

# Utjecaj polielektrolita na korozijske kinetičke parametre

---

Lovrić, Marija Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:651356>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marija Jelena Lovrić

# **UTJECAJ POLIELEKTROLITA NA KINETIČKE KOROZIJSKE PARAMETRE**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2022. godina



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i prof. dr. sc. Damira Hasenaya, te pod neposrednim voditeljstvom dr. sc. Danijela Namjesnika.

Diplomski rad izrađen je u okviru istraživačkog bilateralnog slovensko-hrvatskog projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Modulacija polifenolnog profila voća uslijed fizikalnih tretmana nakon branja (IPS-2020-01-6126).



## Zahvale

*Ovim putem se želim zahvaliti prije svega mentorima profesoru Davoru Kovačeviću i profesoru Damiru Hasenayu na ukazanom povjerenju, strpljenju i brojnim savjetima tijekom izrade ovog rada, ali i za vrijeme studiranja.*

*Hvala Danijelu za svu tehničku pomoć i podršku, kao i za program bez kojeg bi izrada ovog rada bila nemoguća.*

*Također se zahvaljujem asistentu Tinu Klačiću na pruženoj pomoći.*

*Veliko hvala cijeloj mojoj obitelji, ali prvenstveno mojim roditeljima na iznimnoj podršci i strpljenju za cijelo vrijeme trajanja mog studija, ali i kroz cijeli moj život.*

*Hvala svim mojim prijateljima koji su bili uz mene i za sve njihove riječi potpore. Veliko hvala Hrvoju za svu podršku i riječi ohrabrenja.*

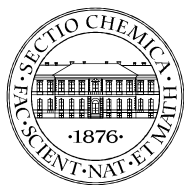


## Sadržaj

|  |               |
|--|---------------|
| <b>SAŽETAK .....</b>   | <b>IX</b>     |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>XI</b>     |
| <b>§ 1. UVOD .....</b>   | <b>1</b>      |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>                                  | <b>3</b>      |
| 2.1. Aluminij .....  | 3             |
| 2.2. Potenciodinamička polarizacija .....                              | 14            |
| 2.3. Limunska kiselina .....   | 17            |
| 2.4. Perklorna kiselina .....  | 19            |
| 2.5. Polielektroliti .....   | 20            |
| <b>§ 3. MATERIJALI I METODE .....</b>                                  | <b>22</b>     |
| 3.1. Kemikalije i priprema otopina .....                               | 22            |
| 3.2. Konstrukcija elektrokemijskog reaktora .....                      | 23            |
| 3.3. Priprema radne elektrode .....                                    | 24            |
| 3.4. Protuelektroda .....  | 25            |
| 3.5. Referentna elektroda .....  | 25            |
| 3.6. Potenciodinamička polarizacija .....                              | 25            |
| 3.7. Mikroskopija atomskih sila (AFM) .....                            | 26            |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                 | <b>27</b>     |
| 4.1. Karakterizacija radne elektrode .....                             | 27            |
| 4.2. Potenciodinamička polarizacija .....                              | 30            |
| 4.3. Ovisnost kinetičkih korozivskih parametara o pH vrijednosti ..... | 38            |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>  | <b>44</b>     |
| <b>§ 6. LITERATURNI IZVORI .....</b>                                   | <b>45</b>     |
| <b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>  | <b>XLVIII</b> |







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### UTJECAJ POLIELEKTROLITA NA KINETIČKE KOROZIJSKE PARAMETRE

Marija Jelena Lovrić

U sklopu ovog rada ispitivano je elektrokemijsko ponašanje aluminija u otopinama limunske i perklorne kiseline pri različitim pH vrijednostima, bez i s dodatkom natrijevog poli(stiren-sulfonata). Cilj istraživanja je određivanje utjecaja prisutnosti natrijevog poli(stiren-sulfonata) u otopinama, na kinetičke korozijske parametre. Za određivanje kinetičkih korozijskih parametara korištena je metoda potenciodinamičke polarizacije. Za karakterizaciju površine aluminija prije elektrokemijskih mjerenja korištena je metoda mikroskopije atomskih sila. Određen je utjecaj pH vrijednosti otopina na kinetičke korozijske parametre. S obzirom na utjecaj pasivnih oksidnih filmova na koroziju aluminija ispitan je utjecaj prisutnosti polielektrolita na pasivaciju aluminija i potencijalno inhibitorско djelovanje polielektrolita. Dokazano je da prisutnost natrijevog poli(stiren-sulfonata) utječe na kinetičke korozijske parametre. U otopinama s limunskom kiselinom prisutnost polielektrolita ima sinergijski efekt, pojačava koroziju aluminija te djeluje na stabilnost oksidnog filma na površini metala. U otopinama s perklornom kiselinom vidljiv je inhibicijski utjecaj, ali i adsorpcija polielektrolita na površinu aluminija što utječe na stabilnost oksidnog filma.

(48 stranica, 28 slika, 7 tablica, 47 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: aluminij, korozija, kinetički korozijski parametri, limunska kiselina, polielektroliti, perklorna kiselina

Mentori: prof. dr. sc. Davor Kovačević i prof. dr. sc. Damir Hasenay

Neposredni voditelj: dr. sc. Danijel Namjesnik

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
  2. doc. dr. sc. Jasmina Rokov Plavec
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: prof. dr. sc. Branimir Bertoša

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### EFFECT OF POLYELECTROLYTES ON CORROSION KINETIC PARAMATERS

Marija Jelena Lovrić

In this thesis, electrochemical behaviour of aluminum in citric and perchloric acid solutions, at different pH values, with or without added sodium poly(styren sulfonate) was studied. The goal of the research was determining the impact of presence of sodium poly(styren sulfonate) in solutions on kinetic corrosion parameters. The potentiodynamic polarization method was used for that purpose. The atomic force microscopy was used to characterize the aluminum surface before electrochemical measurements. The influence of solution pH on kinetic corrosion parameters was determined. Considering the influence of passive oxide films on the corrosion of aluminum, the influence of the presence of polyelectrolytes on the passivation of aluminum and the potential inhibitory effect of polyelectrolytes was investigated. The presence of sodium poly(styrene sulfonate) has been shown to affect kinetic corrosion parameters. In solutions with citric acid, the presence of polyelectrolytes has a synergistic effect, enhances the corrosion of aluminum and affects the stability of the oxide film. In solutions with perchloric acid, the inhibitory effect is visible, but also the adsorption of polyelectrolytes on the aluminum surface, which affects the stability of the oxide film.

(48 pages, 28 figures, 7 tables, 47 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aluminum, citric acid, corrosion, kinetic corrosion paramaters, polyelectrolytes, perchloric acid

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Professor and Dr. Damir Hasenay, Professor

Assistant mentor: Dr. Danijel Namjesnik

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Professor
  2. Dr. Jasmina Rokov Plavec, Assistant Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Branimir Bertoša, Professor

Date of exam: 25<sup>th</sup> of February 2022



## § 1. UVOD

Aluminij je jedan od najkorištenijih metala u suvremenom svijetu. Njegova svojstva, prije svega njegova lakoća je jedan od glavnih razloga za njegovo korištenje. Drugo veoma bitno svojstvo je otpornost na koroziju pa se zbog toga vrlo često koristi u industriji. Zbog amfoternih svojstava aluminija na površini metala dolazi do stvaranja pasivnog oksidnog filma koji igra veliku ulogu u otpornosti aluminija na koroziju. Oksidni filmovi mogu biti različite debljine i morfologije pa tako mogu imati i različita zaštitna svojstva. Svojstva i ponašanje oksidnih filmova znatno utječu na elektrokemijske procese na aluminiju. Vrsta oksidnog filma, a time i njegova svojstva uvelike ovise o svojstvima elektrolita u kojem se on formira. Tako prisutnost različitih iona u otopini elektrolita može utjecati ne samo na elektrokemijske procese na aluminiju nego i na površinske.

S obzirom da je korozija elektrokemijski proces, ponašanje aluminija u elektrolitima se može objasniti upotrebom elektrokemijskih metoda kao što je potenciodinamička polarizacija. Ta metoda daje uvid u kinetiku i mehanizam odvijanja procesa korozije, tj. određivanje tzv. korozijskih kinetičkih parametara kao što su korozijski potencijal ( $E_{\text{corr}}$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{\text{corr}}$ ), anodni i katodni nagibi Tafelovih pravaca ( $b_a$  i  $b_k$ ) te polarizacijski otpor ( $R_p$ ).

Budući da na granici metal/otopina dolazi do stvaranja električnog dvosloja koji utječe na korozijske procese, bitno je poznavati svojstva električnog dvosloja. Stabilnost oksidnog filma na aluminiju pa time i njegova otpornost na koroziju je ovisna o pH vrijednosti. Otpornost aluminija na koroziju uvelike ovise i o prirodi iona koji se nalaze u otopini. S obzirom da može doći i do površinskih procesa poput adsorpcije, priroda iona utječe i na svojstva oksidnog filma pa time i na kinetičke korozijske parametre.

Polielektroliti su po definiciji makromolekule kod kojih je prisutan znatan udio konstitucijskih (gradivnih) jedinica koje sadrže ionske i/ili lako ionizirajuće skupine. Mogu biti pozitivnog ili negativnog naboja. Prisutnost polielektrolita kao i njihova svojstva mogu imati utjecaj na površinske procese na metalu, pa time i na koroziju metala.

Cilj ovog istraživanja svodi se na ispitivanje kako natrijev poli(stiren-sulfonat) djeluje na pasivaciju aluminijske u korozivnom mediju te kako njegova prisutnost utječe na korozijske kinetičke parametre. Na taj način moguće je procijeniti i njegovo potencijalno djelovanje kao inhibitora. U cilju određivanja navedenih utjecaja istraživanje je usmjereno na usporedbu kinetičkih korozijskih parametara u otopinama limunske i perklorne kiseline bez i s dodatkom natrijevog poli(stiren-sulfonata) pri različitim pH vrijednostima. Istraživanja su provedena metodom potenciodinamičke polarizacije pri sobnoj temperaturi te uz propuhivanje inertnim plinom.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Aluminij

#### 2.1.1. *Kemijska i fizikalna svojstva aluminija*

Aluminij je kao element treći prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori nakon kisika i silicija. U periodnom sustavu elemenata nalazi se u III.B skupini. Ima relativnu atomsku masu od  $26,982 \text{ g mol}^{-1}$  i elektronsku konfiguraciju  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ . On je u svojim spojevima uvijek trovalentan tj. kao ion  $\text{Al}^{3+}$ . Nikad se ne pojavljuje kao elementarna tvar u prirodi nego je većinom u obliku spojeva kao što su alumosilikati. Za industrijsko dobivanje aluminija se koristi pretežno ruda boksit. Boksit je sastavljen od aluminij hidroksida i često onečišćen različitim količinama hidratiziranih oksida željeza (III) i silicija.

Čisti aluminij se dobiva elektrolizom otopine čistog aluminij (III) oksida te se postupak može podijeliti na dva dijela: dobivanje čistog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz rude te njegova elektroliza. Kao element ima amfoterna svojstva, pa kao kation tvori različite aluminijeve soli, a kao anion aluminate. Čisti aluminij kao metal je mekan te bijel poput srebra. Vrlo je lagan te dobro vodi električnu struju. Fizikalna svojstva aluminija prvenstveno ovise o njegovoj čistoći, načinu obrade te temperaturi. Vrlo lako stvara legure s drugim metalima čime se poboljšavaju njegova mehanička svojstva. Aluminij i njegove legure su slabo paramagnetični.

Standardni elektrodni potencijal pri temperaturi 298 K je  $-1,676 \text{ V}$ . Zbog takvih svojstava očekivalo bi se da se vrlo lako oksidira i stvara spojeve. Međutim oksidacija aluminija se vrlo brzo zaustavlja zbog stvaranja oksidnog zaštitnog sloja na površini metala.

Otapa se u neoksidirajućim kiselinama, tj. u kiselinama koje razaraju pasivni oksidni sloj te ga pritom opet ne stvaraju. Otapanjem aluminija u lužinama nastaju aluminati. Otpornost aluminija od vanjskog štetnog utjecaja može se povećati anodnom oksidacijom pri čemu se podebljava zaštitni oksidni sloj na površini aluminija.<sup>1</sup>



Tablica 2.1: Fizikalna svojstva aluminija visoke čistoće<sup>2</sup>

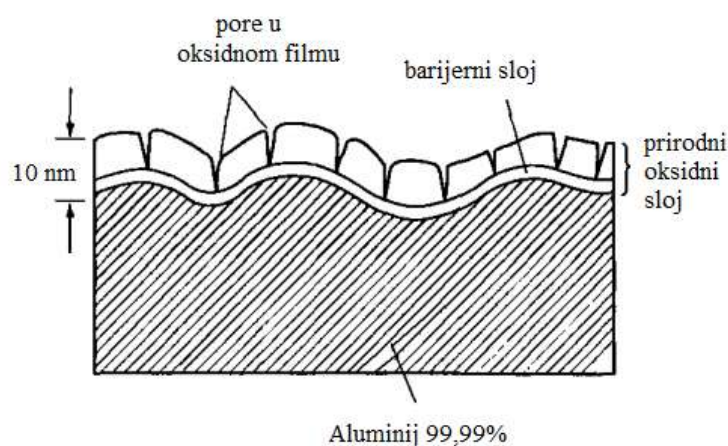
| Svojstvo                | Vrijednost                                     |
|-------------------------|--|
| Konstanta rešetke       | $4,0496 \cdot 10^{-10}$ m pri 298 K            |
| Gustoća <sub>(s)</sub>  | $2699 \text{ kg m}^{-3}$                       |
| Gustoća <sub>(l)</sub>  | $2357 \text{ kg m}^{-3}$ pri 973 K             |
| Koeficijent ekspanzije  | $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pri 293 K    |
| Temperaturna provodnost | $239 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pri 298K |
| Električna provodnost   | $36,9 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-2}$             |
| Talište                 | 933,47 K                                       |
| Vrelište                | 2767 K   |
| Toplinski kapacitet     | $0,9 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$          |

Aluminij ima veliku toplinsku vodljivost (50 do 60 % vodljivosti bakra) i električnu vodljivost.

### 2.1.2. Pasivni oksidni sloj aluminija

Spontano formirani pasivni oksidni film na aluminiju na zraku na sobnoj temperaturi ima debljinu reda veličine do 10 nm. Kao što je prikazano na slici 2.1. on se sastoji od dva sloja. Unutarnji oksidni sloj uz samu površinu metala je kompaktni amorfni barijerni sloj čija debljina ovisi isključivo o temperaturi. Njega pokriva deblji, porozniji sloj hidratiziranog oksida.

Većinom kada se govori o procesima korozije aluminija misli se na istraživanja kemijskih svojstava ovakvih oksidnih filmova. Pri nižim temperaturama prevladavajući oblik koji nastaje korozijom je  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dok je pri višim temperaturama to  $\text{AlO}(\text{OH})^{2-4}$ .

Slika 2.1. Shema pasivnog oksidnog filma koji nastaje na aluminiju<sup>2</sup>

### 2.1.3. Korozija

Korozija predstavlja spontan proces trošenja metala uzrokovanog djelovanjem okoline na površinu metala pri čemu on s termodinamičkog stajališta prelazi u svoje stabilnije stanje što je praćeno negativnom promjenom Gibbsove energije. Na metalu dolazi do brojnih kemijskih i elektrokemijskih promjena pri čemu metal prelazi iz svog elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi pa se može reći da je korozija suprotan proces onome dobivanja metala iz ruda. Redukcijski potencijal metala je najvažnije svojstvo koje utječe na koroziju na način da je otpornost metala prema koroziji manja što je njegov redukcijski potencijal negativniji.

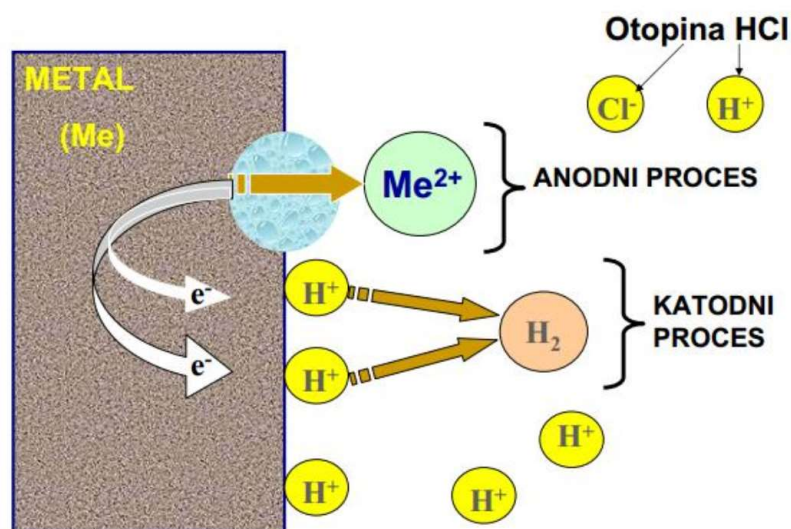
Korozija prema mehanizmu korozijskog djelovanja može biti kemijska i elektrokemijska.<sup>4-7</sup>

#### 2.1.3.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je najčešće oksidacija metala pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve. Kod kemijske korozije reakcije se odvijaju prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija.

#### 2.1.3.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je tip korozije koja se zbiva u događaju u otopinama elektrolita. Kad je metal uronjen u elektrolit, zbog lokalne razlike potencijala na površini istog metala, metal se može ponašati i kao anoda i kao katoda, uslijed čega će se stvarati mikrogalvanski članci. Kako metali nisu potpuno čisti, već predstavljaju legure čija je površina elektrokemijski nehomogena, dolazi do stvaranja mikrogalvanskih članaka pa time i korozije na mikroanodnim i mikrokatodnim mjestima. Na mikroanodnim mjestima će doći do otapanja metala dok na mikrokatodnim mjestima dolazi do izlučivanja vodika. Na anodnim mjestima doći će do otapanja metala, a molekule kisika ili vodika izlučivat će se na katodnim mjestima.<sup>8</sup>



Slika 2.2. Elektrokemijska korozija metala

Na koroziju metala u vodenim otopinama utječu:

- pH
- otopljeni kisik i/ili drugi plinovi
- tvrdoća vode
- temperatura
- otopljene soli
- prisutnost sumpora, čistog ili u različitim kemijskim spojevima
- prisutnost mikro i makroorganizama

Metalni atom disocira u kation i periferne elektrone pri čemu se kation otpušta u otopinu. Elektrokemijska reakcija se događa kada postoji transfer električnog naboja (elektrona) između metala (elektroda) i vodene otopine u kojoj se nalaze razne vrste iona (elektrolit). Na prijelazu između dvije faze (metal i otopina), metalni ioni mogu neovisno prelaziti iz jedne faze u drugu. Ovaj transfer predstavlja prijenos električnog naboja, tj. električnu struju  $i_a$  koja prelazi sa metala u otopinu. Po definiciji to je anodna struja koja odgovara oksidaciji. Budući da slobodni elektroni nisu sastavni dio vodene faze, oni ne mogu slobodno prijeći u tu fazu. Oni se fiksiraju

na elementarne čestice u vodenoj fazi te tako smanjuju električni naboj čestice te na takav način rade redukciju i predstavljaju po definiciji katodnu struju  $i_k$ .<sup>4</sup>

### 2.1.3.3. Tipovi korozije prema korozivnom mediju

Prema mediju u kojem se odvija, korozija može biti:

- atmosferska korozija
- korozija u tlu
- korozija u elektrolitima i neelektrolitima

#### Atmosferska korozija

Najčešća vrsta korozije aluminijske je atmosferska korozija do koje dolazi ako je aluminij izložen elementima u prirodi. Može se podijeliti na tri tipa ovisno o razini vlažnosti okoliša: suha, mokra i vlažna atmosferska korozija što prvenstveno ovisi o geografskoj lokaciji.

Drugi faktori koji utječu na doseg atmosferske reakcije su smjer vjetrova i temperature, kao i prisutnost te koncentracija različitih onečišćivača.

### 2.1.3.4. Tipovi korozije prema obliku

Prema obliku korozijskog napada korozija može biti

- uniformna korozija
- lokalna korozija (galvanska, *pitting*, korozija u procjepu)

#### Uniformna korozija

S obzirom na prirodu aluminijske, ako je on izložen jako kiselim ili bazičnim medijima te se promjene događaju uniformno preko cijele površine izloženog metala govori se o uniformnoj koroziji. Ona je rezultat kontinuiranog pomjeranja anodnih i katodnih područja u kontaktu sa elektrolitom. Tipični primjer ovog tipa korozije je hrđanje aluminijskih ploča u kiselom mediju.<sup>9</sup>

### Galvanska korozija

Do galvanske korozije dolazi ako postoji električni kontakt metala s plemenitijim metalom ili nemetalnim vodičem u vodljivom sustavu. Ona pretežno ovisi o katodnoj reakciji te o samom metalu koji se nalazi u kontaktu s aluminijem. Shodno tome efikasnost katodne reakcije određuje brzinu korozije, pri čemu ona ovisi o standardnom redukcijskom potencijalu, tj. ona je tim veća što je drugi metal udaljeniji na ljestvici od aluminija. Najčešći primjer galvanske korozije aluminijevskih legura su sustavi u kojima se uz aluminij nalaze čelik ili bakar, ali i ako je aluminij izložen vodi u kojoj se nalazi natrijev klorid. Galvanska korozija aluminija je često blaga, osim ako se nalazi u otopini koja ima veliku provodljivost.

### *Pitting* korozija

*Pitting* korozija je fenomen koji se događa na aluminiju u vidu malih rupica na površini metala. Pretežno se događa u uvjetima gdje aluminij dolazi u kontakt s kloridnim anionima. S obzirom da do *pitting* korozije dolazi ako je potencijal metala veći od otopine u kojoj se nalaze kloridni ioni, oni se od nje mogu zaštititi katodnom polarizacijom.<sup>6,10,11</sup>

### Korozija u procjepu

Korozija u procjepu (eng. *crevice corrosion*) je oblik korozije vrlo sličan *pitting* koroziji. Na površini aluminija koji je u kontaktu s nemetalnim materijalom može doći do pojavljivanja procjepa uslijed razlike u koncentraciji kisika, pH vrijednosti elektrolita ili koncentraciji klorida. U procjepu može doći do nakupljanja korozivnog elektrolita ili kloridnih aniona pri čemu dolazi do smanjenja pH. Dolazi do povećanog anodnog otapanja aluminija, tj. ubrzavanja korozije.<sup>12,13</sup>

#### 2.1.4. Električni dvosloj

Na granici čvrsto/tekuće (metal/otopina) nastaje električni dvosloj čija je debljina reda veličine 10 nm. Uranjanjem metala u vodenu otopinu lokalno remeti raspored molekula i iona, te na taj način mijenja distribuciju električnog naboja u dvosloju. Porijeklo razlike potencijala između elektrode i otopine je transfer električnog naboja na granici metal/otopina ili adsorpcija vrsta u otopini na površinu metala. Svojstva električnog dvosloja određuju korozijske procese.<sup>4</sup>

## 2.1.4.1. Elektrokemijske reakcije korozije aluminiija

Oksidacija aluminiija u vodi,



redukcija  $\text{H}^+$  iona u kiselom i neutralnom mediju

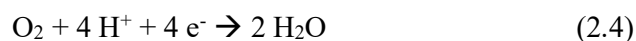


$\text{H}^+$  ioni su rezultat disocijacije vode.

Redukcija kisika otopljenog u vodi u neutralnom ili bazičnom mediju



u kiselom mediju

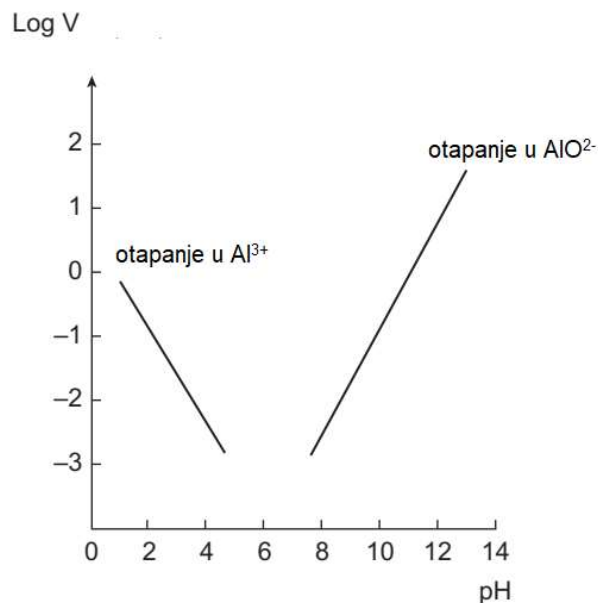


Kisik otopljen u vodi znatno utječe na brzinu i vrstu korozije metala. Međutim s obzirom na pasivni oksidni sloj aluminiija koji regulira koroziju prisustvo kisika ima drugačiji utjecaj. Pasivni oksidni sloj aluminiija je sličan amorfnom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koji se u oksidirajućem mediju stvara reakcijom



## 2.1.5. Pasivacija aluminiija i pH vrijednost

Vrijednost pH je veoma bitan faktor otpornosti metala na koroziju u vodenim otopinama. Dokazano je da čelik ima slabu otpornost u jako kiselim otopinama, dok aluminij ima slabu otpornost u jako bazičnom okruženju. S obzirom na pH treba uzeti u obzir stabilnost oksidnog filma i brzinu otapanja aluminiija.

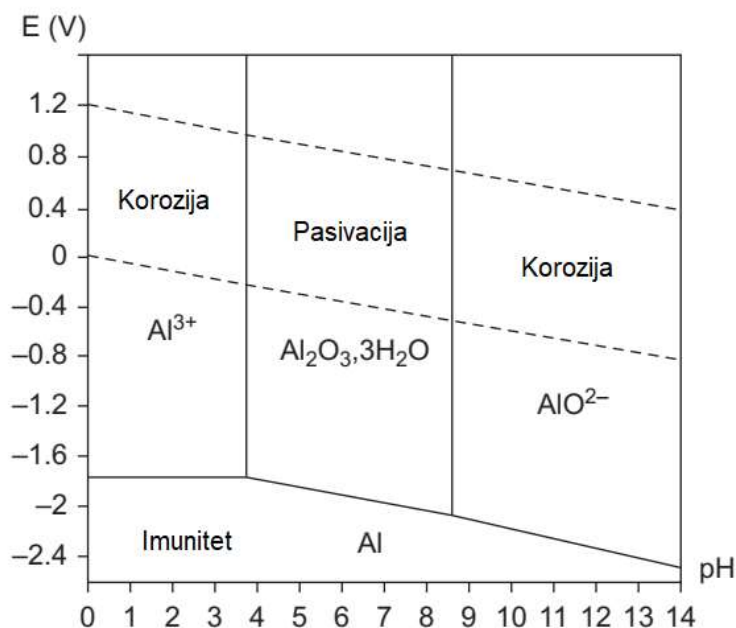
Slika 2.3. Utjecaj pH na pasivaciju aluminija<sup>4</sup>

Pasivacija aluminija je povezana sa stabilnosti pasivnog oksidnog filma koji prekriva površinu metala, koji uvelike ovisi o pH vrijednosti. Oksidni film je najstabilniji u rasponu pH od 5 do 8. Stabilnost oksidnog filma je najniža u jako kiselom i bazičnom pH s obzirom na amfoterna svojstva aluminijevog oksida čime se nalaže da se brzina narušavanja oksidnog filma povećava pri ekstremnim pH.

Međutim priroda aniona koji su se nalaze u vodenim otopinama je bitan faktor u razmatranju otpornosti aluminija na koroziju. Pri tome u kiselom pH, brzina otapanja aluminija ovisi primarno o prirodni kiseline, tj. aniona dok u bazičnom pH ovisi o prirodni kationa koje se nalazi u vodenoj otopini.<sup>3,10,14-16</sup>

#### 2.1.6. Elektrokemijska ravnoteža - Pourbaix dijagrami

Pourbaix je došao na ideju da napravi popis svih kemijskih i elektrokemijskih reakcija koje se događaju između metala i otopine te definira područja stabilnosti kemijskih vrsta kao funkciju pH i potencijala.

Slika 2.4. Pourbaix dijagram korozije aluminija<sup>2,4</sup>

Na dijagramu se vidi ravnoteža

- između čvrstih vrsta
- između dvije vrste u otopini
- između čvrstih vrsta i vrsta u otopini

Vidljive su domene koje predstavljaju moguća stanja i vrste koje se nalaze u tim domenama. Ovi dijagrami su veoma limitirani s obzirom da se koriste veoma razrijeđene otopine reda veličine  $10^{-6}$ , i referiraju se na savršene uvjete, tj. na kemijski čistu vodu pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  i za metal visoke čistoće.

### 2.1.7. Površinski koordinacijski procesi

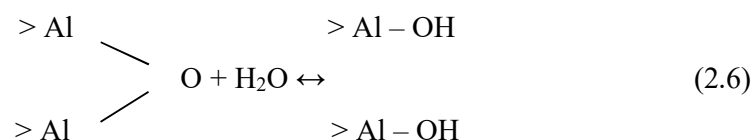
#### 2.1.7.1. Hidratacija

S obzirom na ulogu procesa koji se odvijaju na granici faza aluminijev oksid/elektrolit na ponašanje aluminija prekrivenog pasivnim oksidnim filmom, može se primijetiti da uranjanjem aluminija u vodenu otopinu elektrolita najčešće dolazi do podebljavanja oksidnog



filma koji se formirao na zraku pri čemu može doći i do transformacije filma u vidu sastava i strukture. Tijekom takvog procesa mogu nastati vrste različitog stupnja oksidacije kao što su  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ovakvo ponašanje oksida značajno ovisi o vrsti elektrolita, tj. o koordinacijskoj sposobnosti aniona u otopini da stvara vezu s površinskim oksidom.

Hidratacija Al - O veze u oksidnom filmu, tj. adsorpcija molekula vode na površinu oksidnog odvija se prema shemi:



pri čemu  $> \text{Al}$  označava mjesta na površini aluminija koja su vezana za unutarnji sloj oksida. Može se zaključiti da dolazi do hidroksilacije površine, pri čemu hidroksilne grupe na površini oksida mogu disocirati te dolazi do stvaranja naboja na površini oksida.

#### 2.1.7.2. Adsorpcija

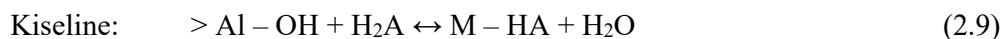
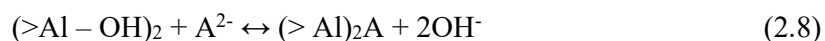
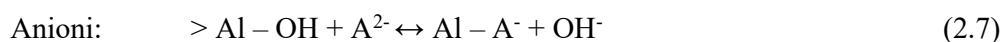
S obzirom da svojstva električnog dvosloja na granici metal/otopina uvelike utječu na korozijske procese, ako dolazi do adsorpcije iona iz otopine na površinu metala to utječe na vrstu korozijskih procesa te brzinu korozije. Zbog takvog utjecaja adsorpcija različitih iona na površinu aluminija prekrivenog pasivnim oksidnim filmom može imati inhibicijski utjecaj na koroziju, tj. može štititi oksidni film od otapanja. S obzirom da su većina elektrolita vodene otopine i da je površina aluminija u velikoj mjeri hidratizirana, na površini metala se mogu nalaziti površinski kompleksi različitih naboja. S obzirom na amfoterno svojstvo hidratiziranog oksidnog filma površinski kompleksi mogu biti  $> \text{Al} - \text{OH}_2^+$ ,  $> \text{Al} - \text{OH}$  i  $> \text{Al} - \text{O}^-$  te koji kompleks prevladava ovisi o pH vrijednosti.

Postojanje takvih nabijenih kompleksa na površini aluminijeva oksida omogućava adsorpciju iona iz otopine. Ako su adsorbirani ioni agresivni može doći i do pojačanog otapanja (u slučaju adsorpcije kloridnih aniona dolazi do *pitting* korozije). Kompleksirajući organski ligandi (npr. citratni ioni) se također mogu adsorbirati pa tako na korozijske procese utječe kemisorpcija organskih liganada, ali i njihovo površinsko kompleksiranje). Tip adsorpcije i

njena efektivnost se određuje adsorpcijskim izotermama pa se tako može odrediti i efektivnost potencijalnog inhibitora koji je adsorbiran na površinu metala.

### 2.1.7.3. Površinsko kompleksiranje

Procesi kompleksiranja kako u otopini pa tako i na površini mogu znatno utjecati na elektrokemijsko ponašanje aluminijskog oksida, a prvenstveno na njegovo korozivno otapanje. Iz literature je poznato da anioni organskih kiselina (npr. u vodenim otopinama) predstavljaju snažne kompleksirajuće ligande za  $Al^{3+}$  ion koji se nalazi u otopini. Oni stvaraju stabilne komplekse različite strukture koja ovisi o pH vrijednosti otopine, koncentraciji  $Al^{3+}$  iona i liganda u otopini te njihovom omjeru. S obzirom na amfoterna svojstva hidratiziranog aluminijskog oksida ili oksidnog filma na aluminiju može doći do površinskog kompleksiranja na aluminiju. Da bi se objasnilo ponašanje aluminijskog oksida koji je prekriven oksidnim filmom u otopini u kojoj su prisutni kompleksirajući ligandi potrebno je razumjeti vezanje aniona organskih kiselina i nedisociranih molekula kiselina na hidratiziranu površinu aluminijskog oksida.



Istraživanja su pokazala da postoji korelacija između topljivosti aluminijskog oksida i stabilnosti površinskih kompleksa što nalaže da se utjecaj površinski kompleksa u korozivnim procesima na aluminiju može odrediti određivanjem konstanti ravnoteže gore navedenih reakcija.

### 2.1.8. Vrste oksidnih filmova na aluminiju

Ovisno o uvjetima nastajanja, prvenstveno o vrsti elektrolita, na aluminiju mogu nastati dvije vrste oksidnih filmova: barijerni i porozni tip.

**Barijerni tip** oksidnog filma nastaje u vodenim otopinama elektrolita koje nemaju sposobnost otapanja novonastalog filma. On je vrlo tanak i kompaktan, visokootporan i vrlo dobro prijanja na površinu metala, a najčešće se sastoji od različitih vrsta aluminijskih hidroksida i oksida. Njegova struktura ovisi i o uvjetima nastajanja, pa tako on može nastati

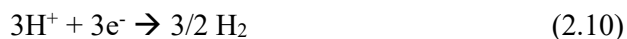
spontano na zraku ili u vodenoj otopini elektrolita, ali i elektrokemijski anodnom polarizacijom metala. Anodnom polarizacijom aluminijskog filma u uvjetima konstantne struje dolazi do uniformnog podebljanja barijernog filma uz porast anodnog potencijala.

**Porozni tip** oksidnog filma je relativno debeo i niskootporan za razliku od barijernog. On se sastoji od dva sloja: unutarnjeg barijernog sloja uz samu površinu metala i vanjskog poroznog sloja koji ima pravilnu strukturu i morfologiju. Ovaj tip filma nastaje u otopinama elektrolita koje mogu otopiti nastali oksidni film. Njegovu strukturu čine heksagonalne strukture s porama u oksidnom filmu čija veličina i broj ovise o uvjetima nastajanja filma te o vrsti elektrolita.<sup>17–20</sup>

## 2.2. Potenciodinamička polarizacija

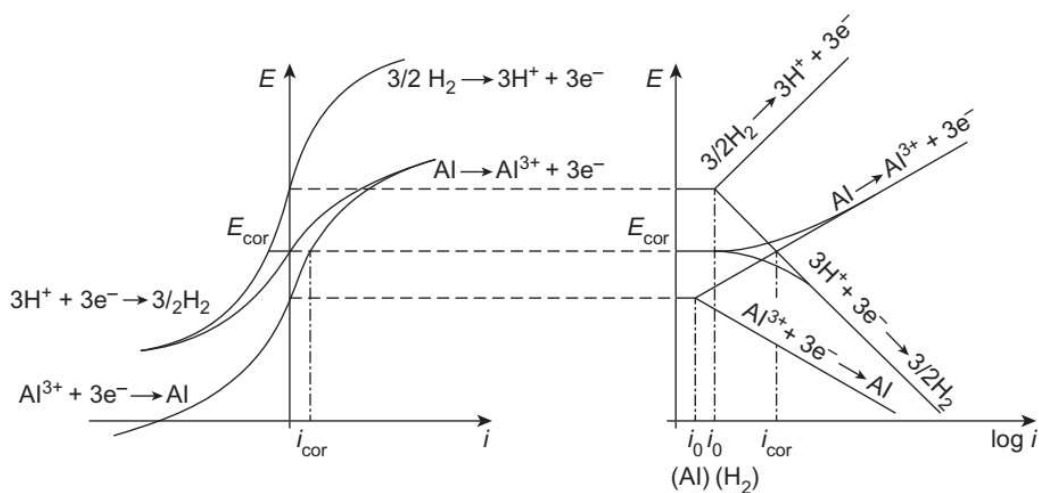
Potenciodinamička polarizacija je jedna od brojnih elektrokemijskih metoda koja se koristi za određivanje mehanizama korozije pa je time i jedna od glavnih metoda za određivanje kinetičkih korozijskih parametara. Za provođenje potenciodinamičkih mjerenja koriste se potencioštati koji održavaju potencijal sustava u određenom rasponu te mjere jakost proizvedene struje. Pri tome je bitna brzina promjene potencijala izražena u mV/s. Kao rezultat potenciodinamičke polarizacije dobiju se polarizacijske krivulje koje se opisuju proizvedenu struju kao funkciju varijacije potencijala kojim je djelovano na uzorak. U vodenim otopinama polarizacijska krivulja je suma dvije elektrokemijske reakcije:

- Katodna krivulja – redukcija vodika



- Anodna krivulja – oksidacija aluminijskog filma



Slika 2.5. Polarizacijske krivulje aluminija<sup>4</sup>

Polarizacijske krivulje se koriste za određivanje korozivne struje  $i_{\text{corr}}$  u području potencijala otvorenog strujnog kruga (*open circuit potential*, OCP). Korozivna struja se može mjeriti na dva načina:

- pomoću Tafelovih pravaca
- pomoću polarizacijskog otpora

### 2.2.1. Tafelovi pravci

Kada je reakcija limitirana aktivacijskom fazom, tj. otpuštanjem iona, jakost struje na radnoj elektrodi je povezana sa OCP korozivnim potencijalom  $E_{\text{corr}}$  prema Butler-Volmerovom zakonu elektrokemijske kinetike

$$E = \beta \log i + K \quad (2.12)$$

$$E_0 = E_{\text{corr}} \quad (2.13)$$

Parametri za mjerenje korozijskog potencijala

- vrijeme uranjanja
- temperatura
- propuhivanje
- miješanje
- područje mjerenja potencijala

1905. godine Tafel je dokazao da postoji linearna ovisnost između logaritma jakosti struje i potencijala u području 150 - 200 mV udaljenog od OCP pa se to naziva Tafelovo područje, a linearna ovisnost se naziva Tafelov pravac. Kasnije je Stern dokazao da produženi Tafelovi pravci imaju sjecišta pri  $E_{\text{corr}}$  i ta točka odgovara korozijskoj struji  $i_{\text{corr}}$ .<sup>4,21,22</sup>

Analiza potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja i određivanje osnovnih elektrokemijskih parametara prikazano je na slici 2.6. Na temelju ovih rezultata, pored gustoće struje korozije,  $j_{\text{corr}}$  i korozijskog potencijala,  $E_{\text{corr}}$ , moguće je odrediti nagibe katodnog,  $b_k$  i anodnog,  $b_a$  pravca, te vrijednost polarizacijskog otpora,  $R_p$ . Nagibi Tafelovih pravaca definirani su jednadžbama (2.14) i (2.15), a polarizacijski otpor jednadžbom (2.16).

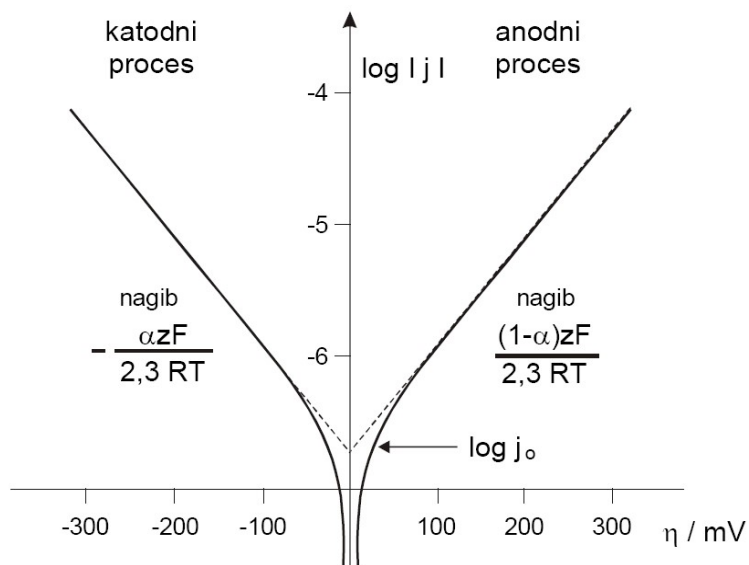
$$b_k = -2,3RT / \alpha zF \quad (2.14)$$

$$b_a = 2,3RT / (1 - \alpha)zF \quad (2.15)$$

Polarizacijski otpor,  $R_p$ , definiran je kao nagib polarizacijske krivulje na korozijskom potencijalu i izračunava se iz nagiba tangente prema jednadžbi:

$$R_p = \Delta E / \Delta i = b_a \cdot b_k / 2,3 (i_{\text{corr}}) \cdot (b_a + b_k) \quad (2.16)$$

gdje su  $b_a$  i  $b_k$  anodne i katodne Tafelove konstante, koje se određuju iz nagiba linearnih dijelova anodne i katodne krivulje Tafelovog dijagrama.  $E_{\text{corr}}$  predstavlja potencijal korozije, a  $j_{\text{corr}}$  gustoću struje korozije. Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora to je manja gustoća korozijske struje odnosno manja je brzina korozije.<sup>6,22</sup>

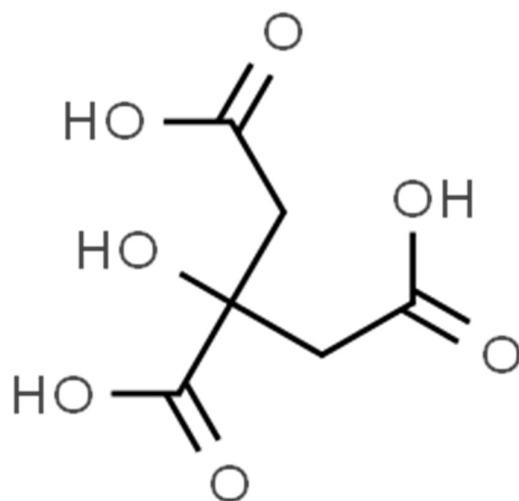


Slika 2.6. Tafelov dijagram

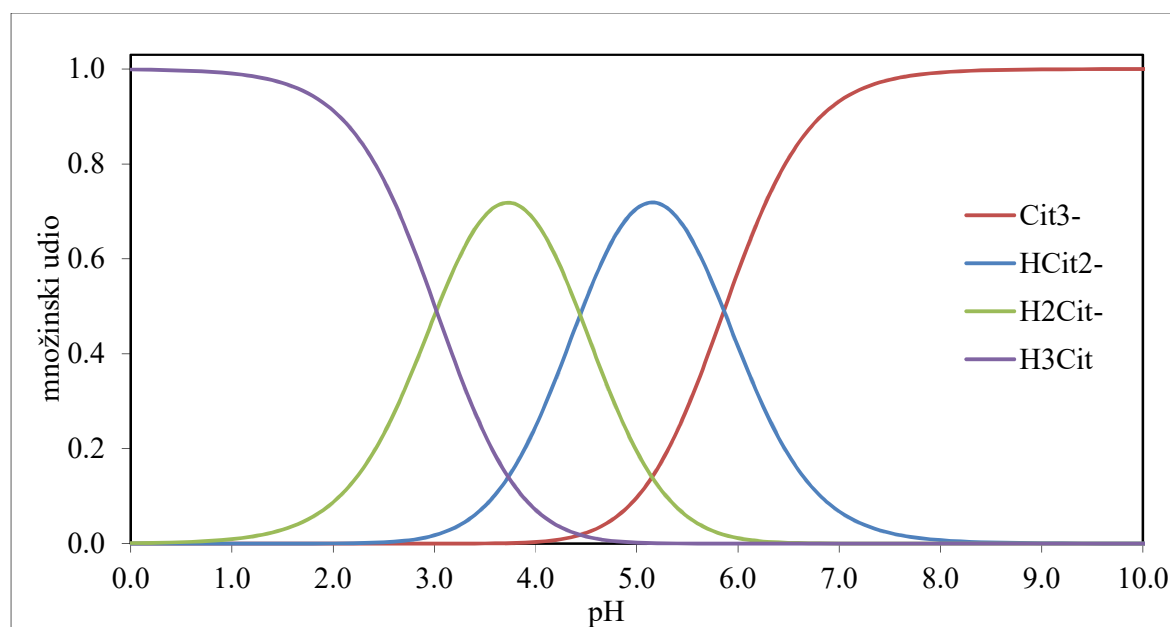
### 2.3. Limunska kiselina

Limunska kiselina  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ili 2-hidroksi-1,2,3-trikarboksilna kiselina je prirodni sastojak mnogih biljnih i životinjskih materijala te fizioloških tekućina. U najvećim količinama u prirodi se nalazi u citrusnom voću, ali se u znatnim količinama nalazi i u krvi, kostima te ljudskom mlijeku. Ima važnu ulogu u metabolizmu pri čemu je bitno spomenuti Krebsov ciklus. Ima relativnu molekularnu masu  $192,12 \text{ g mol}^{-1}$  i dobro je topljiva u vodi.

Limunska kiselina kao kemikalija se može naći u dva oblika: bezvodni i monohidrat. Pri tome je u obliku bezbojnih kristala (monohidrat) ili bijelog praha (bezvodni oblik) bez mirisa i kiselog okusa. Temperatura prijelaza između jednog oblika u drugi je  $36,6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Slika 2.7. Struktura limunske kiseline<sup>23</sup>

Budući da je troprotonska kiselina ima tri stupnja disocijacije pri  $pK_a$  vrijednostima od 3,13, 4,78 i 6,43 pri temperaturi od 25°C.

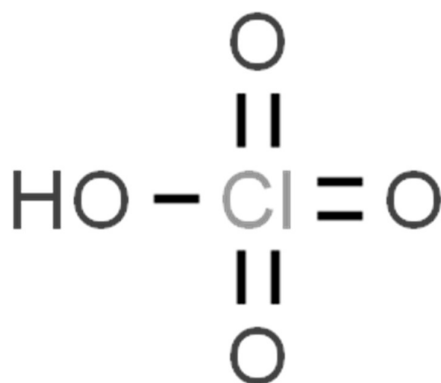
Slika 2.8. Raspodjela disociranih vrsta vodene otopine limunske kiseline u ovisnosti o pH vrijednosti, izrađeno putem *Curtipot* programa.

1% otopina limunske kiseline u čistoj vodi ima  $\text{pH} \approx 2,2$ . Limunska kiselina ima veliku primjenu. Između ostalog često se koristi u prehrambenoj industriji kao sredstvo za zakiseljavanje i konzervans. Također koristi se u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Citratni anion ima mogućnost kompleksiranja metala pa se koristi kao aktivni sastojak, ali i stabilizator u preparatima. Zbog mogućnosti kompleksiranja magnezija i kalcija koristi se i u deterdžentima i sredstvima za čišćenje. Metalne soli limunske kiseline koriste se u mnogim lijekovima.

Limunsku kiselinu u obliku kalcijevog citrata je prvi izolirao Scheele 1784. godine. Danas se komercijalna limunska kiselina proizvodi industrijskom fermentacijom iz glukoznog sirupa, melasa ili škrobnih tvari pomoću sojeva plijesni *Aspergillus niger* za koju je otkriveno da je najpovoljniji mikroorganizam koji biosintetskim putem proizvodi velike količine limunske kiseline.<sup>24–26</sup>

#### 2.4. Perklorna kiselina

Perklorna kiselina,  $\text{HClO}_4$  je korozivna anorganska kiselina, bez boje, mirisa i masne prirode. Ima sposobnost miješanja s vodom, vrelište  $203\text{ }^\circ\text{C}$ , a tališta  $-19\text{ }^\circ\text{C}$ , i nizak tlak para od  $6,8\text{ mmHg}$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Hladna 70% vodena otopina perklorne kiseline se smatra jakom kiselinom ili superkiselinom (jača od sumporne i dušične kiseline), ali nije nužno jak oksidans.



Slika 2.9. Struktura perklorne kiseline<sup>27</sup>



Vruće koncentrirane otopine perklorne kiseline su veoma opasne jer može doći do eksplozija i postoji opasnost od požara. Perklorna kiselina na sobnoj temperaturi može burno reagirati s materijalima od celuloze poput drveta i papira, oksidabilnim organskim materijalima kao što su alkoholi i ketoni te jakim bazičnim spojevima. Pri zagrijavanju perklorna kiselina se može raspasti i proizvesti toksične i korozivne pare.

S obzirom na sve navedeno ne proizvodi se u koncentracijama većim od 72% v/v u otopinama s vodom. Privlači vodu i vrlo lako disocira pri čemu daje perkloratni anion. Perklorna kiselina se koristi u pripremi perkloratnih soli kao što je amonijev perklorat koji je čvrsti oksidans u raketnim propelerima. Također se koristi u industriji za elektropoliranje i graviranje raznih metala poput aluminija i molibdena. Perkloratne soli se koriste u proizvodnji eksploziva, a nalazi se i u izbjeljivačima.<sup>28,29</sup>

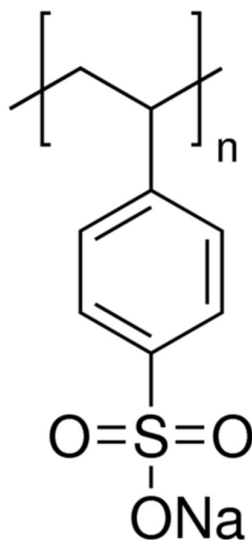
## 2.5. Polielektroliti

Polielektroliti su definirani kao polimerne soli koje imaju veliku elektrokemijsku stabilnost, nisku zapaljivost, skoro zanemariv tlak para i veliku provodnost. Mogu biti pozitivnog (polikationi) ili negativnog (polianioni) naboja. Imaju veliku primjenu u pripremi supramolekularnih polimera, koriste se kao prekursori polimernih nanovlakana, ali i za modifikaciju površine adsorbensa. Koriste se u pročišćavanju otpadnih voda od organskih onečišćivača kao što su pesticidi i antibiotici. Adsorpcija polielektrolita na čvrste čestice ili površine je predmet istraživanja u mnogim područjima. Koagulacija i flokulacija su bitna svojstva polielektrolita koja su ovisna o pH vrijednosti otopine, količini čestica i ionskoj jakosti.<sup>30-32</sup>

Adsorpcija polielektrolita na čvrste površine može biti elektrostatske i/ili neelektrostatske prirode. Zbog velike stabilnosti i ponašanja naboja u interakciji jakog polielektrolita i površine, njihova adsorpcija je predmet istraživanja za primjenu u industriji, medicini i za zaštitu okoliša.<sup>14,31,33-35</sup>

### 2.5.1. Natrijev poli(stiren-sulfonat), NaPSS

Natrijev poli(stiren-sulfonat) je anionski polielektrolit kojem je linearna kemijska formula  $(C_8H_7SO_3^-Na^+)_n$ , a njegova struktura je prikazana na slici 2.10.



Slika 2.10. Struktura natrijevog poli(stiren-sulfonata)

Molarna masa monomera je  $206 \text{ g mol}^{-1}$ , a polidisperznost je 0,8. On je polielektrolit velike gustoće naboja pri čemu je njegova struktura uvelike ovisna o pH vrijednosti. Sadrži jake UV kromofore benzen sulfonatne skupine što olakšava praćenje ponašanja metodom UV spektroskopije. Između ostalog predmet istraživanja mnogih radova je bilo praćenje adsorpcije NaPSS pomoću infracrvene spektroskopije potpomognute Fourierovom transformacijom ("*Fourier-transform infrared spectroscopy*", FT-IR), fluorescentnom spektrofotometrijom i mikroskopijom atomskih sila (AFM).

Istraživanja su pokazala da su metalni oksidi dobra podloga za adsorpciju polielektrolita, pri čemu ponašanje uvelike ovisi o pH vrijednosti zbog amfoterne prirode, ali i o ionskoj jakosti. Stupanj polimerizacije ili molarna masa igraju veoma važnu ulogu u adsorpciji polielektrolita. Istraživanja su pokazala da se adsorbirana količina povećava s molarnom masom polielektrolita. Koristi se u za industrijske primjene kao izmjenjivač iona, ali i za liječenje hiperkalemije (visoke količine kalija u krvi) u medicinske svrhe.<sup>32,36</sup>

## § 3. MATERIJALI I METODE

### 3.1. Kemikalije i priprema otopina

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- limunska kiselina – monohidrat,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , *p.a.* (*Fluka*)
- perklorna kiselina,  $HClO_4$ , 70 %, *p.a.* (*Acros Organics*)
- natrijev hidroksid,  $NaOH$ , (*Sigma Aldrich*)
- ledena octena kiselina,  $CH_3COOH$ ,  $\geq 99$  %, (*Chem – Lab*)
- natrijev poli(stiren-sulfonat),  $NaPSS$ ,  $M_w = 70000 \text{ g mol}^{-1}$ , (*Sigma Aldrich*)
- metil-metakrilat, hladno polimerizirajući prah s otapalom

#### 3.1.1. Limunska kiselina

Prvi korišteni sustav je bila otopina limunske kiseline  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  različitih pH vrijednosti. S obzirom da otopina limunske kiseline navedene koncentracije ima vrijednost  $pH \approx 2,3$ , za namještanje pH vrijednosti u rasponu od osnovne otopine do  $pH = 7$  korišteni su mali volumeni unaprijed pripremljene otopine natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

#### 3.1.2. Perklorna kiselina

Kao drugi sustav korištena je otopina perklorne kiseline  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  različitih pH vrijednosti. Namještanje pH je izvedeno dodatkom malih volumena otopine natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u otopinu perklorne kiseline navedene koncentracije čija je vrijednost  $pH \approx 1,4$ .

#### 3.1.3. Otopina natrijevog poli(stiren-sulfonata), $NaPSS$

Otopina  $NaPSS$   $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  ima vrijednost  $pH \approx 6,4$ . Namještanje pH izvedeno je dodatkom malog volumena natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do  $pH = 7$ , te potom dodacima malih volumena otopine octene kiseline ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do  $pH = 3$ .

#### 3.1.4. Smjesa limunske kiseline i natrijevog poli(stirensulfonata)

Pripremljena je smjesa lim i NaPSS u množinskom omjeru  $n$  (NaPSS) :  $n$  (lim) = 1:100 (u nastavku naznačena kao **smjesa 1**). Otopina smjese 1 vrijednosti pH  $\approx$  2,5 je pripremljena miješanjem istih volumena limunske kiseline i NaPSS već zadanih koncentracija pri čemu je pH vrijednost namještena dodatkom natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

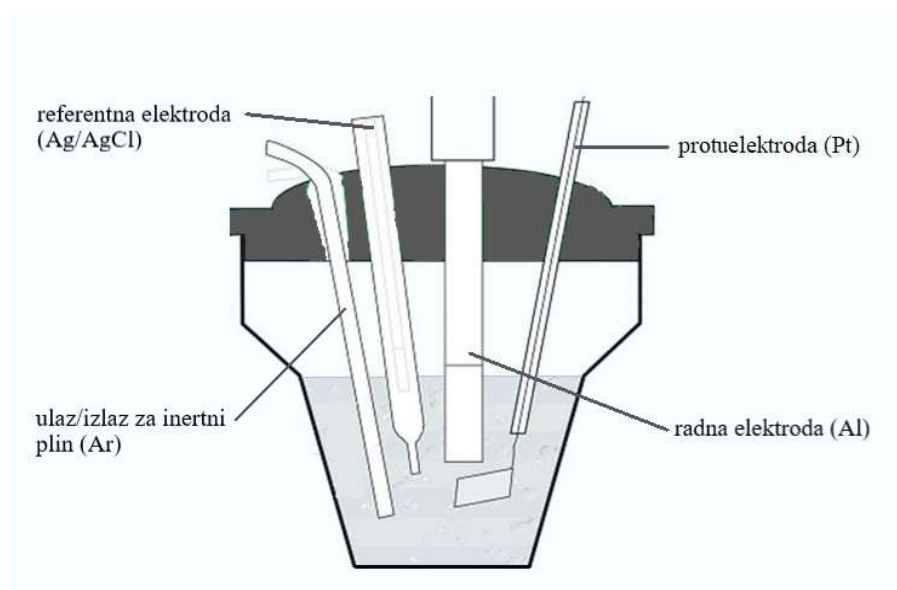
#### 3.1.5. Smjesa perklorne kiseline i natrijevog poli(stirensulfonata)

Otopina smjese perk i NaPSS u množinskom omjeru  $n$  (NaPSS) :  $n$  (perk) = 1:100 (u nastavku naznačena kao **smjesa 2**) pripremljena je miješanjem jednakih volumena perklorne kiseline i NaPSS zadanih koncentracija pri čemu je namještanje pH vrijednosti izvedeno dodatkom natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u otopinu smjese 2 pH  $\approx$  1,7.

Sve otopine su bile pripremljene u redestiliranoj vodi te pri sobnoj temperaturi.

### 3.2. Konstrukcija elektrokemijskog reaktora

Elektrokemijska mjerenja su provedena u elektrokemijskom reaktoru (slika 3.1) s troelektrodnim sustavom. Elektrokemijski reaktor se sastoji od staklene posude s duplom stijenkom te poklopca u kojem se nalazi pet otvora za umetanje elektroda. Tri otvora služe za troelektrodni sustav radna, referetna i protuelektroda, dok se druga dva otvora koriste za ulaz i izlaz inertnog plina kojim se propuhuje ispitivana otopina. Ulaz i izlaz plina je izveden pomoću staklenih kapilara spojenih na gumene cjevčice. Bitna stavka je da elektrokemijski reaktor mora biti hermetički zatvoren. Za propuhivanje se koristio argon u vidu mjehurića s konstantnim protokom pri čemu je protok plina reguliran Hoffmanovom stezaljkom.



Slika 3.1. Shema elektrokemijskog reaktora

### 3.3. Priprema radne elektrode

Kao radna elektroda u elektrokemijskim mjerenjima korištena je elektroda aluminija visoke čistoće. Pločice aluminija dimenzija 0,8 x 0,8 cm koje su mehaničkim kontaktom spojene na bakrenu žicu su zatim zaštićene slaganjem slojeva metil-metakrilat polimera. Pri tome je gornji dio bakrene žice koji služi kao kontakt zaštićen staklenom cjevčicom koja je polimerom zaštićena u donjem dijelu na mjestu kontakta. Na taj način se dobije slobodna površina aluminija od 0,64 cm<sup>2</sup> koja je u elektrokemijskim mjerenjima izložena elektrolitima.



Slika 3.2. Radna elektroda

Prije svakog mjerenja radna elektroda je prošla postupak mehaničkog poliranja vodobrusnim papirom uz redestiliranu vodu pri čemu je granulacija vodobrusnog papira išla redom P500, P1200, P2500. Elektroda je odmah nakon zadnjeg ispiranja redestiliranom deioniziranom vodom uronjena u elektrokemijski reaktor.

### 3.4. Protuelektroda

Za elektrokemijska mjerenja je bilo korištena platinska elektroda kao protuelektroda. Ona je fiksirana pomoću gumenog čepa koji je dimenzija otvora na poklopcu reaktora tako da je položaj elektrode uvijek isti. Sama elektroda je napravljena od platinske pločice koja je bila orijentirana prema slobodnoj površini radne elektrode.

### 3.5. Referentna elektroda

Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda "Metrohm" u kojoj se nalazi kalijev klorid kao referentni elektrolit. Elektroda je postavljena na istoj udaljenosti od radne kao i platinska elektroda gdje je staklena stijenka elektrode bila na visini slobodne površine aluminijske zbog stabilnosti električnog polja.

### 3.6. Potenciodinamička polarizacija

Uređaj koji se koristio za elektrokemijska mjerenja je *EG&G Princeton Applied Research Polarographic Analyzer Model 384*. S obzirom da je raspon u kojem uređaj mjeri potencijal 2 V, a maksimalna struja 1 A sva mjerenja su postavljena u skladu s tim ograničenjima. Prije svakog mjerenja bio je izmjeren potencijal otvorenog strujnog kruga (*open circuit potential*, OCP) između radne i referentne elektrode te je kao početni potencijal mjerenja odabran potencijal oko 500 mV negativno od potencijala koji je izmjeren nakon OCP kondicioniranja elektrode u trajanju od 5 min. Konačni potencijal je bio 2 V od početnog potencijala. Sva mjerenja su izvedena pri brzini polarizacije  $5 \text{ mV s}^{-1}$  pri čemu je prije samog početka mjerenja svaka otopina propuhivana s inertnim plinom u trajanju od 60 sekundi te je propuhivanje nastavljeno do kraja svakog mjerenja.

#### 3.6.1. Tafelova analiza

Za obradu podataka je korišten *Excel* program<sup>37</sup> koji je prilagođen putem *macro* naredbi za unos i analizu eksperimentalno dobivenih podataka potencijala i jakosti struje. Pri tome se eksperimentalno određene vrijednosti gustoće struje,  $j_{\text{corr}}$ , i potencijala,  $E_{\text{corr}}$  prikazuju

semilogaritamski kao  $E(V) = f(-\log j)$ . Vrijednost korozijske struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje uz ravnotežni potencijal, a iz linearnih dijelova izračunavaju se anodni i katodni nagibi  $b_k$  i  $b_a$ . Takav način obrade podataka naziva se Tafelova analiza.

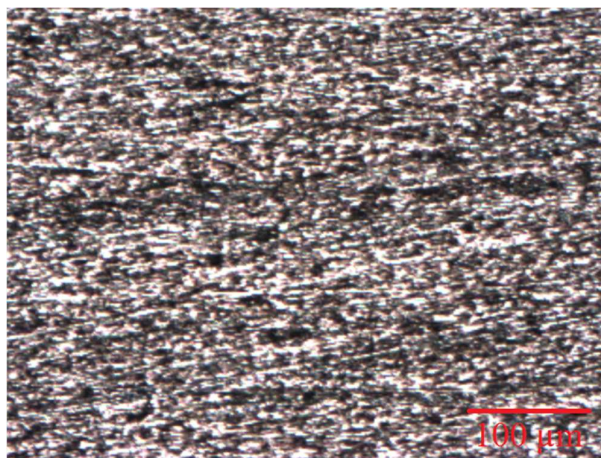
### 3.7. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Za ispitivanje površine aluminijske na radnoj elektrodi korištena je metoda mikroskopije atomskih sila (*atomic force microscopy*, AFM). Pri tome su mjerenja rađena na aluminijskom uzorku u stanju u kakvom bi bio neposredno prije uranjanja u elektrolitnu otopinu. Za mjerenja je korišten *Multimot 8E* uređaj "Bruker"<sup>38</sup> u tapkajućem načinu rada. Pri tome je korištena NCHV – A proba. Konstanta opruge probe je iznosila  $40 \text{ N m}^{-1}$ , a rezonantna frekvencija 320 kHz. Mjerenja su provedena na zraku na sobnoj temperaturi pri čemu je vlažnost zraka bila u rasponu od 20 do 25 %. Za obradu podataka korišten je *software Nanoscope 9.7* a za obradu slike *Nanoscope Analysis 2.0*. Veliku skalu površine omogućava *Nikon* optički mikroskop.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija radne elektrode

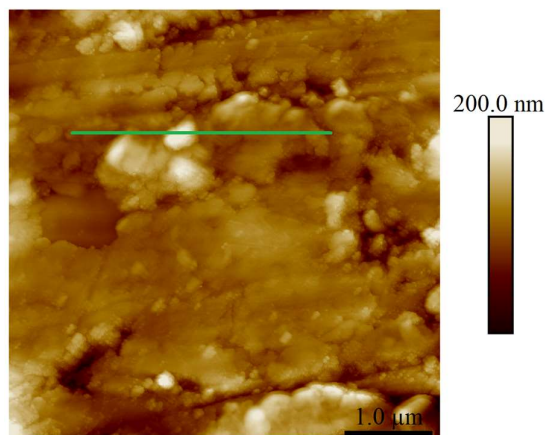
Da bi se razumjelo šta se događa na površini aluminija u različitim elektrolitnim otopina bitno je karakterizirati samu površinu aluminija. Jedna od najmoćnijih metoda za karakterizaciju površine je metoda mikroskopije atomskih sila.<sup>39</sup>



Slika 4.1. Površina aluminija snimljena na AFM u skali 100  $\mu\text{m}$

Na slici 4.1. se nalazi prikaz površine aluminija nakon procesa mehaničkog poliranja u stanju u kakvom bi bio prije samog elektrokemijskog mjerenja. Iz izgleda se može primijetiti neuređena morfologija površine aluminija što je u skladu s literaturom.<sup>40-43</sup> Mogu se primijetiti brazde u veličini od 50 do 250 nm. Na pojedinim mjestima uočeni su linijski defekti nastali uslijed mehaničkog brušenja.





Slika 4.2. Površina aluminija u skali  $5 \times 5 \mu\text{m}$  s visinskim profilom

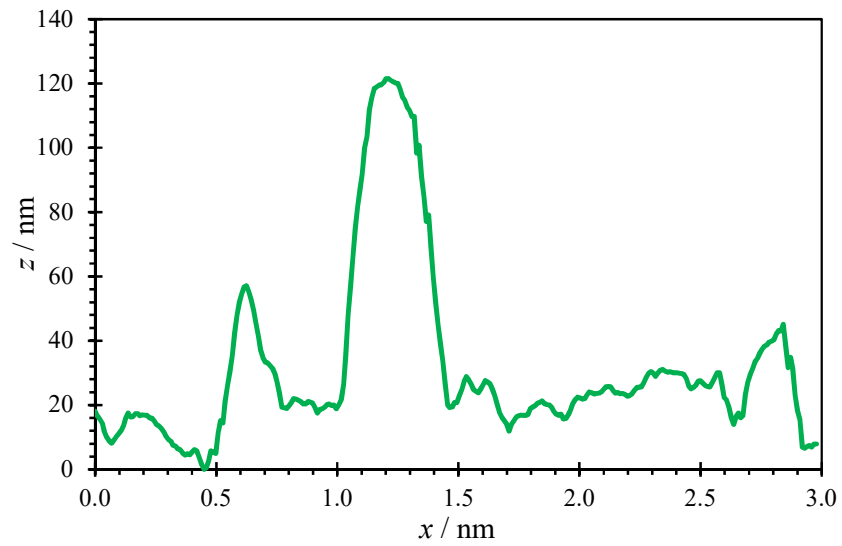
Za karakterizaciju površine koriste se dva parametra:  $R_q$  (RMS hrapavost) i  $R_a$  (prosječna hrapavost)<sup>44</sup>.  $R_a$  je aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti razmaka profila od srednje linije unutar dužine mjerenja, a  $R_q$  predstavlja prosječnu električnu snagu u signalu, te su rezultati mjerenja tih parametara prikazani u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Vrijednosti parametara  $R_q$  (RMS hrapavost) i  $R_a$  (prosječna hrapavost) za mjerenja na uzorku aluminija

|                    | $R_q$ / nm | $R_a$ / nm |
|--------------------|------------|------------|
| 1                  | 38,9       | 28,2       |
| 2                  | 24,4       | 18,2       |
| 3                  | 56,2       | 35,8       |
| 4                  | 22,6       | 16,2       |
| 5                  | 34,8       | 24,6       |
| srednja vrijednost | 35,4       | 24,6       |
| stand. pogreška    | 2,7020     | 1,5809     |

Prikazani podaci opisuju površinu aluminija i vidi se da je ona nepravilne morfologije s odstupanjima u hrapavosti površine na različitim mjestima na uzorku. Takve nepravilnosti na površini aluminija su posljedica prirode metala, spontanog stvaranja pasivnog oksidnog filma,

ali potencijalno i mehaničkog brušenja uzorka. Visinski profil površine aluminija prikazan je na slici 4.3.



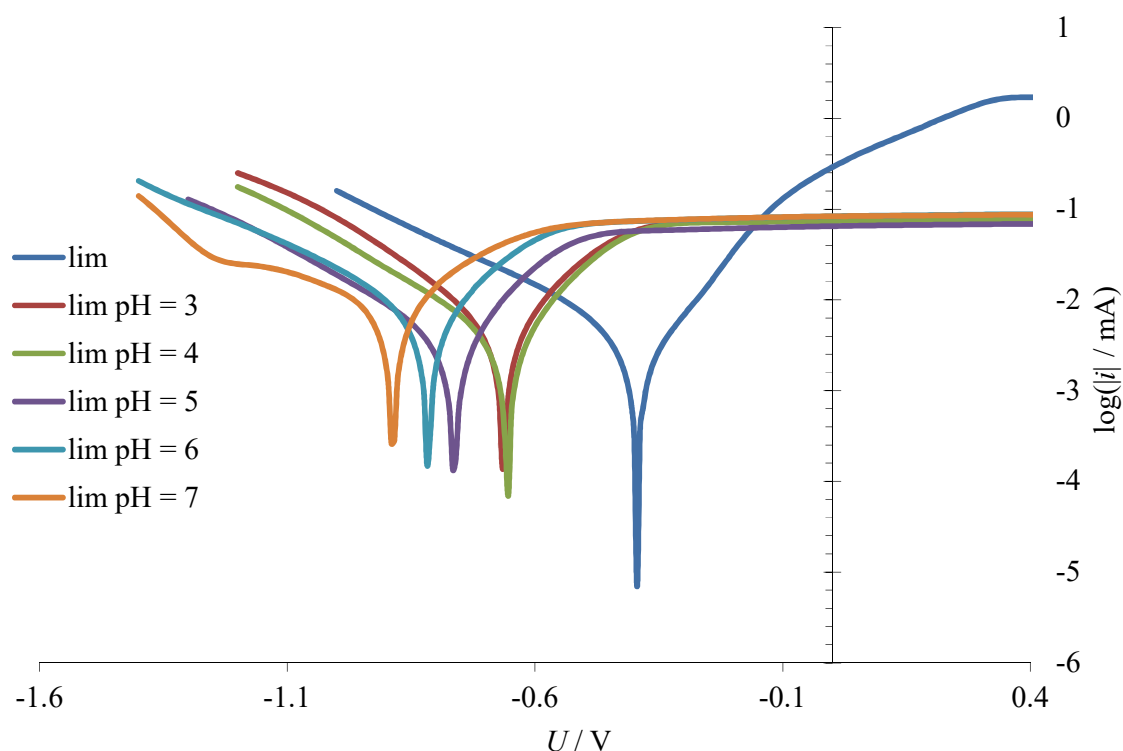
Slika 4.3. Visinski profil aluminija

## 4.2. Potenciodinamička polarizacija

Iz prijašnjih istraživanja poznata je činjenica da se aluminij u kontaktu s vlažnim zrakom ili vodom pasivizira, tj. dolazi do stvaranja spontanog pasivnog oksidnog filma na površini aluminija koji ga potom štiti od daljnjeg otapanja, tj. korozije. Međutim poznato je da uranjanjem aluminija u otopinu elektrolita dolazi do promjene strukture i sastava te podebljavanja tog filma. Postoje dva tipa oksidnog filma koje mogu nastati: barijerni tip i porozni tip. Koja vrsta filma će nastati ovisi prvenstveno o vrsti elektrolita u koji je aluminij uronjen.

### 4.2.1. Limunska kiselina

Na slici 4.4 prikazana je usporedba potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja dobivenih na Al-elektrodi u otopinama limunske kiseline  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  pri različitim pH vrijednostima pri čemu je pH vrijednost namještena korištenjem otopine natrijevog hidroksida ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).



Slika 4.4. Polarizacijske krivulje aluminija u otopinama limunske kiseline ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

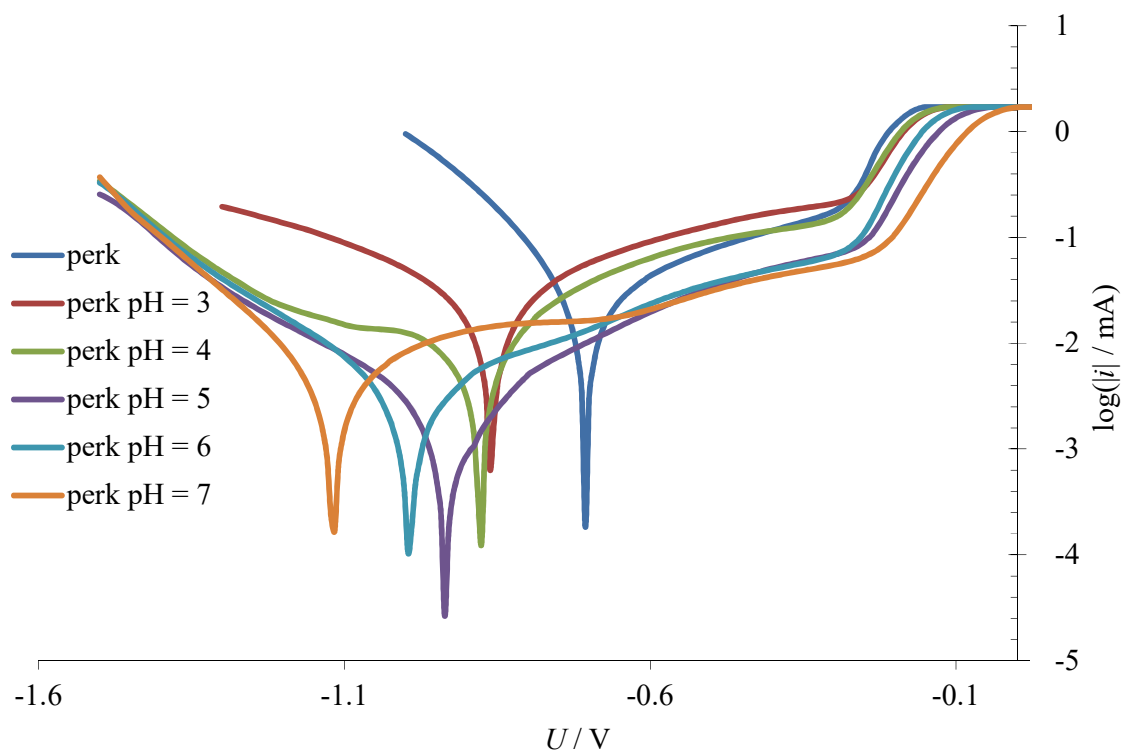
Iz prikaza se vidi kako promjena pH mijenja ponašanje aluminijske u korištenim uvjetima. Korozijski potencijal se pomiče u negativnom smjeru povećanjem pH vrijednosti. Na katodnom dijelu krivulje se može uočiti da je proces koji se događa pretežno nastajanje vodika, a na anodnom dijelu krivulje se vidi da nakon određenog vremena dolazi do konstantne jakosti struje što nam ukazuje na stvaranje stabilnog pasivnog oksidnog filma. Uočljivo je da se i brzina kojom dolazi do pasivacije mijenja povećanjem pH vrijednosti. Iz literature je poznato da u otopinama limunske kiseline nastaje barijerni tip filma.<sup>17</sup> Iz izgleda potenciodinamičkih krivulja vidljivo je tzv. Tafelovo područje tj. linearni dijelovi. To omogućava određivanje korozijskih kinetičkih parametara prikazanih u tablici.

Tablica 4.2. Kinetički korozijski parametri aluminijske u otopinama limunske kiseline ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

| pH   | $i_{\text{corr}} / \mu\text{A}$ | $j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $R_p / \text{k}\Omega$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ |
|------|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2,33 | 2,055                           | 3,211                                   | -0,382                       | 12,516                 | 225,0                      | 157,2                      |
| 3    | 3,815                           | 5,960                                   | -0,666                       | 7,547                  | 230,5                      | 188,1                      |
| 4    | 2,906                           | 4,541                                   | -0,654                       | 9,676                  | 260,8                      | 165,3                      |
| 5    | 3,338                           | 5,215                                   | -0,766                       | 10,067                 | 309,2                      | 198,5                      |
| 6    | 5,341                           | 8,345                                   | -0,818                       | 6,469                  | 285,5                      | 220,2                      |
| 7    | 6,928                           | 10,825                                  | -0,890                       | 6,470                  | 411,8                      | 265,1                      |

#### 4.2.2. Perklorna kiselina

Ponašanje aluminijske u otopini perklorne kiseline je iz prikaza na slici vidljivo drugačije od ponašanja u limunskoj kiselini.<sup>21,45,46</sup> Vidi se kako porastom pH vrijednosti dolazi do pomaka korozijskog potencijala u negativnom smjeru. Može se primijetiti da je katodna reakcija pretežno izlučivanje vodika na površini pasivnog oksidnog filma na aluminijsku, međutim anodni dio potenciodinamičke krivulje pokazuje nešto kompleksniji mehanizam.



Slika 4.5. Polarizacijske krivulje aluminija u otopinama perklorne kiseline ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

Može se primijetiti da dolazi do svojevrsne pasivacije, tj. pojave strujnog platoa (područja vrlo blagog porasta jakosti struje) na rasponu potencijala od  $E_{\text{corr}}$  do  $-0,28 \text{ V}$  što ukazuje na rast oksidnog filma na površini aluminija. Nakon toga dolazi do naglog porasta struje što ukazuje na proboj pasivnog oksidnog filma. Drugi strujni plato na granici potencijala ne ukazuje na ponovnu pasivaciju s obzirom da se nalazi na maksimalnoj vrijednosti struje koju uređaj može mjeriti. To dovodi u pitanje o kojem tipu oksidnog filma se radi, ali je svakako evidentno da se anodno ponašanje u otopini perklorne kiseline uveliko razlikuje od onog u otopini limunske kiseline. Korozijski kinetički parametri izračunati pomoću Tafelove analize nalaze se u tablici 4.3.

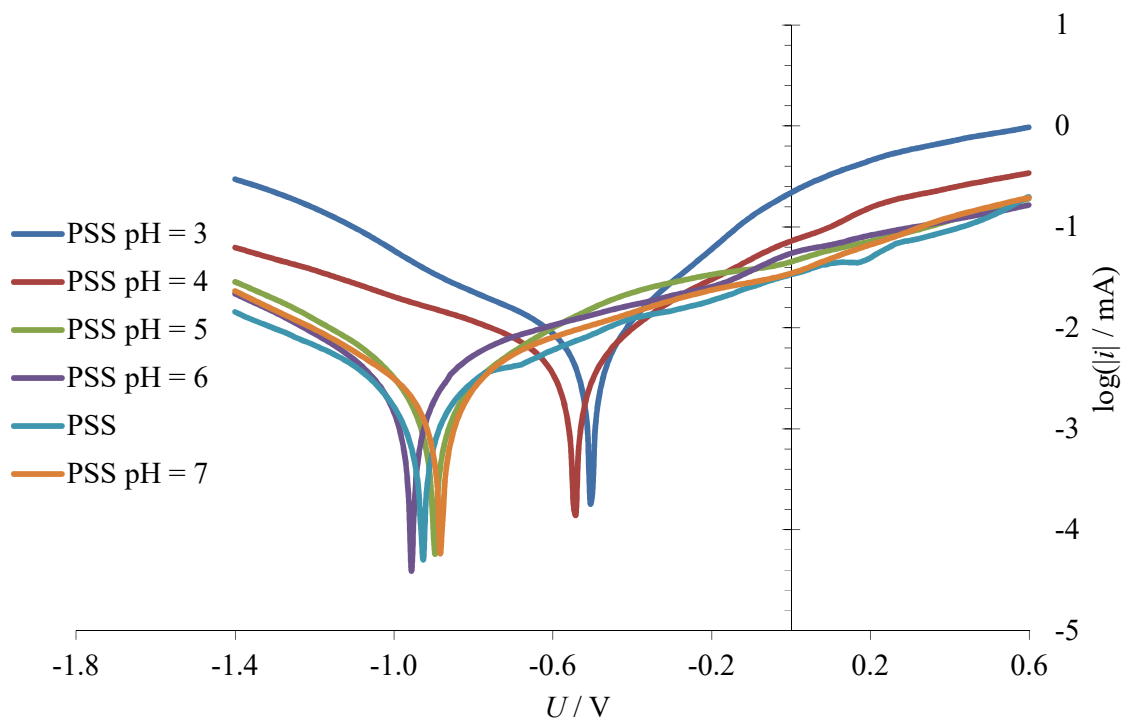
Tablica 4.3. Kinetički korozijski parametri aluminijske u otopinama perklorne kiseline ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

| pH   | $i_{\text{corr.}} / \mu\text{A}$ | $j_{\text{corr.}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $E_{\text{corr.}} / \text{V}$ | $R_p / \text{k}\Omega$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ |
|------|----------------------------------|--|-------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1,45 | 26,673                           | 41,676                                   | -0,706                        | 1,285                  | 171,0                      | 442,0                      |
| 3    | 15,884                           | 24,818                                   | -0,862                        | 2,389                  | 271,1                      | 274,9                      |
| 4    | 8,215                            | 12,836                                   | -0,876                        | 6,277                  | 671,6                      | 256,3                      |
| 5    | 1,918                            | 2,996                                    | -0,936                        | 20,756                 | 262,7                      | 314,8                      |
| 6    | 2,945                            | 4,602                                    | -0,996                        | 14,520                 | 250,8                      | 398,1                      |
| 7    | 3,811                            | 5,955                                    | -1,116                        | 9,181                  | 198,3                      | 344,8                      |

#### 4.2.3. Natrijev poli(stiren-sulfonat), NaPSS

S obzirom da je NaPSS anionski polielektrolit, ponašanje aluminijske u otopini NaPSS je znatno drugačije od ponašanja u kiselinama. Prva karakteristika koja se može primijetiti je da na anodnom dijelu krivulje ne dolazi do strujnog platoa, tj. do podebljanja oksidnog filma na aluminijsku u čistoj otopini NaPSS zadane koncentracije. Može se također uočiti da je ponašanje slično za otopine pH vrijednosti od 5 do 7, dok za pH vrijednosti 3 i 4 dolazi do pomaka korozijskog potencijala u pozitivnom smjeru. Vrijednosti kinetičkih korozijskih parametara su shodno tome slične za vrijednosti pH = 3 i pH = 4 te za raspon pH vrijednosti od 5 do 7.

Vidljivo je i da su vrijednosti korozijske gustoće struje veće pri vrijednostima pH = 3 i pH = 4. S obzirom da se vidi da ne dolazi do podebljanja oksidnog filma na aluminijsku na anodnom dijelu potencijala, može se zaključiti da dolazi do površinskih procesa na aluminijsku zbog prisutnosti polielektrolitnih aniona koji sprečavaju pasivaciju aluminijske.



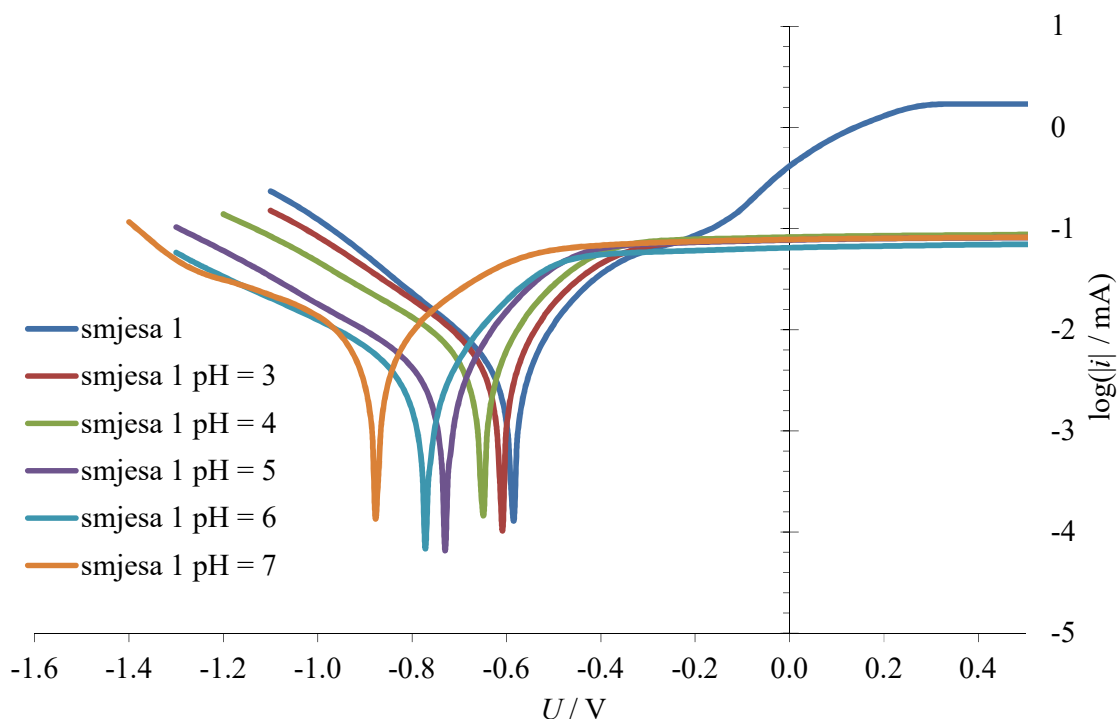
Slika 4.6. Polarizacijske krivulje aluminija u otopinama natrijevog poli(stiren-sulfonata) ( $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

Tablica 4.4. Kinetički korozijski parametri aluminija u otopinama natrij poli(stiren-sulfonata) ( $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri različitim pH vrijednostima

| pH   | $i_{\text{corr}} / \mu\text{A}$ | $j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $R_p / \text{k}\Omega$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ |
|------|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 3    | 5,695                           | 8,898                                   | -0,506                       | 8,561                  | 435,0                      | 293,9                      |
| 4    | 3,141                           | 4,908                                   | -0,542                       | 14,423                 | 380,2                      | 285,3                      |
| 5    | 1,429                           | 2,232                                   | -0,896                       | 28,834                 | 281,3                      | 313,3                      |
| 6    | 1,961                           | 3,063                                   | -0,956                       | 25,589                 | 363,0                      | 359,0                      |
| 6,47 | 1,600                           | 2,501                                   | -0,884                       | 31,090                 | 381,5                      | 337,3                      |
| 7    | 1,240                           | 1,937                                   | -0,926                       | 37,184                 | 328,2                      | 335,2                      |

## 4.2.4. Smjesa limunske kiseline i natrijevog poli(stiren-sulfonata)

Smjesa limunske kiseline i NaPSS (smjesa 1) pokazuje sličan mehanizam onome od čiste limunske. Oblik Tafelovog područja u anodnom dijelu krivulje ukazuje da se brzina kojom dolazi do podebljanja oksidnog filma mijenja povećanjem pH vrijednosti. S obzirom na plato struje u anodnom dijelu potencijala može se zaključiti da nastaje barijerni tip filma kao i u otopini čiste limunske kiseline.



Slika 4.7. Polarizacijske krivulje aluminijske u otopinama smjese limunske kiseline i natrijevog poli(stiren-sulfonata) pri različitim pH vrijednostima

Smjesa 1 ima vrijednost  $\text{pH} \approx 2,5$  i u njoj se ne nalaze dodatni ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{OH}^-$  koji potiču iz natrijevog hidroksida koji je korišten za namještanje pH vrijednosti. Prema izgledu krivulje u anodnom dijelu potencijala može se zaključiti da prisutnost tih iona utječe na pasivaciju aluminijske.



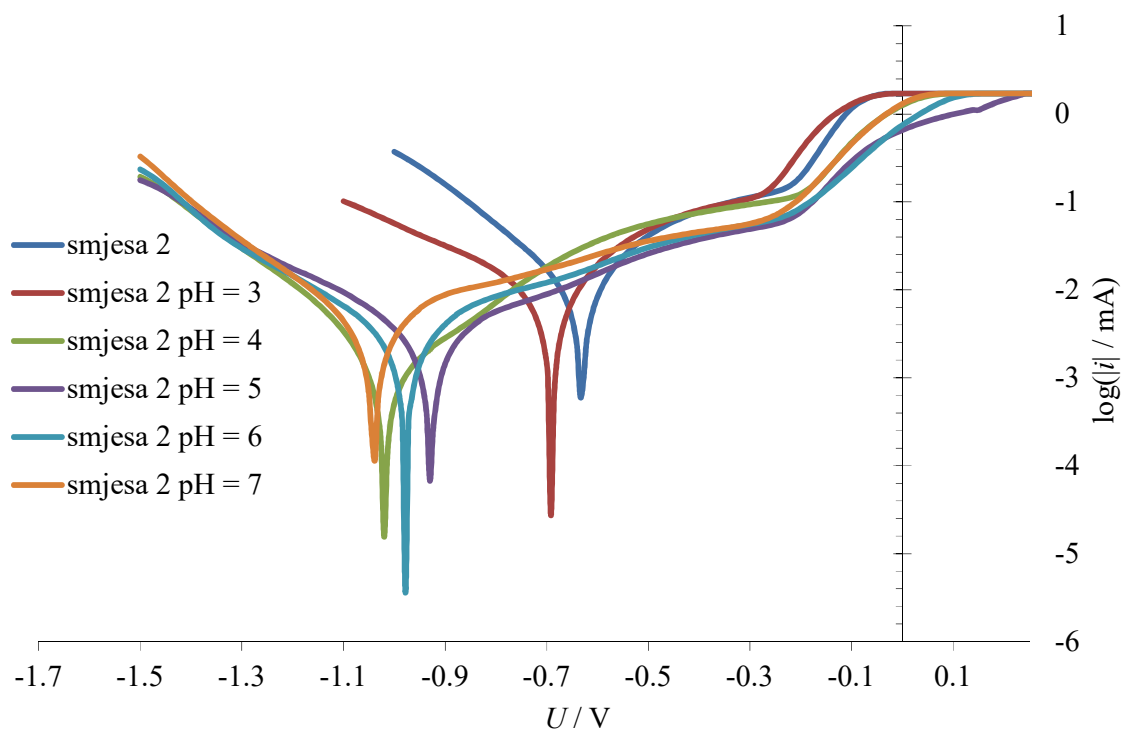
Tablica 4.5. Kinetički korozijski parametri aluminijske otopine smjese limunske kiseline i natrijevog poli(stiren-sulfonata) pri različitim pH vrijednostima

| pH   | $i_{\text{corr}} / \mu\text{A}$ | $j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $R_p / \text{k}\Omega$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ |
|------|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2,51 | 3,780                           | 5,906                                   | -0,587                       | 7,874                  | 271,5                      | 176,8                      |
| 3    | 3,815                           | 5,960                                   | -0,666                       | 7,547                  | 230,5                      | 188,1                      |
| 4    | 5,132                           | 8,018                                   | -0,648                       | 7,001                  | 364,4                      | 200,3                      |
| 5    | 2,453                           | 3,832                                   | -0,730                       | 11,374                 | 261,4                      | 162,9                      |
| 6    | 3,379                           | 5,279                                   | -0,772                       | 11,842                 | 395,9                      | 226,2                      |
| 7    | 7,713                           | 12,051                                  | -0,878                       | 7,217                  | 468,3                      | 349,9                      |

#### 4.2.5. Smjesa perklorne kiseline i natrijevog poli(stiren-sulfonata)

Smjesa perklorne kiseline i NaPSS-a (smjesa 2) pokazuje malo drugačije ponašanje. Vidimo pomak korozijskog potencijala u negativnom smjeru međutim kod vrijednosti korozijskog potencijala može se primijetiti da pH vrijednosti od 4 do 6 nemaju isti trend kao čiste otopine perklorne kiseline i NaPSS-a.

S obzirom na literaturu<sup>17,19,47</sup> gdje je dokazano da pH vrijednosti od 4 do 6 pokazuju najmanju koroziju s obzirom na najveću stabilnost oksidnog filma može se zaključiti da prisutnost NaPSS-a u smjesi utječe na procese koji se događaju na aluminijskoj površini. U tom smislu NaPSS je potencijalni inhibitor korozije u otopinama perklorne kiseline. Druga bitna stavka je da se anodnom dijelu polarizacijske krivulje može primijetiti proboj nakon kratke pasivacije što može ukazivati da se u otopinama perklorne kiseline na površini aluminijske stvara porozni tip barijernog filma.



Slika 4.8. Polarizacijske krivulje aluminija u otopinama smjese perklorne kiseline i natrij poli(stiren-sulfonata) pri različitim pH vrijednostima

Tablica 4.5. Kinetički korozijski parametri aluminija u otopinama smjese perklorne kiseline i natrijevog poli(stiren-sulfonata) pri različitim pH vrijednostima

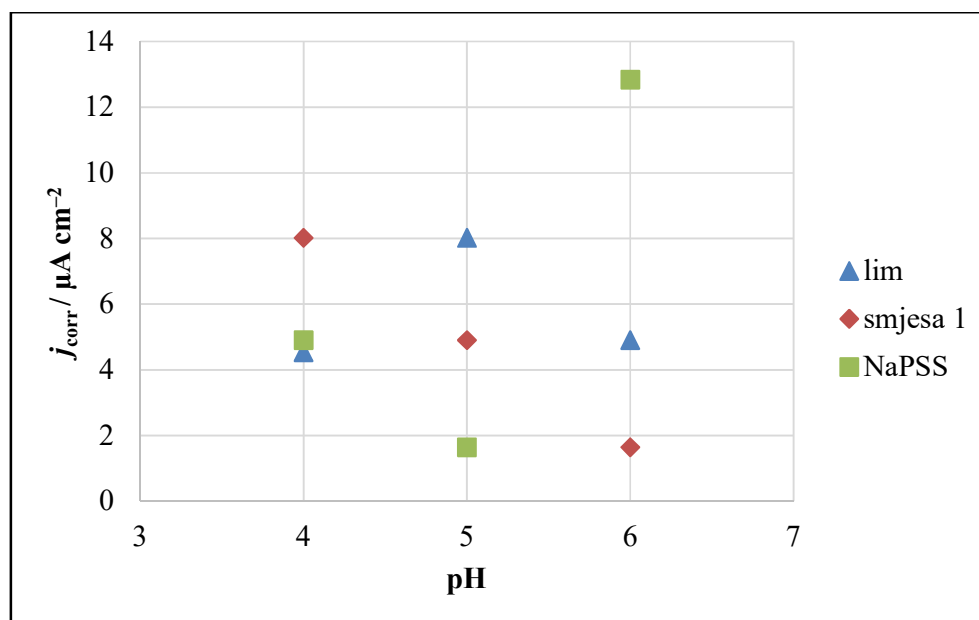
| pH   | $i_{\text{corr}} / \mu\text{A}$ | $j_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $R_p / \text{k}\Omega$ | $b_k / \text{mV dec}^{-1}$ | $b_a / \text{mV dec}^{-1}$ |
|------|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1,71 | 9,457                           | 14,777                                  | -0,634                       | 3,095                  | 215,3                      | 206,1                      |
| 3    | 9,412                           | 14,706                                  | -0,692                       | 4,601                  | 391,4                      | 258,8                      |
| 4    | 1,054                           | 1,647                                   | -1,016                       | 26,714                 | 161,8                      | 270,9                      |
| 5    | 2,946                           | 4,603                                   | -0,930                       | 18,315                 | 338,5                      | 455,0                      |
| 6    | 2,624                           | 4,101                                   | -0,978                       | 16,496                 | 298,2                      | 326,1                      |
| 7    | 3,242                           | 5,065                                   | -1,038                       | 11,767                 | 249,0                      | 305,8                      |

U svrhu detaljnijeg razumijevanja mehanizma koji se događa u otopinama možemo usporediti rezultate dobivene za otopine pri istim pH vrijednostima. S obzirom na razliku u trendu za pH vrijednosti od 4 do 6 taj raspon se koristi za uvid u mehanizam.

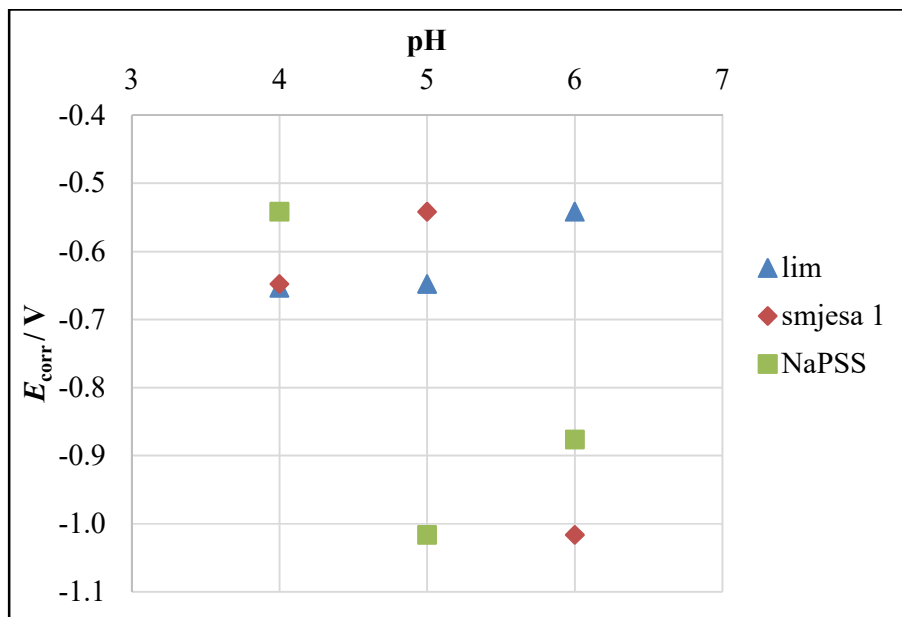
### 4.3. Ovisnost kinetičkih korozijskih parametara o pH vrijednosti

S obzirom da je poznata činjenica da pH vrijednost otopine znatno utječe na kinetičke korozijske parametre u nastavku su prikazane ovisnosti kinetičkih korozijskih parametara o pH vrijednosti za ispitivane otopine.

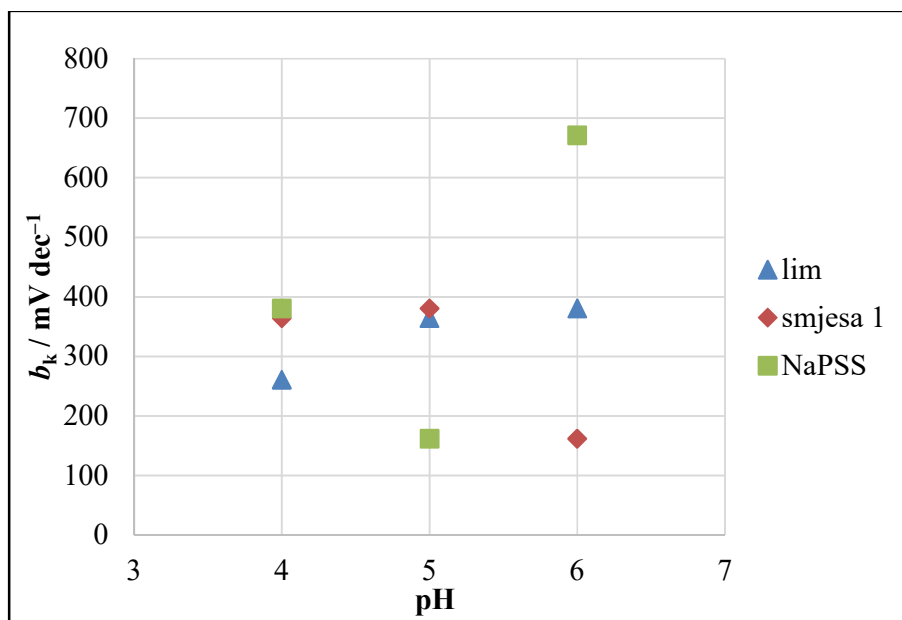
#### 4.3.1. Utjecaj natrijevog poli(stiren-sulfonata) u otopinama limunske kiseline u rasponu pH vrijednosti od 4 do 6



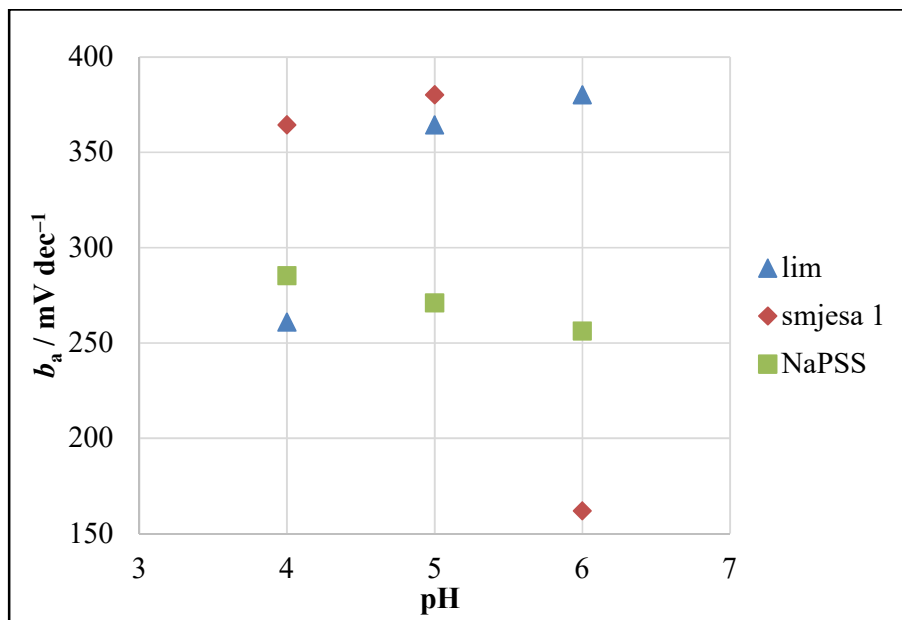
Slika 4.9. Ovisnost gustoće struje korozije o pH vrijednosti za otopine limunske kiseline bez i s dodatkom NaPSS u rasponu pH od 4 do 6



Slika 4.10. Ovisnost ravnotežnog potencijala o pH vrijednosti za otopine limunske kiseline bez i s dodatkom NaPSS u rasponu pH od 4 do 6

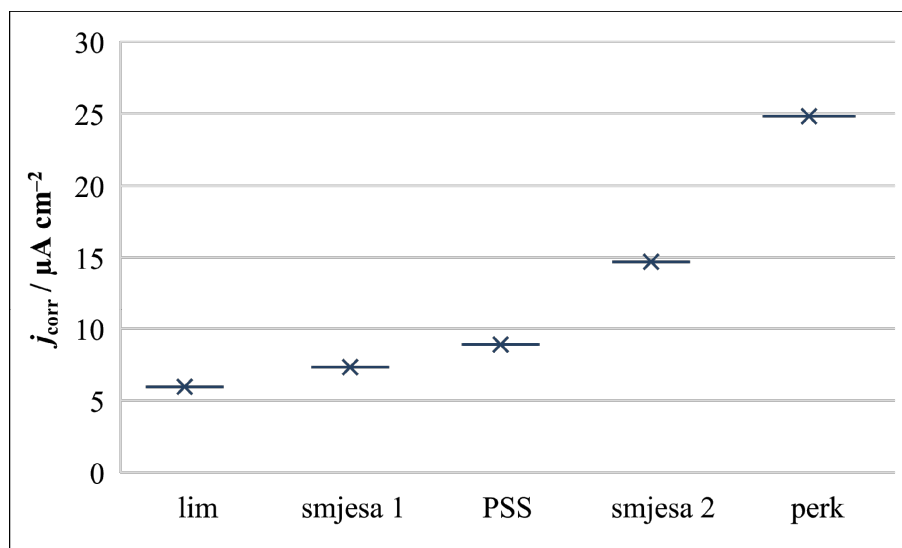


Slika 4.11. Ovisnost katodnog nagiba o pH vrijednosti za otopine limunske kiseline bez i s dodatkom NaPSS u rasponu pH od 4 do 6



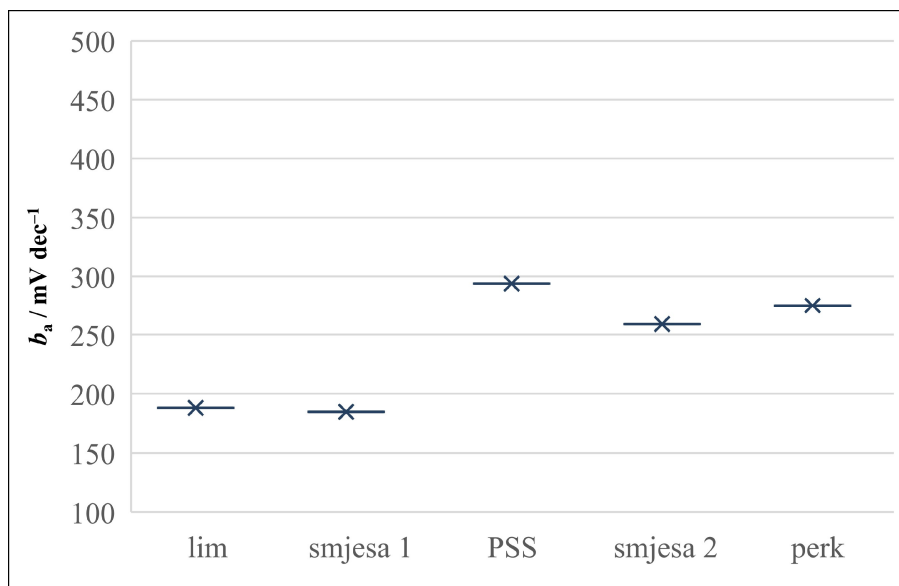
Slika 4.12. Ovisnost anodnog nagiba o pH vrijednosti za otopine limunske kiseline bez i s dodatkom NaPSS u rasponu pH od 4 do 6

4.3.2. Utjecaj natrijevog poli(stiren-sulfonata) u otopinama limunske i perklorne kiseline na gustoću korozivne struje pri pH = 3

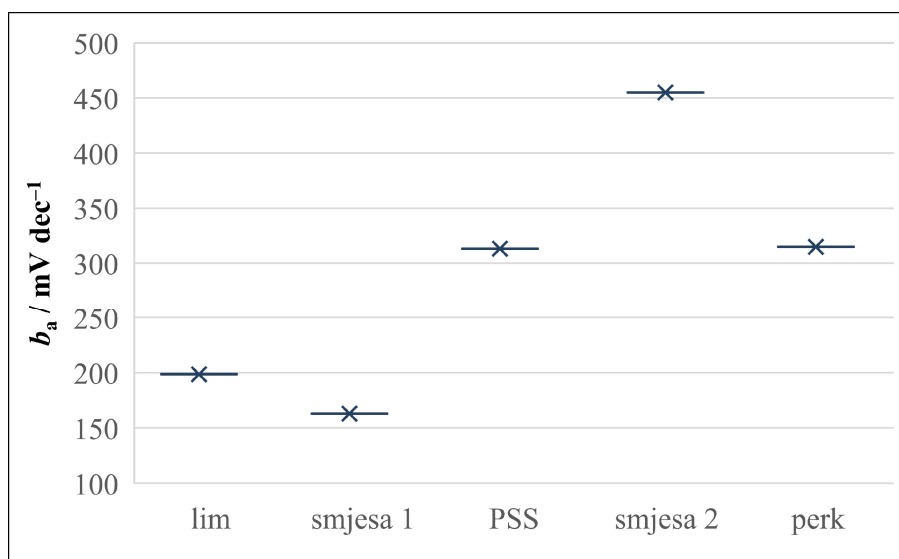


Slika 4.13. Ovisnost gustoće struje o elektrolitu pri pH = 3

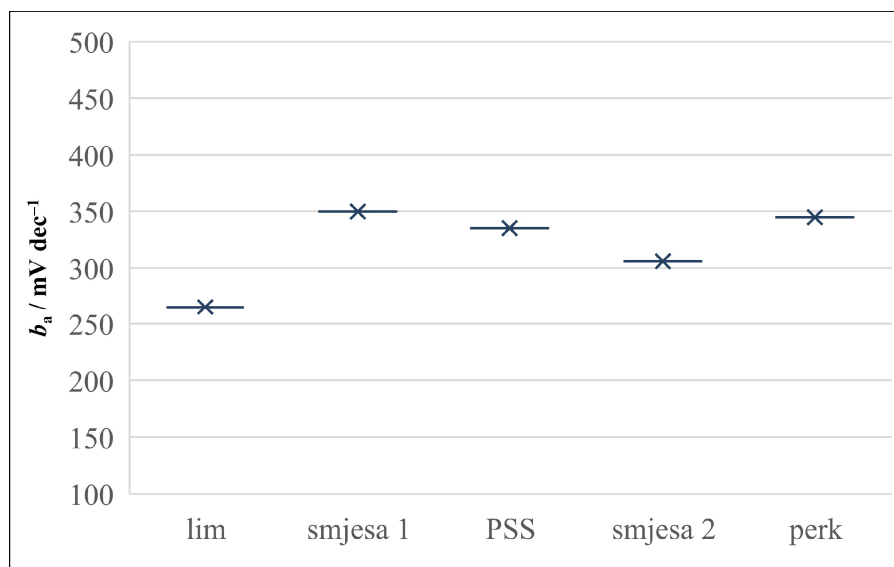
4.3.3. Utjecaj natrijevog poli(stiren-sulfonata) u otopinama limunske i perklorne kiseline na vrijednosti nagiba anodnih Tafelovih pravaca



Slika 4.14. Ovisnost nagiba anodnog Tafelovog pravca pri  $\text{pH} = 3$



Slika 4.15. Ovisnost nagiba anodnog Tafelovog pravca pri  $\text{pH} = 5$



Slika 4.16. Ovisnost nagiba anodnog Tafelovog pravca pri pH = 7

S obzirom da je otopina NaPSS zadane koncentracije vrijednosti pH  $\approx$  6,4 i s obzirom da je NaPSS jaki anionski polielektrolit pri pH = 6 vidimo da je gustoća struje veća u odnosu na otopinu limunske kiseline i smjese 1. Može se primijetiti da povećanjem pH vrijednosti u smjesi limunske kiseline i NaPSS dolazi do smanjenja gustoće struje korozije. Vidimo da povećanjem pH vrijednosti dolazi i do pomaka ravnotežnog potencijala u negativnom smjeru za otopine u kojima se nalazi NaPSS.

Prema literaturi<sup>6</sup> poznato je da je vrijednost nagiba katodnog Tafelovog pravca za izlučivanje vodika 118 mV pri 298 K, a vrijednost nagiba anodnog Tafelovog pravca za proces uniformnog otapanja aluminijske površine prekrivenog oksidnim filmom 40 mV pri 298 K. Poznata je i činjenica da je topljivost aluminijskih i njegovih hidratiziranih oksida najmanja pri pH = 5.

Može se zaključiti da katodni proces nije čisto izlučivanje vodika nego su vrijednosti  $b_k$  veće što nalaže da se na površini aluminijske događa neki površinski proces (adsorpcija ili kompleksiranje). S obzirom da vrijednosti anodnog nagiba opadaju porastom pH za otopine u kojima se nalazi NaPSS može se zaključiti da ne dolazi do podebljanja pasivnog filma nego da dolazi do interakcija koje sprečavaju pasivaciju aluminijske površine.

U otopinama perklorne kiseline se vidi drugačije ponašanje od onoga kod otopina limunske kiseline. Može se primijetiti da za čistu otopinu perklorne kiseline dolazi do smanjenja gustoće struje korozije povećanjem pH vrijednosti te pomaka ravnotežnog potencijala u negativnom smjeru. S obzirom na dobivene vrijednosti nagiba katodnog pravca koje su veće od onih koje su dokazane za izlučivanje vodika dolazi se do zaključka da se na površini elektrode događaju neki površinski procesi koji utječu na koroziju. Slično ponašanje se primjećuje i za vrijednosti nagiba anodnih Tafelovih pravaca. Vidljivo je i da je prisutnost NaPSS u otopini znatno utječe na koroziju aluminijske.

S obzirom da na granici anodnog potencijala dolazi do naglog proboja pasivnog filma i njegovog daljnjeg rasta može se zaključiti da prisutnost polielektrolitnih aniona u otopini utječe na površinske procese u otopinama perklorne kiseline. Jedan od mogućih razloga je adsorpcija polianiona iz otopine na hidratizirani oksidni sloj na aluminijsku.

Na slici 4.13. je vidljivo da je pri  $\text{pH} = 3$  gustoća korozijske struje opisuje otapanje aluminijske. S obzirom na vrijednosti korozijske struje za smjese može se zaključiti da prisutnost polielektrolita u smjesi s limunskom kiselinom dovodi do sinergijskog efekta za otapanje aluminijske. Suprotno tome prisutnost polielektrolita u smjesi s perklornom kiselinom pokazuje smanjenje gustoće korozijske struje u odnosu na čistu perklornu kiselinu što dovodi do zaključka da polielektrolit inhibira otapanje aluminijske.

Iz vrijednosti nagiba anodnih Tafelovih pravaca pri  $\text{pH} = 3$  vidljivo je da prisutnost polielektrolita u smjesi s limunskom kiselinom ne utječe na pasivaciju metala, dok u smjesi s perklornom kiselinom dolazi do smanjenja anodnog nagiba.

S obzirom da stabilnost oksidnog filma na aluminijsku najveća pri  $\text{pH} = 5$ , iz slike 4.15 je vidljivo da prisutnost polielektrolita znatno utječe na stabilnost. Može se zaključiti da dolazi do adsorpcije polianiona na površinu metala što onemogućava rast oksidnog filma.

Pri vrijednosti  $\text{pH} = 7$  na aluminijsku dolazi do anodnog otapanja metala. Može se zaključiti da prisutnost adsorbiranih polianiona na površini metala u smjesi s perklornom kiselinom smanjuje anodno otapanje aluminijske.



## § 5. ZAKLJUČAK

Poznata je činjenica da se aluminij u kontaktu s vlažnim zrakom ili vodom pasivizira, tj. dolazi do stvaranja spontanog pasivnog oksidnog filma na površini aluminijskog koji ga potom štiti od daljnjeg otapanja, tj. korozije.

U otopinama limunske kiseline vidljivo je da katodna polarizacijska krivulja predstavlja pretežno nastajanje vodika dok anodna polarizacijska krivulja pokazuje rast oksidnog filma barijernog tipa.

Ponašanje aluminijskog u otopinama perklorne kiseline je drugačije od ponašanja u limunskoj kiselini. Porastom pH vrijednosti dolazi do pomaka korozijskog potencijala u negativnom smjeru. Katodna reakcija je pretežno izlučivanje vodika na površini pasivnog oksidnog filma na aluminiju, međutim anodni dio potenciodinamičke krivulje pokazuje nešto kompleksniji mehanizam. Nakon kratke i slabo izražene pasivacije dolazi do proboja i naglog rasta korozijske struje što nalaže da u otopinama perklorne kiseline stvara porozni tip oksidnog filma.

U otopinama natrijevog poli(stiren-sulfonata) ne dolazi do pasivacije aluminijskog u anodnom području potencijala što dovodi do zaključka da dolazi do površinskih procesa na aluminiju.

Dokazano je da pH vrijednost otopine utječe na elektrokemijsko ponašanje aluminijskog. Stabilnost oksidnog sloja koji nastaje na površini aluminijskog uvelike ovisi o pH vrijednosti, ali i o vrsti elektrolita. Pokazano je da metoda potenciodinamičke polarizacije daje uvid u mehanizam ponašanja aluminijskog u različitim elektrolitima osim što omogućava određivanje kinetičkih korozijskih parametara.

Pokazano je da prisutnost natrijevog poli(stiren-sulfonata) ima utjecaj na kinetičke korozijske parametre. U otopinama s limunskom kiselinom prisutnost polielektrolita pokazuje svojevrsni sinergijski efekt te tako pojačava koroziju aluminijskog i djeluje na stabilnost oksidnog filma na površini metala. U otopinama s perklornom kiselinom je vidljiv inhibicijski utjecaj, ali i adsorpcija polielektrolita na površinu aluminijskog što utječe na stabilnost oksidnog filma.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, **1995**.
2. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, **1999**.
3. J. O. Bockris, L. V. Minevski, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 349, 375–414.
4. C. Vargel, *Corrosion of Aluminium 2nd Edition*, Elsevier, **2020**.
5. R. W. Revie, H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**.
6. J. O. Bockris, R. E. White, B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry No. 20*, Springer US, Boston, MA, **1989**.
7. R. W. Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. **2011**
8. I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska Knjiga, Zagreb, **1989**.
9. R. W. Ghali, Edward; Revie, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Wiley Series in Corrosion*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
10. T. H. Nguyen, R. T. Foley, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 2563–2566.
11. X. Zhang, X. Zhou, T. Hashimoto, B. Liu, *Mater. Charact.* **2017**, 130, 230–236.
12. N. Birbilis, B. Hinton, in *Fundam. Alum. Metall. Prod. Process. Appl.*, Woodhead Publishing Limited, **2010**, pp. 574–604.
13. K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, in *Intermet. Matrix Compos.*, Elsevier, **2018**, pp. 425–462.
14. T. Klačić, J. Katić, D. Namjesnik, J. Jukić, D. Kovačević, T. Begović, *Minerals* **2021**, 11, 1164.
15. L. Garrigues, N. Pebere, F. Dabosi, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 1209–1215.
16. R. T. Foley, T. H. Nguyen, *Electrochem. Soc.* **1981**, 81–8, 27–36.
17. M. Šeruga, D. Hasenay, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 961–967.
18. D. Hasenay, *Elektrokemijska i površinska svojstva aluminija u limunskoj kiselini*, magistarski rad, Kemijski odsjek - PMF, Sveučilište u Zagrebu, **1999**.
19. D. Hasenay, M. Šeruga, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 1001–1008.
20. D. Hasenay, *Anodni procesi na aluminiju u otopinama limunske kiseline*, doktorska disertacija, Kemijski odsjek - PMF, Sveučilište u Zagrebu, **2003**.
21. N. Khalil, F. Mahgoub, B. Abd-El-Nabey, A. Abdel-Aziz, *Corros. Eng. Sci. Technol.*

- 2003, 38, 205–210.
22. M. . Stern, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, 104, 751.
  23. “Citric acid | C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> | ChemSpider,” <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.305.html>, **14.02.2022**
  24. L. A. Agnello, R. J. Kieber, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 253–258.
  25. A. Apelblat, *Citric Acid*, Springer International Publishing, **2014**.
  26. K. Kirimura, I. Yoshioka, *Citric Acid*, Elsevier, **2019**.
  27. “Perchloric acid | HClO<sub>4</sub> | ChemSpider,” [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22669.html?rid=8d998655-a522-40ba-b280-c232fb0dff88&page\\_num=0](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22669.html?rid=8d998655-a522-40ba-b280-c232fb0dff88&page_num=0), **14.02.2002**.
  28. K. P. Baran, S. Gad, *Perchloric Acid*, Elsevier, **2014**.
  29. A. A. Schilt, *Perchloric Acid And Perchlorate*, **1979**.
  30. T. H. Dao, N. T. Nguyen, M. N. Nguyen, C. L. Ngo, N. H. Luong, D. B. Le, T. D. Pham, *Polymers (Basel)*. **2020**, 12, 1554.
  31. T. H. Dao, T. Q. M. Vu, N. T. Nguyen, T. T. Pham, T. L. Nguyen, S. I. Yusa, T. D. Pham, *Langmuir* **2020**, 36, 13001–13011.
  32. T. T. T. D. Pham, T. U. Do, T. K. T. A. H. Nguyen, N. D. Vu, T. S. Le, C. M. Vu, M. Kobayashi, *Colloid Polym. Sci.* **2019**, 297, 13–22.
  33. K. Yang, B. Hu, S. N. An, W. T. Chen, L. Y. Cui, S. Q. Li, *J. Mater. Eng. Perform.* **2021**, 30, 9283–9289.
  34. D. Kovačević, S. Van der Burgh, A. De Keizer, M. A. Cohen Stuart, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7998–8002.
  35. M. Cui, D. I. Njoku, B. Li, L. Yang, Z. Wang, B. Hou, Y. Li, *Corros. Commun.* **2021**, 1, 1–9.
  36. C. C. Chiang, M. T. Wei, Y. Q. Chen, P. W. Yen, Y. C. Huang, J. Y. Chen, O. Lavastre, H. Guillaume, D. Guillaume, A. Chiou, *Opt. Express* **2011**, 19, 8847.
  37. D. Namjesnik, “*Smart Tafel Analysis 2018 for analyzing output files from Princeton Applied Research / EG&G 384 Differential Pulse Polarographic Analyzer*,” <https://github.com/dnamjesnik/Tafel>, **2018**.
  38. “MultiMode 8-HR AFM | Bruker,” <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/multimode-8-hr-afm.html>, **14.02.2022**
  39. “Atomic Force Microscopy - Nanoscience Instruments,”

- <https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/>, **14.02.2022**
40. K. W. Shinato, F. Huang, Y. Jin, *Corros. Rev.* **2020**, 38, 423–432.
  41. Y. Chen, J. Qiang, C. Dong, *Intermetallics* **2016**, 68, 23–30.
  42. H. Chen, Z. Qin, M. He, Y. Liu, Z. Wu, *Materials (Basel)*. **2020**, 13
  43. P. M. Ashraf, S. N. Thomas, L. Edwin, *Appl. Nanosci.* **2016**, 6, 149–158.
  44. N. Zaimović Uzunović, A. Softić, *Uslovi korištenja i principi mjerenja hrapavosti na uredjaju Perthomerer Concept, 4. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem - Kval.*, **2005**, pp. 371–374.
  45. F. M. Mahgoub, *Open J. Phys. Chem.* **2013**, 03, 177–188.
  46. S. Aziz, A. El-Awady, B. Abd-El-Nabey, *J. King Abdulaziz Univ.* **1997**, 9, 101–115.
  47. H. J. W. Lenderink, M. V. D. Linden, J. H. W. De Wit, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 1989–1992.

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marija Jelena Lovrić

Datum rođenja: 09. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Rim, Italija

### Obrazovanje

2001 – 2009 Osnovna škola [Antun Branko Šimić, Mostar]

2009 – 2013 Srednja škola [Gimnazija fra Grge Martića Mostar]

2014 – 2017 Preddiplomski studij [Preddiplomski studij - Kemija, Fakultet prirodnoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru, Mostar]