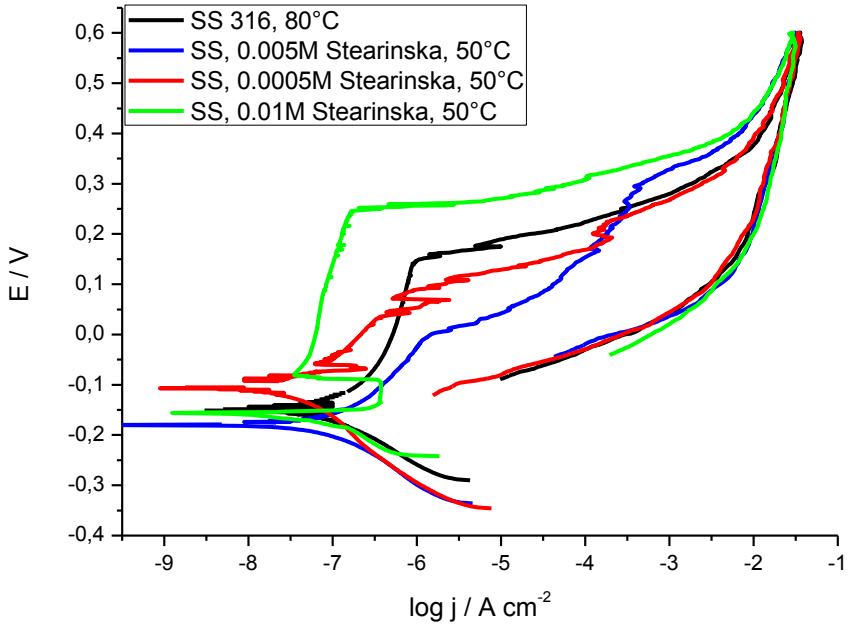


Slike 62. Rezultati EIS za nehrđajući čelik tretiran oktadecil fosfonskom kiselinom i sušen na 80°C

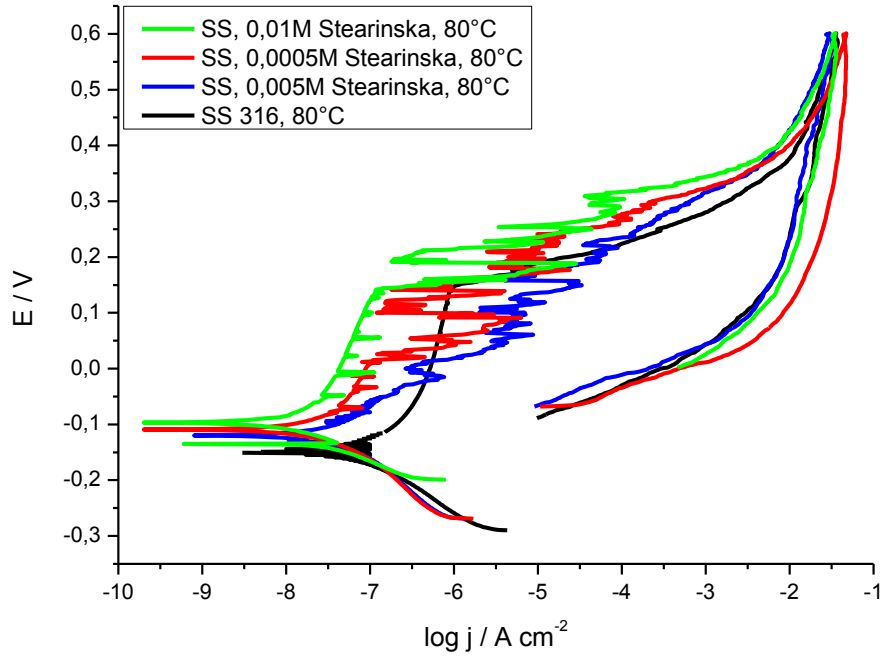
4.3.REZULTATI DOBIVENI METODOM TAFELOVE EKSTRAPOLACIJE



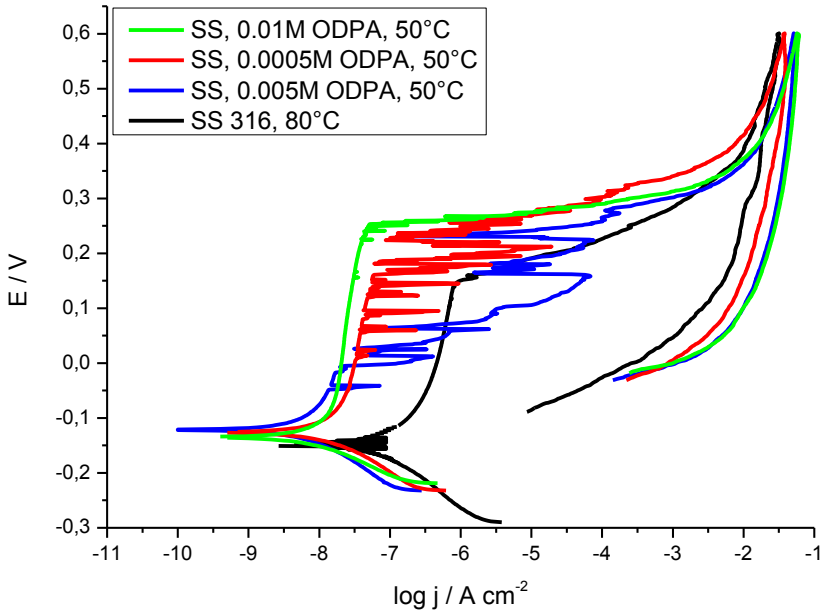
Slika 63. Polarizacijske krivulje netretiranog uzoraka nehrđajućeg čelika oksidiranih na temperaturi od 25°C odnosno 80°C



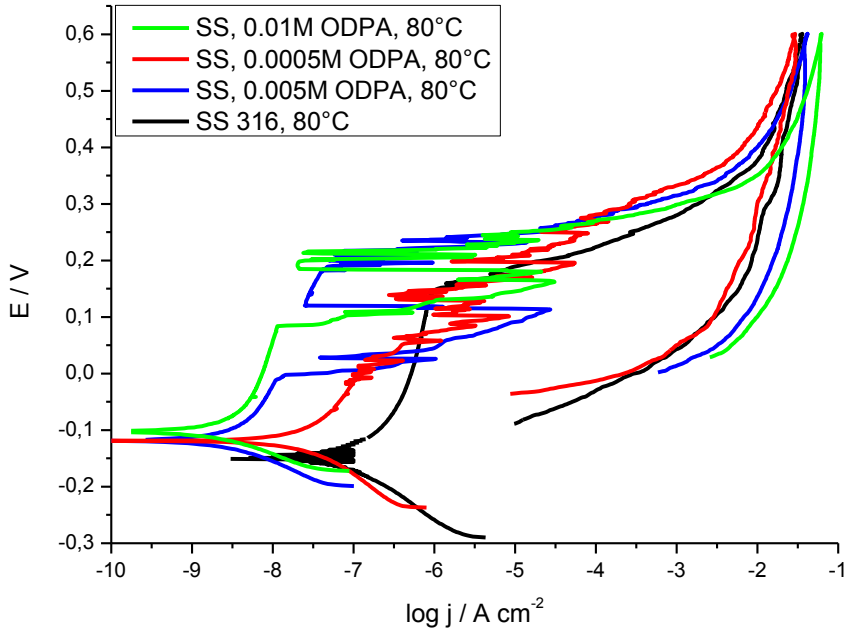
Slika 64. Polarizacijske krivulje uzoraka nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom (različitih koncentracija) i sušen na 50°C te za uzorak nehrđajućeg čelika oksidiran na 80°C



Slika 65. Polarizacijske krivulje uzoraka nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom (različitih koncentracija) i sušenog na 80°C te za uzorak nehrđajućeg čelika oksidiran na 80°C



Slika 66. Polarizacijske krivulje uzoraka nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom (različitih koncentracija) i sušenog na 50°C te za uzorak nehrđajućeg čelika oksidiran na 80°C



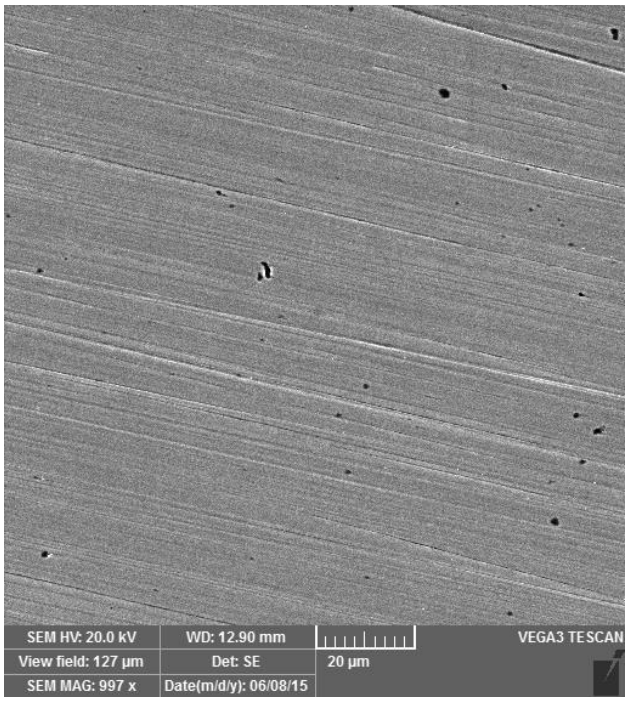
Slika 67. Polarizacijske krivulje uzoraka nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom (različitih koncentracija) i sušenog na 80°C te za uzorak nehrđajućeg čelika oksidiran na 80°C

U tablici 1 prikazani su korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za nehrđajući čelik obrađen stearinskom kiselinom i ODPA različitih koncentracija te sušen na temperaturi od 50°C i 80°C.

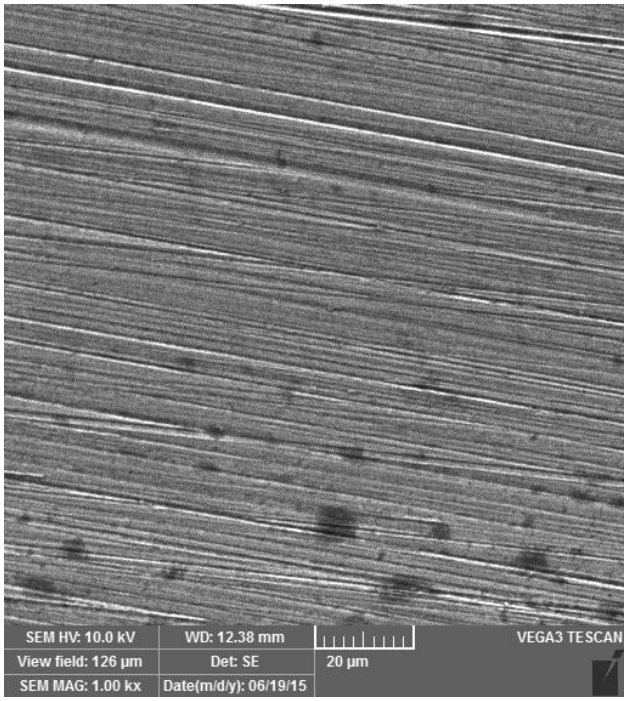
Tablica 1. Prikaz vrijednosti gustoće korozijske struje, nagiba anodnog i katodnog Tafelovog pravca te korozijskog potencijala

Uzorci	j**/nAcm^{-2}**	b_a**/mV dek^{-1}**	b_c**/mV dek^{-1}**	E_{kor}**/mV**
SS 316, 80°C	66,55	100	-102	-142
SS 316, 25°C	41,15	187	-100	-138
0,005M stearinska, 50°C	42,36	15	-68	-157
0,0005M stearinska, 50°C	59,74	179	-123	-104
0,01M stearinska, 50°C	123,3	139	-130	-179
0,005M stearinska, 80°C	43,3	118	-125	-117
0,0005M stearinska, 80°C	47,67	329	-143	-108
0,01M stearinska, 80°C	9,15	123	-67	-100
0,005M fosfonska, 50°C	10	400	-100	-121
0,0005M fosfonska, 50°C	13,5	200	-86	-124
0,01M fosfonska, 50°C	8,53	210	-67	-134
0,005M fosfonska, 80°C	4,15	237	-80	-119
0,0005M fosfonska, 80°C	42,24	252	-124	-119
0,01M fosfonska, 80°C	3,29	221	-68	-103

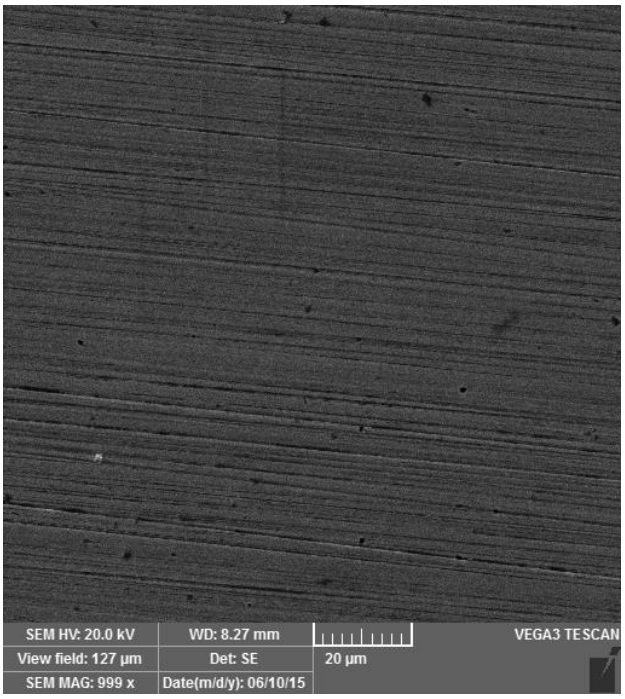
4.4.REZULTATI PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE



Slika 68. SEM snimka netretiranog čelika nakon 10 dana u NaCl pri povećanju od 1000x



Slika 69. SEM snimka nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom prije uranjanja u NaCl pri povećanju od 1000x



Slika 70. SEM snimka nehrđajućeg čelika tretiranog oktadecil fosfonskom kiselinom (0,01M) uronjenog 10 dana u otopinu NaCl pri povećanju od 1000x

5.RASPRAVA

U ovom radu provedeno je istraživanje korozije nehrđajućeg čelika u simuliranoj otopini morske vode. S ciljem poboljšanja korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika, nastojalo se formirati SAM-ove stearinske i oktadecil fosfonske kiseline njihovom adsorpcijom iz etanolnih otopina različitih koncentracija. Stvaranje SAM-ova pokušalo se potaknuti i naknadnim grijanjem uzoraka (sušenjem) kod povišenih temperatura. Zaštitna svojstva dobivenih organskih filmova ispitana su elektrokemijskim metodama pri čemu su simulirani realni uvjeti primjene nehrđajućeg čelika u morskoj vodi (3% NaCl). Generalno, utjecaj klorida na nehrđajući čelik predstavlja veliki problem koji se manifestira pojavom jamičaste korozije, tzv. *pitting*.

Uvid u korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika dale su tehnike linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) gdje se pratio polarizacijski otpor materijala kroz određeno vrijeme izlaganja korozivnom mediju, dok je pregled stanja površine metala proveden pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), a metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije ispitivanog materijala.

5.1.NETRETIRANI UZORAK

Metoda linearne polarizacije provedena je s ciljem određivanja polarizacijskog otpora kako bi se utvrdila otpornost materijala na koroziju u ovisnosti o vremenu od 1 h, 3, 7 i 10 dana. Polarizacijski otpor je mjera otpornosti materijala na koroziju, tj. što je otpor veći, materijal je otporniji na koroziju. Na *slici 21* i *22* prikazani su rezultati mjerenja polarizacijskog otpora netretiranog nehrđajućeg čelika oksidiranog pri 80°C odnosno 25°C, a pokazuju povećanje polarizacijskog otpora u vremenu. To znači da se s vremenom povećava korozijska stabilnost materijala. Rezultati su pokazali da se otpor netretiranog čelika oksidiranog na 80°C odnosno na 25°C nalazi u intervalu od 0.2 do 3 MΩ cm^2. Kod mjerenja provedenih nakon 1h nešto bolje rezultate pokazuje uzorak koji je oksidiran kod sobne temperature, no s vremenom izlaganja uzorka kloridnoj otopini, vrijednosti polarizacijskog otpora postaju podjednake.

Pitting je lokalizirani oblik korozije koji nastaje na mikroskopskoj razini stoga je teško uočljiv te ga je teško kontrolirati. *Slika 35* pokazuju široki maksimum faznog kuta kod netretiranog nehrđajućeg čelika oksidiranog na 25°C što je tipično za čelik u pasivnom stanju. Fazni kut se s vremenom smanjuje što za posljedicu ima redukciju pasivnog sloja. Vrijednosti

modula *Z* ostaju nepromijenjene što govori da je otpornost prema koroziji ostala nepromijenjena (*slika 36*). Nešto uži maksimum krivulje faznog kuta dobiven je kod netretiranog nehrđajućeg čelika oksidiranog na 80°C (*slika 37*), a širina maksimuma s vremenom raste. Isto tako početna vrijednost *IZI* kod uzorka oksidiranog na 80°C je manja nego kod onog oksidiranog na sobnoj temperaturi iz čega ukazuje da pri 25°C nastaje oksid boljih zaštitnih svojstava. Prema dobivenim rezultatima na *slici 38,* modul *Z* ima blagi rast u vremenu što ukazuje na postupno poboljšanje korozijske otpornosti materijala.

Iz polarizacijskih krivulja prikazanih na slici 63. također se uočava da uzorak oksidiran na 80°C ima nešto slabiju otpornost na opću koroziju (veće anodne i katodne gustoće struja) kao i na lokaliziranu koroziju (nešto niži potencijal pucanja pasivnog filma). Kod oba uzorka uočava se histereza u cikličkoj polarizacijskoj krivulji koja ukazuje na sklonost materijala lokaliziranoj koroziji. U *tablici 1* prikazani su korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije gdje se može vidjeti kako je gustoća struje nehrđajućeg čelika oksidiranog na 80°C veća u odnosu na isti oksidiran na 25°C, dok korozijski potencijal čelika oksidiranog na 80°C ima nešto negativnije vrijednosti od onoga oksidiranog na 25°C, što također upućuje na to da pri višim temperaturama oksidacije nastaje oksid slabijih zaštitnih svojstava (*slika 63*).

Iz SEM snimke netretiranog uzorka izloženog uvjetima stimulirane morske vode u vremenu od 10 dana gdje se jasno vidi pojava pittinga što je posljedica pucanja pasivnog filma (*slika 68*).

5.2.UZORCI TRETIRANI STEARINSKOM KISELINOM

Uzorci su tretirani stearinskom kiselinom s ciljem stvaranja SAM-ova na površini nehrđajućeg čelika koji bi poboljšali njegovu korozijsku otpornost. Na *slici 23* prikazani su rezultati mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu nakon obrade čelika stearinskom kiselinom koncentracije 0,005 mol dm^{-3}, a uzorak je sušen pri temperaturi od 50°C kao i ostali uzorci čiji su rezultati prikazani na *slici 24* i *25*. Dobiveni polarizacijski otpor se nalazi u intervalu od 0,1-0,35 MΩ cm^2. Prema mjerenjima EIS (*slika 39*) vrijednost modula *Z* blago opada u vremenu i manja je nego kod netretiranih uzoraka (*slika 40*).

Rezultati dobiveni za uzorke obrađene stearinskom kiselinom koncentracije 0,0005 mol dm^{-3} (*slika 24*) pokazuju varijabilnost polarizacijskog otpora unutar intervala od 0,1-1,5 MΩ cm^2. Mjerenja provedena EIS-om su pokazala proširenje vrha maksimuma faznog kuta i

porasta njegovog iznosa u vremenu, a modul *Z* ima blagi porast kako je prikazano na *slikama 43* i *44* što ukazuje na stvaranje pasivnog filma na površini materijala.

Slika 25 pokazuje konstantan rast polarizacijskog otpora u vremenu kod nehrđajućeg čelika obrađenog stearinskom kiselinom koncentracije 0,01 mol dm^{-3}. Vrijednost otpora se nalazi u intervalu od 0,8-2,3 MΩ cm^2. Prema rezultatima EIS-a prikazanim na *slici 47* prikazan je porast vrijednosti faznog kuta te širine maksimuma u vremenu, što ukazuje na nastajanje pasivnog sloja i bolje otpornosti od korozije. Vrijednosti modula *Z* ostale su gotovo nepromijenjene (*slika 48*).

Polarizacijske krivulje tretiranih uzoraka su relativno malo pomaknute prema lijevo u odnosu na netretirani uzorak oksidiran na 80°C što znači da dolazi do manjeg usporenja korozijskih procesa odnosno poboljšanja korozijske otpornosti. Najveći pomak u lijevo ima uzorak tretiran 0,01 mol dm^{-3} stearinskom kiselinom kako je prikazano na *slici 64*. Za ovaj uzorak uočava se smanjenje gustoća anodnih struja u pasivnom području te nešto viši potencijal pucanja pasivnog filma u odnosu na netretirani uzorak što ukazuje na poboljšanje otpornosti na lokaliziranu koroziju. Kod nižih koncentracija stearinske kiseline dolazi pak do smanjenja otpornosti na lokaliziranu koroziju. Određivanjem korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije (*tablica 1*) također se uočava da tretman stearinskom kiselinom ne doprinosi povećanju korozijske otpornosti čelika. Kod koncentracije 0,01 mol dm^{-3} dobivene su čak veće gustoće struje no zbog specifičnog izgleda polarizacijske krivulje njena analiza nije u potpunosti pouzdana. Prema dobivenim podacima zabilježen je pad korozijskog potencijala osim pri kod uzorka tretiranog 0.0005 mol dm^{-3} stearinskom kiselinom gdje vrijednosti korozijskog potencijala rastu. Iz ovih rezultata se može zaključiti kako manja koncentracija stearinske kiseline rezultira slabom korozijskom zaštitom, vjerojatno zbog nedovoljne uređenosti SAM-ovima, pa nastaje nehomogena površina sklonija lokaliziranoj koroziji. Povećanje koncentracije stearinske kiseline rezultira povećanjem boljom zaštitom materijala od korozije polarizacijskog otpora vjerojatno zbog kompaktnije strukture nastalog monosloja.

Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora za uzorke nehrđajućeg čelika tretiranog stearinskom kiselinom i sušenog pri 80°C prikazani su na *slikama 26, 27* i *28*. Iz dobivenih rezultata očituje se povećanje polarizacijskog otpora u vremenu za sve tri koncentracije stearinske kiseline. Otpori uzorka tretiranog 0,005 mol dm^{-3} otopinom stearinske kiseline nalaze se u intervalu od 0,5-10,5 MΩ cm^2 (*slika 26*). Metodom EIS zabilježen je porast

vrijednosti faznog kuta (*slika 41*) te širina maksimuma kao i vrijednost modula *Z* u vremenu (*slika 42*), a to ukazuje na poboljšanje pasivnog sloja na površini što je u skladu s rezultatima dobivenim određivanjem polarizacijskog otpora. Za uzorak tretiran 0,0005 mol dm^{-3} otopinom stearinske kiseline polarizacijski otpor nalazi se u intervalu od 0,7-4,5 MΩ cm^2 (*slika 27*), a uzorak tretiran 0,01 mol dm^{-3} otopinom stearinske kiseline u intervalu od 0,7-9 MΩ cm^2 (*slika 28*). EIS-om je dobiven porast vrijednosti faznog kuta dok su vrijednosti modula *Z* ostale vrlo slične. Iz ovoga slijedi kako se bolja otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju postiže pri uvjetima više temperature sušenja.

Na *slici 65* očituje se pomak polarizacijskih krivulja za tretirane uzroke u lijevo u odnosu na netretirani uzorak pri čemu najizraženiji pomak ima uzorak tretiran 0,01 mol dm^{-3} stearinskom kiselinom. U odnosu na netretirani nehrđajući čelik, dodatak stearinske kiseline uzrokuje sniženje gustoće struje posebice kod najveće ispitivane koncentracije te pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima (*tablica 1*). Iz ovog slijedi da stearinska kiselina daje najbolju zaštitu nehrđajućeg čelika pri koncentraciji 0,01 mol dm^{-3} i temperaturi oksidacije od 80°C.

5.3.UZORCI TRETIRANI OKTADECIL FOSFONSKOM KISELINOM (ODPA)

Na *slikama 29, 30* i *31* prikazani su razultati mjerenja polarizacijskog otpora u vremenu nehrđajućeg čelika koji je tretiran s ODPA i sušen na 50°C. Pri koncentraciji 0,005 mol dm^{-3} ODPA dobivena je relativno visoka vrijednost polarizacijskog otpora nakon 1h izlaganja korozivnom mediju no kasnije je došlo do naglog pada polarizacijskog otpora (već u prva 3 dana) nakon čega otpor postupno raste (*slika 29*). Vrijednosti polarizacijskog otpora nalaze se u intervalu od 1,5-6,5 MΩ cm^2. Iz rezultata EIS uočava se promjena izgleda krivulje faznog kuta, maksimum krivulje se u vremenu pomiče prema nižim frekvencijama i postaje sličniji onom netretiranog uzorka što bi upućivalo na desorpciju monosloja s površine (*slika 51*). Međutim mjerenje modula Z bilježi pad, što znači da se otpor prema koroziji smanjuje u vremenu. Iz ovoga slijedi da ODPA (0.005 mol dm^{-3}) ima kratkotrajan efekt na povećanje otpornosti prema koroziji nehrđajućeg čelika.

Uzorak tretiran 0,0005 mol dm^{-3} ODPA također pokazuje porast polarizacijskog otpora u prva 3 dana, nakon čega do desetog dana slijedi pad polarizacijskog otpora, a interval u kojem se nalazi polarizacijski otpor iznosi 0,8-2,6 MΩ cm^2 (*slika 30*). EIS spektri pokazuju

slične promjene u vremenu kao kod prethodne koncentracije (*slike 55* i *56)* pa se može zaključiti da također dolazi do desorpcije ODPA i gubitka zaštitnog djelovanja.

Kod uzorka tretiranog 0,01 mol dm^{-3} dobiveni rezultati pokazali su nepravilnu promjenu otpora prema metodi linearne polarizacije i EIS-a. Do sedmog dana otpor pada, nakon čega slijedi rast od 7. do 10. dana. U ovom slučaju otpor se nalazi u intervalu od 1,6 MΩ cm^2 do 4.5 MΩ cm^2 (*slika 31).* Prema rezultatima prikazanim na *slici 60* modul *Z* pokazuje neznatan pad u vremenu. Premda rezultati ne pokazuju pravilnu promjenu polarizacijskog otpora, kao i najčešće smanjenje otpora u vremenu, otpor i dalje ostaje veći nego kod uzoraka obrađenih stearinskom kiselinom pri istoj temperaturi oksidacije. Iz toga se može zaključiti da ODPA pruža nešto bolju zaštitu materijala od stearinske kiseline pri istim uvjetima prema metodi mjerenja polarizacijskog otpora.

Nakon tretiranja nehrđajućeg čelika s ODPA zabilježen je značajan pad korozijske struje te pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima kako je prikazano u *tablici 1*. To upućuje na smanjenje brzine korozije i korozijskih procesa, odnosno na poboljšanje korozijske stabilnosti. Grafički prikaz rezultata prikazan na *slici 66* pokazuje pomak polarizacijskih krivulja u lijevo, što još jednom dokazuje usporenje korozijskih procesa i reakcija na površini materijala, što znači da se dodatkom ODPA pri temperaturi oksidacije od 50°C postiže poboljšana zaštita materijala od korozije u odnosu na netretirani nehrđajući čelik.

Rezultati dobiveni na uzorcima nehrđajućeg čelika oksidirani na 80°C i tretirani ODPA prikazani su na *slikama 32, 33* i *34*. Najveći otpor zabilježen je u početku nakon uranjanja elektrode u NaCl u vremenu od jednog sata. Uzorak tretiran 0,005 mol dm^{-3} (*slika 32*) pokazuje nagli pad polarizacijskog otpora u prva 3 dana od oko 10 MΩ cm^2, nakon čega u idućih 7 dana slijedi blagi rast otpora. Iz EIS spektra uočava se pomak maksimuma faznog kuta prema nižim frekvencijama i pad vrijednosti modula Z u vremenu iz čega slijedi da se s vremenom smanjuje korozijska otpornost (*slika 53* i *54*). Uzorak tretiran 0,0005 mol dm^{-3} ODPA pokazuje rast polarizacijskog otpora sve do sedmog dana nakon čega dolazi do blagog pada, a otpor se nalazi u intervalu od 0,7-4,0 MΩ cm^2 (*slika 33*). Maksimum faznog pomiće se blago prema nižim frekvencijam dok je prikazan zanemarivi pad modula *Z* pri najnižim frekvencijama prema rezultatima na *slici 57* i *58*. Najveći otpor dobiven je kod uzorka tretiranog s 0,01 mol dm^{-3} ODPA pri čemu je dobiven rast polarizacijskog otpora do vrlo visokih vrijednosti (28 MΩ cm^2), a otpor se nalazi u intervalu od 10-28 MΩ cm^2. Promjena

modula Z je zanemariva u prvih 7 dana, a u 10. danu je zabilježen pad vrijednosti modula Z. Navedeni rezultati EIS-a prikazani su na *slici 61* i *62*.

Polarizacijski otpor uzorka tretiranog stearinskom kiselinom iznosi do 9 MΩ cm^2 dok za uzorak tretiran ODPA iste koncentracije doseže otpor od 28 MΩ cm^2. Prema dobivenim rezultatima očituje se kako uzorci tretirani najvećom koncentracijom stearinske kiseline i ODPA (0.01 mol dm^{-3}) pokazuju najbolju zaštitu nehrđajućeg čelika od korozije u odnosu na netretirane uzorke.

Određivanjem polarizacijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije (*tablica 1*) je dobiveno smanjenje korozijske gustoće struje posebice da dvije veće koncentracije ODPA te povećanje vrijednosti korozijskog potencijala iz čega slijedi da se tretiranjem nehrđajućeg čelika dodatkom ODPA pri temperaturi oksidacije 80°C postiže smanjenje brzine korozije. Kako je prikazano na slici 67, zabilježen je pomak polarizacijskih krivulja u lijevo, posebice za uzorak tretiran 0.01 mol dm^{-3} ODPA, što slijedi i dokazuje gore navedene rezultate. Ipak, treba naglasiti da prisutnost sloja ODPA ne sprečava pojavu lokalizirane korozije čelika već samo značajno usporava opću koroziji. Može se pretpostaviti da je to posljedica prisutnih defekata u zaštitnom sloju.

Na *slici 69* prikazana je SEM snimka nehrđajućeg čelika koji je tretiran ODPA prije uranjanja u korozivni medij NaCl dok *slika 70* pokazuje SEM snimku tog uzorka nakon izlaganja korozivnom mediju NaCl u vremenu od 10 dana. Na slici se jasno vidi pojava pittinga čije pukotine se kreću od oko 1 μm do 3 μm. Ovim je potvrđeno da bez obzira na to obradi li se nehrđajući čelik oktadecil fosfonskom kiselinom ili ne, postoji tendencija prema stvaranju jamičaste korozije, odnosno pittinga.

6.ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje ponašanja nehrđajućeg čelika u simuliranoj otopini morske vode. Također je provedeno tretiranje nehrđajućeg čelika otopinama stearinske kiseline i oktadecil fosfonske kiseline različitih koncentracija koji tvore samoorganizirajuće monoslojeve na površini materijala s ciljem poboljšanja korozijskih, a time i primjenskih svojstava nehrđajućeg čelika. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama, a uvid u površinsko stanje materijala postignut je pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Primjenom stearinske kiseline postiže se usporenje korozijskih procesa i to proporcionalno povećanju koncentracije pri temperaturi sušenja od 50°C. Pri temperaturi oksidacije od 80°C također je postignut porast polarizacijskog otpora čime je postignuto poboljšanje korozijske otpornosti te usporenje korozijskih procesa.

Uzorci tretirani ODPA pri temperaturi sušenja od 50°C pokazuju bolja korozijska svojstva od onih koji su tretirani stearinskom kiselinom pri istoj temperaturi sušenja. Premda je dobiven pad otpornosti prema koroziji u vremenu, brzina korozijskih procesa se ipak smanjuje

Prema dobivenim rezultatima provedenim u ovom istraživanju, najbolju zaštitu materijala osigurava ODPA pri koncentraciji 0,01 mol dm^{-3} i temperaturi sušenja od 80°C kod kojeg je primijećen višestruki rast polarizacijskog otpora u odnosu na netretirani čelik i na čelike tretirane svim nižim koncentracijama stearinske i fosfonske kiseline što se može pripisati uspješnom stvaranju SAM-ova na površini materijala čime je poboljšana korozijska otpornost i smanjena brzina korozijskih reakcija.

Primjenom pretražne elektronske mikroskopije utvrđeno je da je netretirani nehrđajući čelik izložen pojavi pittinga na površini materijala do kojeg vjerojatno dolazi uslijed pucanja pasivnog sloja. Pregledom pomoću SEM-a uočeno da nakon uranjanja u agresivni medij u vremenu od 10 dana, uzorak tretiran ODPA koncentracije 0,01 mol dm^{-3} ipak pokazuje pojavu jamičaste korozije. Iz ovog se može zaključiti da je postignuto povećanje otpornosti prema jednolikoj površinskoj koroziji, no poboljšanje otpornosti materijala na pitting će biti predmet daljnjih istraživanja.

7.LITERATURA

1. E. Lisac – Stupnišek: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb **2007**
2. H. Otmačić Ćurković, Vježbe iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
3. https://www.pfst.hr/uploads/KZMpredavanje_2.ppt Otvoreno 3.7.2015.
4. www.pfst.hr/uploads/OBvjezbe_3**korozija**.ppt , Otvoreno 3.7.2015.
5. Vježbe iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
6. D. Bjegović, 3. predavanje iz Zaštite materijala od korozije, Građevinski fakultet u Zagrebu, dostupno na: https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_3._Predavanje_ZASTITA_METALA_OD_KOROZIJE.pdf , otvoreno 3.7.2015.
7. S. Martinez, 8. predavanje iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
8. T. Levanić, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2009. http://www.cortecvci.com/International/croatia/Diplomski%20rad%20-%20Tomislav%20Levanic.pdf
9. G.M. Whitesides, G.S. Ferguson, D. Allara, D. Scherson, L. Speaker, A. Ulman, *Organized Molecular Assembly, Critical Reviews in Surface Chemistry: 3,* **1993**, 49-65
10. T. Abohalkuma, F. Shawish, J. Telegdi, *Phosphonic acid derivatives used in self-assembled layers against metal corrosion, Int. J. Corros. Scale Inhib., No 3,* **2014**, *3,* , 151-159
11. J. F. Cabrita, A. S. Viana, L. M. Abrantes, *Copper protection by phosphonic acid self-assembled monolayers, Coros.Prot. Mater, Vol. 29, N°4* **2010**
12. A. Ulman, *Formation and structure of self-assembled monolayers, Chem. Rev. 96,* **1996**, 1533-1554
13. A. Raman, R. Quinones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E.S. Gawalt, *Understanding organic film behaviour on alloy and metal oxides, Langmuir*, **2009**.
14. A. Raman, E. S. Gawalt, *Self-assembled monolayers of alkanoic acids on the native oxide surface of SS316L by solution deposition, Langmuir* **2007**, 2284-2288
15. G. Shustak, A. J. Domb, D. Mandler, *Preparation and Characterization of n-Alkanoic Acid Self-Assembled Monolayers Adsorbed on 361L Stainless Steel, Langmuir* **2004**, *20*, 7499-7506
16. J. G. Van Alsten, *Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization and Utility, Langmuir* **1999**, *15*, 7605-7614

17. Y.-T., Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4350
18. W. R. Thompson, J.E. Pemberton, *Langmuir* **1995**, *11*, 1720
19. E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365
20. E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*,357
21. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481
22. E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir* **1993**, *9*, 2974
23. M. A. Bryant, S. L. Joa, J. E. Pemberton, Langmuir **1992**, *9*, 753
24. W. Hill, B. Wehling, *J. Bhys. Chem.* **1993**, *97*, 9451
25. T. T.-T. Li, H.Y. Liu, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1233
26. Th. Arndt, H. Schupp, W. Schepp, *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 319
27. J. A. Mielczarski, R. H. Yoon, Langmuir **1991**, *7*, 101
28. T. R. G. Edwards, V. J. Cunnane, R. Parsons, D. Gani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989*, 1041
29. A. J. Arduengo, J. R. Moran, J. Rodriguez-Paradu, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6153
30. G. Xue, X.-Y. Huang, J. Dong, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 139
31. S. Bharathi, V. Yegnaraman, G. P. Rao, *Langmuir* **1993**, *9*, 1614
32. M. G. Samanat, C. A. Broen, J. G. Gordon, *Langmuir* **1992**, *8*, 1615
33. Dostupno na: http://www.ssina.com/overview/alloyelements_intro.html , otvoreno: 2.7.2015.
34. Dostupno na: http://www.mick.hr/index.php?id=69 , otvoreno: 2.7.2015.
35. Dostupno na: http://chemistry.about.com/cs/metalsandalloys/a/aa071201a.htm , otvoreno 2.7.2015.
36. Dostupno na: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1354629739-0-ssnc_7i8_pred_tekst.pdf Otvoreno: 1.7.2015.
37. Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=43280 , otvoreno: 2.7.2015.
38. M. Sikirica, K. Holenda, *Kemija istraživanjem 8* – dostupno na linku: http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u48/12%20kiseline.pdf
39. M. Rožić, Ž. B. Mikočević, I. Plasonić, *Vježbe iz kemije 2 (interna skripta)*, Grafički fakultet u Zagrebu, **2008/2009**, 12
40. Dostupno na: http://www.britannica.com/science/stearic-acid , otvoreno 3.7.2015.
41. Dostupno na: http://struna.ihjj.hr/naziv/fosfonske-kiseline/3096/ , otvoreno 3.7.2015.

42. I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H. J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Self-Assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, Progress in Organic Coating* **1998**, *34* , 1-12
43. W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Self- Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on Metal Oxides, Langmuir* **1996**, *12*, 6429 – 6435
44. E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwarth, *Self- Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium, Langmuir* **2001**, *17*, 5736-5738
45. N. Metoki, L. Liu, E. Beilis, N. Eliaz, D. Mandler, *Preparation and Characterization of Alkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Titanium Alloy by Chemisorption and Electrochemical Deposition, Langmuir*
46. P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, *Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminium Oxide Surfaces in Aqueous Solution, Langmuir* **2009**, 156-164
47. D. Žuljević, L. Kanižaj, *Ispitivanje utjecaja antiseptika na korozijsku stabilnost ortodontskih žica,* Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Rektorova nagrada, Zagreb **2014**
48. D. Žuljević, *Utjecaj punila na svojstva PLA*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, završni rad, Zagreb **2013**, 24-25
49. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html Otvoreno: 2.7.2015.

.

8.ŽIVOTOPIS

Rođen 12. listopada 1986. godine u Gornjem Vakufu (Bosna i Hercegovina) u kojem je pohađao osnovu i srednju školu. Nakon završene opće gimnazije Gornji Vakuf – Uskoplje 2005. godine, upisao je Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Na trećoj godini preddiplomskog studija u Osijeku prekida studij i odlazi u Zagreb te upisuje, 2009. godine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završio je sveučilišni preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala 2013. godine, a tema završnog rada nosi naziv „Utjecaj punila na svojstva PLA“ pod mentorstvom dr.sc. Sanje Lučić Blagojević, red. prof. Stručnu praksu obavio je u farmaceutskoj tvrtki PLIVA na TAPI istraživanjima odjela za analitičku kemiju. U akademskoj godini 2011./2012., 2012./2013 te 2013./2014. bio je demonstrator na vježbama iz kolegija Opća kemija, Anorganska kemija te Opća i anorganska kemija na Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Nakon završenog sveučilišnog preddiplomskog studija, nastavlja svoje školovanje na diplomskom studiju Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Također je sudjelovao na Sajmu ideja 23.10.2013. godine predstavljajući svoj završni rad s temom Utjecaja punila na svojstva PLA. U lipnju 2014. godine dodjeljuje mu se Rektorova nagrada za rad obavljen na zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom doc. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković pod nazivom „Ispitivanje utjecaja antiseptika na korozijsku stabilnost ortodontskih žica“.