Korozijska zaštita kositra modifikacijom površine masnim kiselinama

Lukin, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:678408

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOROZIJSKA ZAŠTITA KOSITRA MODIFIKACIJOM POVRŠINE MASNIM KISELINAMA

ZAVRŠNI RAD

ANĐELA LUKIN
Matični broj: 315

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

KOROZIJSKA ZAŠTITA KOSITRA MODIFIKACIJOM POVRŠINE MASNIM KISELINAMA

ZAVRŠNI RAD

ANĐELA LUKIN

Matični broj: 315

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

CORROSION PROTECTION OF TIN BY SURFACE MODIFICATION WITH FATTY ACIDS

BACHELOR THESIS

ANĐELA LUKIN

Parent number: 315

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemja

Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

Pomoć pri izradi:

Korozijska zaštita kositra modifikacijom površine masnim kiselinama

Anđela Lukin, 315

Sažetak:

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja 1 mmol/dm^3 otopina palmitinske i stearinske kiseline (aditiva) na korozijsko ponašanje elektrode od kositra. Više masne kiseline, kao potencijalni inhibitori korozije, nanesene su pomoću metode urona te *dip - coating* metodom. Ispitivanja su provedena u 0,5 mol/dm^3 otopina NaCl. Elektrokemijska ispitivanja izvršena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, cikličke voltametrije, linearne kvazi - potenciostatske polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Prije elektrokemijskih mjerenja, površinu elektrode smo analizirali optičkim mikroskopom te FTIR spektroskopijom. Rezultati, nakon elektrokemijskih ispitivanja, su pokazali da porastom broja ciklusa nanošenja aditiva *dip - coating* metodom te nanošenjem aditiva metodom urona dolazi do snižavanja vrijednosti gustoće korozijske struje i povećanja polarizacijskog otpora što ukazuje na inhibicijsko djelovanje korištenih aditiva na koroziju kositra. Korištenjem FTIR spektroskopije i optičkog mikroskopa potvrđeno je postojanje zaštitnog filma masne kiseline na površini elektrode od kositra.

Ključne riječi: kositar, inhibicija korozije, masne kiseline, elektrokemijska ispitivanja

Rad sadrži: 46 stranica, 26 slika, 6 tablica i 38 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc .dr. sc. Franko Burčul	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član
3. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević	član- mentor

Datum obrane: 28. 9. 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen uknjižnici Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduated study of chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no.III.

Mentor: Ph. D. Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor

Tehnical assistance:

Corrosion protection of tin by surface modification with fatty acids

Anđela Lukin, 315

Abstract:

This thesis presents results of the research on influence of 1 mmol/dm^3 palmitic and stearic acid on corrosion behavior of tin electrode. Fatty acids, which were used as potential inhibitors, were applied using the immersion method and *dip - coating* method. Tests were conducted in electrolyte 0,5 mol/dm^3 NaCl solution. Electrochemical tests were performed by the open circuit potential measurements, cyclic voltammetry, linear quasi potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Before electrochemical measurements, the surface of the electrode was analysed by optical microscope and FTIR spectroscopy. The results of electrochemical measurements have shown that by increasing the number of additive application cycles with *dip - coating* method and application of the additive by the immersion method lead to decrease of the value of the corrosion current density and the increased of the polarization resistance, which indicated the inhibitory effect of used additives on the corrosion of tin. The existence of protective fatty acid film on the surface of the tin electrode was confirmed using the FTIR spectroscopy and optical microscope.

Keywords: tin, corrosion inhibition, fatty acids, electrochemical metods

Thesis contains: 46 pages, 26 pictures, 6 tables and 38 references

Originin: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D.Franko Burčul, Assistant Professor	chair person
2. Ph. D.Ivana Smoljko, Assistant Professor	member
3. Ph. D.Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor	supervisor

Defence date: 28. 9. 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević u razdoblju od lipnja do rujna 2018. godine.

Zahvaljujem se mentorici doc.dr. sc. Ivani Škugor Rončević na ukazanoj pomoći, strpljenju i stručnim savijetima koji su uvelike doprinjeli, kako oblikovanju ideje tako i samoj izradi ovog završnog rada.

Željela bih se ovom prilikom zahvaliti i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju koji su na nesebičan način pripomogli stvaranju ovoga rada.

Anđela Lukin

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati korozijsko ponašanje kositra metodom cikličke voltametrije u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl (pH = 6).

2. Odrediti vrijednost polarizacijskog otpora metodom linearne kvazi - potenciostatske polarizacije.

3. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimiti spektar u području frekvencija od 100 kHz do 30 kHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV.

4. Navedena mjerenja ponoviti nakon nanošenja aditiva na Sn elektrodu (1 mmol/dm^3 alkoholna otopina palmitinske i stearinske kiseline) metodom urona te dip - coating metodom.

5. Snimiti površine elektrode nakon nanošenja aditiva FTIR spektroskopijom te optičkim mikroskopom.

6. Navedenim postupcima ispitati i odrediti djelotvornost masnih kiselina kao potencijalnih inhibitora korozije kositra pri datim uvjetima te potvrditi djelotvornost obiju metoda nanošenja.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja 1 mmol/dm^3 otopina palmitinske i stearinske kiseline (aditiva) na korozijsko ponašanje elektrode od kositra. Više masne kiseline, kao potencijalni inhibitori korozije, nanesene su pomoću metode urona te *dip - coating* metodom. Ispitivanja su provedena u 0,5 mol/dm^3 otopina NaCl. Elektrokemijska ispitivanja izvršena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, cikličke voltametrije, linearne kvazi - potenciostatske polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Prije elektrokemijskih mjerenja, površinu elektrode smo analizirali optičkim mikroskopom te FTIR spektroskopijom. Rezultati, nakon elektrokemijskih ispitivanja, su pokazali da porastom broja ciklusa nanošenja aditiva *dip - coating* metodom te nanošenjem aditiva metodom urona dolazi do snižavanja vrijednosti gustoće korozijske struje i povećanja polarizacijskog otpora što ukazuje na inhibicijsko djelovanje korištenih aditiva na koroziju kositra. Korištenjem FTIR spektroskopije i optičkog mikroskopa potvrđeno je postojanje zaštitnog filma masne kiseline na površini elektrode od kositra.

Ključne riječi: kositar, inhibicija korozije, masne kiseline, elektrokemijska ispitivanja

ABSTRACT:

This thesis presents results of the research on influence of 1 mmol/dm^3 palmitic and stearic acid on corrosion behavior of tin electrode. Fatty acids, which were used as potential inhibitors, were applied using the immersion method and *dip - coating* method. Tests were conducted in electrolyte 0,5 mol/dm^3 NaCl solution. Electrochemical tests were performed by the open circuit potential measurements, cyclic voltammetry, linear quasi potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Before electrochemical measurements, the surface of the electrode was analysed by optical microscope and FTIR spectroscopy. The results of electrochemical measurements have shown that by increasing the number of additive application cycles with *dip - coating* method and application of the additive by the immersion method lead to decrease of the value of the corrosion current density and the increased of the polarization resistance, which indicated the inhibitory effect of used additives on the corrosion of tin. The existence of protective fatty acid film on the surface of the tin electrode was confirmed using the FTIR spectroscopy and optical microscope.

Keywords: tin, corrosion inhibition, fatty acids, electrochemical metods

SADRŽAJ

UVOD ... 3
1. OPĆI DIO ... 5
1.1. KOSITAR ... 6
1.2. KOROZIJA ... 7
1.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA ... 8
1.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA ... 8
1.3. INHIBICIJA KOROZIJE ... 9
1.3.1. ORGANSKI INHIBITORI ... 10
1.4. KARBOKSILNE KISELINE ... 11
1.4.1. PALMITINSKA I STEARINSKA KISELINA ... 11
1.5. EKSPERIMENTALNE METODE ... 12
1.5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA ... 12
1.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA ... 13
1.5.3. METODA LINEARNE POLARIZACIJE ... 16
1.5.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA ... 17
1.5.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM ... 19
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 21
2.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE ... 22
2.2. PROTUELEKTRODA I REFERENTNA ELEKTRODA ... 22
2.3. PRIPREMA OTOPINA ... 23
2.4. APARATURA ... 24
2.5. METODE MJERENJA ... 25
3. REZULTATI I RASPRAVA ... 27
3.1. CIKLIČKA VOLAMETRIJA ... 28
3.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE ... 29
3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA ... 31
3.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA ... 35
3.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM ... 38
3.6. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM ... 40
4. ZAKLJUČAK ... 41
5. LITERATURA ... 44

UVOD

Metali ili kovine jedni su od najzastupljenijih sirovina i konstrukcijskih materijala koji se koriste kako danas tako i u prošlosti. Za njihovu široku primjenu zaslužne su brojne pozitivne fizikalne i kemijske karakteristike. Naime, pri sobnoj temperaturi su u čvrstom stanju (osim žive, koja je tekućina), u većini slučajeva imaju visoko talište i vrelište te su dobri vodiči električne struje i topline. Upravo zbog široke primjene izloženi su raznim vanjskim utjecajima, a u našem razmatranju najzanimljivija su korozijska djelovanja elektrolita na metal.

Kositar, poluplemenit metal, odolijeva djelovanju mnogih kemikalija naročito slabim kiselinama, pa se stoga upotrebljava u velikoj mjeri za pokositravanje željeznog lima. Upotrebljava se, kako je već spomenuto, za kositrenje željeznih i bakrenih predmeta pri čemu se izrađuje tako zvani "bijeli lim" koji se upotrebljava pri izradi posuda za konzerviranje hrane. Nanošenje kositrene prevlake vrši se elektroplatiniranjem ili jednostavnim umakanjem željeznog lima u rastaljeni kositar. Najveća je primjena kositra u proizvodnji bronca - legura bakra i kositra te drugih specifičnih legura poput Britania-metala (legura kositra, bakra i antimona), Woodove legure (legura bizmuta, olova, kositra i kadmija) i legura za lemljenje (Sn - Pb legura). Zahvaljujući raznolikoj primjeni kositra i njegovih legura izloženost korozivnom djelovanju je velika.

U ovom radu ispitivane su masne kiseline kao potencijalni inhibitori korozije kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl. Kao inhibitori korištene su masne kiseline i to 1 mmol/dm^3 alkoholna otopina palmitinske i 1 mmol/dm^3 stearinske kiseline koje su nanošene na elektrodu od kositra pomoću metode urona i *dip - coating* metodom.

1. OPĆI DIO

1.1. KOSITAR

Kositar (*lat. stannum*) je element ugljikove skupine i pete periode, kemijskog simbola Sn, čiji redni broj iznosi 50 (Slika 1). Kositar je poznat od antičkih vremena, Rimljani su ga zvali "*stagnum*"od čega je potom nastao latinski naziv *stannum*. Naziv kositar izvorno dolazi od grčkog naziva za mineral kasiterit (SnO_2) - *kassiteros*. Pri sobnoj temperaturi kositar je srebrno-bijel, na zraku postojan, mekan metal koji se lako razvlači u tanke folije (staniol). Na 161 °C pretvara se u krtu modifikaciju, a na temperaturi ispod 13,2 °C stabilna je siva praškasta modifikacija. Zagrijan na zraku oksidira na površini. Pri temperaturama iznad 1200 °C počinje hlapiti dok u temperaturnom intervalu od 1500 do 1600 °C izgara bijelim plamenom u oksid SnO_2. Kositar je mekan i savitljiv metal koji ne reagira s vodom i kisikom budući da je zaštićen slojem oksida na površini. Otapa se u kiselinama i bazama.[1]



Slika 1. Kositar.[2]

Kositar se može dobiti preradom ruda kao primarnih sirovina ili iz upotrijebljenih kositrenih proizvoda kao sekundarnih sirovina (iz kojih se dobiva oko četvrtina sveukupne proizvodnje kositra). Iz kasiterita elementarni kositar dobiva se usitnjavanjem rude i ispiranjem vodom kako bi se odvojila jalovina. Dobiveni koncentrat se žari da bi se primjese (najvećim dijelom su to primjese sumpora, arsena i antimona) izdvojile u obliku plinovitih oksida. Nastala užarena masa otapa se 20-28 %-tnom klorovodičnom kiselinom kako bi se uklonile druge metalne nečistoće (Fe, Cu, Bi, Ca, Al). Iz otopine obrađeni koncentrat reducira se ugljikom pri visokoj temperaturi (900-1300 °C) prema reakciji (1):

$$SnO_2\,(s) + 2C\,(s) \leftrightarrows Sn\,(l) + 2CO\,(g) \qquad (1)$$

Dobiveni sirovi kositar sadrži do 3 % Fe, 2 % Pb, 0,1 % Bi, 0,4 % As, 0,1 % S, 0,5 % Cu i 0,3 % Sb pa se dalje pročišćava elektrolizom nakon koje se dobije 99,90 - 99,98 %-tni kositar. Kositar se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na brojnim metalima, osobito željezu koji se koristi kao ambalažni materijal za namirnice (bijeli lim). Nanošenje kositrene prevlake vrši se elektroplatiniranjem ili jednostavnim umakanjem lima u rastaljeni kositar. Elektrolitički proces je kontinuiran i provodi se u industrijskim automatiziranim postrojenjima. Drugi način prevlačenja provodi se u kadama s rastaljenim kositrom uranjanjem predmeta u talinu kositra. Određene količine kositra troše se za izradu ambalažnih folija (staniola). No, najveća je primjena kositra u proizvodnji bronca - legura bakra i kositra, te drugih specifičnih legura poput Britania-metala, Woodove legure i legura za lemljenje.[3]

Tablica 1. Fizikalno- kemijske značajke kositra.

Atomski (redni) broj	50
Relativna atomska masa	118.710
Gustoća/g dm^{-3}	5750 (alfa), 7310 (beta) pri 273K
Molarni volumen / cm^3mol^{-1}:	20.65 (alfa), 16.24 (beta) pri 273K
Oksidacijska stanja	2,4
Talište / Vrelište (K)	505.118/ 2543
Elektronegativnost	1.96
Konfiguracija zadnje ljuske	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$
Atomski radijus/pm	140.5

1.2. KOROZIJA

Korozija je nenamjerno trošenje i razaranje konstrukcijskih materijala koje je prouzročeno djelovanjem kemijskih, fizikalnih i bioloških tvari i sredstava.[4] Korozija razara metale i anorganske nemetale poput betona, a oštećuje i organske materijale. Očituje se najčešće nagrizanjem površine te njenim razaranjem, čime se svojstva konstrukcija i sastav površine od koje je izgrađena bitno mijenjaju. Pod pojmom korozije podrazumijevamo zapravo spontani heterogeni kemijski proces u kojem je konstrukcijski materijal jednofazni reaktant koji reagira s agensom koji se nalazi uglavom u tekućoj fazi, a također može biti i u plinovitoj ili čvrstoj

fazi.[5] Glavna podjela korozije je na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijskoj koroziji podliježu metali i vodljivi nemetali u neelektrolitima (suhi plinovi i nevodljive kapljevine) te nevodljivi nemetali (keramika, staklo, kamen, polimerni materijali, drvo) u plinovima i kapljevinama. Elektrokemijskoj koroziji podložni su metali i vodljivi nemetali u elektrolitima, to jest u vodi i vodenim otopinama, u vlažnom tlu, u talinama soli i hidroksida te u vodi koja potječe iz vlažnoga zraka ili drugih plinova u obliku filma ili kapljica.

1.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA

Kemijska korozija je proces reakcije atoma metala s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Najčešći primjeri kemijske korozije su procesi oksidacije pri čemu atom metala reagira s kisikom dajući okside koji presvlače površinu metala. Kemijska korozija se može odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uzrok pojave kemijske korozije u plinovima jest suhoća plinova, odnosno visoka temperatura koja ne dopušta nastanak vode i vodene otopine na metalu, kako ne bi došlo do nastanka elektrokemijske korozije.
Druga mogućnost nastanka kemijske korozije je u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima. Organske otopine mogu prouzročiti nastanak kemijske korozije ukoliko su bezvodne jer u protivnom dolazi do elektrokemijske korozije. Jedan od primjera ove vrste korozije je oksidacija metala s kisikom:

$$x\,Me + y/2\,O_2 \rightarrow Me_xO_y \quad (2)$$ [6]

1.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijsku koroziju uzrokuje djelovanje korozijskih galvanskih članaka nastalih na površini metala izloženoj elektrolitu. Na anodi se odvija proces elektrokemijske oksidacije pri kojoj se metal troši ionizacijom, odnosno otapa se u elektrolitu uz oslobađanje elektrona, koji kroz metal putuju prema katodi, gdje se vežu s oksidansima (depolarizatorima) iz okoline pri čemu se odvijaju procesi redukcije. U vodenim elektrolitima najčešći su oksidansi otopljeni kisik i vodikovi kationi. Dakle, depolarizator može biti kation ili anion otopljen u elektrolitu, odnosno molekula prisutne tvari otopljene u elektrolitu. Reakcije oksidacije i redukcije predstavljaju primarne reakcije na elektrodama korozijskog članka na kojima se uobičajeno odvijaju i sekundarne reakcije, koje uglavnom daju čvrste produkte kao što je hrđa (oksidi

željeza). Elektrokemijska korozija je redoks reakcija koja se sastoji od paralelnih međusobnih reakcija oksidacije i redukcije.[6] Metalni atom oksidira se u slobodni kation u elektrolitu, pri čemu nastaje višak slobodnih elektrona čijim vezanjem se reducira odgovarajući oksidans. Proces elektrokemijske korozije se može prikazati:

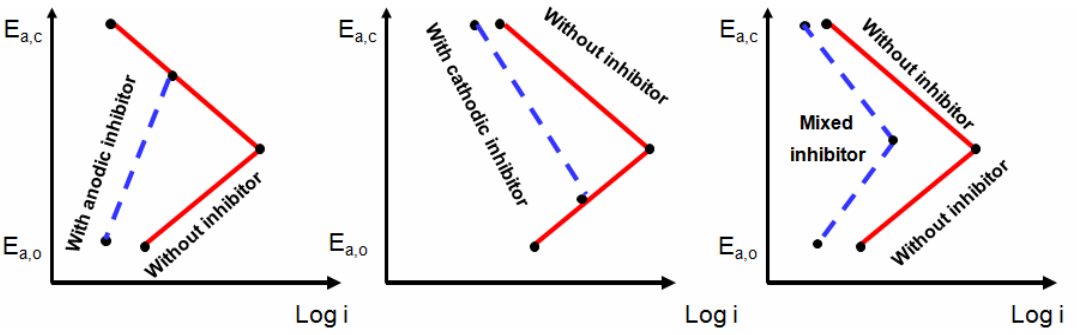
$$Me \rightarrow Me^{z+} + z^{-} \text{ (oksidacija)}$$

$$\underline{z^{-} + Oks \rightarrow Oks^{z-} \text{ (redukcija)}}$$

$$Me + Oks \rightarrow Me^{z+} + Oks^{z} \qquad (3)$$

1.3. INHIBICIJA KOROZIJE

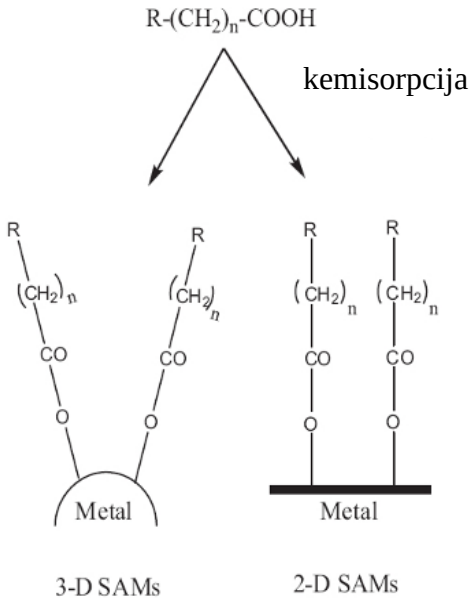
Inhibitori korozije se mogu najjednostavnije definirati kao tvari čijim se dodatkom u agresivni medij smanjuje brzina korozije metala, odnosno korozijsko djelovanje agresivnih komponenti u elektrolitu.[7] Izbor potencijalnog inhibitora ovisi o metalu koji se štiti, o uvjetima i sredini u kojoj se korozija odvija te o svojstvima i prirodi odabranog inhibitora. Inhibitor može utjecati na brzinu procesa korozije povećanjem katodne ili anodne polarizacije, povećanjem električnog otpora radne površine elektrode ili smanjenjem difuzije iona oksidansa do metalne površine. Jedna od podjela inhibitora je prema elektrokemijskoj prirodi korozijskog procesa. S obzirom na tu podjelu postoje anodni, katodni i miješani inhibitori. Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju i pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru. Katodni inhibitori povećavaju katodnu polarizaciju, pri čemu se korozijski potencijal pomiče u negativnom smjeru i tako sprječava koroziju. Miješani inhibitori istovremeno anodno i katodno polariziraju metal te se uspostavljeni miješani potencijal uglavnom ne mijenja, već se bitno smanjuje korozijska struja što je uočljivo na grafičkom prikazu (Slika 2).[8]



Slika 2. Djelovanje inhibitora korozije; a) anodni inhibitor, b) katodni inhibitor, c) miješani inhibitor.[9]

1.3.1. ORGANSKI INHIBITORI

Organski inhibitori su jedni od najupotrebljivanijih inhibitora korozije zahvaljujući velikoj primjeni u naftnoj industriji. Najčešće su miješani inhibitori pa usporavaju i katodne i anodne reakcije.[10] Organski inhibitori se adsorbiraju po čitavoj površini metala te stvaraju zaštitni film koji priječi koroziju metala. Djelotvornost organskih inhibitora ovisi o mnogo čemu, ponajprije o kemijskom sastavu i strukturi inhibitora, te o afinitetu organskog spoja prema metalu. Osim o kemijskim čimbenicima, fizikalni uvjeti uvelike su bitni za stvaranje filma; temperatura, tlak te brzina kretanja. Ovoj skupini inhibitora pripadaju: aldehidi, amini, amidi, spojevi sa sumporom i dušikom, Na-soli aromatskih karboksilnih kiselima te soli viših masnih kiselina. Glavna podjela adsorpcije inhibitora na radnu površinu je prema načinu stvaranja veza, pa tako poznajemo fizisorpciju i kemisorpciju. Kad je riječ o fizisorpciji u prvom planu govorimo o adsorpciji pomoću elektrostatskih van der Waalsovih veza, dok pod kemisorpcijom se definiraju vezanja inhibitora za radnu površinu metala pomoću ionskih te u najčešćem slučaju kovalentnim vezama.[11] arakteristično je za kemisorpciju da se kovalentne veze uspostavljaju dok se ne stvori monosloj i time se kemisorpcija prekida, dok to nije slučaj kod fizisorpcije u kojoj imamo višeslojne filmove adsorbera. Organski spojevi se vežu polarnim dijelom molekule za površinu metala dok su prema okolini usmjereni nepolarni ugljikovodični lanci koji tvore dodatni zaštitni sloj površini metala (Slika 3).



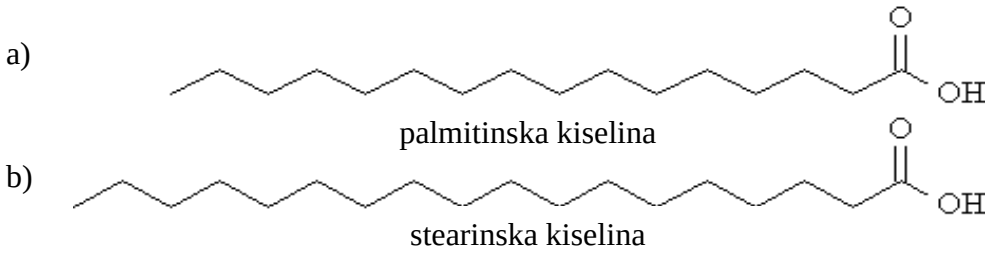
Slika 3. Shematski prikaz kemisorpcije karboksilne kiseline na površini metala.[12]

1.4. KARBOKSILNE KISELINE

Karboksilne kiseline su organski spojevi koji sadrže jednu ili više karboksilnih skupina (- COOH). Po svojoj prirodi su slabe kiseline naspram jakih anorganskih kiselina. U prirodi se nalaze u biljkama i životinjama slobodnom stanju te kao derivati (anhidridi, esteri, amidi, nitrili i acil - halogenidi).[13] Karboksilne kiseline dugog i ravnog lanca koje su jednobazne se nazivaju masnim kiselinama, a ulaze u sastav triglicerida (masti i ulja). Prirodne masne kiseline mogu imati od 4 - 30 ugljikovih atoma, a od njih su najzastupljenije masne kiseline sa 16 (palmitinska) i 18 (stearinska, oleinska, linolna) ugljikovih atoma. Glavna podjela masnih kiselina je s obzirom na prisustvo jednostrukih i dvostrukih veza, stoga imamo zasićene i nezasićene masne kiseline. Na sobnoj temperaturi zasićene masne kiseline su u krutom stanju izuzev tri kiseline koje imaju manje od deset ugljikovih atoma. Nezasićene masne kiseline su pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju, uglavnom se dobivaju dehidrogenacijom zasićenih masnih kiselina.[14]

1.4.1. PALMITINSKA I STEARINSKA KISELINA

Palmitinska kiselina (PA), $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, je najčešća zasićena masna kiselina u prirodi (Slika 4 a)). Palmitinska kiselina je bijela krutina netopljiva u vodi, nalazi se u membranskim i skladišnim oblicima lipida u živim organizmima.[15] U većini je masti i ulja zastupljena s 20 do 30 %, te u palminu ulju, po kojem je i nazvana, s 35 do 45 %. Najveću primjenu ima u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, a sintetizira se hidrolizom iz biljnih i životinjskih lipida. Najčešće se koristi natrijev palmitat, koji se obično dobiva saponifikacijom palminog ulja. U tu svrhu, palmino ulje se tretira natrijevim hidroksidom dajući glicerol i natrijev palmitat.



Slika 4. Palmitinska i stearinska kiselina.[16]

Stearinska kiselina (SA), oktadekanska kiselina je viša masna zasićena kiselina, kemijske formule $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (Slika 4 b)). Bijeli je zrnasti prah masna opipa, netopljiv u vodi, topljiv u organskim otapalima.[17] Nalazi se u obliku derivata u svim biljnim i životinjskim mastima, a njezine soli i esteri su stearati koji su sastojci sapuna. Smjesa stearinske i palmitinske kiseline (stearin) rabi se u proizvodnji svijeća te u farmaciji. Stearinska kiselina se uglavnom koristi u proizvodnji deterdženata, sapuna i kozmetike kao što su šamponi i proizvodi za brijanje.

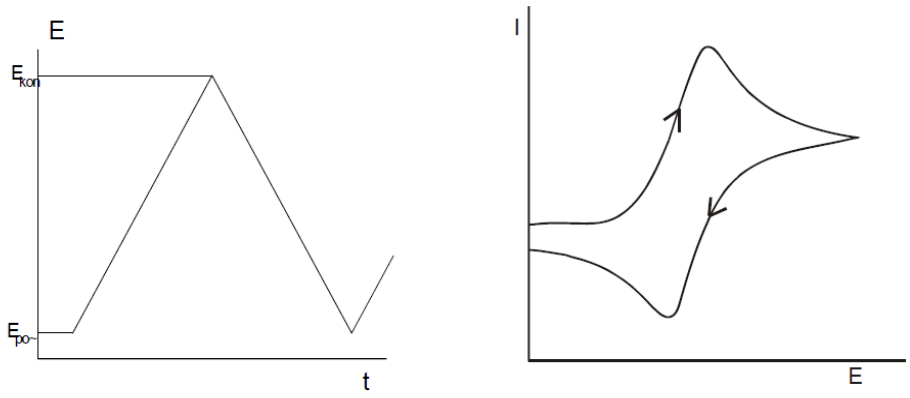
1.5. EKSPERIMENTALNE METODE

Eksperimentalne metode korištene za karakterizaciju površine radne elektrode kositra prije i poslije nanošenja aditiva su: ciklička voltametrija (engl. *Cyclic voltammetry*, CV), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), metoda linearne kvazi- potenciostatske polarizacije (engl. *Stern—Geary linear polarization method*), metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca (engl. *Tafel extrapolation method*) te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy,* FTIR). Površine radne elektrode prije elektrokemijskih mjerenja su snimljene optičkim mikroskopom.

1.5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika mjerenja. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode, a signal odziva je struja (Slika 5). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu. Potencijal se prvo mijenja u jednom smjeru od početnog potencijala do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do početne vrijednosti i tako u krug, u jednom ili više ciklusa. Metoda cikličke voltametrije je vrlo upotrebljiva metoda naročito kada se radi o novim sustavima, naime ona daje prve informacije koje su upotrebljive za kvantitativnu analizu i određivanje kinetičkih parametara. Ovom metodom se mjere veliki rasponi katodnih i anodnih potencijala, uglavnom od područja izdvajanja vodika do područja izdvajanja kisika za date sustave. Rezultati mjerenja se prikazuju grafički krivuljom pobude potencijala koja predstavlja ovisnost j - E, a nerijetko se prikazuje i kao j - t ovisnost budući da se potencijal linearno mijenja kroz područja s vremenom. Cilj mjerenja ovom metodom je ustvrditi da li su produkti reakcije koja se odvija na radnoj elektrodi pri promjeni potencijala elektroaktivni ili stabilni. Glavne eksperimentalne

varijable koje su karakteristične za cikličku voltametriju su: granice potencijala (E_n) i smjer promjene potencijala te brzina kojom se mijenja potencijal (v).



Slika 5. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji.[18]

Granice potencijala definiraju dopuštene elektrodne reakcije. Obično eksperiment počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije (j = 0) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje reakcije oksidacije i prema negativnijim za proučavanje reakcije redukcije. Eksperimentalni postupci kojima se mogu dobiti određeni podatci o ispitivanom sustavu jesu:

a) promatranje efekta prekida promjene potencijala na odabranom potencijalu za određeni vremenski period te nastavljanje snimanja ciklusa i

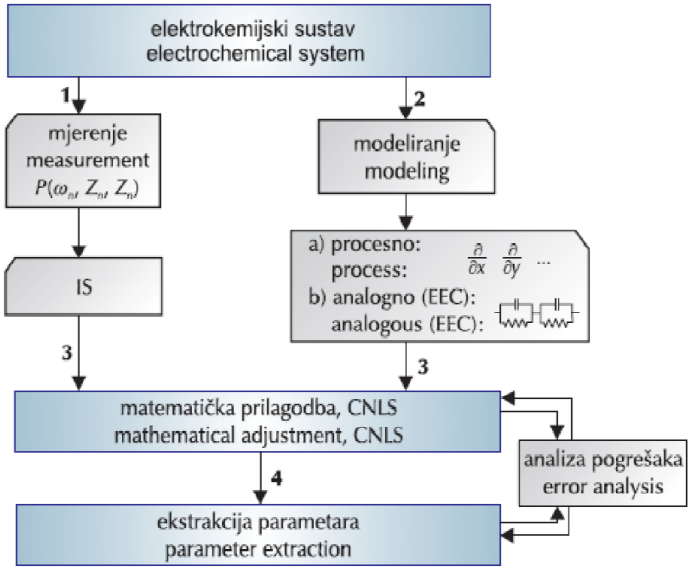
b) bilježenje razlike između prvog i n-tog ciklusa.

Samo se prvi ciklus može primjenjivati za izračunavanje kinetičkih parametara (prvobitne uvjete moguće je definirati samo za prvi ciklus). N-ti ciklus često pokazuje povećane strujne vrhove koji odgovaraju taloženju produkata unutar reakcijskog sloja ili povećanju hrapavosti elektrodne površine.[19]

1.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna metoda ispitivanja materijala i ne uzrokuje ubrzanje korozijskih reakcija. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se koristi u sve većem broju različitih područja, zbog vrlo jednostavne primjene, koja se sastoji od: mjerenja impedancijskog spektra, modeliranja, matematičkog usklađivanja i ekstrakcije parametara. Unaprjeđenjem računalnih programa za analizu podataka impedancije u ovisnosti o frekvenciji, te potenciostata, metoda je potpuno automatizirana i danas ima vrlo široko

područje primjene vezano uz različite elektrodne procese. Neke primjene EIS metode su utvrđivanje brzine reakcija, određivanje kapaciteta, vodljivosti te debljine sloja i prisutnosti pora i raspuklina na ispitivanom uzorku.[20] S obzirom na to EIS može poslužiti za karakterizaciju svojstava površina i mase svih materijala (vodiča, izolatora, poluvodiča i ionskih medija). U primjeni EIS-a postoje četiri stupnja: 1) mjerenje, 2) modeliranje, 3) matematičko usklađivanje i 4) ekstrakcija parametara (Slika 6).



Slika 6. Shema EIS-a.[21]

Prilikom EIS mjerenja elektrokemijski sustav pobuđuje se izmjeničnim naponom (*e*) male amplitude (*E*), pri čemu se kao izlazni signal bilježi izmjenična struja (*i*).Obje veličine su vremenski ovisne:

$$e = E \sin(\omega t) \qquad (4)$$

$$i = I \sin(\omega t + \theta) \qquad (5)$$

gdje je ω kutna frekvencija; $\omega = 2\pi f$, f frekvencija u Hz, a θ predstavlja fazni pomak.

Ukoliko se primjeni Ohmov zakon na ovako izražene vrijednosti napona i struje dobiva se izraz za impedanciju:

$$Z(\omega) = E\sin(\omega t) / I\sin(\omega t + \theta) = Z^0 \text{ x}[\sin(\omega t) / \sin(\omega t + \theta)]. \qquad (6)$$

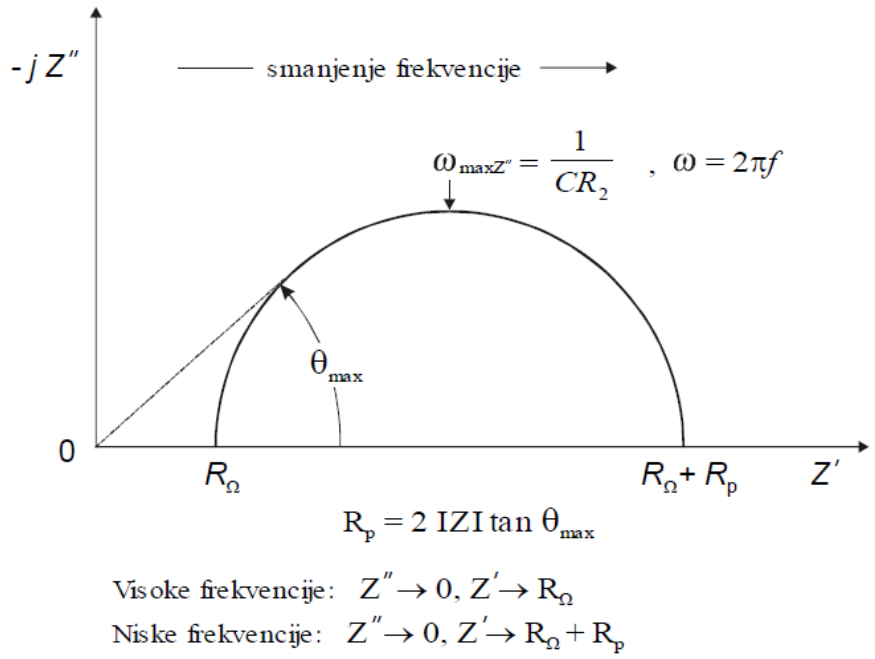
Koristeći Eulerov teorem da je:

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \qquad (7)$$

impedancija se može prikazati kao kompleksna funkcija

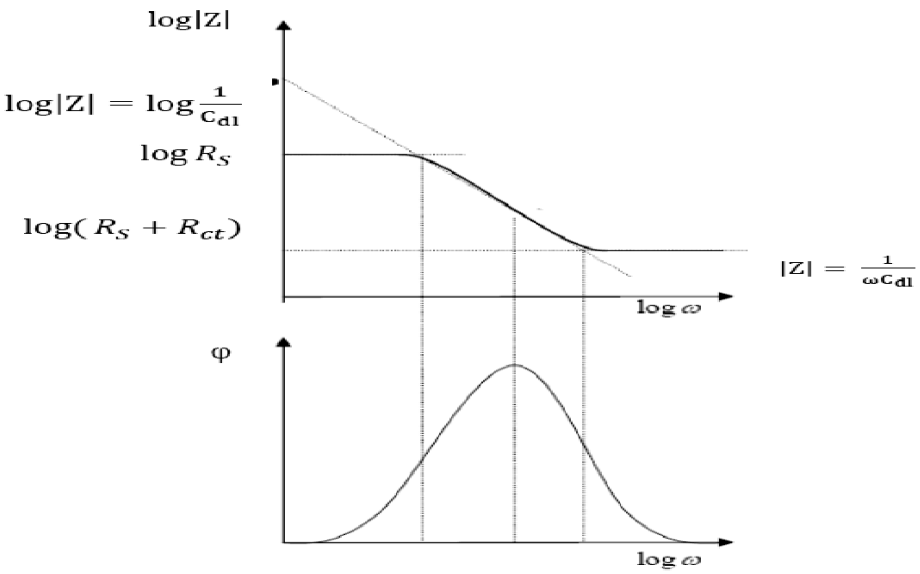
$$Z(\omega) = E / I = Z^0 \text{ x } \exp(j\theta) = Z^0 \text{ x } (\cos\theta + j\sin\theta). \qquad (8)$$

Dakle izraz za $Z(\omega)$ je sastavljen od realne, (Z_{real}), i imaginarne (Z_{imag}) komponente. Ukoliko se realna komponenta impedancije prikaže na x-osi, a imaginarna komponenta impedancije prikaže na y-osi dobivamo tzv. "Nyquistov dijagram" (Slika 7). U Nyquistovom prikazu svaka točka odgovara točno određenoj frekvenciji. Skup točaka može biti predstavljen kao diskretan, ako se mjerenja izvode na diskretnim frekvencijama točku po točku, ili kontinuiran, ako se mjerena izvode uz kontinuirano mijenjanje frekvencija u nekom rasponu (tzv. skeniranje).[22]



Slika 7. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra.[23]

Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene konfiguracije električnih ekvivalentnih krugova i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukrugova i pravaca. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje. Veliki nedostatak Nyquistovih dijagrama je nedostatak podatka o frekvenciji za pojedinu točku. Kako bi se mogla pratiti frekvencijska ovisnost prikazuje se ovisnost apsolutne vrijednost impedancije ($|Z|$) o logaritmu frekvencije ($\log f$). Ukoliko se na istom dijagramu prikaže ovisnost faznog kuta o $\log f$ onda se taj dijagram zove Bodeov dijagram (Slika 8).

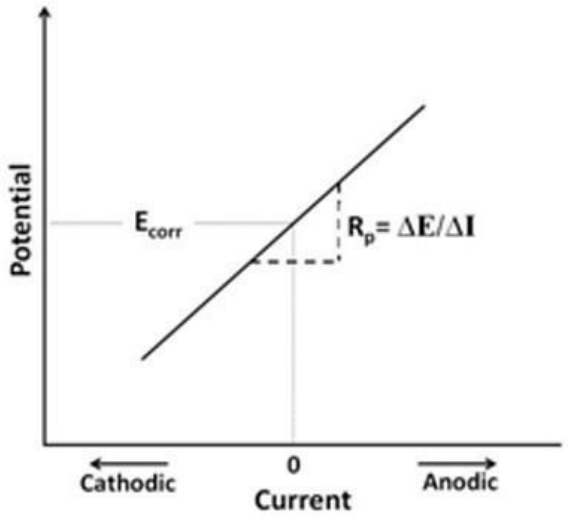


Slika 8. Bodeov dijagram.[24]

Bodeov grafički prikaz karakterističan je po tome što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi te se iz njega lako uoči ovisnost impedancije o frekvenciji. Upravo zbog toga ovaj prikaz ima prednost u odnosu na Nyquistov prikaz. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu iz razloga da se obuhvati široki raspon impedancija i frekvencija.

1.5.3. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda čije su teorijske osnove postavili znanstvenici Stern i Geary te su ustvrdili da se u području potencijala (10 - 15 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje ovisnost struje i potencijala.[25, 26] Mjerenje ovom metodom započinje pri potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se struja u ovisnosti o potencijalu (Slika 9).



Slika 9. Grafički prikaz polarizacijskog otpora.[27]

Polarizacijski otpor (R_p), definira se kao nagib krivulje polarizacije u blizini korozijskog potencijala te predstavlja otpor metala prema koroziji:

$$R_p = dE / dj. \qquad (9)$$

Odnos između korozijske struje i polarizacijskog otpora dan je Stern i Geary-evom jednadžbom:

$$j_{kor} = [b_a \times b_k / 2{,}303 (b_a + b_k)] / Rp \qquad (10)$$

gdje su β_a i β_k anodni i katodni Tafelovi nagibi, a i_{kor} korozijska struja.

Skraćeno se ovaj izraz može pisati:

$$j_{kor} = B / R_p. \qquad (11)$$

Iz ovih zakonitosti proizlazi da je porastom vrijednost polarizacijskog otpora vrijednost korozijske struje manja, tj. brzina korozije.

1.5.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA

Osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike je Butler-Volmerova jednadžba, kojom se opisuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu. Tom jednadžbom se opisuje takozvana metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca koja se koristi u slučajevima kad su anodne i katodne reakcije kontrolirane prijelazom naboja.[28, 29] Tafelova metoda je zapravo grafička metoda kojom se određuju korozijski parametri i tako da se rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom u području potencijala oko korozijskog potencijala prikažu u polulogaritamskom obliku. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca se ekstrapoliraju te u sjecištu tih pravaca se određuju vrijednosti korozijskog potencijala (E_{kor})

i gustoće korozijske struje (i_{kor}), a nagibi katodnog i anodnog pravca (b_a i b_k.) se izračunaju iz tangensa kuta koji svaki od tih pravaca zatvara s apscisom (Slika 10).

Butler-Volmerova jednadžba glasi:

$$j = j_0 \{\exp [2{,}3 (E-E_{kor} / b_a]\} - \exp [2{,}3 (E-E_{kor} / b_k] \qquad (12)$$

gdje su b_a i b_k koeficijenti smjera anodnog i katodnog Tafelovog pravca, E narinuti potencijal elektrode, a E_{kor} je korozijski potencijal.

Tafelova jednadžba pravca glasi:

$$\eta = a \pm b \log j \qquad (13)$$

gdje je:

$$a_a = [2{,}303RT / (1-\alpha)zF] \log j_{kor} \qquad (14)$$

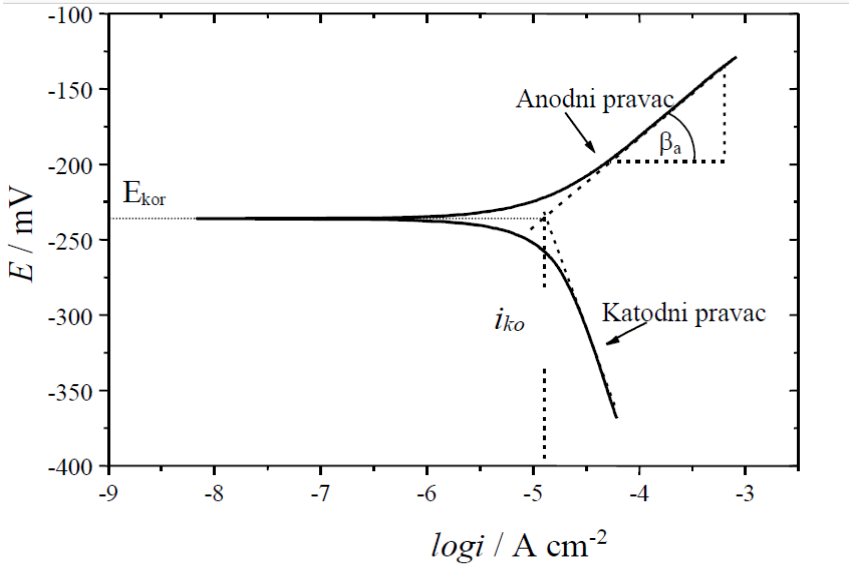
$$a_k = - (2{,}303RT / \alpha zF) \log j_{kor} . \qquad (15)$$

Nagibi Tafelovog pravca glase :

$$b_a = (2{,}303RT) / [(1-\alpha)zF] \qquad (16)$$

$$b_k = (2{,}303RT) / (\alpha zF). \qquad (17)$$

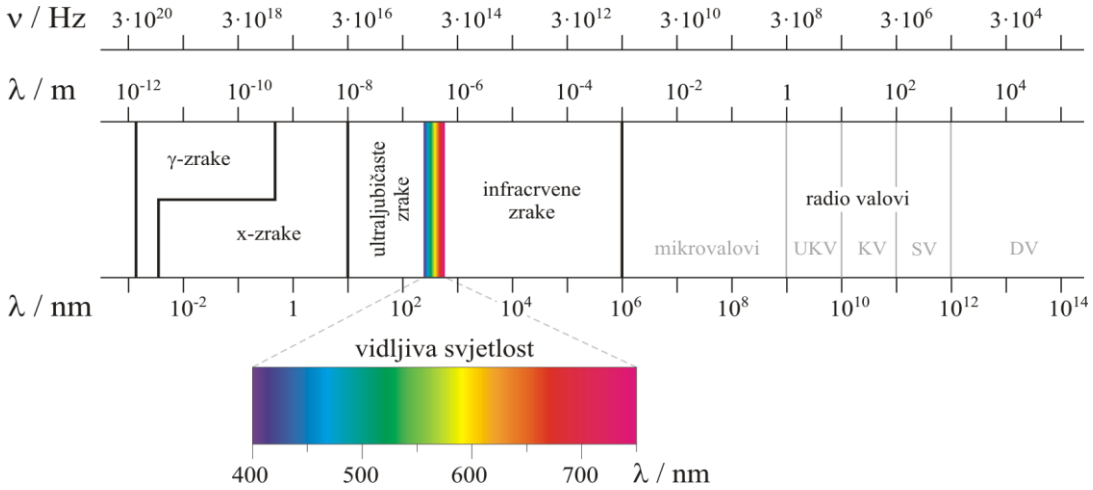
Mjerenja ovom metodom se provode promjenom potencijala radne elektrode (polariziranjem ispitivane elektrode) od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru.



Slika10. Određivanja korozijskih parametara pomoću Tafelovih pravaca.[30]

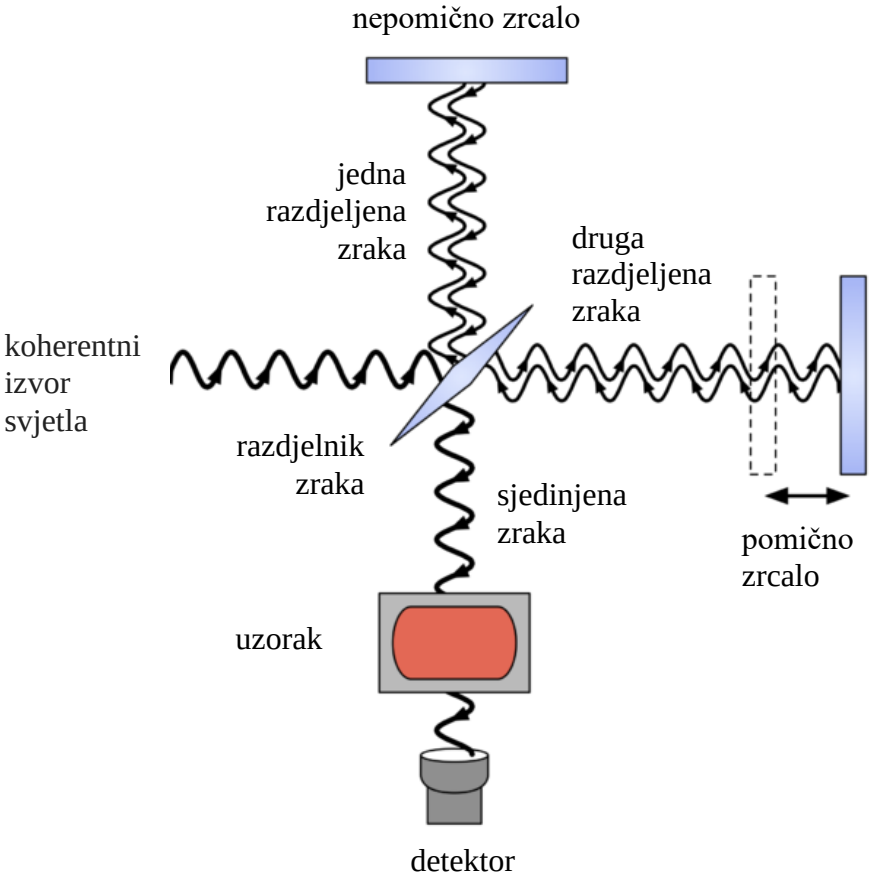
1.5.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

Infracrvena spektroskopija (IR) kvalitativna je analitička metoda kojom se može analizirati i identificirati uzorak u bilo kojem agregatnom stanju. Posebnu primjenu ima u istraživanju i identifikaciji organskih molekula jer one apsorbiraju energiju u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Dakle, prolaskom IR zračenja kroz uzorak, dio tog zračenja molekula apsorbira, a dio se propušta. Molekula može apsorbirati zračenje samo ako je frekvencija ulaznog infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule. Elektromagnetsko infracrveno zračenje (Slika 11) može se podijeliti u 3 područja: blisko (400-0 cm^{-1}), srednje (4000-400 cm^{-1}), i daleko (14285-4000 cm^{-1}).



Slika 11. Spektar elekromagnetskog zračenja.[31]

Osnovne molekularne vibracije (rastezanje i savijanje) se javljaju u srednjem IR području koje je zbog toga od najveće važnosti za infracrvenu spektroskopiju.[32] Najvažnija metoda IR spektroskopije je FTIR metoda. Pomoću navedene metode infracrvene frekvencije se mjere simultano što omogućuje interferometar koji uz pomoć razdjelnika zrake ulaznu infracrvenu zraku cijepa na dvije zrake (Slika 12). Jedna od novonastale dvije zrake se reflektira od fiksiranog ravnog zrcala, a druga zraka od ravnog zrcala kojem mehanizam omogućava pomake unutar nekoliko milimetara. Te reflektirane dvije zrake se sjedinjuju na razdjelniku zrake prilikom ponovnog susreta. Sjedinjena zraka dolazi do uzorka koji zraku propušta ili reflektira, odnosno apsorbira ovisno o frekvencijama zračenja. „Putovanje“ zrake završava na detektoru koji ju pretvara u točno izmjeren signal. Taj signal se potom pomoću Fourierove transformacije na računalu dekodira i daje grafički prikaz signala u obliku interferograma.[22]

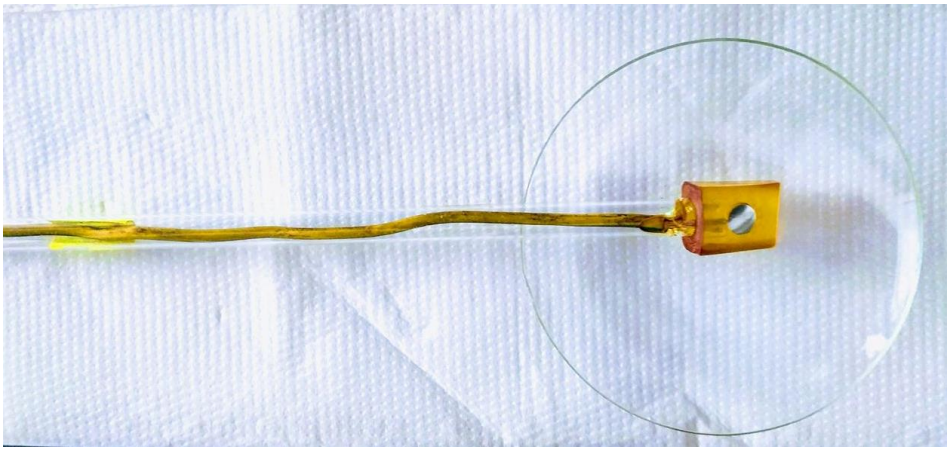


Slika 12. Shematski prikaz FTIR spektrometra.[34]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE

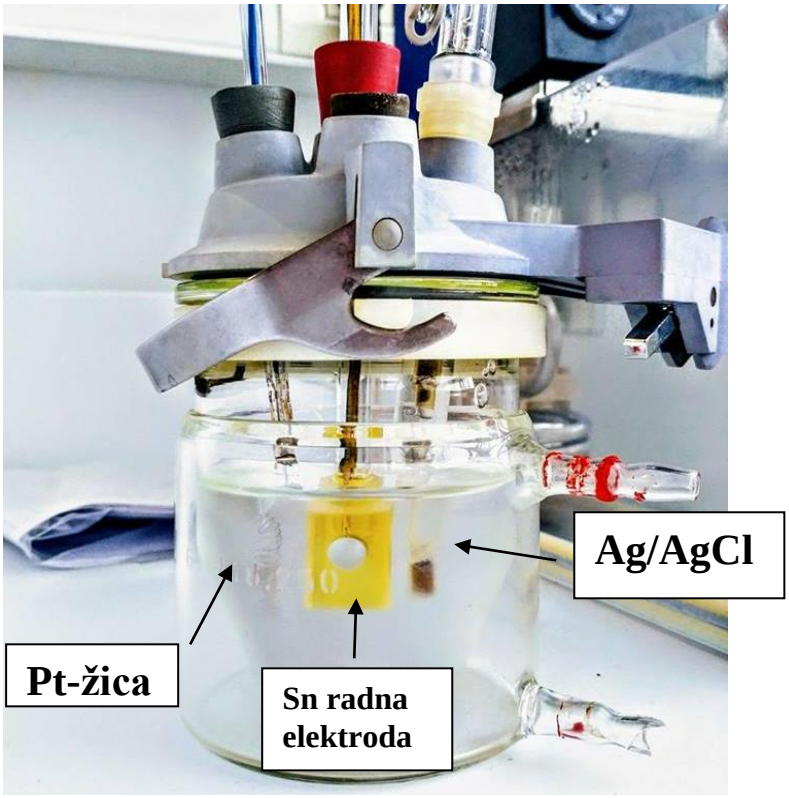
Radna elektroda korištena u ovom završnom radu izrađena je rezanjem kositrenog valjka čistoće 99,99 % (Slika 13). Tako izrezan valjak kositra je zalemljen za izoliranu bakrenu žicu koja osigurava električni kontakt. Elektroda je potom izolirana Polirepar masom sa svih strana, osim s prednje strane čija je površina iznosila 0,283 cm^2, a bila je u izravnom kontaktu s elektrolitom pri mjerenjima. Površina elektrode se prije svih mjerenja trebala brusiti i polirati do zrcalnog sjaja. Brušenje se izvodilo sukcesivno pomoću brusnih papira finoće: 800, 1000, 1200, 1500, 1800 te 2000. Nakon toga se površina elektrode ispirala s destiliranom vodom te se potom polirala pastama za poliranje različite veličine zrna: pasta Al_2O_3 finoće 1 μm kojom se poliralo ručno te pastom Al_2O_3 finoće 0,05 μm kojom se poliralo strojno do zrcalno sjajne površine. Kada smo postigli željeni izgled površine elektrode, elektrodu je potrebno isprati u destiliranoj vodi te ju premjestiti u ultrazvučnu kupelj u 96 % - tni etanol na jednu minutu. Nakon odmašćivanja u kupelji elektrodu je potrebno osušiti prije smještanja u elektrolitsku ćeliju.



Slika 13. Radna Sn elektroda.
(Autor: A. Lukin)

2.2. PROTUELEKTRODA I REFERENTNA ELEKTRODA

Za protuelektrodu u ovom završnom radu pri svim mjerenjima korištena je platinska žica koja je bila smještena nasuprot radnoj elektrodi čime je postignuto simetrično električno polje. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda, čiji je potencijal +0,209 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sve vrijednosti izmjerenih potencijala u ovom radu prikazane su u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu (Slika 14).



Slika 14. Prikaz elektrolitske ćelije.

(Autor: A. Lukin)

2.3. PRIPREMA OTOPINA

Ispitivanja su provedena u elektrolitu tj. 0,5 mol/dm^3 otopina NaCl koja je svježe pripremljena prije mjerenja na način da se u 1 L deionizirane vode otopi 29,2 g NaCl, čistoće p.a. Dodatkom nekoliko kapi 0,1 mol/dm^3 otopine HCl podešena je pH vrijednost elektrolita na 6. Pri svim mjerenjima volumen elektrolita u elektrolitskoj ćeliji je iznosio 100 ml. Za pripremu alkoholnih otopina stearinske i palmitinske kiseline korišten je etanol čistoće p.a., a koncentracije pripravljenih otopina iznosile su 1 mmol/dm^3. Kod metode urona volumen otopina masnih kiselina iznosio je 50 mL dok je kod *dip - coating* metode iznosio 40 mL.

2.4. APARATURA

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi koja se sastojala od sljedećih komponenti:

a) stakleni elektrokemijski reaktora dvostrukih stijenki volumena 100 mL koji je opremljen referentnom Ag/AgCl elektrodom, Pt-protuelektrodom i radnom elektrodom,
b) potenciostat/galvanostat "Solartron SI 1287" (Slika 15, a)),
c) i računalo.

Kvantitativna analitička analiza površine radne elektrode, prije elektrokemijskih mjerenja provedena je FTIR spektrometrom "Perkin Elmer FT-IR Spectrum One Spectrometer" (Slika 15, b)). Površina radne elektrode prije mjerenja također je snimana optičkim mikroskopom (metalografski mikroskop, A 13.0908-A) i digitalnim fotoaparatom (Canon EOS 550 d).

a)

b)



Slika 15. Potenciostat/galvanostat "Solartron SI 1287" (slika a)) i FTIR spektrometar "Perkin Elmer FT-IR Spectrum One Spectrometer" (slika b)).

(Autor: A. Lukin)

2.5. METODE MJERENJA

Korozijsko ponašanje elektrode od kositra u elektrolitskoj otopini 0,5 mol/dm^3 NaCl pri pH = 6 i sobnoj temperaturi ispitivano je elektrokemijskim i spektroskopijskom metodom.

Ponajprije se cikličkom voltametrijom ispitalo ponašanje kositra u elektrolitskoj otopini u rasponu potencijala od -1,7 V do 2,0 V prema referentnoj Ag/AgCl elektrodi uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s.

Prije svih elektrokemijskih mjerenja elektroda je kondicionirana na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) u vremenskom periodu od 60 minuta.

Nakon kondicioniranja provedeno je mjerenje linearne kvazi - potenciostatske polarizacije u blizini potencijala otvorenog strujnog kruga (±15 mV) promjenom brzine potencijala od 0,3 mV/s.

Potom je snimljen elektrokemijski impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 30 mHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV.

Metoda potenciodinamičke polarizacije (metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca) je posljednja metoda koja je korištena, a provođena je u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{ok} do +250 mV s obzirom na E_{ok} brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

Prije elektrokemijskih mjerenja radna Sn elektroda je osušena te analizirana FTIR spektroskopijom.
Površina radne elektrode, nezaštićene i zaštićene, prije elektrokemijskih mjerenja je snimljena optičkim mikroskopom uvećanjima od 50, 100, 200 i 500 puta.

Sva navedena mjerenja provedena su na nezaštićenoj Sn elektrodi, a potom na zaštićenoj elektrodi nakon nanošenja aditiva metodom urona. Metoda urona, odnosno samoorganiziranje monoslojeva na radnoj elektrodi, izvedena je tako da je u 1 mmol/dm^3 otopini palmitinske kiseline ostavljena elektroda u vremenskom razdoblju od 24 sata te se potom pristupilo

navedenim elektrokemijskim mjerenjima. Na isti način je ponovljena metoda urona s 1 mmol/dm^3 otopinom stearinske kiseline.

Nakon metode urona korištena je dip – coating (DC) metoda nanošenja aditiva na radnu elektrodu. *Dip - coating* metoda se sastojala od više ponavljanja istih ciklusa između kojih su bila navedena mjerenja (Slika 16). Jedan ciklus se sastojao od petnaestominutnog stajanja elektrode u 40 mL otopine palmitinske kiseline te od četverosatnog sušenja u sušioniku na temperaturi od 85 °C.

Prvo nanošenje *dip - coating* metodom se sastojao od jednog opisanog ciklusa, drugo nanošenje istom metodom se sastojalo od 5 ciklusa i treće nanošenje se sastojalo od 10 ciklusa. Nakon sva tri navedena nanošenja uslijedila su elektrokemijska mjerenja. Sva navedena nanošenja za 1, 5 i 10 ponovljenih ciklusa *dip - coating* metodom su pripravljena s 40 mL palmitinske kiseline, a potom su ista ponavljanja nanošenja aditiva ovom metodom napravljena i s 40 mL stearinske kiseline.



Slika 16. Prikaz nanošenja aditiva dip- coating metodom.

(Autor: A. Lukin)

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. CIKLIČKA VOLAMETRIJA

Na Slici 17 prikazan je ciklički voltamogram kositra u otopini elektrolita: 0,5 mol/dm^3 NaCl pH vrijednosti 6 pri sobnoj temperaturi snimljen u području potencijala od -1,7 V do +2,0 V prema Ag/AgCl brzinom promjene potencijala od 10 mV/s. Snimanju cikličkog voltamograma prethodila je stabilizacija elektrode na potencijalu otvorenog kruga (E_{ok}) u otopini elektrolita (0,5 mol/dm^3 NaCl) u trajanju od 60 minuta. Prijelaz iz katodnog u anodno područje kod elektrode od kositra zbiva se pri potencijalu od -1,51 V. U anodnom području krivulje zapažena su 2 izražajnija porasta gustoće struje (pikovi A i B na Slici 17). Ta dva porasta odgovaraju korozijskom djelovanju elektrolita na elektrodu od kositra, točnije odgovaraju otapanju kositra prema reakcijama (18) i (19):[34]

a) pik A pri potencijalu od 0,164 V opisuje reakcija:

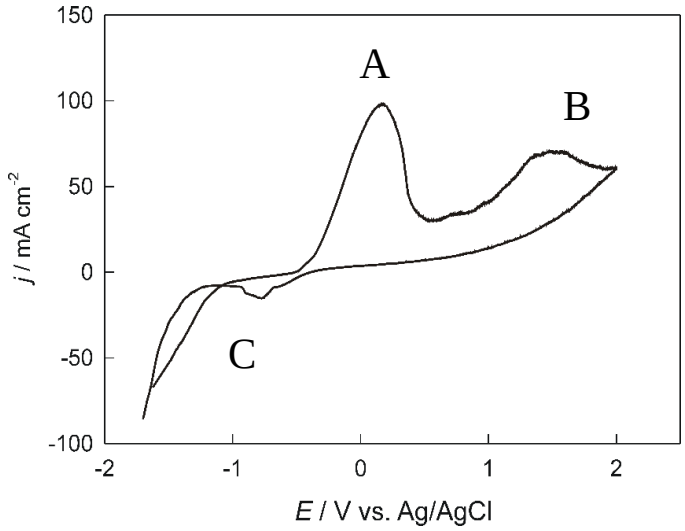
$$Sn \leftrightarrows Sn^{2+} + 2e^- \qquad (18)$$

b) pik B pri potencijalu od 1,475 V opisuje reakcija:

$$Sn^{2+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2e^- \qquad (19)$$

U povratnom dijelu cikličkog voltamograma karakterističan je porast gustoće struje pri potencijalu od -0,792 V (pik C na Slici 17) kojem odgovara redukcija kositra prema jednadžbi (20):[34]

$$Sn^{4+} + 4e^- \leftrightarrows Sn \qquad (20)$$



Slika 17. Ciklički voltamogram kositra u elektrolitskoj otopini 0,5 mol/dm^3 NaCl, pH = 6, snimljen brzinom promjene potencijala od 10 mV/s.

3.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

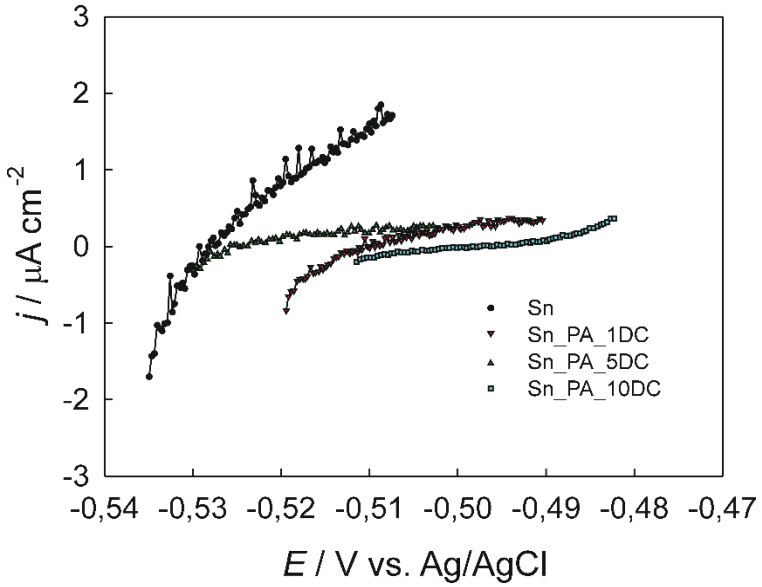
Metodom linearne polarizacije snimljene su linearne polarizacijske krivulje prikazane na Slikama 18 i 19. Vrijednosti dobivenih polarizacijskih otpora, korozijskih potencijala i gustoća korozijskih struje su prikazane u Tablici 4. Mjerenja su izvedena u uskom području korozijskog potencijala brzinom promjene potencijala od 0,3 mV/s.

Djelotvornost filma palmitinske kiseline kao potencijalnog inhibitora korozije kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl za rezultate dobivene Stern- Geary metodom određena je pomoću izraza:

$$\eta/\% = (R_p - R_n)/ R_p \qquad (21)$$

gdje je:

a) R_p- vrijednost polarizacijskog otpora za zaštićenu elektrodu od kositra
b) R_n- vrijednost polarizacijskog otpora za nezaštićenu elektrodu od kositra.

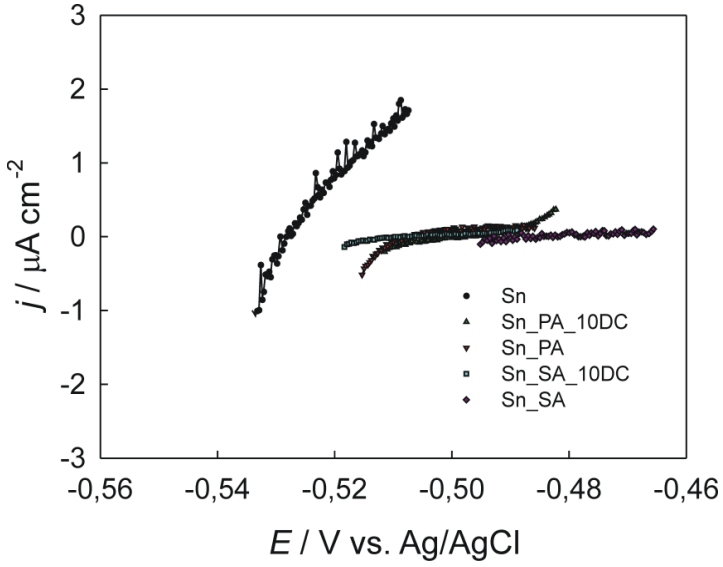


Slika 18. Linearne polarizacijske krivulje nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, snimljene brzinom promjene potencijala 0,3 mV s-1. Elektroda od kositra zaštićena je PA filmom formiranim *dip - coating* metodom.

Tablica 2. Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja dobivene Stern-Geary metodom za nezaštićenu i zaštićenu elektrodu od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6. Elektroda od kositra zaštićena je PA filmom formiranim *dip - coating* metodom.

	E_{kor} / V	R_p / Ωcm^2	j_{kor} /μA cm^{-2}	η / %
Sn	0,527	7110	3,67	/
Sn_PA_1DC	0,519	22762	1,15	68,76
Sn_PA_5DC	0,524	36339	0,72	80,43
Sn_PA_10DC	0,498	127210	0,20	94,41

Kao što se može vidjeti iz navedenog grafičkog prikaza (Slika 18) i iz Tablice 2, povećanje broja ciklusa – sušenja povoljno utječe na korozijsku otpornost kositra (povećanje nagiba krivulje).



Slika19. Linearne polarizacijske krivulje nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, snimljene brzinom promjene potencijala 0,3 mV/s. Elektroda od kositra zaštićena je PA i SA filmom formiranim *dip - coating* metodom (10 ciklusa) i metodom urona.

Tablica 3. Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja dobivene Stern-Geary metodom za nezaštićenu i zaštićenu elektrodu kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6. Elektroda od kositra zaštićena je PA i SA filmom formiranim *dip – coating* metodom (10 ciklusa) i metodom urona.

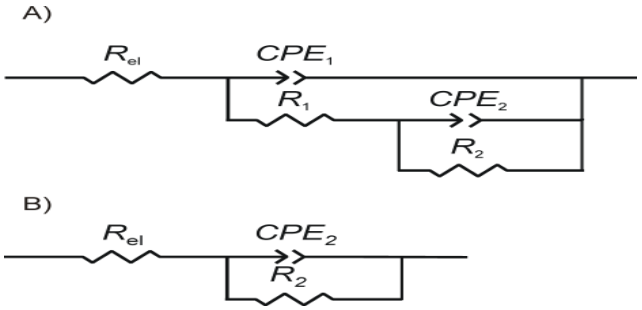
	E_{kor}/ V	R_p/ Ωcm^2	j_{kor} /μA cm^{-2}	η/ %
Sn	0,527	7110	3,67	/
Sn_PA_10DC	0,498	127210	0,20	94,41
Sn_PA	0,507	64665	0,40	89,00
Sn_SA_10DC	0,508	171130	0,15	95,84
Sn_SA	0,485	188980	0,14	96,24

Djelotvornost korištenih inhibitora koje su prikazane u Tablici 3 određene su prema izrazu (21). Prema rezultatima navedenim u Tablici 3 i prema grafičkom prikazu sa Slike 19 dolazi se do zaključka da se korištenjem obiju metoda dobivaju djelotvorni zaštitni filmovi masnih kiselina koji povećavaju vrijednost polarizacijskog otpora odnosno korozijsku otpornost kositra.

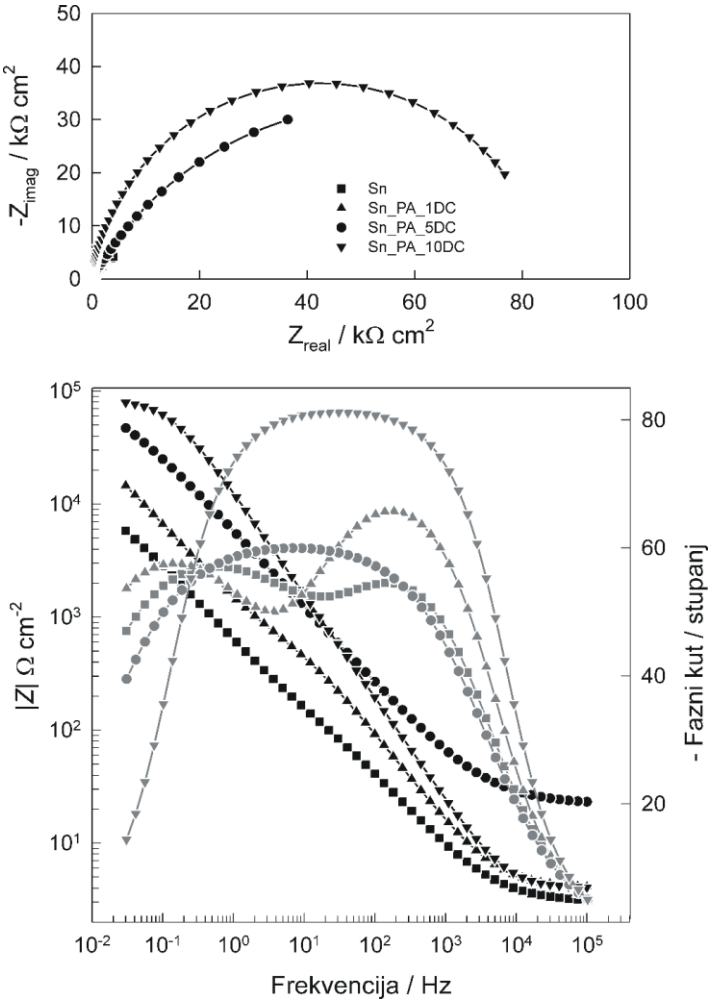
3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijski impedancijski spektri snimljeni u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga prikazani su na Slikama 21 i 22. EIS spektri su snimljeni u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6 pri sobnoj temperaturi u frekvencijskom području od 100 kHz do 30 mHz amplitudom pobudnog signala od 5 mV. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog prikaza impedancijskih spektara. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) prema realnoj komponenti impedancije (Z_{real}), a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije (log $|Z|$) te faznog kuta (θ) o logaritmu frekvencije (log f). U Nyquistovom prikazu uočava se kapacitivni polukrug čiji je promjer jednak polarizacijskom otporu. Vrijednost polarizacijskog otpora je pokazatelj korozijske otpornosti koji je inverzno proporcionalan brzini korozije. Impedancijski spektri analizirani su ekvivalentnim električnim krugovima (EEK) koji su prikazani na Slici 20. Pripadajuće vrijednosti elemenata EEK dobivene matematičkim usklađivanjem prikazane su u Tablicama 4 i 5. U ekvivalentnom krugu A (Slika 20, A))

konstantno fazni element (CPE_1) je paralelno vezan s otpornikom (R_1) koji je u seriji s paralelno vezanim konstantno faznim elementom (CPE_2) i otpornikom (R_2). Konstantno fazni element (CPE_1) pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a R_1 otporu prijelaza naboja. CPE_2 i R_2 predstavljaju kapacitet filma i otpor putovanju iona kroz film. U ekvivalentnom krugu B (Slika 20, B)) konstantno fazni element (CPE_2) je paralelno vezan s otpornikom (R_2).



Slika 20. Prikaz ekvivalentinh električnih krugova koji su korišteni za analizu EIS spektara.



Slika 21. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, na potencijalu otvorenog strujnog kruga (*E*ok). Broj ciklusa *dip - coating*-sušenje naznačen je na slici.

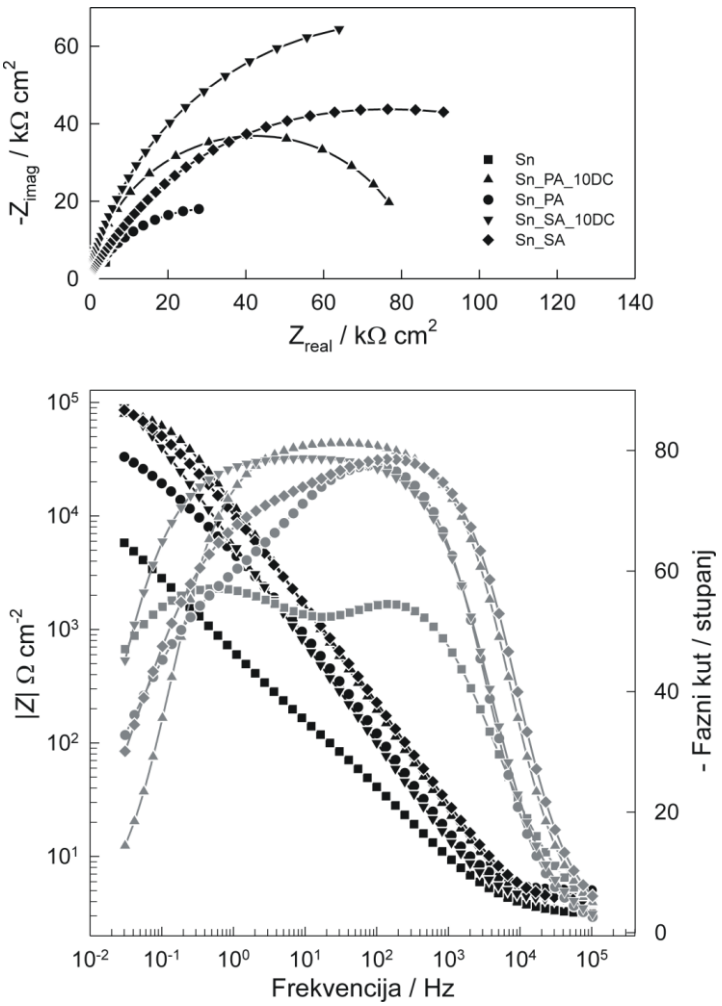
Na Slici 21 su prikazani rezultati EIS mjerenja dobiveni za nemodificiranu Sn elektrodu te za nezaštićenu Sn elektrodu i za Sn elektrodu zaštićenu filmom palmitinske kiseline, formiranim *dip – coating* metodom. U Nyquistovom prikazu uočljiv je kapacitivni polukrug. U Nyquistovom prikazu, promjer kapacitivnog polukruga raste kako raste s brojem ciklusa nanošenja aditiva *dip - coating* metodom. Najveći polarizacijski otpor tj najveću otpornost prema koroziji pokazuje Sn elektroda zaštićena filmom palmitinske kiseline formiranim nakon deset ciklusa *dip - coating* sušenja.

Tablica 4. Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnih električnih krugova za impedancijske spektre nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6 na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}). Elektroda od kositra zaštićena je PA filmom formiranim *dip - coating* metodom.

	R_{el}/ Ω cm^2	10^5x Q_1/ Ω^{-1}cm^{-2}s^n	n_1	R_1/ Ωcm^2	10^5x Q_2/ Ω^{-1}km^{-2}s^n	n_2	R_2/ kcm^2
Sn	3	22,40	0,719	233	23,78	0,662	20,2
Sn_PA_1DC	4	5,80	0,808	896	15,61	0,693	77,6
Sn_PA_5DC	22	/	/	/	4,80	0,682	80,14
Sn_PA_10DC	4	/	/	/	1,45	0,911	84,9

R_{el} = 4 Ω cm^2

Iz podataka navedenih u Tablici 4 vidljivo je da porastom broja *dip – coating* – sušenje ciklusa raste polarizacijski otpor (Rp = R_1 + R_2) zaštitnog PA filma. Također ovim istraživanjem je potvrđena i sama *dip- coating* metoda, kao jedna od metoda za formiranje zaštitnog filma masnih kiselina na površini kositra, a u svrhu zaštite kositra od korozijskog djelovanja agresivnih kloridnih iona.



Slika 22. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, na potencijalu otvorenog strujnog kruga (*E*ok). Metoda nanošenja aditiva naznačena je na slici.

Na Slici 22 su prikazani impedancijski spektri nezaštićene i zaštićene Sn elektrode. Sn elektroda je zaštićena filmom palmitinske i stearinske kiseline formiranim pomoću dvije metode: metodom urona (samoorganiziranje) i *dip - coating metodom* (deset ciklusa). Na Slici 22 s Nyquistovog prikaza može se učiti kapacitivni polukrug. Iz podataka navedenih u Tablici 5 i sa Slike 22 vidljivo je da elektroda zaštićena PA i SA filmom formiranim korištenjem obiju metoda ima veći kapacitivni polukrug tj. polarizacijski otpor u odnosu na polarizacijski otpor nezaštićene Sn elektrode. Iz navedenih podataka također je vidljivo da porastom duljine ugljikovodičnog lanca raste kapacitivni polukrug tj. polarizacijski otpor elektrode od kositra.

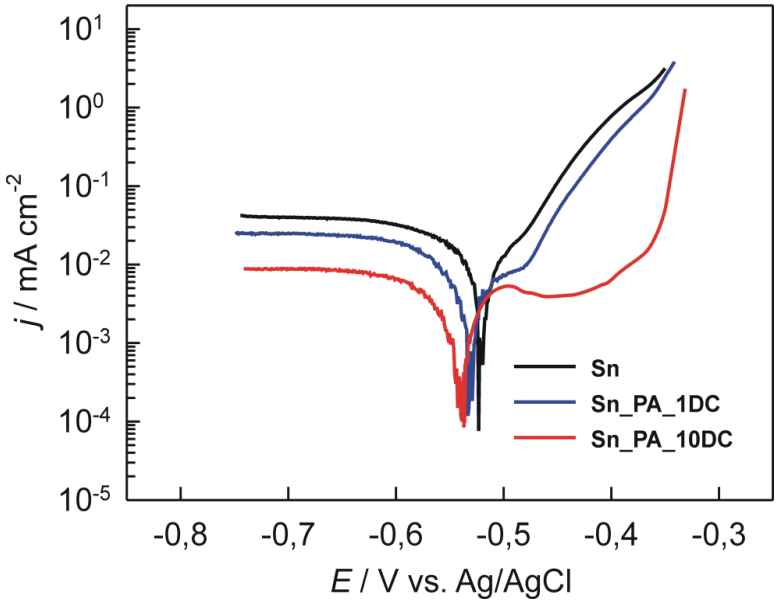
Tablica 5. Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnih električnih krugova za impedancijske spektre nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6 na potencijalu otvorenog strujnog kruga (*E*ok). U ovim mjerenjima korištene su palmitinska i stearinska kiselina kao aditivi koji su nanošeni *dip - coating* metodom (10 ciklusa) i metodom urona (samoorganiziranjem).

	R_{el}/ Ω cm^2	10^5x Q_1/ Ω^{-1}cm^{-2}s^n	n_1	R_1/ Ωcm^2	10^5x Q_2/ Ω^{-1}km^{-2}s^n	n_2	R_2/ kcm^2
Sn	3	22,40	0,719	233	23,78	0,662	20,2
Sn_PA_10DC	4	/	/	/	1,45	0,911	84,9
Sn_PA	5	2,39	0,907	3226	4,39	0,593	60,8
Sn_SA_10DC	4	/	/	/	3,46	0,881	1591
Sn_SA	4	1,26	0,907	4359	1,15	0,620	128,8

R_{el} = 4 Ω cm^2

3.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA

Na Slici 23 prikazan je Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6. Sn elektroda zaštićena je PA filmom formiranim *dip – coating* metodom. Mjerenja su provedena u širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga brzinom promjene potencijala 1 mV/s pri sobnoj temperaturi. Povećanjem broja *dip – coating* – sušenje ciklusa smanjuju se vrijednosti anodne i katodne korozijske gustoće struje. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti korozijskih parametara: gustoća korozijske struje (j_{kor}), korozijski potencijal (E_{kor}) te nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca (b_k i b_a). Te vrijednosti prikazane su u Tablicama 6 i 7.



Slika 23. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, snimljene u širokom području potencijala brzinom promjene potencijala od 1 mV/s. Sn elektroda zaštićena je PA filmom formiranim *dip – coating* metodom.

Iz Slike 23 je vidljivo da gustoće anodnih i katodnih korozijskih struja elektrode od kositra opadaju s porastom broja *dip – coating* ciklusa, što za posljedicu ima povećanje korozijske otpornosti.

Tablica 5. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za nezaštićenu i zaštićenu Sn elektrodu u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6.

	$-b_c$/ mV	b_a/ mV	j_{cor}/ μA cm^{-2}	$-E_{cor}$/ mV	η/ %
Sn	157	93	12,68	524	/
Sn_PA_1DC	168	50	6,96	529	45,11
Sn_PA_10DC	214	41	2,95	532	76,74

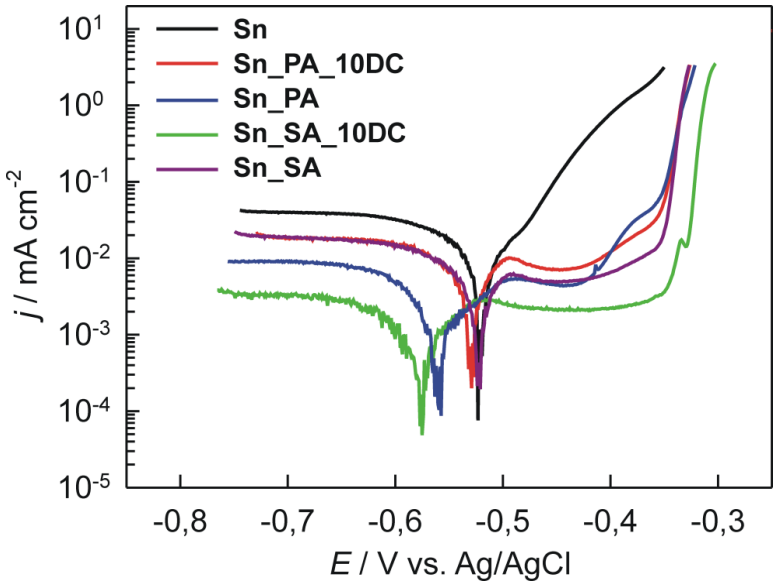
Iz danih vrijednosti za korozijske gustoće struja djelotvornost filma palmitinske kiseline formiranog *dip - coating* metodom (broj ciklusa je 1 i 10 (Tablica 5)) izračunate su pomoću izraza:

$$\eta/\% = (j_n - j_p)/j_n \qquad (22)$$

gdje je:

a) j_n– korozijska gustoća struje nezaštićene elektrode od kositra

b) j_p – korozijska gustoća struje zaštićene elektrode od kositra.



Slika 24. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6, snimljene u širokom području potencijala brzinom promjene potencijala od 1 mV/s. Elektroda od kositra zaštićena je PA i SA filmom formiranim *dip – coating* metodom (10 ciklusa) i metodom urona.

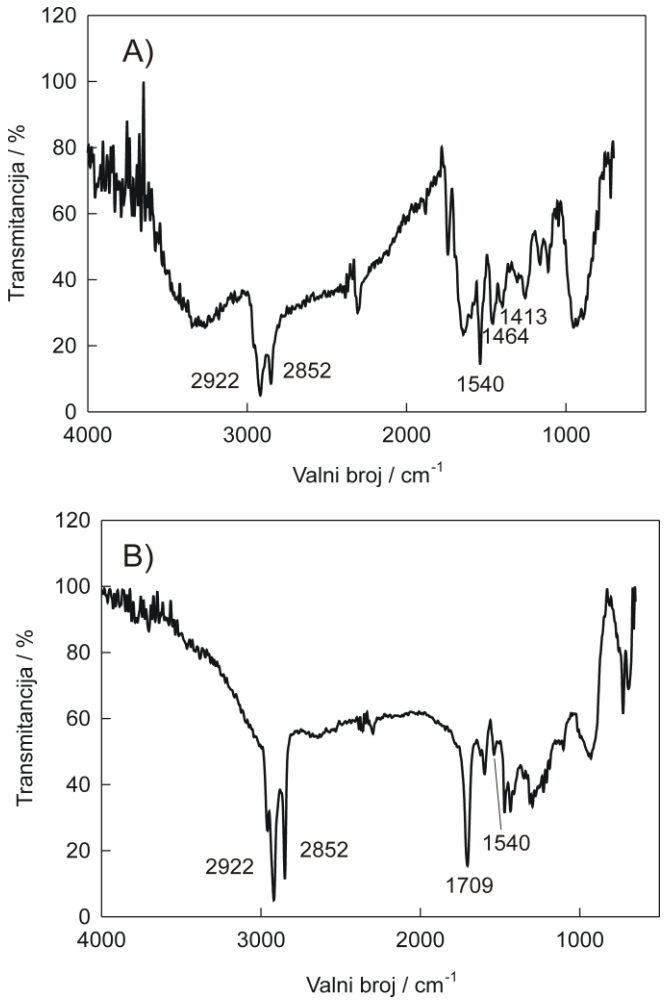
Tablica 6. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara dobivenih ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za nezaštićenu i zaštićenu elektrodu od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6. Elektroda od kositra zaštićena je PA i SA filmom formiranim *dip – coating* metodom (10 ciklusa) i metodom urona.

	$-b_c$/ mV	b_a/ mV	j_{cor}/ µA cm^{-2}	$-E_{cor}$/ mV	η/ %
Sn	157	93	12,68	524	/
Sn_PA_10DC	214	41	2,95	532	76,74
Sn_PA	225	13	0,99	567	92,19
Sn_SA_10DC	229	11	0,45	575	96,45
Sn_SA	216	28	2,30	525	81,86

Mjerenjima prikazanim na Slici 24 i vrijednostima prikazanim u Tablici 6 još jednom je potvrđeno zaštitno djelovanje masnih kiselina na koroziju kositra u otopini elektrolita, 0,5 mol/dm^3 NaCl. Ovim mjerenjima najveća djelotvornost (96,45 %) postignuta je s filmom stearinske kiseline formiranim *dip – coating* metodom (10 ciklusa). I ostali filmovi su pokazali visoke djelotvornosti te su se obje metode nanošenja pokazale učinkovite za formiranje filmova koji uspješno sprječavaju korozijsko djelovanje elektrolita na ispitivanu elektrodu od kositra. Najbolji je pokazatelj inhibitornog djelovanja korištenih masnih kiselina gustoća korozijske struje čija je vrijednost vidljivo snižena.

3.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

Nakon elektrokemijskih mjerenja provedeno je snimanje FTIR spektra kako bi se utvrdila prisutnost kao i neke strukturne karakteristike zaštitnog SA filma na površini elektrode od kositra. Snimljen je FTIR spektar pločice od kositra na koju je SA nanesena DC metodom (10 ciklusa *dip - coating*-sušenje) i FTIR spektar pločice od kositra na koju je metodom urona (tijekom 24 - satnog stajanja pločice u otopini kiseline) nanesena SA (Slika 25). FTIR spektri snimljeni su u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu korištenjem Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometra. FTIR spektrogrami uzoraka (prosječno 4 skena) snimljeni su korištenjem HATR (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*) metode, ZnSe 45 °C kristal u području valnih brojeva od 4000-700 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1}.



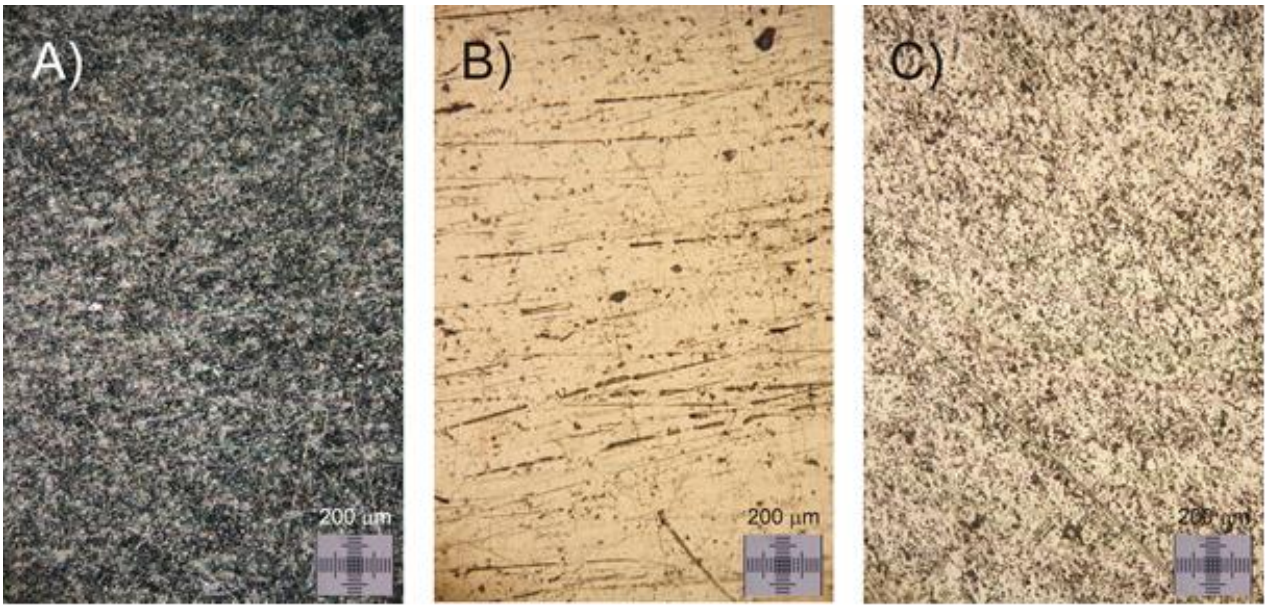
Slika 25. FTIR spektar pločice od kositra na koju je nanesena SA: DC metodom (A) i metodom urona (tijekom 24 - satnog stajanja u otopini kiseline) (B).

U FTIR spektrima pikovi na oko 2852 cm^{-1} i 2922 cm^{-1} pripisani frekvenciji simetričnog (2852 cm^{-1}) odnosno asimetričnog (2922 cm^{-1}) istezanja C–H veze upućuju na to da je SA uspješno adsorbirana.[35] Pikovi na oko 1540 cm^{-1} u FTIR spektrima pripisani su frekvenciji istezanja COO^- grupe. [36,37] U FTIR spektru pločice od kositra na koju je SA nanesena DC metodom vrpcu na 1464 cm^{-1} pripisujemo frekvenciji istezanja C–O veze dok vrpcu na 1413 cm^{-1} pripisujemo frekvenciji istezanja C-O-H veze.[38] U FTIR spektru pločice od kositra na koju je SA nanesena metodom urona vrpcu na 1709 cm^{-1} pripisujemo frekvenciji istezanja C=O veze.[36,38]

Spojevi koji sadrže karboksilnu skupinu djeluju kao vrlo efikasni inhibitori proboja pasivnog filma pod utjecajem klorida na površini različitih metala i legura, uslijed njihove kompetitivne adsorpcije na film oksida, budući da su karboksilni ioni jače baze od kloridnih iona

3.6. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM

Nakon elektrokemijskih mjerenja površina korištene elektrode je analizirana pomoću optičkog mikroskopa s uvećanjem od 200 puta. Snimke površine zaštićene i nezaštićene elektrode su prikazane na Slici 26.



Slika 26. Mikroskopske slike a) nezaštićene površine kositra, b) površine kositra zaštićene filmom stearinske kiseline formiranim *dip – coating* metodom (10 *dip – coating* sušenje ciklusa) i c) metodom urona (24 satno stajanje elektrode u otopini aditiva). Uvećanje optičkog mikroskopa na svim snimkama je 200 puta.

Iz mikroskopskih slika vidljivo je da obije metode (metoda urona i *dip – coating* metoda) dovode do formiranja homogeno raspoređenog SA filma na površini Sn elektrode. SA film gotovo u potpunosti prekriva površinu elektrode koja je onda jedva vidljiva ispod filma, što ukazuje na dobru adheziju SA filma.

4. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu provedeno je ispitivanje korozijskog ponašanja nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra u 0,5 mol/dm^3 otopini NaCl, pH = 6 pri sobnoj temperaturi. Sn elektroda zaštićena je filmom masnih kiselina (PA i SA) formiranim *dip – coating* metodom (1, 5, 10 ciklusa) i metodom urona.

Mjerenja su provedena metodom cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca, metodom linearne polarizacije, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom te pomoću optičkog mikroskopa.

Metodom cikličke voltametrije dobivene su prve informacije o ispitivanom sustavu te su uočljivi karakteristični pikovi za elektrodu od kositra u anodnom i katodnom dijelu krivulje na dobivenom voltamogramu.

Metoda linearne polarizacije pružila je općenit uvid u korozijsko ponašanje nezaštićene i zaštićene elektrode od kositra. Porast gustoće korozijske struje (j_{kor}) i smanjenje polarizacijskog otpora (R_p) karakteristično je za nezaštićenu elektrodu, kod zaštićene elektrode gustoće korozijske struje su snižene, a R_p se vidno povećao.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su dobiveni spektri prikazani u obliku Nyquistovih i Bodeovih prikaza. Spektri su analizirani korištenjem opisanih električnih ekvivalentnih krugova. Polarizacijski otpor određen je kao suma pojedinačnih otpora električnog ekvivalentnog kruga i korišten je kao mjera zaštite od korozije.

Za određivanje gustoće korozijske struje, korozijskog potencijala i nagiba Tafelovih pravaca korištena je metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca. Iz dobivenih grafičkih i tabličnih prikaza vidljivo je da vrijednosti gustoće anodnih i katodnih korozijskih struja opadaju u odnosu na nezaštićenu elektrodu te se to očituje u porastu korozijske otpornosti Sn elektrode.

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom i snimkama optičkog mikroskopa dokazana je postojanost i prionjivost zaštitnog filma masnih kiselina koji je na površinu elektrode od kositra nanesen pomoću dvije metode.

Elektrode čije su površine zaštićene filmom masne kiseline formiranim korištenjem obiju metoda su pokazale veću otpornost prema korozijskom djelovanju NaCl - a. Najbolje rezultate i najveću otpornost prema koroziji pokazala je elektroda od kositra zaštićena SA filmom formiranim *dip – coating* metodom (10 ciklusa). Rezultatima ovog završnog rada potvrđena je učinkovitost i visokopostotna djelotvornost obiju masnih kiselina i obiju metoda nanošenja.

5. LITERATURA

[1] URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html , (1. 7. 2018)

[2] URL: http://www.theodoregray.com/Periodictable/Samples/SnSe/s12s.JPG , (1. 7. 2018.)

[3] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, **1995**, str. 844.

[4] E. Stupnišek – Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2007**

[5] L. L. Sheir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion 1, Butterworth Heinemann, Oxford, Engleska, **1994**.

[6] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Metalurški fakultet, Sisak, **2017**.

[7] V. S. Sastri, Green corrosion inhibitors, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, **2011**.

[8] J. O`M. Bockris, S. U. M. Khan, Surface electrochemistry, Plenum Press, **1993**.

[9] URL: http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_181_228.pdf , (26. 8. 2018.)

[10]N. Hackerman, A.C.Makrides, *Ind. Eng. Chem.*, **1993**, *46*, str.287.

[11] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University, Press, Oxford, **1986**.

[12]URL:https://www.researchgate.net/figure/Chemisorption-of-carboxylic-acid-on-surface_fig5_225994758 , (27. 8. 2018.)

[13] R. N. Rothon, Functional polymer and other modifiers, , in: Functional fillers for plastics. Ed. M. Xantos, 2nd edition, on line, Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.

[14] I. Jerković, Predlošci za predavanja iz Organske kemije I, 2014.

[15] URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/985#section=Top , (28. 8. 2018.).

[16] http://www.chem.latech.edu/~deddy/chem121/Lipids.htm , (28. 8. 2018.)

[17] URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5281#section=Top , (28. 8. 2018.).

[18]URL:https://www.google.hr/search?q=cikli%C4%8Dka+voltametrija&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwipjPSGocfdAhWIA8AKHU0AAYkQ_AUICygC&biw=1904&bih=956#imgrc=1BJ25xGtS1b5DM: , (2. 9. 2018.)

[19] M. Metikoš- Huković, Elektrokemija interna skripta, Zagreb, studeni **2007**, str. 315-316.

[20] PAR, Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, **2008**.

[21] A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, **2015.**

[22] I.Š. Rončević, Razvoj biograzgradivih metalnih implantata: utjecaj modifikacije površine na brzinu dekompozicije i biokomatibilnost, Doktorski rad, Prirodoslovno- matematički fakultet, Zagreb, **2013**, str. 11- 13, 18-19.

[23] D. Čudina, Utjecaj koncentacije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Zagreb, **2016.**

[24] A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, **2015.**

[25] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, *104*, str. 56.

[26] M. Stern, Corrosion, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, **1958**, *14*, str. 440.

[27]https://www.corrosionpedia.com/corrosion-assessment-8-corrosion-tests-that-help-engineers-mitigate-corrosion/2/1389 , (4. 9. 2018.)

[18] J.O. Bockins, A.K.N. Ready, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, **1981**, str. 682.

[29] C. Wagner, W.Traud, *Z. Elecrochem*., **1938**, *44*, str. 391.

[30] D. Čudina, Utjecaj koncentacije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Zagreb, **2016.**

[31]https://www.periodni.com/gallery/spektar_elektromagnetskog_zracenja.png ,(5. 9. 2018.)

[32]URL:http://www.rsc.org/learnchemistry/collections/spectroscopy/introduction#IRSpectroscopy , (5. 9. 2018.)

[33] https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy , (5. 9. 2018.)

[34] J. Katić, M. Metikoš- Huković, I.Šarić, M. Petravić, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, str. 222

[35] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, *109*, 3559.

[36] A. Raman, E. Gawalt, *Langmuir*, **2007**, *23*, 2284.

[37] M.A. Szymański, M.J. Gillan, *Surf. Sci*., **1996**, *367*,str. 135−148.

[38] M.S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E.S. Gawalt, D. Korakakis, L.A. Hornak, A.T. Timperman, *Langmuir*, **2007**, *23*, 2444.