

# PRIMERJAVA POLIETILENIMINSKIH KOROZIJSKIH INHIBITORJEV

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

ZNANSTVENI ČLANEK

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V tem delu je predstavljena študija polietileniminov (PEI) različnih povprečnih molskih mas  $M_p$  (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) kot korozijskih inhibitorjev za nerjavno jeklo AISI 430 v 3-odstotni vodni raztopini NaCl. Pokazali smo, da vsi PEI-polimeri delujejo kot inhibitorji za preprečevanje enakomerne korozije. Primerjava učinkovitosti inhibicije proti lokalni koroziji je pokazala, da polimer z  $M_p = 2000$  g/mol najbolje zaščiti zlitino. Adsorpcijske lastnosti tega polimera smo preiskovali z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) in pokazali, da je molekula verjetno fizisorbirana na površino zlitine, ker nismo opazili nobenega vrha, ki bi ustrezal interakciji C–N–kovina.

**Ključne besede:** polietilenimin, nerjavno jeklo, inhibicija korozije

## Comparison of polyethyleneimine corrosion inhibitors

### ABSTRACT

In this work we present a comparative study of various sized (from 1300 g/mol to 750 000 g/mol) polyethyleneimines (PEI) as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in a 3 % aqueous NaCl solution. All of the selected polymers were effective in preventing stainless steel uniform corrosion. The best protection against localized corrosion offered PEI with a mean molar mass of 2000 g mol<sup>-1</sup>. The adsorption of this PEI polymer was investigated by XPS technique. We found that PEI molecules most probably physisorbed on the alloys surface since no peak shift was observed that would indicate a C–N–metal connection.

**Keywords:** polyethyleneimine, stainless steel, corrosion inhibition

## 1 UVOD

Polimeri imajo mnogokratna adsorpcijska mesta, ki omogočajo močnejšo vezavo na kovinsko površino v primerjavi z monomernimi analogi [1]. Iz tega sklepano, da bodo polimeri bolj učinkoviti korozijski inhibitorji.

Polietilenimin (PEI) je učinkovit korozijski inhibitor za baker v raztopini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [2] ter za jeklo z nizko vsebnostjo ogljika v 3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [3] in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [4]. Manj učinkovit je za mehko železo v nevtralnem ali šibko alkalnem mediju, vsebujočem ione Ca<sup>2+</sup> ali Cl<sup>-</sup> [5].

Polietilenimin ima splošno strukturno formulo  $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$ . Možna je sinteza različno velikih in različno razvejenih polietileniminov. Glede na domnevo, da je polimer z večjim številom aktivnih mest vezave (večja molska masa) bolj učinkovit, v tem delu predstavljamo študijo protikorozivnih lastnosti polietileniminov različnih molskih mas (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) za nerjavno jeklo AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl. Z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS, angl. *X-ray*

*photoelectron spectroscopy*) smo študirali način vezave PEI-polimera (2000 g/mol) na površino zlitine.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Priprava vzorcev in raztopin

Za korozijske študije in analizo XPS smo uporabili ploščice (80 mm × 50 mm) nerjavnega jekla AISI 430. Kemijska sestava tega jekla je podana v **tabeli 1**. Vzorce smo brusili na SiC-papirju različnih zrnatosti v zaporedju 800, 1000, 1200, 2400 in 4000 in polirali z 0,3-mikrometrsko pasto aluminijevega oksida. Nato smo vzorce sprali z deionizirano vodo in jih čistili v standardni alkalni raztopini pod napetostjo približno 10 V. Vzorec zlitine je bil priključen kot katoda in potopljen v alkalno raztopino 30 s. Sestava alkalne raztopine je bila: 20 g/L NaOH, 22 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 16 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 1 g/L Na<sub>4</sub>EDTA (BASF Trilon® B Powder) in 0,5 g/L nonil fenil poliglikol eter (BASF Lutensol® AP 10). Nato smo vzorce potopili v čisti etanol in jih očistili v ultrazvočni kopeli ter temeljito sprali z deionizirano vodo. Vzorce smo pred analizo posušili s curkom zraka (tlak 3 bar).

**Tabela 1:** Sestava nerjavnega jekla AISI 430 (w)

	C	Cr	Mn	P	Si	S
w/%	≤0,12	16–18	≤1	≤0,04	≤1	≤0,03

Lastnosti različnih polietileniminov (Lugalvan, BASF, Nemčija) so podane v **tabeli 2**. Polimeri imajo podobno razmerje med primarnimi, sekundarnimi in terciarnimi amini (analiza s tehniko <sup>13</sup>C NMR). Vsi polimeri so topni v vodi. Inhibitorje smo raztopili v 3-odstotni raztopini NaCl (čistost *pro analysis*, Riedel-de Haen) do masne koncentracije 1000 mg/kg.

**Tabela 2:** Lastnosti vodnih raztopin različnih polietileniminov

povprečna molska masa $M_p$ (g/mol)	masna koncentracija PEI $\gamma$ /%	razmerje		
		prim. :	sek. :	terc. amin
1 300	50	1 : 0,9	0,6	
2 000	50	1 : 1	0,6	
5 000	50	1 : 1	0,7	
25 000	99	1 : 1,1	0,7	
750 000	50	1 : 1	0,7	

### 2.2 Elektrokemijske meritve

Meritve smo izvajali v stekleni elektrokemijski celici PAR K0235 volumna 0,25 L. Pripravljene vzor-

ce smo vpeli v vertikalni položaj, kjer je delovna elektroda imela  $1 \text{ cm}^2$  svoje površine izpostavljene raztopini. Platinsko žičko smo uporabili kot pomožno elektrodo in Ag/AgCl (3 M KCl) kot referenčno elektrodo (RE). Potenciali v tem delu so podani glede na elektrodo Ag/AgCl. Meritve smo izvajali s potenciostatom/galvanostatom PAR, model 263A, nadzorovanim s programom PowerSuite.

Za korozijske meritve so bile izvedene naslednje elektrokemijske meritve: krono-potenciometrična meritev pri potencialu odprtega kroga  $E_{ok}$ , meritve polarizacijske upornosti  $R_p$  in meritve ciklične polarizacije (CP). Krono-potenciometrična meritev je potekala vsaj eno uro oziroma dokler sprememba potenciala s časom ni bila manjša od  $3 \text{ mV/min}$  [6]. Slednji eksperiment je rabil kot stabilizacijski proces pred meritvami  $R_p$  in CP-krivulj ter kot tehnika za določevanje korozijskega potenciala  $E_{kor}$ . Tega se določi kot zadnji ugotovljeni potencial na koncu krono-potenciometrične meritve, kjer površina elektrode doseže kvazistacionarno stanje. Meritve  $R_p$  so bile izvedene na potencialnem področju  $\pm 10 \text{ mV}$  glede na  $E_{kor}$  s hitrostjo preleta  $v = 0,1 \text{ mV/s}$ . Naredili smo večje število ponovitev  $R_p$ -eksperimentov, dokler vsaj štiri meritve niso ustrezale Grubbsovemu statističnemu preizkusu (meritve ubežnikov so bile zavržene). Kot rezultat je podana povprečna vrednost  $R_p$ . CP-meritve so bile izvedene na potencialnem področju od  $-0,25 \text{ V}$ , glede na  $E_{kor}$ , do  $0,8 \text{ V}$ , glede na Ag/AgCl, nato smo potencial obrnili v katodno smer, dokler nismo opazili jasno izraženega repasivacijskega potenciala ( $E_{rp}$ ). CP-eksperimente smo izvedli s hitrostjo preleta  $v = 1 \text{ mV/s}$ . Naredili smo vsaj šest ponovitev in kot rezultat je podana reprezentativna krivulja.

### 2.3 Potopitveni preizkusi

Za gravimetrične meritve smo uporabljali analitsko tehniko Sartorius LA 230 S ( $\sigma = \pm 0,1 \text{ mg}$ ). Vzorci so bili izrezani iz 1-milimetrske nerjavne jeklene ploščice ( $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ) in brušeni z brusilnim papirjem zrnatosti 120 [7]. Po brušenju smo uporabili enak postopek čiščenja kot v primeru elektrokemijskih meritev. Posušene vzorce smo stehali pred izpostavo korozivnemu mediju. Potopitveni preizkusi so bili izvedeni v čisti 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom  $1000 \text{ mg/kg}$  masne koncentracije različnih PEI-inhibitorjev v polietilenskih lončkih volumna  $120 \text{ mL}$ . Po preteku 90 dni smo vzorce vzeli iz raztopine, sprali z deionizirano vodo, rahlo obrisali z papirnato brisačo (za odstranitev močno vezanih korozijskih produktov), ponovno sprali z deionizirano vodo, posušili z curkom zraka in stehali.

### 2.4 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Za površinsko analizo smo uporabili enak postopek čiščenja vzorcev kot za elektrokemijske meritve, vendar smo za čiščenje in pripravljanje raztopin v tem primeru uporabili vodo HPLC-čistoče (angl. *HPLC grade*). Za meritve XPS so priprave vzorcev opisane v **tabeli 3**. Po pripravi smo vzorce posušili in jih takoj vstavili v instrument XPS.

XPS-meritve smo izvedli na instrumentu PHI 5600 LS s standardnim izvirom Mg  $K_{\alpha}$  (energije  $1253,6 \text{ eV}$ ) in hemisferičnim elektronskim analizatorjem pri energiji prehoda skozi analizator  $29,0 \text{ eV}$  za visoko ločljivost in  $187,8 \text{ eV}$  za pregledne spektre. Analizo smo izvedli pri kotu emitiranih elektronov  $\theta$  glede na površino vzorca  $5^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  in  $90^\circ$  (angl. *take-off angle*). S povečevanjem  $\theta$  se globina analize povečuje, zato se pri globinsko nehomogenih vzorcih spektri, merjeni pri različnih  $\theta$ , razlikujejo. Analiza XPS je potekala na področju približno  $0,5 \text{ mm}^2$ . Za določanje energijske skale in tudi za odpravljanje pojava ustvarjanja naboja na vzorcu je bil uporabljen vrh C 1s tujega ogljika pri vezni energiji ( $E_v$ )  $285,0 \text{ eV}$ . Odštetje bazne linije, prilagajanje vrhov in določevanje relativnih atomskih koncentracij ( $A$ ) smo izvedli s programsko opremo CasaXPS [8]. Uporabili smo Shirleyevo metodo odštetja ozadja [9]. Za oceno pozicij vrhov smo uporabili  $E_v$  glede na predhodne študije [10–12].

**Tabela 3:** Oznake vzorcev glede na postopek priprave

vzorec št.	postopek priprave vzorca
1	brez izpostavitve
2	enourna izpostavitve v 3-odstotnem NaCl
3	enourna izpostavitve v čisti vodi pri $1000 \text{ mg/kg}$ PEI
4	enourna izpostavitve 3-odstotnemu NaCl pri $1000 \text{ mg/kg}$ PEI

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Krono-potenciometrične meritve in meritve polarizacijske upornosti ( $R_p$ )

Za preverjanje učinkovitosti inhibicije ( $UI$ ) različnih molekul PEI proti splošni koroziji smo izvedli večje število ponovitev meritev polarizacijske upornosti po enourni stabilizaciji pri  $E_{ok}$  (določili smo tudi  $E_{kor}$ ). Povprečne vrednosti  $R_p$  in  $E_{kor}$  so podane v **tabeli 4**. Prisotnost vseh molekul PEI pomembno zviša vrednost  $R_p$  v primerjavi z neinhibirano raztopino. Višje vrednosti  $R_p$  v raztopinah, ki vsebujejo PEI, pomenijo, da se zlitina v prisotnosti inhibitorja upira oddati elektron elektroaktivni zvrsti v raztopini bolj kot v neinhibirani raztopini. Iz tega sklepamo, da vse molekule PEI delujejo kot učinkoviti inhibitorji proti

**Tabela 4:** Združeni rezultati elektrokemijskih meritev;  $E_{kor}$  iz krono-potenciometričnih meritev ( $E_{ok}$  vs.  $t$ ),  $R_p$  in  $UI$  iz meritev polarizacijske upornosti in  $E_{preb}$  ter  $E_{rp}$  iz CP-krivulj

povp. molska masa $m/(g/mol)$	$E_{kor}/V$	$R_p/(k\Omega\ cm^2)$	$UI/\%$	$E_{preb}/V$	$E_{rp}/V$	$(E_{preb} - E_{kor})/V$	$(E_{preb} - E_{rp})/V$
brez PEI	0,198	9,13		0,394	0,032	0,196	0,362
1 300	0,176	30,33	69,9	0,383	0,112	0,207	0,271
2 000	0,197	32,14	71,6	0,386	0,177	0,189	0,209
5 000	0,215	31,92	71,4	0,428	0,033	0,213	0,395
25 000	0,188	30,27	70,0	0,383	0,029	0,195	0,354
750 000	0,178	37,05	75,4	0,482	0,116	0,304	0,366

splošni koroziji. Učinkovitost inhibicije  $UI/\%$  smo izračunali iz povprečnih vrednosti  $R_p$  po enačbi(1).

$$UI = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor}) - R_p(\text{brez inhibitorja})}{R_p(\text{prisoten inhibitor})} \times 100 \quad (1)$$

$UI$ -vrednosti so podobne za molekule z  $M_p$  od 1300 g/mol do 25 000 g/mol (69,9–71,6 %), medtem ko je ta vrednost nekoliko višja za največjo molekulo PEI z  $M_p = 750\ 000$  g/mol (75,4 %). Domnevamo, da največja molekula PEI bolje ščiti zlitino od drugih zaradi večjega števila aktivnih mest vezave.

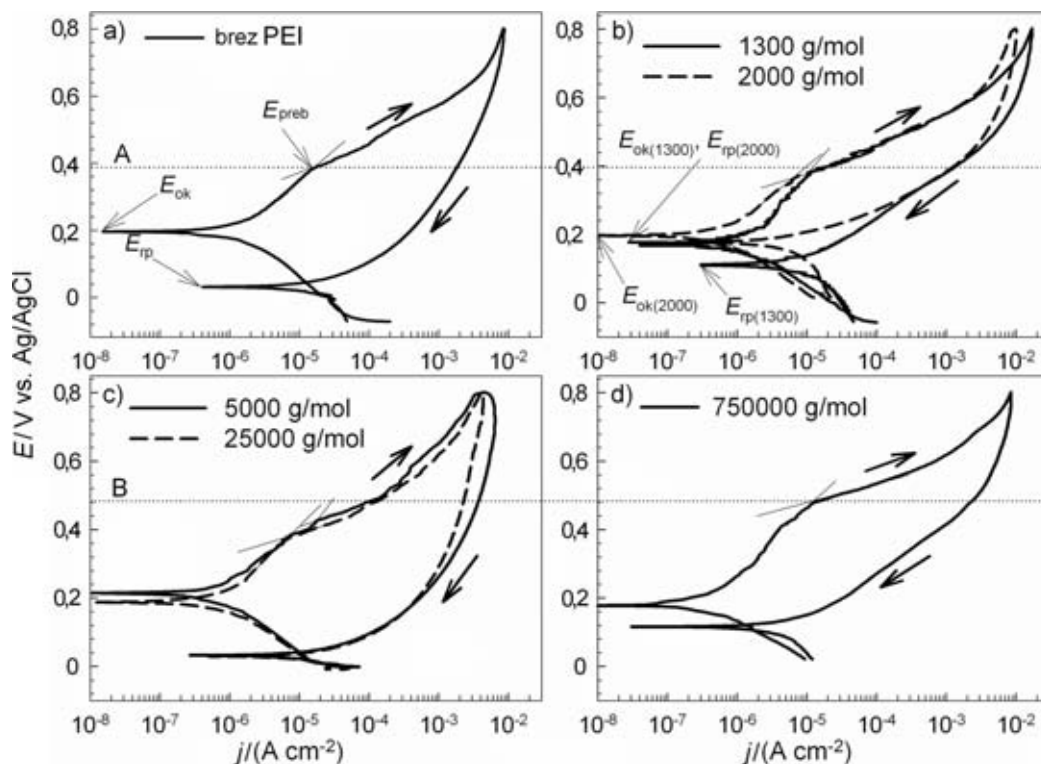
### 3.2 Meritve ciklične polarizacije (CP)

CP-krivulje izmerjene v 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije različnih PEI (od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) so prikazane na **sliki 1**. Na vsaki izmed krivulj je prikazan način določitve  $E_{preb}$  z ekstrapolacijo premic, kjer tok v

anodni smeri nenadoma naraste. Repasivacijski potencial  $E_{rp}$  pa se določi v katodni smeri kot potencial, pri katerem je gostota toka najmanjša oziroma tok ne teče (anodni tok preide v katodnega) [13]. Vrednosti  $E_{preb}$  in  $E_{rp}$  so podane v **tabeli 4**. Splošno velja, da v transpasivnem področju (pri bolj pozitivnih potencialih od  $E_{preb}$ ) pride do preboja zaščitne plasti in lahko nastanejo jamice na določenih mestih površine zlitine, medtem ko se pri potencialih nižjih od  $E_{rp}$  jamice repasvirajo (se več ne poglobljajo ali širijo) [14].

Nastanek lokalne korozije (jamičaste korozije ali korozije v špranji) smo spodbudili z anodno polarizacijo do potenciala 0,8 V vs. Ag/AgCl (transpasivno področje). Vrednosti  $E_{ok}$  so v vseh primerih med  $E_{preb}$  in  $E_{rp}$ , kar nakazuje, da smo pospešili hitrost lokalne korozije na zlitini (**slika 1**) [14].

Za bolj jasen prikaz pomeni prekinjena horizontalna črta A na **sliki 1**  $E_{preb}$  za neinhibirano raztopino in



**Slika 1:** Meritve ciklične polarizacije nerjavnega jekla AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl ali z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI različnih velikosti. Ekstrapolacijske premice za določitev  $E_{preb}$  so prikazane na vseh CP-krivuljah.



črta B  $E_{\text{preb}}$  za raztopino z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI z  $M_p = 750\,000$  g/mol. Vrednost  $E_{\text{preb}}$  so podobne za vse molekule PEI, razen za PEI z  $M_p = 750\,000$  g/mol, kjer je potencial preboja pri bolj pozitivnih potencialih. Splošno velja, da čim večja je razlika potencialov  $E_{\text{preb}} - E_{\text{kor}}$ , tem počasnejši je začetek nastanka jamičaste korozije [14–16]. Glede na to največjo potencialno razliko (tabela 4) sklepamo, da največji PEI-polimer najbolje zaščiti zlitino pred nastankom jamičaste korozije. Po drugi strani pa je razlika potencialov  $E_{\text{preb}} - E_{\text{tp}}$  merilo za odpornost proti koroziji v špranji [13]. Čim manjša je razlika, tem bolj je kovina odporna. Ta potencialna razlika je najmanjša pri molekuli PEI z  $M_p = 2000$  g/mol (tabela 4). Iz tega sklepamo, da ta polimer pri zlitini AISI 430 pomembno zaustavi korozijo v špranji. Ta efekt je prisoten tudi za polimer z  $M_p = 1300$  g/mol, vendar v manjši meri.

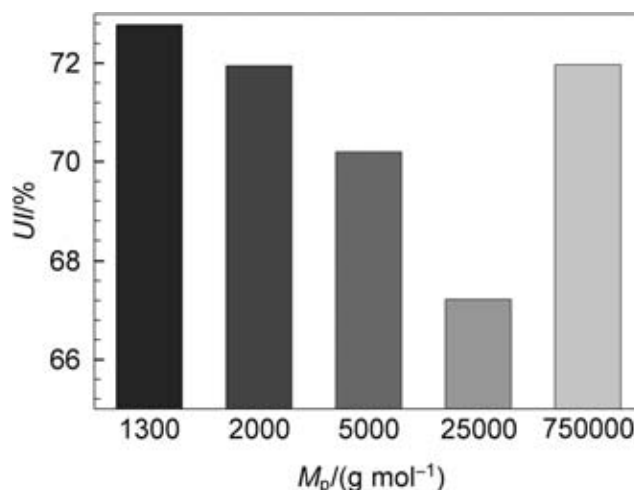
Wilde in Williams [13] sta za nerjavna jekla v morski vodi pokazala, da je dovzetnost zlitine za nastanek lokalne korozije povezana z velikostjo histerezne zanke CP-krivulje. Čim večja je zanka, tem večja je možnost za nastanek lokalne korozije in manjša je možnost za ponovno pasivacijo nerjavnega jekla. Iz tega sklepamo, da molekula PEI z  $M_p = 2000$  g/mol najbolje zaščiti zlitino pred nastankom lokalne korozije, saj je zanka v tem primeru najmanjša (slika 1). Manjšo zanko kot v primeru neinhibirane raztopine opazimo tudi za dodatka PEI z  $M_p = 1300$  in  $750\,000$  g/mol.

### 3.3 Meritve potopitvenih preizkusov

Potopitveni preizkusi so bili izvedeni, da se preveri skladnost z meritvami  $R_p$  in zaščitne lastnosti inhibitorjev PEI proti splošni koroziji. Da bi se izognili kopičenju korozijskih produktov, je bil volumen raztopine (v mL) vsaj 15-krat večji od površine vzorca (v  $\text{cm}^2$ ) [17]. V vseh primerih smo naredili šest ponovitev za neinhibirano raztopino in za raztopine z dodatkom različnih PEI. Izračunali smo povprečno vrednost izgube mase (ubežniki so bili zavrženi z Grubbovim preizkusom). Te povprečne vrednosti smo uporabili za izračun  $UI/\%$  po enačbi (2) in so podane na sliki 2.

$$UI = \frac{\Delta m(\text{brez inhibitorja}) - \Delta m(\text{prisoten inhibitor})}{\Delta m(\text{brez inhibitorja})} \times 100 \quad (2)$$

$UI$ -vrednosti padajo skoraj linearno z zviševanjem  $M_p$  od 1300 g/mol do 25 000 g/mol in nato ta vrednost pri  $M_p = 750\,000$  g/mol naraste (slika 2). To težnjo ne opazimo pri meritvah  $R_p$ . Razlike med  $UI$ -vrednostmi za različne PEI so majhne, kar kaže na podobno inhibicijsko lastnost proti splošni koroziji vseh polimerov.



Slika 2: Učinkovitosti inhibitorjev (1000 mg/kg) PEI različnih velikosti v 3-odstotni raztopini NaCl po 90-dnevni izpostavitvi

Za primerjavo  $UI$ -vrednosti iz meritev  $R_p$  z  $UI$ -vrednostmi iz potopitvenih preizkusov v slednjih ne sme biti lokalne korozije, ker so vrednosti  $R_p$  merilo samo za hitrost splošne korozije. Po izpostavi 90 dni smo površino analizirali z optičnim mikroskopom (100-kratna povečava), a na vzorcih nismo opazili nastanka jamic, tako da je ta primerjava možna. Pomembnih razlik med  $UI$ -vrednostmi, pridobljenimi iz meritev  $R_p$  z meritvami potopitvenih preizkusov ni (največja razlika je pri PEI z  $M_p = 750\,000$  g/mol in je okoli 3,5-odstotna). Iz tega sklepamo, da lahko z meritvami  $R_p$  napovemo splošno korozijo tudi za daljšo časovno obdobje.

### 3.4 Meritve rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS)

Adsorpcijske lastnosti molekule PEI z  $M_p = 2000$  g/mol smo preiskovali s tehniko XPS. To velikost polimera smo izbrali, ker najbolje zaščiti zlitino pred nastankom lokalne korozije (pokazano s CP-meritvami). Za študijo vpliva različnih raztopin smo XPS-meritve izvedli pri štirih vzorcih (tabela 3); očiščena zlitina nerjavnega jekla AISI 430 (št. 1), vzorec po enurni izpostavitvi 3-odstotni raztopini NaCl (št. 2), vzorec po enurni izpostavitvi vodni raztopini 1000 mg/kg masne koncentracije PEI (št. 3) in vzorec po enurni izpostavitvi 3-odstotni raztopini NaCl z dodatkom 1000 mg/kg masne koncentracije PEI (št. 4).

Na sliki 3 so prikazani pregledni in visoko ločljivi spektri C 1s, N 1s, O 1s s prilagojenimi vrhovi, izmerjenimi za vzorec št. 4 pri  $\theta = 45^\circ$ , ker sta na tem vzorcu PEI in NaCl. Zaradi nizkih  $A_{\text{Cr}}$  in  $A_{\text{Fe}}$  (tabela 5) ter visokega ozadja pri spektrih Cr  $2p_{3/2}$  in Fe  $2p_{3/2}$  za ta dva elementa nismo izvedli prilagajanje vrhov.

Spektrom C 1s se prilegajo štiri vrhi (**slika 3b**); alifatski ogljik ( $-C-C-$  ali  $-C-H$  pri 285,0 eV), ogljik vezan na aminske skupine ( $-C-NR_2$  (PEI), R = C ali H, pri 285,6 eV), ogljik vezan na kisik ( $-C-O-$  pri 286,7 eV; bodisi eter ali hidroksil) in ogljik karboksilne skupine ( $C(-COO^-)$  pri 288,8 eV). Na visoko ločljivem spektru N 1s (**slika 3c**) dobimo s prileganjem večinoma vrh za nenabito amsinsko skupino pri nižji  $E_v$  ( $-NR_2$  pri 399,8 eV) in mnogo manjši vrh pri približno +1,5 eV višji  $E_v$ , ki ustreza nabiti amsinski skupini ( $-NR_2H^+$ ). Ker vrha za dušik ni pri čistem vzorcu (št. 1) in pri vzorcu, izpostavljenem kloridni raztopini (št. 2), lahko sklenemo, da je pri vzorcih št. 3 in 4 ta vrh posledica adsorpcije PEI. Drugih vrhov, ki bi ustrezali kemisorpciji PEI na površino zlitine, nismo opazili [18]. Signal O 1s je sestavljen iz treh vrhov (**slika 3d**). Prvi vrh pri  $E_v = 529,7$  eV ustreza  $O^{2-}$  za kromove in železove okside (označen kot kov. oksid, ker med oksidi Fe in Cr s to metodo ne moremo razlikovati). Drugi vrh pri  $E_v = 532,0$  eV je signal za hidrokside ali vodo (označen z  $OH^-/H_2O$ ) [12]. Tretji vrh pri  $E_v = 533,4$  eV pomeni kisikov atom karbnilne skupine  $O(-COO^-)$ .

Za kvantitativno analizo XPS smo izvedli meritve na treh različnih mestih površin vzorcev. S programsko opremo CasaXPS smo izračunali relativne atomske koncentracije ( $A$ ), normalizirane na 100 % za vsako analizirano mesto. Izvedli smo dva niza meritev.

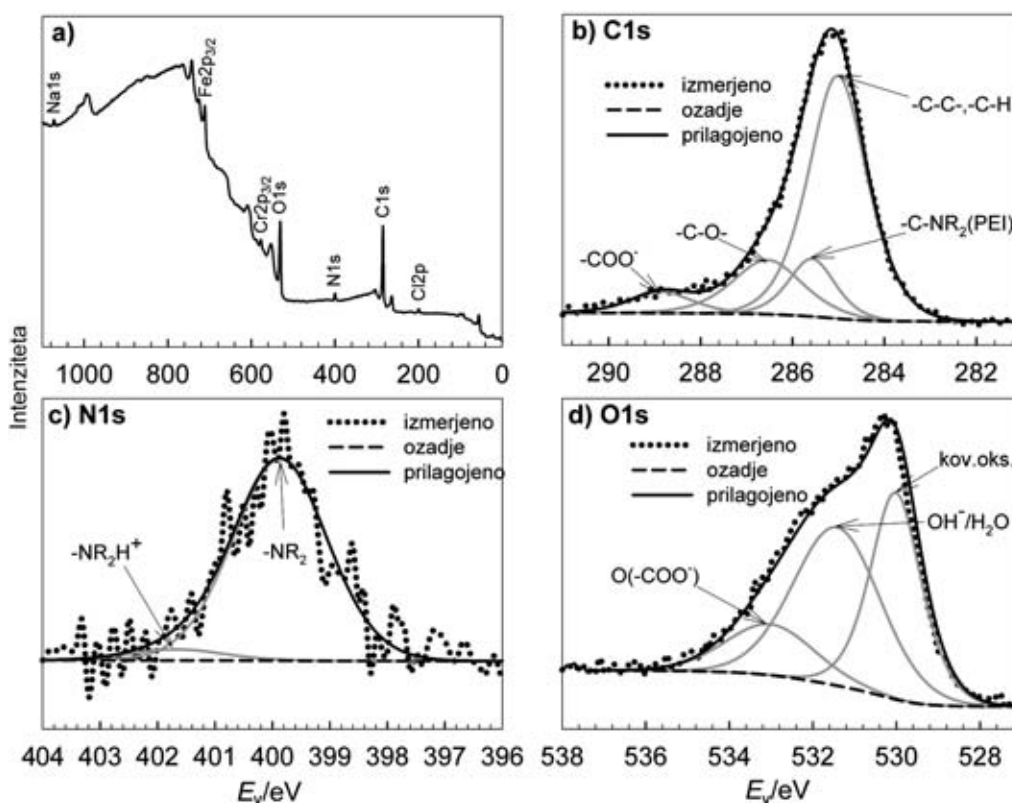
V prvem nizu smo meritve XPS izvedli pri  $\theta = (45^\circ$  in  $90^\circ)$ , v drugem pa pri  $\theta = (5^\circ, 20^\circ$  in  $45^\circ)$ . Razlog za izvedbo dveh nizov je velikost vzorca, ki je preprečevala kontinuirno merjenje od  $5^\circ$  proti  $90^\circ$ . Pomembnih razlik pri meritvah obeh nizov pri  $\theta = 45^\circ$  nismo opazili. Iz tega sklepamo, da sta oba niza meritev reprezentativna. Povprečne vrednosti treh meritev (pri  $\theta = 45^\circ$  šest meritev) in standardni odklik za posamezni element so podane v **tabeli 5**.

Vrh  $O(-COO^-)$  se delno prekriva z  $O(OH^-/H_2O)$  (**slika 3d**). Prekrivanje je tudi med vrhovoma  $C(-COO^-)$  in  $C(-C-O-)$ , vendar ni tako intenzivno kot v prejšnjem primeru (**slika 3b**). Tako smo za plast, ki vsebuje  $-COO^-$  skupine, v plastovitem modelu uporabili prilagojeni vrh ogljika  $-COO^-$  in razmerje za prilagojeni  $O(-COO^-)$  ni podano v **tabeli 6**.

Za določitev plastovite strukture smo izračunali razmerja  $k(\theta)$  za  $\theta = (5^\circ, 20^\circ$  in  $45^\circ)$  po enačbi (3) [19], ki so podana v **tabeli 6**.

$$k(\theta) = \frac{A(\theta)}{A(90^\circ)} \quad (3)$$

Višje vrednosti  $k(\theta)$  pomenijo, da je analizirana plast bližje površju vzorca. Pri predpostavki tega modela so izračunana razmerja pri  $5^\circ$  in  $20^\circ$  bolj zanesljiva kot pri  $45^\circ$ , saj bolje opišejo področje površine. Te strukture kažejo le gradiente komponent



**Slika 3:** Pregledni in visoko ločljivi spektri XPS C 1s, N 1s in O 1s, izmerjeni po enurni potopitvi jekla AISI 420 v 3-odstotno raztopino NaCl pri masni koncentraciji PEI 1000 mg/kg (2000 g/mol) pri  $\theta = 45^\circ$

**Tabela 5:** Povprečne vrednosti (normalizirano na 100 %) relativnih atomskih koncentracij ( $A$ ), standardni odmik (st. od.) in  $E_v$  za določen vrh pri različnih  $\theta$  za vzorce, pripravljeni po tabeli 3

element / st. od.	C	±	-C-C-, -C-H	-C-NR <sub>2</sub> (PEI)	-C-O-	C(-COO <sup>-</sup> )	Cl	±	Cr	±	Fe	±	
$E_v/eV$			285,0	285,6	286,7	288,8	198,3						
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	75,28	0,57	62,59	-	7,56	5,14	-	-	0,46	0,10	2,38	0,40
	$\theta = 20^\circ$	70,04	1,08	58,02	-	6,92	5,10	-	-	0,72	0,05	3,60	0,43
	$\theta = 45^\circ$	61,56	2,39	49,30	-	6,98	5,28	-	-	1,36	0,19	5,01	0,86
	$\theta = 90^\circ$	53,90	1,70	43,29	-	5,89	4,72	-	-	2,31	0,14	6,68	0,73
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	78,13	1,36	66,29	-	7,26	4,58	0,71	0,25	0,46	0,05	1,54	0,44
	$\theta = 20^\circ$	72,52	2,19	62,19	-	6,42	3,90	0,66	0,22	0,77	0,11	2,67	0,62
	$\theta = 45^\circ$	62,74	5,10	51,77	-	6,65	4,32	0,75	0,45	1,53	0,52	4,10	1,43
	$\theta = 90^\circ$	54,22	4,93	44,69	-	5,68	3,85	0,73	0,37	2,36	0,43	6,19	1,68
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	76,25	1,73	48,74	13,03	10,87	3,61	-	-	0,32	0,03	1,32	0,48
	$\theta = 20^\circ$	74,95	6,01	44,29	15,66	11,26	3,75	-	-	0,39	0,28	1,50	1,06
	$\theta = 45^\circ$	65,49	3,16	36,46	14,51	10,91	3,61	-	-	1,03	0,35	2,86	0,87
	$\theta = 90^\circ$	58,91	3,55	29,70	15,68	10,21	3,32	-	-	1,68	0,47	4,12	1,07
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	76,95	0,85	59,96	5,03	8,84	3,12	1,76	0,66	0,32	0,14	1,59	0,15
	$\theta = 20^\circ$	72,21	1,03	52,91	6,56	9,56	3,19	1,46	0,60	0,67	0,02	2,42	0,12
	$\theta = 45^\circ$	64,14	1,31	45,59	6,51	8,46	3,58	1,37	0,51	1,12	0,10	3,92	0,38
	$\theta = 90^\circ$	57,01	1,83	39,32	5,94	8,00	3,75	1,09	0,26	1,72	0,14	5,45	0,20

element / st. od.	N	±	-NR <sub>2</sub>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	Na	±	O	±	kov. oks. OH <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O	O(-COO <sup>-</sup> )	
$E_v/eV$			399,6	401,1	1070,9				529,7	532,0	533,4
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	-	-	-	-	-	21,85	0,29	5,32	13,77	2,76
	$\theta = 20^\circ$	-	-	-	-	-	25,55	0,74	7,63	16,14	1,78
	$\theta = 45^\circ$	-	-	-	-	-	31,99	1,35	12,09	17,35	2,55
	$\theta = 90^\circ$	-	-	-	-	-	37,05	1,01	15,37	20,60	1,07
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	-	-	-	0,63	0,28	18,53	1,27	4,67	10,15	3,70
	$\theta = 20^\circ$	-	-	-	0,80	0,12	22,58	1,77	7,94	12,21	2,43
	$\theta = 45^\circ$	-	-	-	0,92	0,27	29,80	4,10	12,25	14,49	3,07
	$\theta = 90^\circ$	-	-	-	1,23	0,19	35,27	3,39	17,02	16,57	1,68
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	6,08	0,31	5,47	0,62	-	15,69	0,95	3,51	7,95	4,23
	$\theta = 20^\circ$	5,86	1,23	5,39	0,46	-	16,92	3,17	5,67	8,35	2,90
	$\theta = 45^\circ$	7,32	0,81	6,81	0,51	-	22,80	2,67	7,48	11,66	3,65
	$\theta = 90^\circ$	7,55	0,98	7,07	0,48	-	27,08	3,00	11,59	13,51	1,97
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	2,53	0,29	2,18	0,35	0,99	15,85	1,33	4,66	8,55	2,63
	$\theta = 20^\circ$	3,16	0,21	2,94	0,22	1,00	19,08	1,19	6,75	9,96	2,37
	$\theta = 45^\circ$	3,17	0,28	3,03	0,14	1,22	25,04	1,43	10,47	11,44	3,13
	$\theta = 90^\circ$	2,89	0,20	2,63	0,26	1,49	30,35	1,81	15,11	12,42	2,82

in ne striktno ločene plasti na površini vzorca, prav tako pa ne določajo debelin posameznih plasti.

Na čistem vzorcu (št. 1) so molekule, ki vsebujejo -C-C-, -C-O- in karboksilne skupine (tabela 5). Prisotnost teh ogljik vsebujočih snovi je posledica adsorpcije atmosferskih molekul (kontaminacija) med prenosom vzorca v instrument XPS zaradi velike afinitete teh molekul in jekla. Tej kontaminaciji se ne moremo izogniti in je pogost pojav pri XPS-študijah. Kot pričakovano,  $A_{Fe}$  in  $A_{Cr}$  se povečujeta (tabela 5) s spreminjanjem  $\theta$  od  $5^\circ$  proti  $90^\circ$ , saj vzbujevalni signal prodre globlje v analizirano snov (signal je sorazmeren z  $3\lambda \times \sin \theta$ ,  $\lambda$  je srednja prosta pot elektrona). Na površini izmerimo tudi kovinske okside, kovinske hidrokside in karboksilne zvrsti (signal O 1s), ne naj-

demo pa dušika. Razporeditev plasti glede na vrednosti  $k(\theta)$  pokaže (tabela 6), da so te vrednosti za snovi, sestavljene iz ogljika (kontaminacija, signal za -C-C-, -C-O- in -COO<sup>-</sup>), pri vseh kotih največje in torej najvišje na površini vzorca št. 1. Molekule, ki vsebujejo skupine -COO<sup>-</sup>, so pod snovmi -C-O-.

Pod kontaminacijo je plast kovinskih hidroksidov (ali voda), naloženih nad plastjo kovinskih oksidov. Ker so vrednosti  $k(\theta)$  kovinskih oksidov podobne kot za železo, sklepamo, da so pretežno sestavljeni iz železovih oksidov. Prav tako pa so vrednosti  $k(\theta)$  za krom pri vseh kotih manjše kot za železo, kar kaže na dvojno sestavo površine zlitine, ki ima notranjo plast obogateno s kromom in zunanjo z železom (verjetno sestavljeno iz oksidov [20]). To lastnost smo opazili

a)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO <sup>-</sup> ))
kovinski hidroksidi, H <sub>2</sub> O
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

b)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO <sup>-</sup> ))
Cl <sup>-</sup>
kovinski hidroksidi, H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup>
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

c)

kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H)
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-), C(-COO <sup>-</sup> ))
PEI
kovinski hidroksidi, H <sub>2</sub> O
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

č)

Cl <sup>-</sup>
kontaminacija ogljikovodikov (-C-C-, -C-H), Cl <sup>-</sup>
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-C-O-))
PEI
oksidirane/razpadle ogljikove snovi (C(-COO <sup>-</sup> ))
kovinski hidroksidi, H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup>
kovinski oksidi
kovina (Fe(0), Cr(0))

**Slika 4:** Plastovita struktura, določena iz kotno ločljive XPS za vzorce, pripravljene po **tabeli 3**

tudi pri drugih vzorcih. Na **sliki 4a** je predstavljen plastoviti model za vzorec št. 1.

Na vzorcu, izpostavljenem 3-odstotni raztopini NaCl (št. 2), v primerjavi z vzorcem št. 1, sta prisotna dva nova vrha (Na in Cl, **tabela 5**). Verjetno je NaCl

ostal na površini zlitine kljub intenzivnemu spiranju z vodo HPLC-čistoče. Standardna odmika za Na in Cl pri izračunu  $A_{Na}$  in  $A_{Cl}$  sta relativno visoka pri vseh  $\theta$  (**tabela 5**). To je lahko posledica neenakomerne porazdelitve soli, ki ostane po spiranju na površini. Kemijska sestava površine vzorca št. 2 je podobna kot pri vzorcu št. 1, prav tako pa je podobna razporeditev plasti (z razliko prisotnosti Na<sup>+</sup> in Cl<sup>-</sup>). Na<sup>+</sup> je verjetno vključen v plast kovinskih hidroksidov, saj imata ti dve komponenti podobne vrednosti  $k(\theta)$  (nekoliko višje od kovinskih oksidov). Klorid pa je ujet med to plast in plast kontaminantov (**tabela 6**). Plastoviti model je prikazan na **sliki 4b**.

Zaradi šibko kislega medija 3-odstotne raztopine NaCl so aminske skupine delno protonirane. Zato tudi lahko prilagodimo vrh  $-NR_2H^+$  v spektru N 1s. Tako lahko PEI deluje kot kationski polimer. Kationski inhibitorji se lahko preko elektrostatskih interakcij med pozitivno nabitimi skupinami in negativno nabito površino adsorbirajo na zlitino. Znano je, da se kloridni ioni adsorbirajo na kovinsko površino in tvorijo orientirane dipole, kar vodi do negativno nabite površine kovine [21]. Tako so lahko kloridi bistveni pri adsorpciji PEI. Ta način vezave za PEI je opazil Larson s sodel. [22]. Za preverjanje, ali ta način vezave v kloridnem mediju poteka na zlitini AISI 430 po predlaganem mehanizmu, smo izvedli analizo za PEI v vodi HPLC-čistosti (vzorec št. 3) in v 3-odstotnem NaCl (vzorec št. 4).

Pri vzorcu št. 3 se pojavita dva nova vrhova; prilagojen vrh na spektru C 1s, ki ustreza  $-C-NR_2$ -skupini in vrh za N 1s (**tabela 5**). Razmerje  $A_N/A_{C(-C-NR_2)}$  pri  $\theta = (5^\circ, 45^\circ \text{ in } 90^\circ)$  ustreza pričakovani stehiometrični vrednosti 0,5 za molekulo PEI (pri  $20^\circ$  je to razmerje nekoliko manjše). Iz tega sklepamo, da se je PEI adsorbiral na površino zlitine in lahko zavržemo prejšnjo trditev, da so kloridni ioni bistveni za adsorpcijo. Na spektru N 1s lahko prilagodimo samo vrha za aminsko skupino ( $-NR_2$ ) in za protonirano

**Tabela 6:** Izračunane vrednosti  $k(\theta)$  po enačbi (3)

element prilagojen vrh	$\theta$	C				Cl	Cr	Fe	N		Na	O	OH/ H <sub>2</sub> O
		-C-C-	-C-NR <sub>2</sub> (PEI)	-C-O-	-COO <sup>-</sup>				-NR <sub>2</sub>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>			
vzorec št. 1	$\theta = 5^\circ$	1,45	-	1,28	1,09	-	0,20	0,36	-	-	-	0,35	0,67
	$\theta = 20^\circ$	1,34	-	1,17	1,08	-	0,31	0,54	-	-	-	0,50	0,78
	$\theta = 45^\circ$	1,14	-	1,19	1,12	-	0,59	0,75	-	-	-	0,79	0,84
vzorec št. 2	$\theta = 5^\circ$	1,48	-	1,28	1,19	0,96	0,20	0,25	-	-	0,51	0,27	0,61
	$\theta = 20^\circ$	1,39	-	1,13	1,01	0,90	0,33	0,43	-	-	0,65	0,47	0,74
	$\theta = 45^\circ$	1,16	-	1,17	1,12	1,02	0,65	0,66	-	-	0,75	0,72	0,87
vzorec št. 3	$\theta = 5^\circ$	1,64	0,83	1,06	1,09	-	0,19	0,32	0,77	1,29	-	0,30	0,59
	$\theta = 20^\circ$	1,49	1,00	1,10	1,13	-	0,23	0,36	0,76	0,97	-	0,49	0,62
	$\theta = 45^\circ$	1,23	0,93	1,07	1,09	-	0,61	0,69	0,96	1,05	-	0,65	0,86
vzorec št. 4	$\theta = 5^\circ$	1,52	0,85	1,11	0,83	1,61	0,19	0,29	0,83	1,31	0,66	0,31	0,69
	$\theta = 20^\circ$	1,35	1,10	1,20	0,85	1,34	0,39	0,44	1,12	0,84	0,67	0,45	0,80
	$\theta = 45^\circ$	1,16	1,10	1,06	0,96	1,26	0,65	0,72	1,15	0,54	0,82	0,69	0,92



aminsko skupino ( $-NR_3^+$ ). Ne opazimo pa vrhov, ki bi ustrezali povezavi C–N–kovina pri  $E_v$  397,8–398,7 eV [18], kar kaže da je PEI fizisorbiran na površino nerjavnega jekla. Ta pojav je pogost za velike molekule [23–25].

Iz **tabele 5** je razvidno, da je le 10 % ali manjaminskih skupin protoniranih (to so potencialni vezni centri pri teoriji vezave z orientiranimi kloridnimi ioni), kar je verjetno razlog za fizisorpcijo. V primerjavi z vzorcem št. 2 se v primeru adsorpcije PEI poveča  $A_{C(-C-O-)}$  (**tabela 5**). Predvidevamo, da so te skupine znotraj molekule PEI in so lahko posledica razpada ter oksidacije polimera (to opazimo tudi v primeru vzorca št. 4). Razporeditev plasti glede na vrednosti  $k(\theta)$  (**tabela 6**) pokaže, da so molekule, ki vsebujejo ogljik (vendar ne  $-C-NR_2$ ), na površini vzorca. Majhna razlika vrednosti  $k(\theta)$  med skupinama  $-C-O-$  in  $-COO^-$  nakazuje, da sta na istem nivoju površine, ampak pod molekulami s skupinami  $-C-C-$  ali  $-C-H$ . Ker so vrednosti  $k(\theta)$  za ogljikov vrh  $-C-NR_2$  manjše od drugih zvrsti ogljika in večje od vrednosti za kovinske hidrokside/vodo ter kovinske okside, je naslednja plast PEI.

Vrednosti  $k(\theta)$  so za nenabito aaminsko skupino manjše kot za nabito, iz česar sklepamo, da so slednje usmerjene proti površini vzorca ter nenabite skupine proti notranjosti. Prav tako pa so vrednosti  $k(5^\circ)$  in  $k(45^\circ)$  za  $-NR_2H^+$  v primerjavi s skupinami  $-C-O-$  in  $-COO^-$  tako visoke, da so te skupine lahko ujete v plast razpadlih in oksidiranih ogljikovih zvrsti. Ker je razmerje  $A_{(-NR_2H^+)}/A_{(-COO^-)}$  razmeroma konstantno pri vseh kotih (**tabela 5**), predvidevamo, da karboksilne skupine delno kompenzirajo naboj nabitih aaminskih skupin [26]. Sestava pod plastjo PEI je podobna kot v primeru vzorca št. 1, in plastoviti model za vzorec št. 3 je predstavljen na **sliki 4c**.

Kontaminanti so tudi na vzorcu št. 4 (**tabela 5**). Kot v primeru vzorca, izpostavljenega NaCl raztopini (št. 2), opazimo tudi vrhova za natrij in klor. Razmerje  $A_N/A_{C(-C-NR_2)}$  je pri vseh kotih blizu teoretični vrednosti 0,5 za molekulo PEI. To ponovno dokazuje adsorpcijo PEI na površino zlitine. Vendar pa je plastovita struktura drugačna kot na prejšnjih vzorcih (št. 1–3). Kloridi so nad plastjo kontaminantov, saj je vrednost  $k(5^\circ)$  višja kot za skupine  $-C-O-$ ,  $-COO^-$  in  $-C-C-$  ali  $-C-H$  (**tabela 6**). Po drugi strani pa je vrednost  $k(20^\circ)$  za klor podobna kot za skupine  $-C-C-$  ali  $-C-H$ , ampak višja kot za skupini  $-C-O-$ ,  $-COO^-$ . Iz tega sklepamo, da so lahko kloridi vključeni v plast ogljikovodikov.

To je lahko posledica migracije kloridnih ionov proti površini, kjer so se pred prenosom vzorca v instrument XPS adsorbirale molekule atmosferskih kontaminantov. Pri tem se pojavi vprašanje, zakaj te

migracije kloridnih ionov nismo opazili pri vzorcu št. 2. Verjetno je to posledica prisotnosti adsorbiranih molekul PEI. Vrednosti  $k(5^\circ)$  in  $k(20^\circ)$  za PEI (skupina  $-C-NR_2$ ) so med vrednostmi za skupini  $-C-O-$  in  $-COO^-$ , kar kaže, da so molekule inhibitorja ujete med te zvrsti. Ker pa je skupina  $-COO^-$  pod molekulo PEI, je možno, da je nastanek karboksilnih skupin povezan z razpadom in oksidacijo polietilenimina [26]. Pri vrednosti  $k(\theta)$  za nenabito in nabito aaminsko skupino ne opazimo te težnje (višje za nabite pri  $5^\circ$  in nižje pri  $20^\circ$  ter  $45^\circ$ ). Iz tega sklepamo, da je konformacija adsorbiranega polimera na površini naključna. Sestava pod plastjo karboksilnih skupin je podobna kot pri vzorcu št. 2. Plastoviti model je predstavljen na **sliki 4c**.

#### 4 SKLEP

Študirali smo vpliv velikosti (povprečna molska masa  $M_p$  od 1300 g/mol do 750 000 g/mol) razvejenih polietileniminov (PEI) na korozijsko vedenje nerjavnega jekla AISI 430 v 3-odstotni raztopini NaCl. Z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije smo preverili način vezave PEI z  $M_p = 2000$  g/mol na površino zlitine. Iz rezultatov lahko sklenemo:

Meritve linearne polarizacijske upornosti in potopitveni preizkusi pokažejo, da vse molekule PEI inhibirajo nastanek korozije. Prav tako ti dve metodi korelirata pri napovedovanju splošne korozije.

Nastanek lokalne jamičaste korozije se najbolj upočasni v primeru dodatka PEI z  $M_p = 750 000$  g/mol, medtem ko se pri dodatku PEI z  $M_p = 2000$  g/mol površina zlitine po nastanku lokalne korozije najhitreje ponovno pasivira.

Iz XPS-meritev lahko sklenemo, da ima nerjavno jeklo AISI 430 veliko afiniteto do atmosferskih molekul. Pokazali smo, da se PEI najverjetneje fizisorbira na površino zlitine, prav tako pa kloridni ioni niso bistveni za adsorpcijo polimera na površino. Predvidevamo, da je razlog za učinkovitost inhibitorja veliko število aktivnih mest vezave (aminske skupine), ki nadomestijo šibkost elektrostatskih interakcij (v primerjavi s kemisorpcijo). Polimer verjetno deluje kot prepreka za difuzijo ionskih zvrsti od raztopine proti zlitini in obratno.

#### 5 LITERATURA

- [1] S. A. Ali, M. T. Saeed, *Polymer*, 42 (2001), 2785–2794
- [2] D. P. Schweinsberg, G. A. Hope, A. Trueman, V. Otieno-Alego, *Corros. Sci.*, 38 (1996), 587–599
- [3] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, 37 (1995), 975–985
- [4] B. Gao, X. Zhang, Y. Sheng, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008), 375–381
- [5] I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), 3167–3173



- [6] ASTM F 2129–08, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices
- [7] R. Baboian, Corrosion tests and standards, ASTM, Philadelphia, 1995, str. 104
- [8] N. Fairley, CasaXPS VAMAS Processing Software, <http://www.casaxps.com/>
- [9] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972), 4709
- [10] J. Wei, D. B. Ravn, L. Gram, P. Kinshott, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 32 (2003), 275–291
- [11] A. Kocijan, C. Donik, M. Jenko, *Corros. Sci.*, 49 (2007), 2083–2098
- [12] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, *Electrochim. Acta*, 51 (2006), 2991–3000
- [13] B. E. Wilde, E. Williams, *Electrochim. Acta*, 16 (1971), 1971–1985
- [14] E. M. Rosen, D. C. Silverman, *Corrosion*, 48 (1992), 734–745
- [15] B. E. Wilde, *Corrosion*, 28 (1972), 283–291
- [16] R. D. McGuire, D. C. Silverman, *Corrosion*, 47 (1991), 894–902
- [17] ASTM G 31, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, str. 5
- [18] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce, J. M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006), 2894–2909
- [19] D. Briggs, J. T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications (2003), str. 663
- [20] I. Milosev, H.-H. Strehblow, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52 (2000), 404–412
- [21] K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005), 483–497
- [22] N. Larsson, P. Stenius, J. C. Eriksson, R. Maripuu, B. Lindberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 90 (1982), 127–136
- [23] B. E. Sexton, A. E. Hughes, *Surf. Sci.*, 140 (1984), 227–248
- [24] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 3456–3465
- [25] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 9266–9275
- [26] C.-G. Golander, J. C. Eriksson, *J. Colloid Interface Sci.*, 119 (1987), 38–48